

# 三紀層에 胚胎된 벤토나이트의 酸素 및 水素同位元素 研究

文 熙 壽\*

## Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Tertiary Montmorillonites in Southern Korea

Hi-Soo Moon

**Abstract:** Hydrogen and oxygen isotope ratios of thirteen of the under 2 micron size fraction of the montmorillonites were measured. The oxygen isotopic compositions of these samples range from +17.0 to +25.1 permil and the hydrogen isotope compositions range from -47.5 to -65.8 permil with an average standard deviation of 0.7 and 2.7 permil, respectively. The oxygen isotope compositions show a positive relationship with stratigraphy whereas the hydrogen isotope compositions do not. It suggests that the montmorillonite attained isotopic equilibrium at the maximum burial depth and retained their oxygen isotope composition on subsequent uplift.

Possibilities of montmorillonite formation by weathering or hydrothermal alteration of volcanic material are eliminated by the  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  values of these samples. Calculated formation temperatures lie between 29 to 80°C.

### 序 言

酸素는 造岩鑛物을 構成하는 매우 重要한 元素이다. 특히 粘土鑛物에서는 酸素와 더불어 水素 또한 重要한 成分이다. 벤토나이트의 主構成鑛物인 몬모릴로나이트의 理論的인 結晶構造式은  $Si_8(Al_{3.4}Mg_{0.6})O_{20}(OH)_4$ 로서 比較的 다른 鑛物에 비해 많은 結晶水를 포함하고 있음을 알 수 있다. 同位元素組成으로 그 鑛物의 形成時 存在한 流體의 同位元素組成과 溫度를 추정할 수 있으며 또한 鑛物의 同位元素組成은 광물의 생성시 물리 화학적 조건과 그들의 成因을 밝혀주는 귀중한 자료로 이용되고 있다. 그러나 해석상 실제의 문제점은 이들 鑛物이 形成時的 同位元素組성을 계속 유지하는지 또는 그 後에 再平衡이 되는지 등이 不明하다는 것이다. 여러 學者들이(Halevy, 1964; James와 Baker, 1976) 저온에서 同位元素의 교환반응은 너무 느리기 때문에 실험적으로 이러한 것을 밝히기에 좋은 結果를 얻기가 어렵다고 지적하고 있다. 反面에 O'Neil과 Kharaka (1979)는 100~350°C 溫度範圍에서 두 相사이의, 즉 粘土鑛物과 물사이의 同位元素교환반응을 연구하고 100°C

以上的 溫度와 2年間の 時間동안 1:1 혹은 2:1型的 粘土鑛物에서 상당한 水素同位元素의 교환반응이 있음을 밝히고 있다. 그러나 一般的으로 粘土鑛物에 있어서 風化作用이 同位元素組成에 미치는 영향은 鑛物學的인 相의 轉移가 없는 한 이들의 반응은 무시되어질 수 있다고 한다(Savin과 Epstein, 1970a; Lawrence와 Taylor, 1971, 1972; Savin, 1980). 續成作用時에도 粘土鑛物의 同位元素組成은 堆積層厚가 增加되어서 鑛物學的인 轉移가 없는 한 영향을 받지 않는다고 한다(Yeh와 Epstein, 1980).

위와 같은 사실을 기초로 하여 慶南·北地域의 三紀層에 胚胎된 벤토나이트의 主構成鑛物인 몬모릴로나이트를 分離後 水素 및 酸素同位元素組성을 밝힘으로써, (1) 어떤 特定한 堆積層厚 및 溫度에서 얻어진 이들의 組成이 鑛物形成後 뒤따른 응기에 의하여 그들 組成이 유지되는지, (2) 이들 粘土鑛物의 形成當時의 上部 堆積層厚와 溫度範圍는 어떠한가를 알아보고자 하는데 本研究의 目的이 있다.

### 試料 및 實驗方法

三紀層 分布地域內에 產出되는 벤토나이트中 地域 및 層序를 고려하여 13個의 시료를 채취하였다. 이들은

\* 延世大學校 地質學科

Table 1 Details of occurrence of the examined samples.

Sample No.	Description	Stratigraphic horizon
Y-13	Beige, massive montmorillonite	Janggi group, Janggi Conglomerate.
Y-11-1	Pinkish, friable montmorillonite	Janggi Group, Nuldaeri Tuff
Y-22	Pale greenish grey, Varve-like structure in the lower part of the montmorillonite	Janggi Group, Lower Coal-bearing Formation
Y-33-2	Yellowish green to green, friable montmorillonite	Janggi Group, Lower Basaltic Tuff
Y-3-1	Mud-ball structure, Mixture of brown and green montmorillonite	Janggi Group, Lower Basaltic Tuff
Y-16	Pale beige, massive montmorillonite	Janggi Group, Upper Basaltic Tuff
Y-46	Bluish green, massive montmorillonite, Contains volcanic debris.	Janggi Group, Hyodongri Volcanics
G-66-2	Massive, green contains volcanic debris	Janggi Group, Hyodongri Volcanics
G-YD-2	Green, friable biotite rich in the lower bed, montmorillonite	Beomgogri Group, Yongdongri Tuff
H-5	Green to dark green, massive montmorillonite	Not confirmed, but Janggi Series, Haseori Andesitic Tuff
H-G-39	Yellowish green, friable montmorillonite	Janggi Series, Haseori Andesitic Tuff
H-U-33	Dark green, massive, soap feeling, montmorillonite	Janggi Series, Haseori Andesitic Tuff
C-84	Pale yellow to Yellowish green friable, pure montmorillonite	Yonil Group, Chunbug Conglomerate

長鬐地域에서 6個, 甘浦地域에서 3個, 下西地域에서 3個 그리고 浦項地域에서 1個를 各己 채취하였으며 채취된 試料의 기재는 Table 1에 나타낸 바와 같다. 이들 試料들은 상당량의 副成分鑛物(主로 석영 및 장석)을 含有하고 있어  $<2\mu\text{m}$  粒子를 分離, 分析에 利用하였다.  $<2\mu\text{m}$  粒子라 할지라도 100%의 몬모릴로나이트만을 分離할 수는 없었으나 少量의 이들 副成分鑛물이 同位元素組成에 미치는 영향은 아주 적으므로 무시하기로 하였다.

몬모릴로나이트는 결정구조내의 結晶水와 層間이나 粒子表面에 흡착수로 두가지 型態의 물을 갖는다. Savin과 Epstein(1970a)은 粘土鑛物의 흡착수는 대기중에서 수시간내에 同位元素교환반응이 可能하다는 것을 밝히고 있다. 따라서 層間이나 表面의 흡착수는 마지막으로 접촉한 대기의 증기 혹은 반응한 물의 同位元素組成을 나타내기 때문에 分析하기 前 이들은 반드시 除去시켜야 한다. 그들은 이 除去方法으로 진공시킨채 100~250°C로 2時間 정도 가열시키거나,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 에서 건조시키는 方法을 제시하였다. 本實驗에서는 이들 試料의 T.G結果(Moon, 1985)를 參考로해서 보다 完全한 흡착수 내지는 양이온과 結合된 물의 제거를 위해 산소를 추출하기 前에 진공을 시킨채 250°C에서 12~14시간 가열시킨후 使用하였다.

酸素는 Clayton과 Mayeda (1963)에 의한 方法으로 추출하였으며, 分析의 再現性은  $\pm 0.7\%$ 로서 다른 문헌에서 例를 들면 Savin과 Epstein(1970 a, b)에 보고된 다른 結晶水를 含有한 粘土鑛物에서 보인  $\pm 0.3\%$ 보다 다소 높게 나타난다. Lawrence와 Taylor (1971)는 몬모릴로나이트의 경우 높은 再現性을 얻기란 어렵다는 것을 지적하고 있다. 이는 대체로 몬모릴로나이트가 鑛物에 따라 탈수경향이 서로 다르기 때문에 기인하는 것으로 보여진다. 國內產 몬모릴로나이트의 경우도 脫水경향이 서로 다른 것을 고려할 때(Moon, 1985)  $\pm 0.7\%$ 의 分析結果 표준편차는 比較的 받아들일 수 있는 結果로 보여진다.

水素는 750°C의 진공에서 물의 상태로 추출하였다. 水素를 추출하기 以前에 진공을 시킨채 250°C로 40分間 가열시켜 고진공 적어도  $10^{-5}$ 토르(torr)에 이르도록 한 후에 물을 추출하였다. 물은 액체질소온도의 콜드 트랩(cold trap)에서 회수하였으며 그 후 액체질소와 아이소-프로판올을 이용한  $-70^\circ\text{C}$ 의 콜드트랩에서 불순한 가스를 제거시켰다. 水素로의 전이는 Coleman等(1982)이 제안한 方法으로 430°C에서 鉛과의 반응을 利用하였다. 측정된 값의 표준편차는 2.7%로서 다른 문헌에서 나타난 표준편차  $0\sim\pm 5\%$ (Yeh와 Epstein, 1978)이나  $\pm 2\sim 3\%$ (Leone等, 1983)을 比較해 볼 때

받아들일 수 있는 측정치임을 알 수 있다.

모든 同位元素의 組成은  $\delta$ -값으로서 다음식에 의해 SMOW(Craig, 1961)로 ‰(permil)로서 나타냈다.

$$\delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{(\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{sample}}}{(\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta\text{D} = \left[ \frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{sample}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

**測定結果**

벤토나이트로부터 分離된 13個 몬모릴로나이트의 酸素 및 水素同位元素組成(以下 各己  $\delta^{18}\text{O}$  및  $\delta\text{D}$ 라함)은 Table 2에 表記한 바와 같다. 이들 結果를 Savin과 Epstein(1970a)이 제시한  $\delta\text{D} = 0.73 \times \delta^{18}\text{O} - 26$ 의 關係를 갖는 몬모릴로나이트線과 메테오릭워터(meteoric water)線(Craig, 1961)과 함께 Fig. 1에 도시하였다. 參考로 이들 벤토나이트가 產出되는 근접지역 및 위도가 비슷한 地域의 表面水에서 分析된 結果도(Kim과 Nakai, 1981; Table 3) 함께 圖示하였다.

$\delta^{18}\text{O}$ 는 +17.0에서 +25.1‰이며  $\delta\text{D}$ 는 -47.5에서 -65.8‰의 값을 갖는다.  $\delta^{18}\text{O}$ 는 地質調査結果 관찰되어진 層序와 正의 關係(上部堆積層厚가 增加할수록  $\delta^{18}\text{O}$ 는 감소)를 보이나  $\delta\text{D}$ 는 전혀 關係를 보이지 않는다.  $\delta^{18}\text{O}$ 나  $\delta\text{D}$ 가 큰 範圍의 變化를 보이는 것은 이들 鑛物이 同位元素의 平衡이 이루어졌다고 가정할 경우 몬모릴로나이트化될 때 各己 다른 環境하에서 形成되었음을 추측할 수 있다. 즉 各기 다른 溫度條件하에서 形成되었음을 시사해준다. Fig. 1에서 보면 넓게 두 그룹의

**Table 2** Isotope compositions of <2micron size fractions of the montmorillonites.

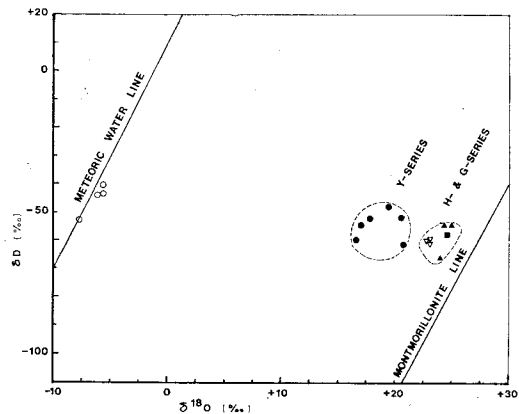
Sample No.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)
Y-13	+17.0	-53.4
Y-11-1	+17.9	-51.9
Y-22	+16.9	-59.5
Y-33-2	+20.8	-61.2
Y-3-1	+19.5	-47.5
Y-16	+20.6	-51.5
G-46	+22.9	-59.7
G-66-2	+22.8	-59.8
G-YD-2	+23.0	-59.1
H-5	+25.1	-54.0
H-G-39	+24.3	-54.1
H-U-33	+24.4	-65.8
C-84	+24.7	-57.3

All the reported values are the average or two determination; average standard deviations are 0.7 and 2.7 permil for oxygen and hydrogen respectively.

**Table 3** Isotope compositions of surface water in southern Korea(after Kim and Nakai, 1981).

Locality	pH	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)
1. Pohang	7.00	-7.7	-50.5
2. Bugog	7.26	-5.6	-43.5
3. Magumsan	7.15	-6.1	-43.6

同位元素의 組成상의 差異가 觀察된다. 뚜렷한 바는 아니지만 長鬐地域의 試料들(시료번호가 Y로 시작됨)과 甫浦 및 下西地域에서 產出되는 試料들(G-및 H-系 시료들)의 두 그룹으로 나눌 수가 있다. 이들의 同位元素 組成은 메테오릭워터線과 平行하게 分布되지 않는다. 이는 또한 몬모릴로나이트가 各己 다른 溫度條件下에서 平衡이 이뤄졌음을 指示한다. 만약 地表水가 몬모릴로나이트 形成時 反應한 流體中 重要한 成分이었다면 오늘날의 地表水의 同位元素組成을 볼 때(Table 3), 現 地表溫度보다는 높은 溫度에서 形成되었음을 시사한다. 만약 이들 벤토나이트가 熱水에 의하여 形成된 粘土라면 Fig. 1에서 보이는 것보다 더욱 分散된 상태이어야 한다(Sheppard等, 1969; Lawrence와 Taylor, 1971, 1972; Marumo等, 1982; Leone等, 1983). 이와 관련된 것은 後에 좀 더 상술하기로 하겠다. 이번 分析되어진 모든 試料의 同位元素組成은 Savin과 Epstein(1970a)의 몬모릴로나이트線 위로 나타나는데 이는 그들이 大洋低의 0~5°C에서 形成된 몬모릴로나이트보다는 높은 溫度라는 것을 나타낸다. 또한 Fig. 1은 長鬐地域의 벤토나



**Fig. 1** Plot of  $\delta\text{D}$  against  $\delta^{18}\text{O}$  for montmorillonites together with meteoric water line defined by Craig (1961) and montmorillonite line defined by Savin and Epstein (1970). (Symbols: black circles for the sample from Janggi area; open triangles for Gampo area, Solid triangles for Haseo area; Square for the pohang area. Surface water of the area are represented by open circles).

이트가 甘浦나 下西地域의 것 보다는 높은 溫度에서 형성되었음을 보여준다. 이러한 結果는 本系에서 同位元素平衡을 規制한 要因이 溫度이었음을 추측케 해준다.

### 水素同位元素結果 解析

粘土鑛物이 서로 다른 同位元素組成을 가진 流體와 같은 溫度에서 平衡이 되었다면, Craig (1961)이 설정한 메테오리워터線과 平行하여 直線上으로 도시되어져야 한다. 그러한 경우 Savin과 Epstein (1970a)에 의하여 제시된 관계식은 다음과 같다.

$$\delta D = 8 \frac{\alpha_{\text{clay-water}}^{\text{hydrogen}}}{\alpha_{\text{clay-water}}^{\text{oxygen}}} \delta^{18}\text{O} + 1000 \left( 8 \frac{\alpha_{\text{clay-water}}^{\text{hydrogen}}}{\alpha_{\text{clay-water}}^{\text{oxygen}}} - 1 \right)$$

여기서  $\alpha$ 는 分別作用정수 (fractionation factor)이다. 전술한 대로 본연구에서 測定되어진 몬모릴나이트의 同位元素組成비는 分散된 상태로 크게 두 그룹으로 圖示되어진다. 이는 比較的 넓은 溫度範圍에서 平衡이 이루어졌음을 시사한다. Yeh(1980)에 의하면 몬모릴로나이트-물系에서 水素의 分別作用과 溫度와의 關係는  $1000 \ln \alpha = -19.6(10^3 T^{-1}) + 25$ 이다. 이는 25°C에서 0.960의 分別作用값을 가질 때의 關係이다. 이 關係에서 보면  $\delta D$ 의 값은 지금의 地表溫度보다는 높다는 것을 반영한다. 그러나  $\delta D$ 가  $\delta^{18}\text{O}$ 나 層序와는 아무런 關係를 나타내지 않고 있다. 이것은 粘土鑛物에 있어서 水素의 同位元素反應에 대하여 몇가지 의문점을 제기한다.

만약 몬모릴로나이트가 地表에서 風化作用에서 形成되었거나, 또는 風化過程에서 완전히 再平衡이 되었다면 몬모릴로나이트의  $\delta D$ 는 現在 地表水의  $\delta D$ 를 기초로 하고 (Table 3) 年平均 氣溫을 18°C로 가정할 때 -85%이어야 한다. Table 1에서 보는바와 같이 몬모릴로나이트의  $\delta D$ 는 이에 미치지 못하고 있다. 이로써 地表에서 風化과정의 의한 몬모릴로나이트의 形成可能性은 排除된다. 그러나 水素同位元素組成이  $\delta^{18}\text{O}$  혹은 層序상의 位置와 체계적인 關係를 보이지 않는 理由를 명확히 설명할 수 없다는 문제점이 있다. 전에 略述한 대로 鑛物學的인 相의 轉移가 일어나지 않는 한 風化과정에서  $\delta D$ 는 영향을 받지 않는다는 것이 알려졌고, 특히 Lawrence와 Taylor(1972)는 地表로부터 10~15m 깊이에서 上部의 風化面과 下部의 新鮮한 層準 사이에서 아주 적은 同位元素的 교환반응은 있었으나 큰 變化를 찾을 수는 없다고 결론짓고 있다. Savin과 Epstein

(1970a)은 두꺼운 堆積層厚(數 km의 層厚를 갖는 퇴적層)에서 깊이에 따른 同位元素組成의 變化를 기재하고 있다. 물론 이들이 研究한 試料들은 모두가 單一鑛物로 구성된 것도 아닐뿐만 아니라 碎屑性堆積物을 함유하고 있다. 本城에서 產出되어지는 벤토나이트는 碎屑性堆積物의 流入이 거의 없으며, 堆積環境 또한 거의 유사하며 分析時에는  $<2\mu\text{m}$  粒子分離後에 使用하였으므로 거의 單一鑛物로 이뤄져 있다(文熙壽等, 1986). 또한 地表에서 채취가 가능한 벤토나이트 경우에는 風化 정도에 그리 큰 차이가 없었을 것이라고 여겨진다. 벤토나이트의 鑛物組成이나 個個鑛物의 特性을 보더라도 이러한 가정과 一致되는 결론을 내릴 수 있다. 단지 長鬚地域의 벤토나이트가 一般적으로 낮은 pH를 보여 甘浦나 下西地域에 비해 다소 風化 정도가 높은 것으로 추측할 수 있다(문희수 등, 1986). 즉 風化면에서 노출된 몬모릴로나이트가 層間에 갇고있는 양이온들이  $\text{H}^+$ 이온으로 치환이 가능하기 때문에 pH가 낮아 진다는 것이다. 稀有元素分布에서 이와 비슷한 결론을 추리할 수도 있다는 것이다(Moon, 1984). LREE/HREE의 비가 地域別로 장기지역 > 감포지역 > 하서지역 순으로 나타나는 데 이는 좀더 용해가 쉬운 HREE가 地表에 노출되는 時間이 길테 기인한다는 것이다. 또한 Eu異常이 長鬚地域의 試料들에 더욱 현저히 크게 나타난다는 것이다. 이는 相對적으로 長鬚地域의 시료들이 風化 정도가 다른 地域의 시료들에 비해 높다는 것을 나타내준다. 그러나 이러한 風化 정도의 차는 地化學的인 증거에 의하여 발견되거나 鑛物學的인 組成의 差는 없다는 것이다. 만약 風化가  $\delta D$ 에 영향을 미칠 수 있는 유일한 要因으로 가정한다면 위의 觀察結果를 고려해볼 때  $\delta D$ 가 變化하더라도  $\delta^{18}\text{O}$  혹은 層序와의 어떤 체계적인 關係를 보여야 할 것이다. 그러나 어떤 正의 關係도 보이지 않는 것으로 미루어보아 風化作用이  $\delta D$ 에 영향을 미친 요인으로 보기는 어렵다. 이런 結果는 Savin과 Epstein(1970a) 등에 의하여 주장되어진 대로 風化作用에 의해서  $\delta D$ 가 영향을 받지 않는다는 것과 一致된다.

$\delta D$ 가  $\delta^{18}\text{O}$ 이나 層序와 無關하게 分散되는 것은 風化作用에 의하여 큰 영향을 받은 結果가 아니라면, 몬모릴로나이트의 形成後 이와 접촉한 물과의 再平衡에 의하였거나 혹은 몬모릴로나이트 形成時에 그 反應이 완전한 平衡을 이루지 못한 것으로 생각할 수도 있으나 本研究로서는 그에 대한 확실한 결론을 내릴 수는 없다. 그러나 몬모릴로나이트의 結晶內에 있는  $\text{OH}^-$ 가 결정의 파괴에 의해 노출되어 접촉하는 물과의 치환반응에 의해 組成을 달리할 수도 있다는 假定을 排除하기가 어렵다는 것이다. 위와같은 가능성을 다음과같은 사실아

뒷받침 되어진다. 혼한 조암광물의 구성원소들과 산소와의 結合에너지가 Keller(1954)에 의하여 計算되어졌다. 그에 의하여 계산되어진 結合에너지는 그 自身이 밝힌대로 正確한 값은 아니지만 이들 元素들 사이의 에너지가 서로 다름을 밝히는데 충분한 것이다. 그 결과에 의하면 (OH)안에서 H<sup>+</sup>의 結合에너지는 515 Kg. cal로서 Al-O와 Si-O의 結合에너지 1793 및 3142kg. cal보다 훨씬 더 작다는 것이다. Hofman等(1956)은 실험적으로 몬모릴로나이트 表面의 (OH)는 불소에 의하여 치환되며 이들은 가역반응임을 밝혔다. 이러한 事實을 고려해볼 때 몬모릴로나이트 表面에 노출되어진 (OH)는 접촉되어진 물과의 반응에 의해 치환될 가능성이 매우 높은 것을 알 수 있다. 만약 몬모릴로나이트의 構造內에서 (OH)의 일부가 접촉된 물과의 반응에 의해 치환된 결과로 δD에 영향을 미쳤다 하더라도 치환된 量이 δ<sup>18</sup>O에 영향을 미칠 정도는 되지 못한다. δD의 資料가 分散되고 위와같이 明確히 밝힐 수 없는 理由때문에 이의 해석에는 몬모릴로나이트의 경우 많은 제약이 따른다. 分析된 δD값을 그대로 받아들인다면 地表의 溫度보다는 높은 溫度範圍에서 몬모릴로나이트가 形成되었음을 알 수 있을 뿐이다.

酸素同位元素結果 解析

어떤 두相 사이의 同位元素의 平衡時 δ<sup>18</sup>O는 溫度에 의존하며 壓力에는 영향을 받지 않으므로 地質溫度計로서 사용할 수 있다(Hoefs, 1980; Clayton等, 1975). 두相 즉 스멕타이트-물系에서 分別作用式은 0°C의 分別作用要素를 기초로 Yeh와 Savin(1977)에 의하여 다음과 같이 계산되어졌다.  $1000 \ln \alpha_{\text{Smectite-water}}^{O_{18}} = (2.67 \times 10^6 T^{-2}) - 4.82$ . 여기서 α는 分別作用要素이며 T는 절대온도이다. 이 公式로부터 이번 분석된 시료들의 形成溫度를 계산하였다. 결과는 Table 4에 나타낸 바와 같다. 이 계산식으로부터 가능한 오차의 원인은 (1) 방정식이 갖는 구조적인 오차, (2) 平衡이 이뤄진 정도의 差異 및 (3) 分別作用要素가 어떻게 決定되었느냐에 따라 달리 나타날 것이다. 그러나 첫번째의 오차는 全試料에 一定하게 영향을 미칠 것이므로 무시하여도 될 것이다. 그러나 同位元素分析時에 測定誤차가 생긴다면 큰 영향을 미칠 것이다. 그러나 이번에 계산되어진 溫度의 最大值가 80°C로서 이 溫度以下에서는 표준편차가 0.7%이므로 무시될 정도이다. 즉 60~80°C 溫度範圍에서는 0.7%의 표준편차는 ±5°C, 30~40°C 범위에서는 ±2°C의 온도차가 나타나기 때문이다. 그렇기 때문에 本試料들의 同位元素의 平衡이 最大의 堆積層厚에서 完結되었다고 가정하였을 경우 계산되어진

Table 4 Calculated formation temperature and burial depth from oxygen isotope compositions.

Sample No.	1000 ln α	Formation temperature (°C)	Estimated Burial depth (m)*
<b>Janggi area</b>			
Y-13	16.9	77	2690-1900
Y-11-1	17.7	71	2430-1720
Y-22	16.6	80	2820-2000
Y-33-2	20.6	51	1560-1100
Y-3-1	19.3	59	1910-1350
Y-16	20.4	52	1600-1130
<b>Gampo area</b>			
G-46	22.9	38	1000-700
G-66-2	22.8	38	1000-700
G-YD-2	22.7	38	1000-700
<b>Haseo area</b>			
H-5	24.8	27	520-370
H-G-39	24.0	31	690-490
H-U-33	24.1	30	650-460
<b>Pohang area</b>			
C-84	24.4	29	600-430

\*: The range of depth of burial for each sample is based on geothermal gradients of 2.3°C/100m (present day) and 3.25°C/100m (Tertiary).

몬모릴로나이트의 형성온도는 最高로 ±5°C 以上の 差를 나타내지는 않았을 것이다.

계산되어진 몬모릴로나이트의 형성온도는 下西地域의 H-5에서 27°C에서, 最高로 長鬐地域의 Y-22에서 80°C를 나타낸다. 長鬐地域의 試料들이 다른 지역에 비해 상대적으로 높은 온도에서 형성되었음을 알 수 있다. 文熙壽等(1986)에 의하면 몬모릴로나이트는 속성 작용에 의해 火山灰로부터 形成되었다 하는데 그렇다면 높은 溫度는 바로 上部堆積層厚가 더 두꺼웠음을 나타내는 것으로서 야외에서의 觀察結果와도 一致된다. 여기서 計算되어진 形成溫度로부터 現在 및 과거의 地溫上昇率을 利用, 可能한 上部堆積層厚를 逆으로 計算해 보았다. 이는 앞에서 밝힌 바와 같이 반응의 平衡이 最大層厚下 즉 最高의 溫度下에서 이뤄졌다는 가정하에 이다. 現在の 地溫上昇率은 浦項地域 試錐時 直接測定되어진 平均值인 2.30°C/100m로 하였으며 (곽영훈, 1983; 개별연락), 이 地域의 마이오세의 地溫上昇率은 밝혀진 자료가 없으므로 韓國南部의 것이 日本의 것과 큰 差異가 없으리란 가정하에 日本의 3.25°C/100m (Aoyagi와 Kazama, 1980)를 利用하였다. 이들의 관계는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다.

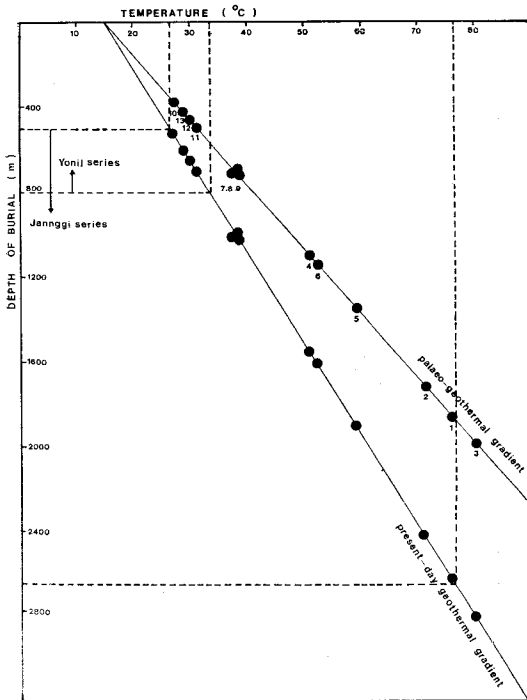


Fig. 2 Estimated depth of burial based on the formation temperature using palaeo- and present-day geothermal gradient.

野外調査時에 관찰되어진 총堆積層厚는 약 2,000m (?) 内外인 것으로 보이나 Tateiwa(1925)에 의한 全層序의 합은 약 2,740m에 달한다. 그 差異는 지역에 따라 어떤 層準의 缺層에 기인하는 것이다.  $\delta^{18}\text{O}$ 로부터 現在와 과거의 지온상승율로부터 추정되어진 堆積層厚는 과거의 지온상승율 3.25°C/100m를 기초로 계산되어진 層厚가 野外에서 觀察되어진 層厚와 더욱 一致되는 것을 알 수 있다. 三紀層의 基底層인 長鬐礫岩에서 産出되는 試料 Y-13의 경우 現在地溫上昇率을 적용 계산되어진 퇴적층후는 2,690m이고, 과거의 지온상승율을 기초로 계산한 層厚는 1,900m이다. 이 結果를 보면 野外에 관찰되어진 퇴적층厚 >1,940(?)m와 더욱 近접하는 것을 알 수 있다. 물론 野外에서 관찰한 總層厚의 관찰결과가 틀릴 수도 있다. 왜냐하면 地域에 따른 缺層과 이들 사이에 협재되는 火山岩類의 두께가 地域에 따라 서로 다르기 때문이다. 그러나 延日層群의 川北礫岩에서 産出되는 C-84의 경우 比較的 正確한 上部堆積層厚를 야외에서 관찰할 수 있는데 이는 약 530~580m인데 反해 각기 現在와 과거의 지온상승율로 추정되어진 層厚는 600과 430m로 계산되어진다. 이 경우에는 層厚가 相對的으로 적기때문에 서로 큰 차이를

보이지 않고 있다. 13個 全試料들을 比較해볼 때 과거 지온상승율을 적용 계산되어진 層厚가 더욱 野外觀察 結果와 近접되고 있음은 마이오세의 지온상승율이 分明히 現在의 것보다는 높았음을 지시한다고 생각할 수 있다. 과거의 지온상승율(3.25°C/100m)로부터 계산된 上部堆積層厚는 長鬐地域이 1,100~1,900m의 범위이며, 甘浦地域은 700m, 下西地域이 370~490m 및 浦項地域의 C-84가 430m로 나타난다. 甘浦나 下西地域에서는 上部堆積層厚를 추정하기는 지질조건상 매우 어려운 일인데 長鬐나 浦項地域의 계산된 堆積層厚가 신빙성이 있는 점으로 미루어 보아 相對的인 堆積層厚를 추측할 수 있는 좋은 자료가 되리라 믿는다. 甘浦와 下西 두地域을 比較할때 甘浦地域의 堆積層厚가 下西地域에 比해서는 더 두꺼우며 이들 두 지역이 모두 長鬐地域에 比해 얇게 쌓였던 것임을 알려준다.

$\delta^{18}\text{O}$ 가 層序와 一致되는 경향을 보이는 것은 長鬐나 浦項地域의 試料들로부터 확인된 것이며, 이러한 사실은 同位元素의 平衡이 上部 堆積層厚가 最大일때 最高溫度가 最高일때 이뤄졌음을 시사하며, 堆積後 뒤따른 地層의 隆起에 의한  $\delta^{18}\text{O}$ 의 값이 영향을 받지 않았거나 받았더라도 아주 적었음을 말해준다.  $\delta D$ 에서도 보여준 바와같이 이러한 觀察結果는 몬모릴로나이트가 地表에서 풍화작용이나 熱水變質作用에 의하여 形成되지 않았음이 分明해진다. 몬모릴로나이트가 몬모릴로나이트/일라이트로의 相의 轉移가 없는 사실은 測定된 溫度인 80°C를 넘지 않았으리라는 것과 一致되는 결과이다.

## 結 言

同位元素組成만으로 이들의 形成溫度와 上部堆積層厚를 밝힌다는 것은 사실상 문제점이 있으나 다른 地質學的인 觀察結果와 함께 해석했을 때 보다 有用한 結果를 얻을 수 있다.

벤트나이트로부터 分離된  $<2\mu\text{m}$  粒子는 비교적 순수한 몬모릴로나이트로 構成되며 다른 副成分鑛物에 의한 同位元素組成에 대한 영향은 무시될 수 있다.

$\delta D$ 와  $\delta^{18}\text{O}$ 를 도시해본 결과  $\delta D$ 는 層序와 무관하게 分散된 상태를 보이나,  $\delta^{18}\text{O}$ 는 야외에서 관찰되어진 層序와 一致되는 結果를 보여준다. 또한 이들의 組成은 몬모릴로나이트가 風化作用이나 熱水變質作用에 의하여 形成되었을 가능성을 배제하며 堆積層厚의 增加에 따른 속성작용에 의하여 형성되었음을 시사해준다.  $\delta^{18}\text{O}$ 로부터 계산된 形成溫度範圍는 27~80°C의 범위에 해당되며 이로부터 추정된 上部堆積層厚는 370~1,900 m로서 야외에서 관찰한 結果와 正의 關係를 보인다.

이로써 채취된 시료의  $\delta^{18}\text{O}$ 만을 기준으로해서 볼 때 이미 알려진대로 강기지역이 다른 감포나 下西地域보다 層厚가 두터운 것으로 나타나며, 지금까지 正確한 자료가 없었던 甘浦地域과 下西地域에서는 相對적으로 甘浦地域이 下西地域보다는 두터운 堆積層厚를 가졌다는 것으로 나타난다.

이 實驗結果는 몬모릴로나이트의  $\delta^{18}\text{O}$  平衡은 堆積層厚가 最大일 때 이뤄진 것으로 보이며 그 後 湧기에 따른  $\delta^{18}\text{O}$ 은 크게 영향을 받지 않은 것으로 나타났다.

### 謝 辭

동위원소분석을 위해 실험실을 제공해준 영국지질조사소(B.G.S.)에 감사하고, 실험시에 협조해준 B.G.S.의 Mr. Greenwood, 결과해석시 많은 조언을 해준 Dr. Morgan 및 Dr. Spiro에 사의를 포함한다.

### 參 考 文 獻

- Aoyagi, K. and Kazama, L. (1980) Transformational changes of clay minerals, zeolites and silica minerals during diagenesis. *Sedimentology*, v. 27, p. 179-188.
- Clayton, R.N., Goldsmith, J.R., Karel, K.J., Mayeda, T.K. and Newton, R.C. (1975) Limits on the effects of pressure in isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 39, p. 1197-1200.
- Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1963) The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 27, p. 43-52.
- Coleman, M.L., Shepherd, T.J., Durham, J.J., Rouse, E.J. and Moore, G.R. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. *Analytical Chemistry*, v. 54, p. 993-995.
- Craig, H. (1981) Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, v. 27, p. 1702-1703.
- Halevy, E. (1964) The exchangability of hydroxyl groups in kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 28, p. 1139-1145.
- Hoefs, J. (1980) *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, p. 143-145.
- Hofmann, U. (1956) Intercrystalline swelling, cation exchange of minerals of the montmorillonite group and kaolinite. *Clays Clay Miner. Nat. Res. Council U.S.A. Publication 456*, p. 273-278.
- James, A.T. and Baker, D.R. (1976) Oxygen isotope exchange between illite and water at 22°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 40, p. 235-239.
- Keller, W.D. (1954) The bonding energy of some silicate minerals. *Am. Miner.*, v. 39, p. 783-793.
- Kim, K.H. and Nakai, N. (1981) A study on hydrogen, oxygen and sulfur isotopic ratios of the hot spring waters in South Korea. *Geochemical J.*, v. 15, p. 6-16.
- Lawrence, J.R. and Taylor, H.P. (1971) Deuterium and oxygen correlation: Clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 35, p. 993-1003.
- Lawrence, J.R. and Taylor, H.P. (1972) Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 36, p. 1377-1393.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecchi, G., Pochini, A. and Linares, J. (1983) Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almeria. Spain: Stable isotope study. *Clay Miner.*, v. 18, p. 227-238.
- Marumo, K., Matsuhisa, Y. and Nagasawa, K. (1982) Hydrogen and oxygen isotopic composition of kaolin minerals in Japan. pp. 315-320. in: *Proc. Intern. Clay Conf. 1981* (H. Van Olphen and F. Veniale, editors). Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam.
- Moon, H.S. (1984) Mineralogy and geochemistry of fuller's earths(Ca-montmorillonite) from southern Korea. Ph. D. Thesis, University of London, U.K. (Unpublished).
- Moon, H.S. (1985) Thermal behaviour of some montmorillonites related to their chemical composition. *J. Korean Inst. Min. Geol.*, v. 18, p. 253-251.
- Moon, H.S., You, J.H. and Kim, J.H. (1986) Bentonite and zeolite deposits in Tertiary sediments: Occurrences, Mineralogy, origin and physico-chemical properties. *KIER, Geological Inve. Non-metallic Mineral Deposit (I)*, KR-86-8, p. 1-66.
- O'Neil, J.R. and Kharaka, Y.F. (1976) Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water. *Geochim. Acta*, v. 40, p. 241-246.
- Savin, S.M. (1980) Oxygen and hydrogen isotope effects in low-temperature mineral-water interaction. pp. 283-327. in: *Handbook of environmental isotope geochemistry* (P. Fritz and J. Ch. Fontes, editors). Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam.
- Savin, S.M. and Epstein, S. (1970a) The oxygen and

- hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 34, p. 25-42.
- Savin, S.M. and Epstein, S. (1970b) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 34, p. 47-63.
- Sheppard, S.M.F., Nielsen, R.L. and Taylor, H.P. (1969) Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits. *Econ. Geol.*, v. 64, p. 755-777.
- Yeh, H. (1980) D/H ratios and late stage dehydration of shales during burial. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 341-352.
- Yeh, H. and Epstein, S. (1978) Hydrogen isotope exchange between clay minerals and sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 42, p. 140-143.
- Yeh, H. and Savin, S.M. (1977) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: O-isotope evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v. 88, p. 1321-1330.