

## 全南 玉埋山鑛床의 熱水變質作用 및 鑛石鑛物에 대한 鑛物學的 연구

김 영 희\* · 문 희 수\* · 김 중 환\*\* · 유 장 한\*\* · 김 인 준\*\*\*

### Hydrothermal Alteration and Mineralogy of Alunite and Kaolinite in the Ogmæ Deposit, Southwest Jeonnam

Young Hee Kim\*, Hi-Soo Moon\*, Jong Hwan Kim\*\*,  
Jang Han You\*\* and In Joon Kim \*\*\*

**ABSTRACT** : The Ogmæ alunite-kaolinite deposit occurs in acidic tuff, the Hwangsan Tuff, of upper Cretaceous age in the Haenam volcanic field, SW Jeonnam. This deposit characterized by advanced argillic alteration formed  $71.8 \pm 2.8 \sim 73.9 \pm 2.8$  Ma ago in very shallow depth environment with acid-sulfate solution. Wall-rock alteration can be classified into four zones from the center to the margin of the deposit : alunite, kaolinite, illite, and silicified zone. The mineral assemblage in the alunite zone, ore zone, is alunite-quartz-pyrite-kaolinite. Consideration of stability relation of these minerals suggests that the maximum alteration temperature is estimated at about  $250^\circ\text{C}$  with solution pH of 3 or below assuming that pressure does not exceed 0.3 Kb. Alunite occurs as two different types; replacement and vein-type deposit. The former one consists of fine grained alunite and the later one coarse grained and relatively pure alunite that formed by open space filling. Isomorphous substitution of Na for K in these two types of alunites range 0 to 40 %, indicating that Na/K ratio in the solution is spontaneously changed during the alteration process. Alunite which has higher Na substitution probably formed in an earlier stage while the solution sustain high Na/K ratio. K-Ar age of alunites indicate that the replacement alunite formed earlier ( $73.9 \pm 2.8$  Ma) than the vein-type alunite ( $71.8 \pm 2.8$  Ma). The  $\delta^{34}\text{S}$  value of pyrite and alunite indicate that those minerals formed at isotopically non-equilibrium state. The  $\delta^{16}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values, of kaolinitics 5.0 to 9.0‰ and -54 to -99‰, respectively, indicate that those are formed by hydrothermal solution having magmatic origin which have been diluted by low  $\delta\text{D}$  meteoric water.

### 序 言

全南 海南郡 一帶는 경상계 安山岩과 유문암질 凝灰岩의 熱水變質作用에 의해 형성된 도석, 蠟石 및 명반석등의 鑛床이 곳곳에 分布한다. 明鑛石鑛床에 대해서는 木野崎吉郎 (1927)에 의해 자원 조사의 일환으로 연구된 이후 김규봉 (1970) 및 문희수(1975) 등에 의해 연구된 바 있으며, 본 지역에 密集 分布하는 납석 및 카올린광상에 대해서는 박홍

봉 등(1982), 유장한(1985) 및 신상은(1988)등에 의해 연구 되었다. 이들 광상이 集中分布하는 해남군일대는 아직 層序의으로 論難이 되고 있으나, 최근 문희수 등(1990)은 화성암류의 K-Ar年齡 測定結果 上部 白堊紀부터 白堊紀 末까지 ( $94.1 \pm 2.01 \sim 79.6 \pm 3.2$  Ma) 세 시기의 火山活動으로 구분하였으며, 花源層群(中性火山岩類)이 상대적으로 海南層群(酸性火山岩類)보다 古期の 地層이며, 이와는 별개의 最後期 火山活動이 있을 가능성을 提示하였다. 이들 鑛床들은 열수변질에 의해 형성되었음이 보고되었으나 (김규봉, 1970; 문희수, 1975; 박홍봉, 1982; 유장한, 1985; 신상은, 1990) 그 증거가 미비하며 체계적인 연구가 부족한 상태이다.

본 연구에서는 이러한 熱水變質作用에 의해 형성된 광상중의 하나인 玉埋山鑛床을 선정하여 鑛物의 造成 및 鑛

\* 연세대학교 지질학과 (Dept. of Geology, Yonsei University, 134 Shinchondong, Seodaemunku, Seoul 120-749, Korea)

\*\* 한국동력자원연구소, 비금속광상연구실 (Non-metallic Min. Section., Korea Institute of Energy and Resources, Daejeon 301-343, Korea)

\*\*\* 동경대학교 (Dept. of Geology, Faculty of Science, The University of Tokyo, 113, Japan)

石鑛物로 産出되는 明礬石과 카올린 광물의 광물학적 특성을 밝히고, 광물조성에 따른 變質帶를 구분하고 이의 變質作用을 고찰하였으며, 同位元素 分析을 利用하여 熱水의 특성을 규명하고, 지화학적 연구결과 등을 종합하여 광상의 形成機構 및 본 역에서의 火山活動과의 관계를 규명하고자 하였다.

一般 地質

본 역은 백악기 화산암류가 광범위한 분포를 보인다. 이들 火山岩類중 초기 噴出岩은 본 연구지역 대상 밖인 화원반도의 서북쪽 해안가에 분포하는 花源層群인 中性火山岩類이며, 다음으로 海南層群인 酸性 火山岩類가 황산, 우수영과 진도의 북쪽에 噴出되었으며, 이에 수반된 凝灰岩類를 형성시켰다. 손진담 등(1980)은 이대성 등(1976)에 의하여 제안된 海南層群을 酸性火山岩層으로, 花源層群을 中性火山岩層으로 命名하고 既存 層序關係와는 달리 花源層群을 下部로 보았다. 이러한 層序關係는 문희수 등(1990)에 의한 K-Ar 연령측정 결과와도 일치된다. 본 역은 두번째 火

山活動에 수반된 海南層群의 일원인 酸性火山岩類가 주성암으로 널리 분포하고 있으며, 본 연구에서는 최초로 제안된 地層名을 사용하였다. 최근 김종환 등(1990)에 의하여 이 지역에서의 칼데라 형성기구가 연구되었다. 이에 의하면 황산용결응회암의 분출결과로 아직 그 경계는 불분명하나 陷沒이 일어나 칼데라를 형성시켰고, 後陷沒 流紋岩의 噴出과 이에 수반된 퇴적층을 형성시켰음이 밝혀졌다. 이들 花源層群과 海南層群 사이에는 함유질 흑색세일인 우항리층이 정합적인 관계로 분포된다. 그리고 最後期 噴出로 사료되는 해남 동쪽의 中性火山岩類가 옥천면 부근에서 酸性火山岩類를 관입한 양상으로 관찰되어 초기의 火山岩類인 中性火山岩과는 다른 噴出時期의 암류임을 알 수 있다. 이들 白堊紀 火山岩類는 일성산 일대에 분포하는 白堊紀 각섬석화강암에 의해 貫入되고 있다.

옥매산광상 부근의 지질은 Fig. 1에 도시하였고 이를 약술하면 다음과 같다. 광상 주변은 海南層群의 최하부층인 우항리층이 본 역의 북부해안가를 따라 분포하며, 주로 사암과 세일이 호층을 이루며 지역적으로는 凝灰岩과 박층의 석회암, 처어트 등이 호층을 이루며 나타나기도 한다. 본

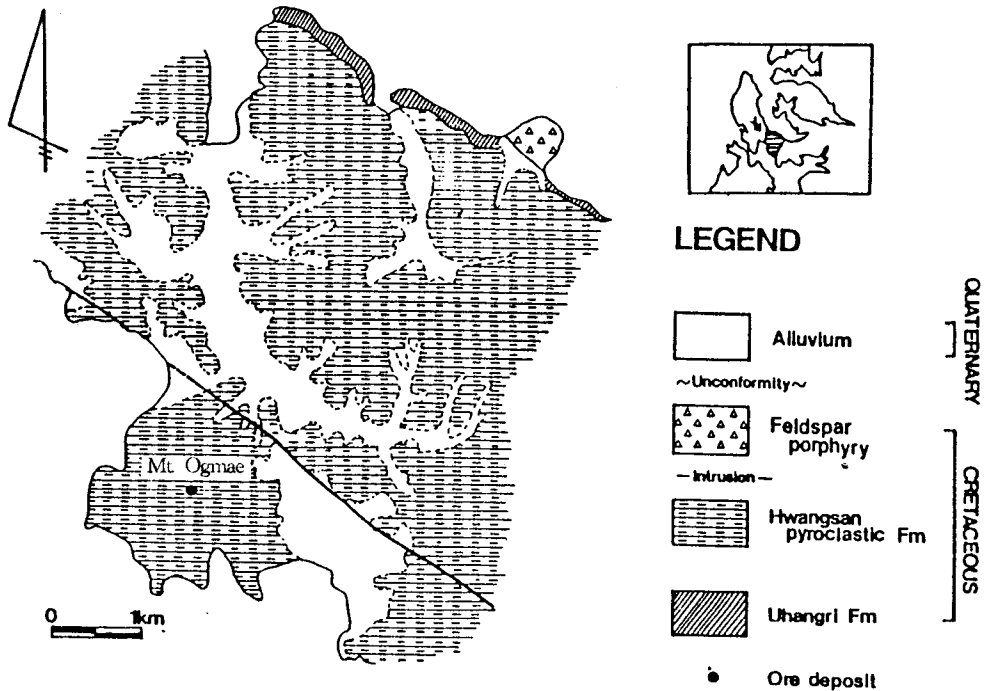


Fig. 1. Geological map of the Ogmae area.

층은 담수 내지 천해성 Ostracoda가 함유되어 있음이 보고된 바 있다(이대성, 이하영, 1976). 옥매산광상 일대는 해남지역의 白堊紀 두번째 화산암층인 酸性火山岩類가 주구성암인 黃山凝灰岩층이 분포된다. 김종환 등(1990)은 황산응회암 중 옥매산광상을 포함하여 그 남부에 분포되는 지층을 칼데라 형성 후에 형성된 Moat 퇴적층으로 보고 이를 황산凝灰岩과 분리하여 부곡층으로 명명하였다. 이 부곡층은 Epiclastic 퇴적암으로 보더라도 퇴적물은 산성화산 활동에 수반된 퇴적물로서 황산응회암과 유사한 광물 및 화학조성을 갖는다. 본 연구에서는 이를 구분하지 않고 황산응회암층이란 지층명을 사용하였다. 본 층은 북쪽해안가에서는 하부의 우항리층과 정합적인 관계를 보이며 남쪽해안가에서는 그 층리면이 매우 요곡되어 나타나는데 이는 본 역에서의 상대적인 후 화산활동의 결과로 해석된다. 또한 우항리층 상부에서는 Lapilli tuff가 발달하고, 상부로 갈수록 세립질의 凝灰岩 岩片을 가진 凝灰岩이 우세하여, 본 층의 하부는 水中에서 堆積되었음을 지시한다.

그리고 黃山凝灰岩層은 곳곳에서 Flow band를 갖는 유문암이 Dome을 이루는 것으로 보고되었는데, 우수영 부근의 연자제 부근에서는 자색의 球果狀 유문암이 挾在하기도 한다. 본암은 대체로 담록색이나 자색을 띠며 주로 Ash flow 형으로 나타나나, 옥매산의 남쪽해안가에서는 본 층의 上部 層準으로 생각되는 이들 노두가 잘 발달된다. 현미경하에서는 火山유리질이 잘 나타나며 장식 반정을 포함하고, 그 외 석영과 Pumice shard의 변질에 의한 녹니석이 관찰된다. 또한 유문암과 安山岩의 角礫을 포함하기도 한다. 본 역의 북쪽 해안가인 월강두에서 관입상으로 나타나는 장식 반암은 황산응회암을 관입하고 있으며 주구성광물은 석영과 장식으로 이들 광물은 반정으로 나타나며 전형적인 반암의 조직을 보이고 있다.

본 역내에는 북서-남동방향의 큰 규모의 구조선이 옥매산 북부에 북동-남서 방향으로 발달되고 있음이 탄성파탐사 결과 관찰되었다(손진담 등, 1980). 이는 층적층에 의하여 피복되어 지표에서는 관찰되지 않는다. 이 큰 규모의 構造線 外에 광상 근처에서 소규모의 단층이 잘 발달되어 있다.

### 試料採取 研究方法

연구대상인 玉埋山鑛床 노두에서는 Fig. 2 및 3 에서와

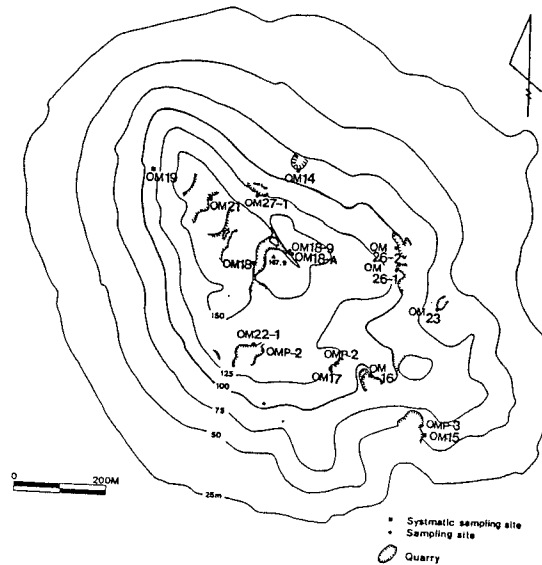


Fig. 2. Map showing sampling sites and quarry facies of the Ogmae deposit.

같이 垂直的인 變化를 관찰 할 수 있도록 7개의 위치에서 34개의 시료를 體系的으로 채취하였으며, 그 외에 粘土鑛物을 정제시키기 위해 카울린 광체에서 카울린이 다량 포함된 시료를 7개, 동위원소분석을 위해 共存하는 黃鐵石과 明礬石시료 4개를 채취하였다. 또한 옥매산에 인접한 지역에서는 모암인 신선한 유문암질 凝灰岩을 채취할 수 없었으므로 광상모암을 이루는 지층과 동일 層準으로 생각되는 우수영과 황산면 남리 황산국교 옆 노두에서 채취한 酸性凝灰岩을 母岩으로 代表하였다. 해남지역은 전체적으로 微弱한 熱水變質作用을 받았음을 밝혀둔다.

채취된 시료들은 X-선 회절분석과 화학분석을 위해 실온(25°C)에서 건조시킨 후, 200 mesh이하의 분말로 만들었다. 카울린을 다량 함유하는 12개의 시료에 대해서는 2μ 이하의 시료를 얻기위해 200 mesh이하의 분말로 파쇄한 후, 현탁액을 만든 후, 교반기를 사용하여 분산시키고, 분산제인 NH<sub>4</sub>OH를 가한 후 Stoke의 법칙에 의해 점도 입자를 분리하였다. 황 동위원소 분석을 위하여 황철석을 함유한 원시료를 200 목 이하로 분쇄시켜 Panning과 重液法으로 分離한 후, 磁力選別機와 超音波 洗滌機를 사용하여 여러차례 분리하였다. 명반석은 200 mesh로 분쇄시켜 실체 현미경을 사용하여 다른 黃化鑛物을 除去하였다.

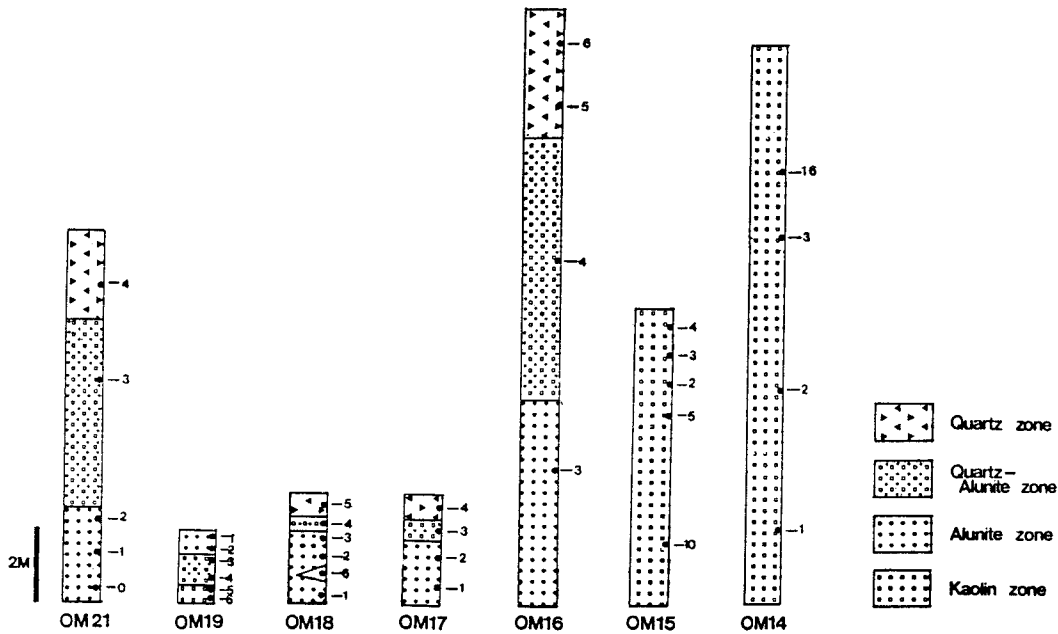


Fig. 3. Schematic columnar sections showing sampling sites. Each sampling site is marked on Fig. 2.

X-線 回折分析은 Phillips PW 1730을 사용하였으며 분석 조건은 Cu-K $\alpha$  선을 사용, 가속전압 및 전류는 30Kv 및 15mA, Divergent slit 0.5mm, Receiving slit 0.3mm로 0~45° 2 $\theta$  구간을 분석하였다.

赤外線 吸光分析은 Perkin-Elmer Infrared Spectrometer 882를 사용하였다. KBr를 100°C 에서 충분히 건조시킨 후, 250mg을 정제 시료 2mg과 잘 섞은 후 이중 46mg을 취해 4000 lb/sq. inch 압력을 가하여 직경 12mm의 透明한 Film 을 만들어 走査時間 6분으로 분석하였다.

熱示差 分析은 SEICO I & E TG/DTA 30으로 Pt 용기를 사용하였고, 정제된 시료 30mg으로 標準試料  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 질소 가스 環境하에서 12°C/min의 上昇 溫度로 실시되었다.

明礬石의 定量분석은 WDS양식의 JEOL JXA-733을 사용하여 가속 전압 15Kv, 전류 1 $\times$ 10<sup>-8</sup>A, Beam diameter 20  $\mu$  조건으로 定量定性分析이 實施되었다. 시편의 表面 構造를 살펴보기 위하여 室溫(25°C)에서 充分히 乾燥시킨 후 탄소와 금으로 코팅한 뒤 JEOL JXA-733을 사용하여 관찰하였다.

화학 분석은 영국 런던대학교 Royal Hollow Bedford New College 지질학과 실험실에 의뢰하여 Inductively Coupled Plasma Spectrometer를 사용한 분석 방법으로 전암 시료 35개와 정제 시료 3개에 대하여 주원소 및 미량 원소를 분석하였고, 모암 시료 2개와 광상시료 3개에 대해 REE 분석을 실시 하였다. 安定 同位元素 分析은 호주의 Tasmania 대학교, 미국의 Kruger Enterprises, Inc.에 의뢰하여 황, 산소 및 수소를 분석하였다. 황 동위원소 분석은 정제 분리된 黃鐵石과 明礬石을 이용하였으며, 酸素 및 水素 同位元素 分析은 정제된 카올린을 이용하였다.

鑛床概要

육매광산은 위치에 따라 서로 다른 광물조합을 보이나, 明礬石, 카올리나이트, 디카이트, 石英, 일라이트, 일라이트/스멕타이트 混合層狀鑛物, 黃鐵石, 赤鐵石, 吉사이트 및 長石이 산출된다. 광상의 중심부에서는 명반석과 카올린광물이 주 구성광물이다. 대표적인 원시료의 광물조성은 Fig. 4 와 Table 1 에 소개하였다.

옥매산광상은 하부에는 카올린이 우세하게 산출되며 상부에서는 명반석이 산출된다. 明礬石은 크게 脈狀 및 散點狀의 두가지 產出狀을 갖는데, 散點狀으로 산출되는 경우, 명반석광체는 거의 地層의 층리면에 平行하게 발달되며 그 두께는 30m 정도이다. 脈狀으로 산출되는 것은 地層의 층리방향과 無關하며 散點狀광체를 切斷하며 산출된다.

명반석이 산출되는 부분과 하부의 카올린광체를 포함하는 부분에서는 熱水의 移動에 따른 용탈에 의해 多孔質의 樣相과 Dissolution band가 곳곳에서 관찰된다. 또한 열수변질의 특징인 脫色現象이 나타난다. 현재는 거의 채진된 상태이므로 그 產狀을 정확히 알기는 어려우나, 상부 明礬石 採掘跡 벽면이 거의 단층면으로, 광상전체에 여러條의 단층이 발달하고 있으며, 단층선상을 따라 맥상으로 발달되며, 그로부터 수 cm 내지 수십 cm정도의 Stringer 형태의 명반석이 흔히 산출된다.

顯微鏡下에서 明礬石은 주로 세립의 결정들이 집합체를 이룬 맥상과 (Fig. 5A), 석영과함께 산점상으로 나타나며

Table 1. Mineralogical compositions of bulk samples from the Ogmæ deposit.

Sample No.	Predominant minerals	Other minerals
OM14-1	Ka	Qz, Cri
OM14-2	Ka	Qz, Cri
OM14-3	Ka	Qz
OM14-16	Ka	Qz, Cri
OM14-17	Ka	Qz, Cri
OM15-1	Ka	Qz
OM15-2	Ka	Qz
OM15-3	Ka	Qz
OM15-4	Ka	Qz, Cri
OM15-5	Ka	Qz, Cri
OM15-7-R	Ka	Qz
OM15-7-G	Ka	Qz
OM15-10	Ka	Qz, Cri
OM15-11	Ka	Qz
OM16-3	Al	Qz
OM16-4	Al, Ka	Qz
OM16-5	Al	Qz
OM16-6	Al	Qz
OM16-8	Al	Qz
OM17-1	Al	Qz
OM17-2	Al	Qz
OM17-3	Al, Ka	Qz
OM17-4	Al, Ka	Qz
OM17-B	Al, Ka	Qz
OM18-1	Al	Qz
OM18-2	Al	Qz
OM18-3	Al	Qz
OM18-4	Al, Ka	Qz
OM18-5	Al	Qz
OM18-6	Al, Ka	Qz, Cri
OM18-9	Al, Ka	Qz
OM19-1	Al	Qz
OM19-2	Al	Qz
OM19-3	Al, Ka	Qz
OM19-4	Al, Ka	Qz
OM19-5	Al, Ka	Qz
OM19-6	Al, Ka	Qz
OM21-0	Al	Qz
OM21-1	Al	Qz
OM21-2	Al	Qz
OM21-3	Al	Qz
OM21-4	Al	Qz
OM22-1	Al, Ka	Qz
OM23	Ka	Qz
OM24-1	Al	Qz
OM24-2	Al	Qz
OM24-3	Al	Qz
OM24-4	Al	Qz
OM25	Ka	Qz
OM26-2	Al, Ka	Qz
OM26-3	Ka	Qz
OM27-1	Ka, Il	Qz

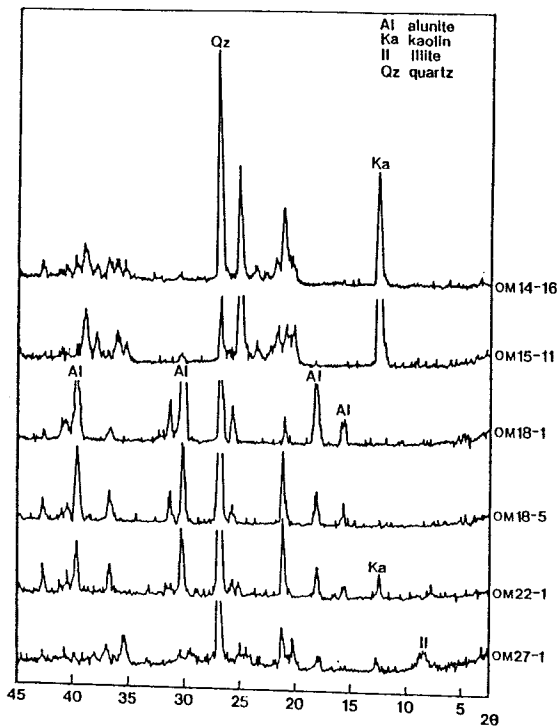


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of some selected alunites, kaolins, and associated rocks(Cu-K α).

Keys : Al ; Alunite, Ka ; Kaolin, Il ; Illite, Qz ; Quartz, Cri ; Cristobalite.

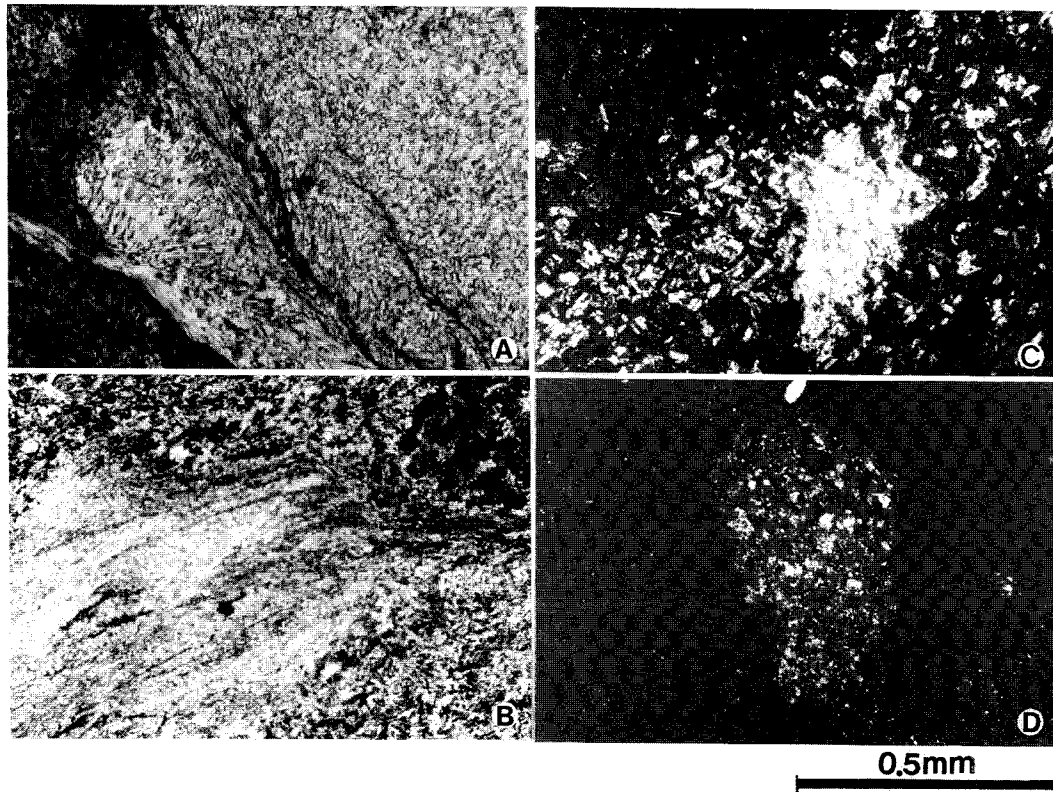


Fig. 5. Photomicrographs of alunites, kaolin, and associated minerals. A and B; Alunite occur as fine grained aggregates with quartz, C; kaolin minerals replacing the pre-existing plagioclase, and D; fine grained or amorphous silica with disseminated alunites.

(Fig. 5B) 모암의 형태는 거의 남아있지않으나 상부의 심하게 규화된 부분에서는 모암인 酸性凝灰岩에서 반정인 장석의 假像을 그대로 보존한 채 明礬石과 세립의 석영으로 치환된 양상을 보인다. 카올린광석은 外見上 酸性凝灰岩의 형태를 보존하기도 하며 현미경하에서는 반정인 장석의 모양을 그대로 보존하고 카올린과 세립의 석영으로 치환된 모습을 볼 수 있으며(Fig. 5 C), 그외에도 모암의 특징적인 火山琉璃質의 모습을 지니고 있다.

석영은 가장 흔히 산출되는 광물로 明礬石脈 주변에서는 다소 큰결정으로 존재하나 상부의 규화된 부분에서는 세립 내지 非晶質의 형태로 나타나며(Fig. 5 D.)기공에서는 자형으로 성장하기도 한다. 하부의 카올린광체에서는 대부분 세립과 비정질로 나타나며 용탈에 의해 생성된 기공을 充填하기도 한다. 또한 광상주변에서는 견운모와 함께 산출되는데 잉여의 실리카의 농집에 의해 放射狀으로 成長된

석영의 變種을 볼 수 있다.

黃鐵石은 상부의 明礬石 採掘跡에서 풍화에 의해 황녹색으로 변화된 노두에서 집중적으로 산출되는데 이들 노두에서는 불연속적인 Pods 형태로 명반석이 산출되기도 한다. 이들 노두는 明礬石脈이나, 주변의 규화된 노두에 비해 더 기공질 양상을 보이기도하며, 황철석은 이들 노두에 세립으로 산재하나 카올린과 함께 이들 氣孔을 充填한 樣相을 띠기도한다. 현미경 하에서 이들 黃鐵石은 대체로 細粒의 六面體型으로 明礬石사이에서 散點狀으로 분포한다. 적철석은 明礬石脈 주변에서 집합체로 산출하거나, 명반석의 Dissolution band를 이루며 분포한다. 또한 하부 카올린광체에서 氣孔의 벽을 둘러싼 형태를 갖기도한다. 깃사이트는 옥매산 정상의 규화된 부분에서 소량 관찰되는데 세립의 석영 사이에 판상의 결정이 집합체로 산출된다. 견운모는 옥매산광상의 주변부에서 주로 산출되는데 현미경 관찰

시 母岩의 장석을 석영과 함께 치환한 양상으로 나타난다. 주사전자현미경하에서 이들은 석영과 함께 板狀의 集合體로 산출된다.

장석은 광체시료의 X-선회절분석 결과에서는 나타나지 않고, 상부의 규화된 곳과 하부의 카올린광체에서 변질되어 그 가상만을 나타낼 뿐이며, 옥매산 주변에서도 대부분 견운모로 변질되어 있다. 모암인 KT-1 및 KT-9 시료에서는 거의 신선한 장석을 관찰할 수 있는데, 이들의 대부분이 Ab<sub>70-90</sub>인 Oligoclase로 사장석 특유의 Albite twin을 잘 보이고 있다. 周邊의 酸性凝灰岩에서 風化作用에 의해 형성된 방해석이 소량 產出된다.

### 鑛石 鑛物의 鑛物學的 特性

본 광장에서 주요 광석광물은 명반석과 카올린광물이다. 이들 광석광물의 광물학적 특징을 요약하면 다음과 같다.

#### 明礬石

전자현미분석 : 명반석의 광물화학적 특성을 알아보기 위하여 전자현미분석을 실시하여 구조식을 구하여 본 결과(Table 2), 모두 K<sub>2</sub>O의 함량이 우세한 明礬石群의 明礬石에 해당된다.

옥매산의 明礬石에서 특징적인 현상은 K에 대한 Na의 치환이 0인 것과 20~40%인 두그룹으로 나누어 진다. 체계적으로 채취된 시료중 대표적인 OM18 series와 OM19

series를 비교하여 그 현상을 설명하면, OM18 series에서 脈狀으로 產出되는 명반석의 경우 Na의 치환이 많으나, 상부의 규화된 시료에서 散點狀으로 산출되는 명반석은 Na<sub>2</sub>O가 0%인 것도 존재한다. 반면에 OM19 series는 맥상과 산점상의 명반석 모두 Na<sub>2</sub>O가 0%인 것이 산출된다. 이러한 현상은 K<sup>+</sup>에 비해 Na<sup>+</sup>의 이온반경이 작아 流動性이 크며 다른 이온에 비하여 擴散率이 큰 점(Ellis et al., 1964)

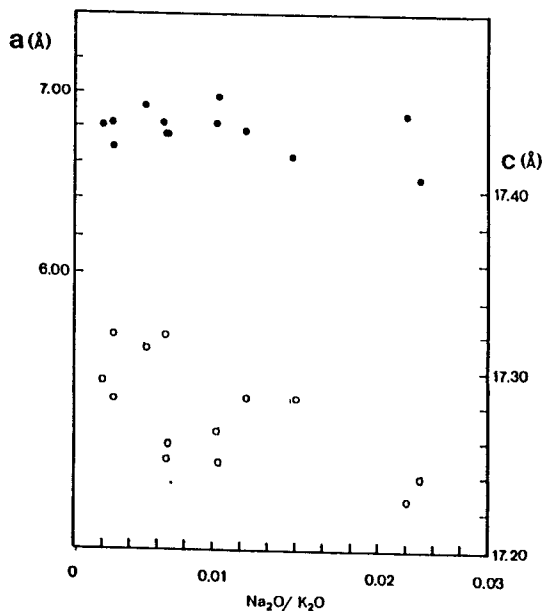


Fig. 6. Variation of the unit cell dimensions, a and c, with changes in ratios of potassium and sodium.

Table 2. Electron microprobe analyses and structural formulae for alunites.

Sample No.	OM17-1	OM18-1	OM18-2	OM18-3	OM18-4	OM18-5	OM18-A	OM19-1	OM19-2	OM19-3	OM19-4	OM21-0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.53	36.57	36.30	35.86	35.86	33.49	35.31	35.38	35.84	36.15	36.44	36.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.06	0.01	0.17	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.85	2.61	1.45	1.89	0.70	0.33	0.82	0.32	0.05	0.12	3.37	2.45
K <sub>2</sub> O	10.51	6.45	8.93	8.39	9.34	9.41	9.50	10.96	10.89	10.51	5.70	7.97
SO <sub>3</sub>	37.62	38.30	37.85	37.40	38.70	39.09	38.82	38.15	36.54	36.93	38.65	38.10
Total	84.51	83.99	84.55	83.54	84.60	82.32	84.46	84.83	83.38	83.72	84.33	84.66
Number of ions on the basis of 11 oxygens												
Al	2.971	3.008	3.007	3.004	2.958	2.828	2.921	2.945	3.043	3.046	2.980	2.981
Fe	0.000	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.001	0.009	0.001
Na	0.117	0.353	0.198	0.260	0.095	0.046	0.112	0.044	0.007	0.017	0.453	0.333
K	0.951	0.574	0.801	0.761	0.834	0.860	0.851	0.987	1.001	0.958	0.505	0.712
S	2.003	2.006	1.997	1.995	2.033	2.102	2.045	2.022	1.975	1.981	2.013	2.002

과는 相反된 결과로서, 이러한 광물화학적 특성은 한번이 아닌 여러번의 서로 성질이 類似한 熱水에 의한 變質作用으로 이들 明礬石이 생성되었음을 지시한다.

X-선회절분석 : 석영의 함유량이 적은 맥상으로 산출되는 거의 순수한 명반석을 이용 Random mount 하여 X-선회절분석을 하였다. 회절결과는 최소사승법을 이용하여 a 및 c 축 단위 길이가 계산되었는데, 명반석의 결정화학식과 비교 검토하면 결정격자중 K를 치환한 Na의 양이 증가할 수록 단위격자내의 c축의 길이가 작아진다. 박편상에서 실시된 명반석의 전자현미 분석결과는 화학조성이 일정하지 않으므로 이들 시료의 화학분석결과와 평균치로서 K<sub>2</sub>O 와 Na<sub>2</sub>O 비와 a및 c축의 관계를 비교한 결과 (Fig. 6), a축의 Na 치환에 따른 상관관계가 적은 반면, c축의 경우는 치환이 많아질수록 그 값이 감소함을 보여준다.

열시차 및 열중량분석 : 본 실험 결과(Fig. 7)는 저온영

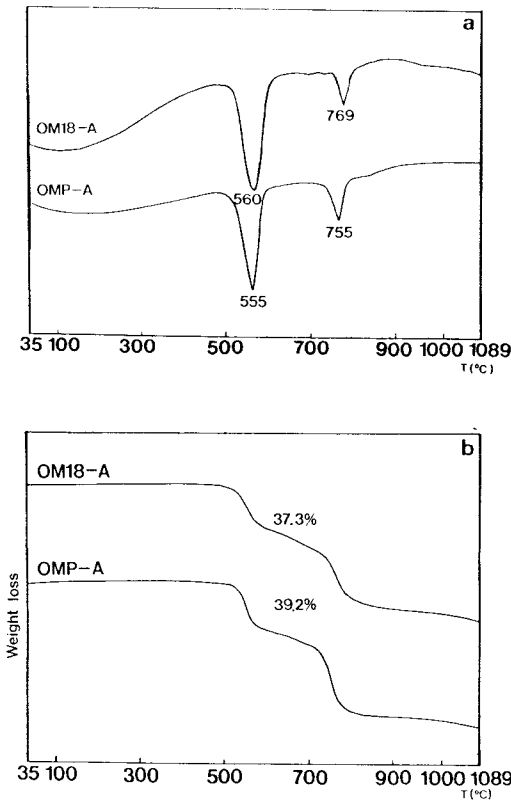


Fig. 7. DTA(a) and TG(b) curves of some representative aluminates.

역에서는 반응이 나타나지 않으며, 548~562°C사이에서 뚜렷한 흡열피크가 나타나는데, 이는 비정질의 알루미나와 염기성 명반염(KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)이 형성됨에 따른 것이며(Gad and Barrett, 1949, 1950), 이때 6개의 OH기가 빠짐에 따른 質量減少가 나타난다. 또한 738~769°C 부근에서의 吸熱피크는 r-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Glasserite와 같은 결정으로 轉移됨에 따른것으로(Bayliss and Kash, 1955) 명반석을 구성하는 SO<sub>3</sub>중 3/4이 이탈됨에 기인한 質量減少가 보인다. 열중량분석결과에서 質量減少량은 평균 39%로 이론적인 H<sub>2</sub>O함량 13%와 SO<sub>3</sub> 38.6%의 합인 41.6%보다는 적은 값을 보이는데 이는 고온의 광물로 전이후에도 소량의 SO<sub>3</sub>가 포함되며, 또한 불순물로 석영이 존재하는데 기인되는 현상이다.

카올린광물

기존의 연구 결과는 해남지역의 점토광물 중 카올린광물이 대부분 디카이트로 보고 되었으나, 본 연구결과는 다음과 같다. 여기서 연구된 카올린광물은 원시료로부터 <2μ 입도분리 방법으로 정제시킨 시료임을 밝혀둔다.

X-선회절분석 : 카올리나이트와 디카이트는 結晶構造의 差異가 있어 정제 시료를 550°C로 2시간동안 加熱한 後 X-선회절분석을 실시하면 디카이트의 경우 넓은 피크를 보여야하며 카올리나이트의 경우 붕괴되어야하는데 본 결과는 모두 붕괴되어 이들 카올린 광물이 카올리나이트에 가까움을 보여준다(Fig. 8). 방향성시료판(Oriented

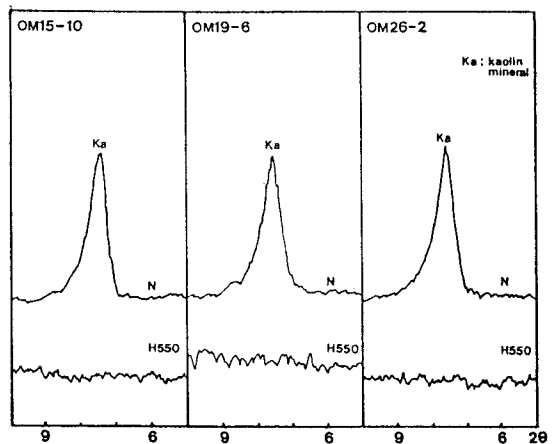


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the kaolin minerals. N ; untreated, H550 ; heated at 550°C for 2 hours.



mount)을 이용한 X-선회절분석 결과, (001)의 예리한 피크는, 특히 OM15-10과 같은 시료는 (hkl) 회절결과로 보아 결정도가 매우 높음을 지시하나 대부분은 OM19-6 이나 OM26-2에서 도시 된 바와같이 일반적으로 결정도가 아주 좋은 것은 아니다 (Fig. 9.)

熱示差 및 熱重量分析 : Smykatz-Kloss(1974)는 카올리나이트 흡열온도와 결정도를 비교하여, Extremely disorderd, Strongly disorderd, Little disorderd 및 Well ordered로 구분하고, 이들을 각기 結晶水의 離脫溫度(Td)가  $Td < 530^{\circ}C$ ,  $Td = 530^{\circ}-550^{\circ}C$ ,  $Td > 550^{\circ}C$ 가 된다고 하였다. 본 실험결과 (Fig. 10) 흡열피크 즉 결정수이탈온도(Td)는  $527^{\circ}C \sim 546^{\circ}C$ 의 범위로서, 본 실험이 질소 가스환경하에서의 실험결과이므로 大氣 條件上의 결과보다  $40^{\circ}C$ 가 낮아지는 점을 고

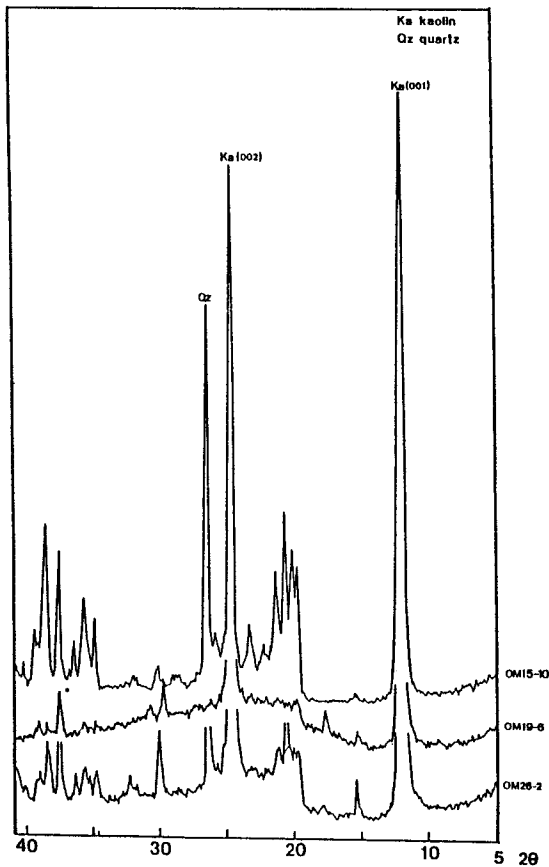


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of kaolin minerals.

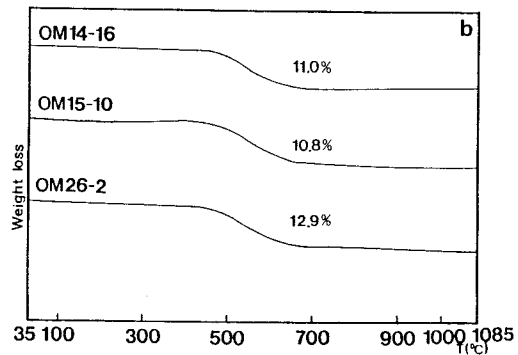
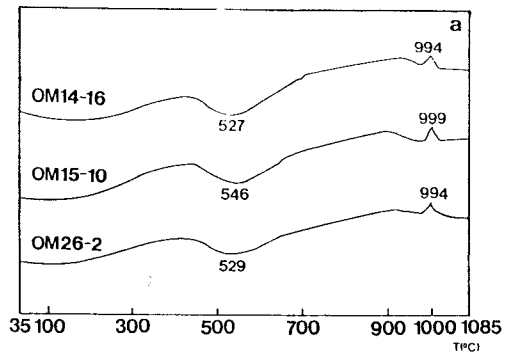


Fig. 10. DTA(a) and TG(b) curves of the kaolin minerals showing relatively lower dehydroxylation temperature.

려하여 이를 보정한 후 Smykatz-Kloss(1974)의 실험 결과와 비교하였다. 카올린 광물의 결정도는 Little disorderd 내지 Well ordered에 해당되어 X-선회절 결과로부터 추정할 수 있는 結晶도와 類似하다. 그리고 대체로 重量減少가 10% 정도로 이론치에 못미치는것은 석영등의 불순물에 기인한 것이며, OM17-B와 OM19-6은 정제시료에 明礬石이 포함되어 질량감소량도 증가되며, OM27-1의 경우는 카올린 광물 중에 소량 포함되는 일라이트  $80^{\circ}C$  부근에서 吸着水 離脫에 따른 吸熱피크를 보이고 있다 (Fig. 11).

적외선흡광분석 : 실험 결과 (Fig. 11)는 Outer OH의 신축진동에 따른 흡수띠가  $3695cm^{-1}$  부근과  $3625cm^{-1}$  부근에서 Inner OH 신축진동의 흡수띠가 나타나며 OM15-10을 제외한 카올린 시료에서  $3655cm^{-1}$  부근의 Inner surface OH에 의한 흡수띠는 미약하게 나타나는데(Fig. 12) 이는 팔면체 층에서 Al과 OH의 결합이 완전하지 못한 때문이다.

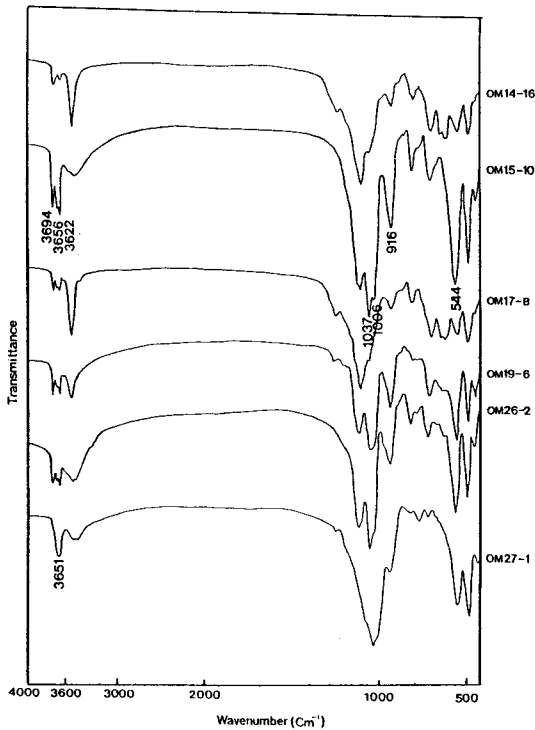


Fig. 11. Infrared spectra in the 4000~400 cm<sup>-1</sup> range of the kaolin minerals.

1230cm<sup>-1</sup>부근에서 사면체의 Si-O-Si 신축운동에 의한 띠가 나타나며, 1006cm<sup>-1</sup>의 띠는 Si-O-Al에 의한 것이고, 915cm<sup>-1</sup>부근에서 Al-OH에 의한 띠가 나타난다. 몇개의 시료에서는 소량 포함된 明礬石에 의한 OH Group 신축운동의 흡수띠가 3480cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나며, 이는 DTA 결과와도 일치한다. OM27-1의 경우 카올린광물 중 소량 포함된 일라이트로 3650cm<sup>-1</sup>에서 OH Group 신축운동에 대한 흡수 띠를 보여준다.

이상의 X-선회절분석, DTA 및 IR 결과에서 옥매산 하부에서 채취된 시료의 이용정제된 카올린광물은 결합력이 강한 디카이트 보다 결합력이 약하고 熱的으로도 약한 카올리나이트가 우세하다는 사실을 알 수 있다. 그러나 이 결과는 粒度 分離를 한 시료의 결과이므로 原試料의 해석에 그대로 適用할 수는 없으며, 카올린광물중 상당량이 디카이트외에 카올리나이트가 함유됨을 지시한다.

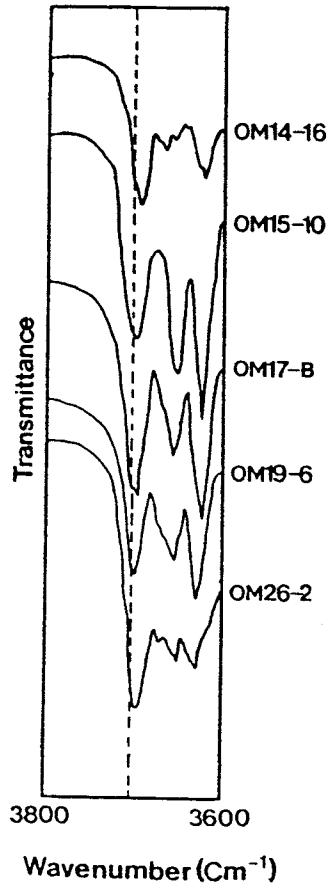


Fig. 12. Infrared spectra in the 3800~3600 cm<sup>-1</sup> range of the kaolin minerals.

變質帶의 區分 및 變質作用 考察

玉埋山鑛床을 鑛物 組成의 變化와 特定 鑛物의 產出 有無를 根據로 變質帶를 구분하였다. 그 결과 옥매산 중심부에서부터 明礬石帶, 카올린帶 및 絹雲母帶로 분대가 가능하며 變質帶에서 最외각, 본 광상의 정상부에서 규화대가 잘 발달된다 (Fig. 3 및 13). 그러나 이들 變質帶間의 境界는 曠상으로 산출되는 명반석과의 境界를 제외하고는 明確하지 않으며 漸移의인 關係를 보인다. 본 광상은 산출되는 광물조성에 근거하여 광상의 형태를 구분하면 Heald (1987) 및 Udata (1980)등의 광상분류중 Acid-sulfate형

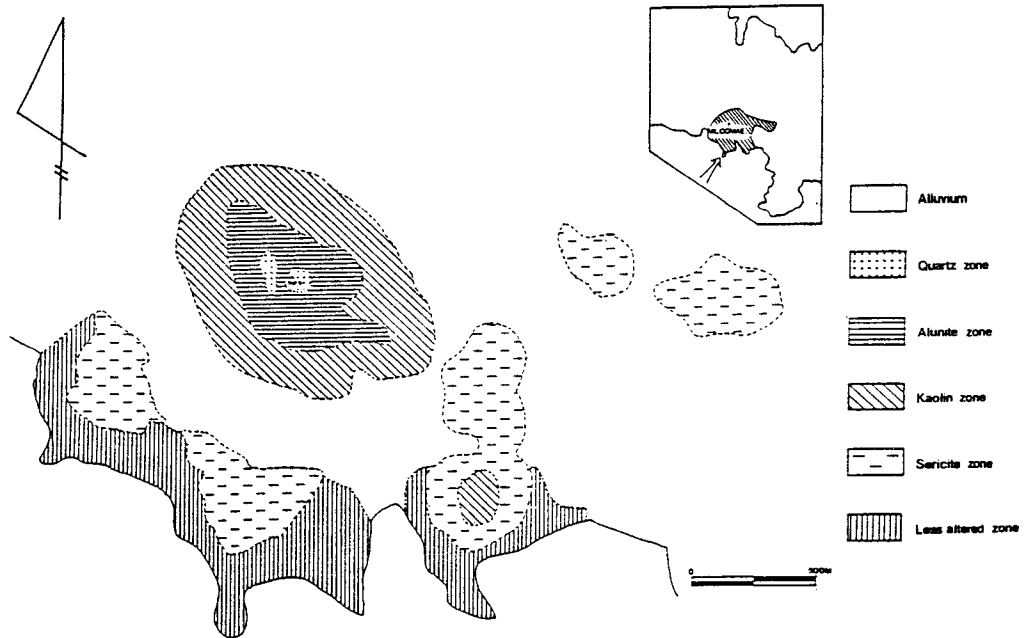


Fig. 13. Alteration zoning map of the Ogmae alunite deposit.

에 해당된다. 이들 變質帶를 요약하여 기술하면 다음과 같다.

明礬石帶는 옥매산 상부에 발달하여 주로 散點狀의 明礬石 및 明礬石脈을 포함하는 帶로 主成岩물은 明礬石과 石英이며, 黃鐵石과 綠泥石이 수반된 광물조합을 가진다. 綠泥石은 明礬石脈에서 Dissolution band를 따라 선형으로 배열되며, 黃鐵石의 경우 상부 노두에서 군집을 이루며 산출되는데 명반석은 이들 노두에서 불연속적인 Pods 형태로 분포된다. 明礬石脈에서는 母岩의 組織이 破壞되어 모암의 조직을 관찰하기 어려우며, 현미경 관찰시 명반석은 細粒의 결정이 集合體를 이룬 脈狀과 세립의 석영들 사이에 散點狀으로 분포한다. 본 대는 變質帶의 중앙에 위치한다.

카올린帶는 옥매산의 하부에 해당하며 상부의 明礬石帶와는 뚜렷한 경계를 보인다. 主成岩물은 카올린광물로서 카올리나이트와 디카이트이며, 세립의 석영이 수반되며 소량의 明礬石도 함유한다. 熱水가 이동하며 모암을 용탈시키며 형성된 기공에서 自形으로 成長된 석영이 관찰되기도 한다. 採掘跡에는 여러개의 斷層이 발달하고 있으며, 현미경 하에서 모암인 酸性凝灰岩의 火山琉璃質의 假像이 관찰되기도 한다. 장석을 카올린과 세립의 석영이 치환 양상을

보이는데, 이는 走査電子顯微鏡 下에서도 관찰된다.

絹雲母帶는 옥매산 주변에 발달하며, 카올린帶와는 구분하기 어려우며 漸移的인 境界를 갖는다. 主成岩물은 견운모와 카올린이며 석영도 포함된다. 본 대는 점토광물로 견운모와 카올린이 공존하고 있으며, 본 대의 변질작용을 대표할 만한 특징적인 광물은 견운모라 할 수 있다. 본 絹雲母帶는 전체적으로 기공이 발달한 양상을 띠며, 이들 기공에는 잉여의 실리카 농집에 의한 자형의 석영이 성장하고 있다. 이는 편광현미경과 주사전자현미경 하에서도 관찰된다. 현미경 하에서 견운모와 석영이 장석을 치환하며 성장하고 있다.

규화대는 옥매산광상의 最外殼과 옥매산 頂上部에 帽岩(Caprock)으로 분포하며, 세립 내지 비정질의 석영이 많고, 대체로 괴상으로 산출되나 多孔質의 양상을 띠기도 하고 현미경 하에서 모암인 酸性凝灰岩의 반정인 장석의 假像을 지니고 있다. 主成岩물은 석영이나 명반석이 散點狀으로 長石을 置換한 樣相으로 產出되며, 소량의 김사이트도 관찰된다. Silica가 농집된 부위는 카올린帶와 明礬石帶사이에서도 소규모로 분포되나 실제로 이들을 구분하기는 어렵다.

變質帶는 상기와 같이 分帶가 가능하며, 각 대에 隨伴된 광물들 사이의 安定領域, 相平衡에 관한 연구는 이미 잘 연구되어 있다. 이들중 Knight (1977)는  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-SO_3-H_2O$ 계에서 유체와 광물간의 반응에 대하여 계산하였으며, 酸性溶液과 岩石사이의 반응을 나타내는 모델을 설정하였다 (Fig. 14).  $K^+$ ,  $H^+$ 와  $SO_4^{2-}$ 의 활동도가 높은 환경하에서 明礬石이 안정하여 이들 活動度比가 변화함에 따라 용액은 점차 카올린 안정 영역으로 移動되는데, 이때 모암의 철성분이 합하여져 황철석이 안정해질 수 있고, 수소이온의 消耗率이 떨어지고 용액은 점차 황철석과 明礬石의 安定領域으로 부터 벗어나게 된다. 카올린 형성 이후 반응은 순차적으로 몬모리로나이트, 백운모와 K-장석과 평형을 이루게 된다. 따라서 明礬石脈을 중심으로 한 等溫 變質樣相은 明礬石, 明礬石-黃鐵石, 明礬石-카올린-黃鐵石, 明礬石-카올린, 카올린-몬모리로나이트, 건운모와 非變質母岩으로 된다.

본 玉埋山鑛床의 경우 中心部分의 明礬石帶로부터 바깥쪽으로 카올린帶 및 絹雲母帶로 變질대가 나누어진다. 變質帶의 外殼에 珪化帶가 분포되고 모든 變質帶에서 석영을

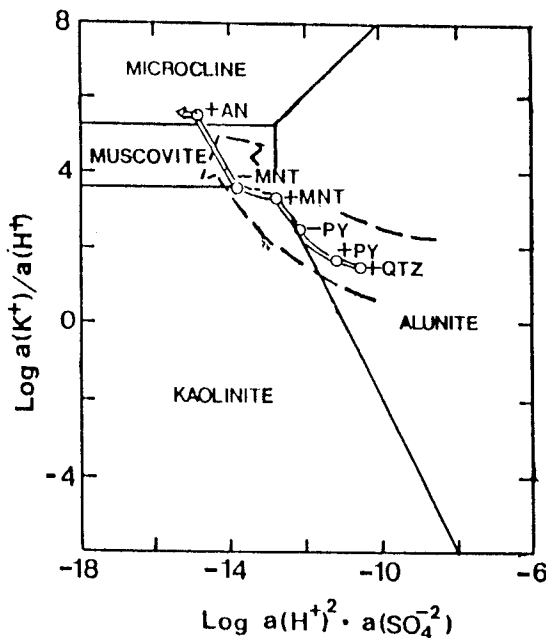


Fig. 14. Reaction path for a reaction between a volcanic rocks and a high total sulfur-bearing aqueous solution at quartz saturation and 100°C (after Knight, 1977).

함유하는 것은 이 계의 變質작용이 Si이온이 포화된 상태에서의 變質작용임을 나타낸다. 각 대에서 구성광물을 Knight (1977)의 상평형 관계로서 해석하면 대체로 높은  $K^+$ ,  $H^+$ 와  $SO_4^{2-}$  활동도하에서 明礬石이 형성되며 뒤따라 이와는 비평형 상태하에서 황철석이 형성되며 바깥쪽으로 갈수록 수소이온의 활동도가 떨어지며 카올린帶가 형성되고 絹雲母帶가 형성되었을 것으로 본다. 그러나 명반석 생성은 주로 모암이 K-장석 암석인 경우에 K-장석-백운모-카올린-명반석의 형성순으로 일어나며, 사장석이 根源物質인 경우에는 명반석이 드물게 생성되는데 (Harvey and Vitaliano, 1964), 옥매산 주변의 酸性凝灰岩의 경우 장석이 Ab가 70~90%인 Oligoclase가 우세하여, 이들 明礬石을 형성시킨  $K^+$ 는 凝灰岩의 Glass나 Matrix에 포함되어있던 것으로 이들  $K^+$ 가 Sodic plagioclase로부터 명반석이 형성될 수 있는 역할을 했다고 본다. 또 한 명반석의 결정화화학식에서 K를 치환한 Na이온의 양적비가 同一한 產出狀을 갖는 명반석내에서도 변화를 보이는 것은 (Table 2) 이들 사장석으로부터 해리된 Na이온에 의하여  $K^+ / Na^+$ 비가 明礬石의 結晶化 初期에는 낮았던 것으로 해석된다. 이 결과로 多樣한 內部置換을 보이는 明礬石을 형성 시켰을 것이며, 이는 사장석 起源의 明礬石 형성을 지시한다.

이상의 變質과정에서 母岩과 反應하여 玉埋山에 明礬石鑛床을 형성시킨 용액은 Fig. 14에서 화살표의 방향과 같은 경로로 이동되었음을 유추할 수 있다. 백운모, 카올린 및 K-장석과 平衡을 이루며 明礬石이 產出되려면 이전에

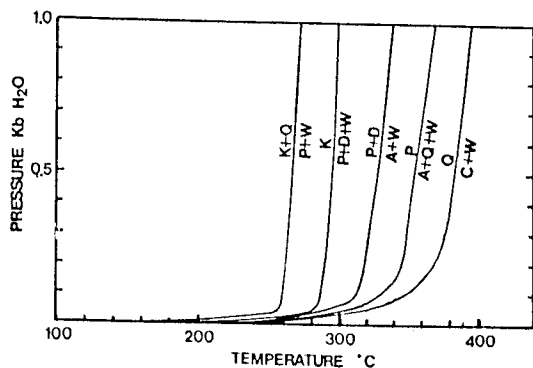


Fig. 15. Calculated pressure-temperature curves in the system  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  at low water pressures based on 1kb stability relationships and derived from thermodynamics data (after Hemley et al., 1980). Symbols : A ; andalusite, K ; kaolinite, P ; pyrophyllite, D ; diaspore, C ; corundum, Q ; quartz and W ; water.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 濃度가 상당히 높은 환경이 만들어져야 한다 (Hemley et al., 1969). 따라서 옥매산 중심 부분은 强酸性(약 pH3)인 環境이었음을 알 수 있다.

Hemley등 (1980)에 의해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계에서 광물간의 평형상태에 대해 연구된 결과 (Fig. 15)를 이용하여 옥매산 광상의 생성온도를 추정하면, 옥매산 광상이 明礬石과 카올린이 주구성광물이며 천열수 환경에서 생성된 점을 고려하여 압력을 0.3Kb이하로 보정해보면 그 생성 온도는 250°C 이하로 추정된다.

### 變質帶間的 地化學的 舉動

#### 주원소, 미량원소 및 희토류원소 거동

원시료 및 정제된 시료에 대한 주원소 분석결과는 Table 3과 같다. 위 분석결과는 SiO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>가 분석되지 않은 部分 分析으로 鑛體 試料의 경우 主構成鑛物이 明礬石과 카올린임을 고려할때 위 두 성분은 중요하게 고려되어야 한다. 그러나 이 결과로도 특히 알카리원소들의 상대적인 이동은 관찰할 수 있으며, 이의 相對的인 關係는 非變質帶의

Table 3. Partial chemical analyses of bulk samples collected from various alteration zones.

Sample No.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
KT-1	13.77	1.39	0.42	1.10	1.94	4.20	0.16	0.05	0.08
KT-9	15.00	1.90	0.81	2.34	2.71	3.30	0.28	0.08	0.07
OM14-1	37.06	5.16	0.00	0.04	0.01	0.01	0.22	0.11	0.01
OM14-2	39.04	0.30	0.00	0.02	0.01	0.00	0.11	0.13	0.01
OM14-3	9.84	0.69	0.00	0.04	0.01	0.01	0.22	0.04	0.01
OM15-2	12.21	0.83	0.00	0.02	0.01	0.00	0.12	0.02	0.01
OM15-3	9.69	0.40	0.00	0.02	0.01	0.01	0.09	0.01	0.01
OM15-4	16.96	0.87	0.00	0.02	0.01	0.01	0.16	0.02	0.01
OM15-5	29.88	3.26	0.00	0.03	0.01	0.01	0.25	0.04	0.01
OM15-10	14.64	0.03	0.00	0.03	0.01	0.01	0.17	0.05	0.01
OM16-3	18.58	0.44	0.00	0.03	0.61	4.01	0.14	0.07	0.01
OM16-4	39.34	0.64	0.00	0.03	0.01	0.00	0.21	0.10	0.01
OM16-5	24.43	0.13	0.00	0.02	0.80	5.56	0.10	0.09	0.01
OM16-6	12.81	0.06	0.00	0.17	0.67	2.13	0.21	0.09	0.01
OM17-1	32.53	1.21	0.00	0.04	0.69	9.27	0.33	0.10	0.01
OM17-2	10.69	0.16	0.00	0.03	0.17	2.42	0.18	0.02	0.01
OM17-3	14.71	0.23	0.00	0.02	0.24	3.43	0.17	0.04	0.01
OM17-4	15.68	0.88	0.00	0.04	0.20	3.50	0.30	0.08	0.01
OM18-1	29.98	0.02	0.00	0.02	1.51	6.04	0.09	0.08	0.01
OM18-2	24.32	0.04	0.00	0.04	0.60	5.86	0.15	0.10	0.01
OM18-3	24.12	0.04	0.00	0.04	0.39	5.91	0.39	0.15	0.01
OM18-4	23.10	0.01	0.00	0.03	0.40	5.93	0.22	0.13	0.01
OM18-5	12.56	0.04	0.00	0.04	0.18	2.82	0.32	0.08	0.01
OM18-6	19.90	34.78	0.00	0.16	0.01	0.04	1.81	0.11	0.01
OM18-9	3.70	0.11	0.00	0.03	0.07	0.45	0.35	0.01	0.01
OM19-1	28.18	0.03	0.00	0.04	0.26	9.56	0.40	0.10	0.01
OM19-2	30.83	0.02	0.00	0.03	0.20	10.03	0.20	0.15	0.01
OM19-3	36.64	1.51	0.00	0.06	0.15	5.87	0.49	0.17	0.01
OM19-4	39.27	0.80	0.00	0.07	0.05	0.69	0.43	0.27	0.01
OM19-5	39.18	0.28	0.00	0.07	0.04	0.39	0.44	0.23	0.01
OM19-6	38.56	0.19	0.00	0.08	0.07	0.99	0.39	0.35	0.01
OM21-0	32.62	0.02	0.00	0.03	1.27	8.07	0.02	0.11	0.01
OM21-1	33.02	0.06	0.00	0.05	0.44	8.66	0.42	0.15	0.01
OM21-2	24.20	2.24	0.00	0.08	1.12	4.66	0.40	0.21	0.01
OM21-3	17.22	0.05	0.00	0.08	0.39	3.75	0.38	0.11	0.01
OM21-4	11.64	0.71	0.00	0.09	0.25	2.02	0.25	0.08	0.01
OM22-1	14.88	0.04	0.00	0.02	0.27	3.40	0.17	0.03	0.01
OM15-10**	32.31	0.12	0.00	0.08	0.01	0.00	0.26	0.17	0.01
OM18-9**	17.27	0.25	0.00	0.13	0.48	2.88	1.37	0.10	0.01
OM19-6**	38.05	0.09	0.00	0.12	0.08	1.04	0.44	0.41	0.01

\* All iron treated as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. \*\* Purified samples.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 평균치로 再計算한 후 비교하였다.

원시료 분석 결과에서 보면 주원소의 화학 조성은 주구 성광물에 크게 좌우되어 현미경 관찰 및 X-선 회절분석 결과와 비교해 볼때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량은 4~39%로 다양한 변화를 보이는데 明礬石과 카올린의 함량이 높은 시료에서 그 값이 높게 나타나며 석영이 많이 포함되면 그 값은 감소한다. 명반석이 많은 시료에서 K<sub>2</sub>O의 함량은 모암의 값보다 대체로 증가하는 것을 볼 수 있다. Na<sub>2</sub>O는 카올린의 함량이 큰 시료에서 거의 0%에 가까운 값을 가지나 명반석이 함유된 시료에서는 결정내의 K<sup>+</sup>을 置換하는 Na<sup>+</sup>의 양에 따라 모암에 비해서는 감소하나 카올린 광체의 시료에 대해서는 다소 높은 값(2.3~10.3%)을 보인다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 대체로 낮은 값을 보이나 카올린 광체의 OM14-1 과 OM15-5에서 유난히 높은 값(5.16, 3.26)을 가지는 것은 광체 내에 散在하는 황철석의 함량이 높기 때문이며 명반석 광체의 OM17-1, OM19-3과 OM21-2에서 높은 값(1.21, 1.51, 2.24)을 가지는 것은 명반석 광석의 붉은색 띠상으로 나타나는 적철석의 함량이 높기 때문이다. OM18-6의 시료는 明礬石脈 주변에서 적철석이 농집된 시료로 그 값(43.78)이 현저히 높음을 볼 수 있고 TiO<sub>2</sub>의 양도 유난히 높음(1.81)을 볼 수 있다. 주성분중 MgO, CaO와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO는 거의 0%에 가까운 값을 가진다. 정제된 시료에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양은 모암에 비해 높는데 이는 不純物의 除去에 기인하며 K<sub>2</sub>O와 Na<sub>2</sub>O의 함량이 높은 것은 세립의 明礬石이 상당량 포함되었기 때문이다.

미량원소의 분석결과는 Table 4 와 같다. 이 결과는 Ba, Li, Sr 및 Zr이 높은 함량을 보이며, 0~3960ppm까지 비교적 넓은 분포 범위를 보인다. Cr, Nb, Sc, V 및 Y은 100ppm 미만으로 나오며, Co, Cu 및 Ni은 매우 소량 포함된다 (Fig. 16). Sc, V이 Total Fe와 관련성을 가진다고 하나, 본 연구에서는 연관성이 보이지 않고 오히려 원시료보다 정제시료가 높은 값을 보이며, Sr, Li, Rb, Co와 Pb는 사장석내에 존재하여 Na<sub>2</sub>O와 관련성을 가진다고 알려져 있으나 (Heiser, 1962), 본 결과에서는 Sr이 장석을 포함하는 모암보다 X-선 회절분석 결과, 카올린을 포함하는 시료에서 보다 높으며, 정제된 시료에서 값이 더욱 증가한다. 또한 Sr 은 K와 거동을 같이하여 明礬石의 함량이 많은 시료에서 높은 값을 가진다.

Co, Cr, Zn, Ni과 Sc등의 전이원소중 Zn를 제외하고, 나머지 원소들이 모암인 酸性凝灰岩, 원시료, 정제시료에서

평균치가 모두 10ppm이하로 낮은 값을 나타낸다. 마그마의 분화과정중 전이원소의 분포는 初期 段階에 농집되는데 (Wager and Mithcell, 1951; Curtis, 1964), 본 결과에서는 이들 轉移元素의 함량이 낮아 分化過程의 後期段階에 형성되었음을 시사한다.

Ti, Y, Zr 및 Nb등은 비유동성군의 원소들로 이차적 변

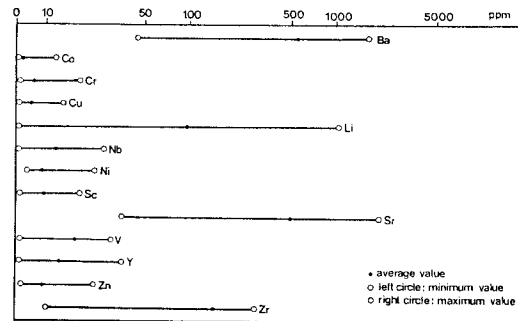


Fig. 16. Concentration range and average value of trace elements for alunites, kaolin, and associated rocks.

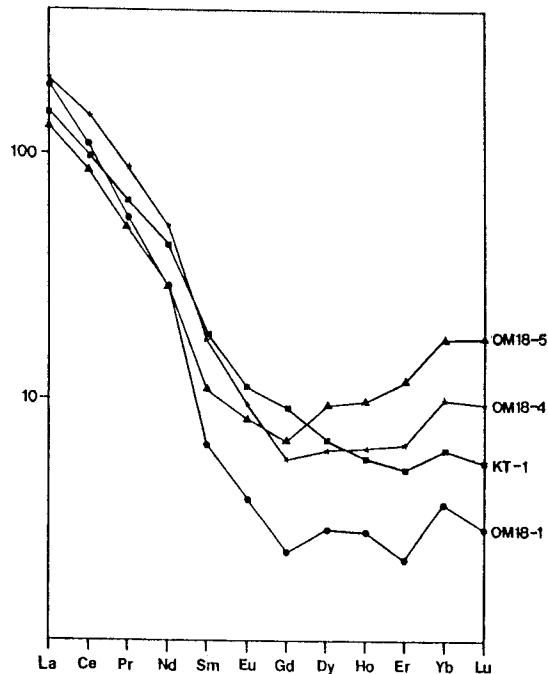


Fig. 17. Chondrite normalized REE abundance in alunites and associated rocks.

Table 4. Trace elements data partial chemical analyses of bulk samples collected from various alteration zones.

Sample No.	Ba	Co	Cr	Cu	Li	Nb	Ni	Sc	Sr	V	Y	Zn	Zr
KT-1	536	2	5	3	10	12	8	3	147	11	24	47	71
KT-9	929	6	7	4	23	8	11	4	534	30	13	42	53
OM14-1	531	1	13	8	1004	15	22	8	846	29	9	9	127
OM14-2	452	0	12	2	458	6	7	5	995	31	4	8	53
OM14-3	84	0	21	4	71	9	7	3	300	14	10	5	72
OM15-2	663	0	3	2	13	13	5	6	33	3	27	3	133
OM15-3	39	0	2	3	18	9	6	5	35	2	19	3	99
OM15-4	35	0	4	3	27	16	7	10	37	4	35	6	184
OM15-5	95	1	4	3	43	26	9	13	86	7	44	8	302
OM15-10	179	0	3	9	54	11	4	5	250	9	12	5	114
OM16-3	104	0	4	2	1	6	6	4	344	6	7	5	93
OM16-4	96	0	18	3	416	10	5	6	842	38	7	8	92
OM16-5	208	0	2	2	1	5	6	4	395	8	7	7	90
OM16-6	92	0	4	2	1	10	5	5	477	5	12	3	142
OM17-1	398	0	5	3	1	17	8	12	275	20	16	7	238
OM17-2	294	0	3	10	1	8	7	4	91	5	10	21	123
OM17-3	609	0	5	2	1	8	6	4	145	8	9	5	105
OM17-4	581	0	4	3	1	13	6	6	266	12	12	6	141
OM18-1	555	1	4	2	0	5	7	3	257	18	5	7	53
OM18-2	681	0	5	14	1	8	6	5	412	23	9	6	95
OM18-3	690	0	6	6	1	18	5	7	464	34	17	6	188
OM18-4	857	0	4	1	1	10	5	7	341	21	10	6	114
OM18-5 <sup>1)</sup>	533	0	4	2	1	14	7	6	210	15	16	3	145
OM18-6	3964	12	4	10	4	61	22	13	537	41	32	3	375
OM18-9	139	1	2	2	1	15	6	6	126	4	19	2	167
OM19-1	779	1	4	2	1	15	8	13	315	26	10	9	209
OM19-2	743	1	4	1	1	8	6	9	577	17	6	8	105
OM19-3	948	2	4	2	10	19	10	13	893	25	13	10	266
OM19-4	1131	2	4	2	386	17	10	17	1741	22	21	12	267
OM19-5	1041	2	4	7	335	17	9	10	1214	21	17	12	235
OM19-6	1701	2	6	3	423	15	9	12	1953	24	19	12	234
OM21-0	651	2	3	1	0	0	8	1	570	8	1	5	10
OM21-1	917	2	4	8	1	22	8	10	674	24	12	6	275
OM21-2	705	2	3	3	1	20	9	10	636	18	19	6	262
OM21-3	536	2	4	2	1	17	5	6	537	19	9	4	236
OM21-4	365	2	9	9	1	6	8	3	210	15	6	3	58
OM22-1	497	1	3	5	1	8	6	6	85	5	7	4	109
OM15-10	559	0	21	4	63	17	15	10	742	21	23	27	199
OM18-9	295	2	77	13	4	59	64	23	699	17	65	36	609
OM19-6	1577	2	6	5	252	19	11	14	2679	24	24	37	313

Table 5. Rare-earth elements analyses for alunites and associated rocks.

	KT-1	KT-9	OM18-1	OM18-4	OM18-5
La	151.2	88.8	193.9	202.7	130.9
Ce	100.6	58.2	111.3	144.9	86.2
Pr	64.6	43.5	56.2	88.2	50.5
Nd	42.7	30.6	29.7	51.3	29.4
Sm	18.7	15.9	6.5	17.4	11.0
Eu	11.3	11.4	3.9	9.5	8.4
Gd	9.3	9.3	2.3	5.6	6.7
Dy	6.8	6.6	2.9	6.2	9.5
Ho	5.7	5.5	2.8	6.3	9.9
Er	5.1	5.4	2.2	6.5	11.9
Yb	6.2	6.2	3.7	10.0	17.7
Lu	5.5	6.3	2.9	9.6	17.9

Chondrite normalized value using of Nakamura(1974).

질 또는 변성작용에도 변화하지 않는 것으로 알려져있으며 (Hermann et al., 1974), 본 연구에서도 모암, 원시료, 정제된 시료에서 비슷한 함량을 보인다.

희토류원소의 선정된 몇개 시료에서의 분석결과는 Table 5와 같다. 분석결과 모암과 광체 시료는 모두 Calc-alkaline 계열의 REE pattern을 가지며 明礬石脈에서 採取된 OM18-4에서 OM18-5로 HREE의 값이 증가함을 볼 수 있다 (Fig. 17). 이들 결과는 母岩과의 Water-rock interaction에 의해 광상이 형성되었음을 지지하며, HREE의 양이 熱水の 通路에서 멀어짐에 따라 변화하는 것은 명礬석과 함께 산출되는 석영의 영향으로 明礬石脈에서는 석영이 큰결정을

이루나 바깥쪽에서는 細粒내지 非晶質로 보다 HREE를 많이 포함할 수 있으며 이들 맥은 熱水의 통로로 바깥쪽보다 다소 HREE를 용액에 남아있게 Complex를 이룬만한 음이온의 유입이 많은 조건이었기 때문에 생각된다.

**변질대간의 원소의 이동 및 판별분석 결과**

옥매산광상은 중심으로부터 明礬石帶, 카올린帶, 絹雲母帶와 규화대로 나누어지나, 絹雲母帶의 시료가 분석되지 않아 비교에서 제외되었으며, 明礬石帶의 경우에 氣孔이나 단층 벽면등에 2차적인 카올린을 포함하는 시료들을 명반석만이 집중적으로 산출되는 시료와 구분하여 石英-明礬石帶로 하였다. 따라서 주원소와 미량원소를 비교할때 明礬石帶와 石英-明礬石帶는 앞에서 구분한 옥매산 전체의 變質帶에서 明礬石帶에 해당하는 것으로 편의를 위하여 구분하여 비교한 것이다.

Fig. 18a는 각 變質帶 별로 補正된 주원소의 평균치를 구하여 비교한 것으로 모양에 비해 광체 시료가  $Al_2O_3$ 의 양이 높게 나타나는데 明礬石을 포함하는 시료에서 현저히 증가됨을 볼 수 있다.  $K_2O$ 와  $Na_2O$ 는 증가하지만  $Na_2O$ 는 카올린광체에서는 거의 그 값이 0%에 가깝게 나타나며, 明礬石이 포함되는 경우  $K_2O$ 는 증가하지만  $Na_2O$ 는 다소 감소하는데,  $K_2O$ 를 치환하는  $Na_2O$ 의 함량으로 인하여 카올린 시료보다 다소 높은 값을 가진다. 그리고  $Fe_2O_3$ 는 明礬石이나 카올린과 함께 산출되는 적철석이나 황철석에 포함되며  $CaO$ ,  $MgO$  및  $P_2O_5$ 등은 거의 0%에 가까우며  $TiO_2$ 는 非流動性 成分으로 母岩과 거의 유사한 값을 지닌다.

主元素와 같은 방법으로 微量元素에 대해 실시한 결과는 (Fig. 18b) 카올린이 포함되는 시료에서 Li의 양이 현저히 증가됨을 볼 수 있고, Sc 및 Sr도 높은 값을 보인다. Sr의 경우  $K_2O$ 와 거동을 같이해서 명반석이 포함되는 시료에서도 그 값이 증가되며 Ba은 특정광물과 연관성이 보이지 않고 전시료에서 대체로 높은 값을 지닌다. Co, Cu, Cr, Zn 및 Sc등의 전이원소들은 대체로 낮은 값을 가짐을 볼 수 있다.

옥매산을 중심으로 나누어진 각 變質帶를 대표하는 시료들간의 주성분과 미량원소의 변질작용에 따른 변화를 統計的으로 검토하는데 有用한(Kalogeropoulos, 1985) 判別分析을 하였다. Table 6은 주원소와 미량원소의 判別函數 相關係數와 그와 관계하는 통계 값으로 判別式 4개 중 Eigen value가 1 이상인 판별식 1과 2를 이용하였다.

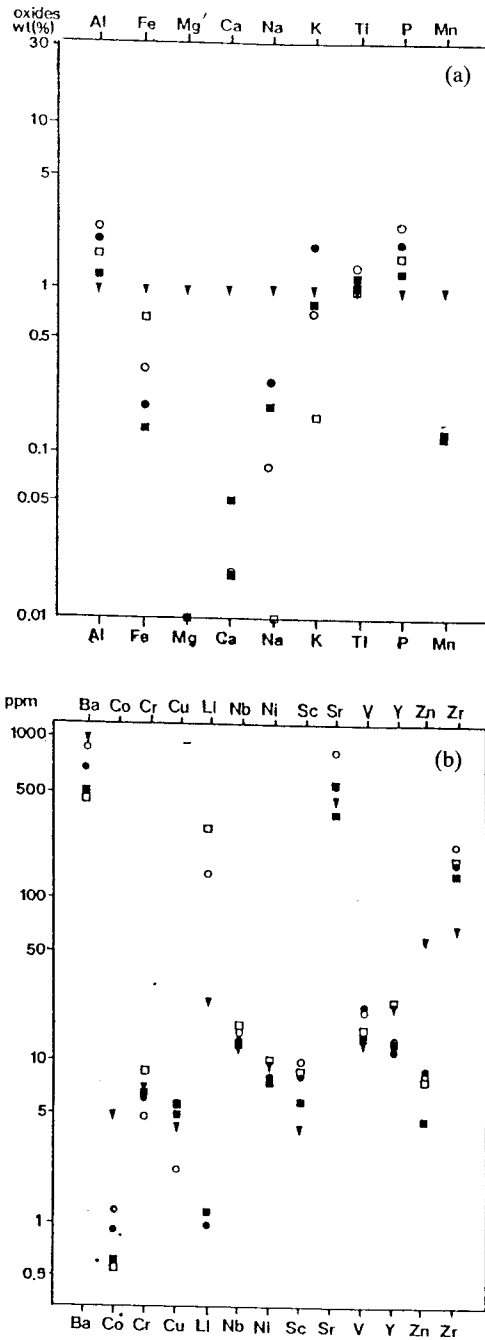


Fig. 18. Diagrams of major and trace elements contents(mean value) for various alteration zones in the Ogmae alunite deposit. Open rectangular; kaolin zone, solid circle; alunite zone, open circle; quartz-alunite zone, solid rectangular; quartz zone and inverse triangle; less altered tuff.



Fig. 19a 는 주원소에 대한 결과로 가로축에서 가장 뚜렷한 것은 CaO와 MnO로 두값이 광화대에서 모암에 비해 감소된다. 세로축은 Na<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>O의 변화가 뚜렷한데 광화대중 카올린帶 보다 明礬石帶에서 두값이 높은값을 나타낸다. 따라서 이상의 결과에서 판별식 1은 모암과 변질암의 차이를, 판별식 2는 광화대중 明礬石帶와 카올린帶의 차이를 설명하는 것이다. 주원소에 대한 판별분석력은 76%로 다소 낮는데 이는 본 분석 시료가 카올린帶와 明礬石帶로만 나누어진것이 아니고 石英-明礬石帶의 경우 두가지 광물이 함께 산출되며 珪化帶의 경우 散點狀의 明礬石을 함유하기 때문이다.

미량원소의 경우(Fig. 19b)는 판별식 1의경우 Zn과 Sc로 모암과 변질암이 구분되며, 판별식 2는 Li과 Y의 광체에서 카올린帶와 明礬石帶가 구분되고 있다. 微量元素에 의한 결과도 79%로 주원소와 비슷한 判別力을 보인다.

위에서 살펴본 地化學的 考察의 결과, 옥매산을 중심으로 광물 조성에 따라 나누어진 變質帶는 주구성광물이 변화함에 따라 固有한 地化學的 特徵을 나타내어 明礬石帶와 카올린帶에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li 및 Ba의 양이 현저히 증가되며, 明礬石帶에서는 K<sub>2</sub>O의 양이 증가된다. 위의 결과들을 종합하면 마그마의 分化末期에 噴出로 형성된 酸性凝灰岩의 변질작용은 상당량의 成分의 移動을 示唆하며 이의 地化學的 區分의 可能性을 보여준다.

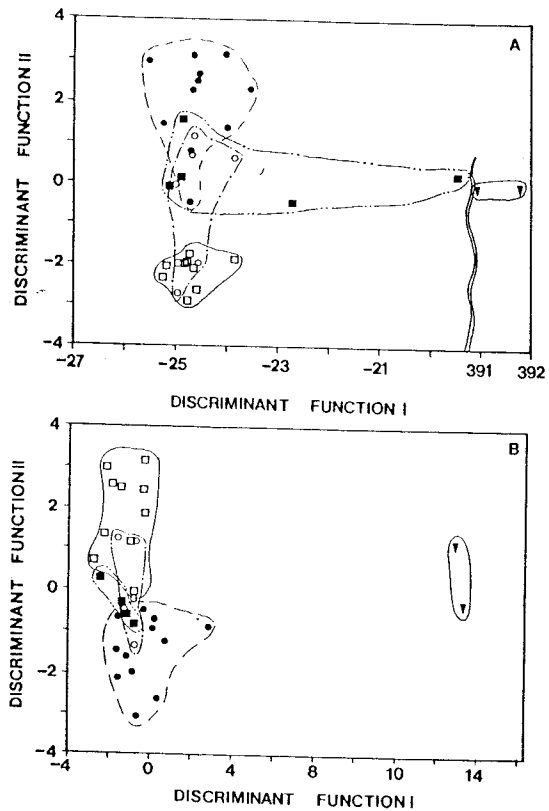


Fig. 19. Plots of scores on first and second discriminants group for major (a) and trace elements data (b). Symbols are the same as those in Fig. 18.

Table 6. Discriminant function coefficients and related statistics for major and trace elements data in the Ogmae deposit.

	Discriminant function I	Discriminant function II	Discriminant function I	Discriminant function II
Eigenvalue	15.1216	3.1696	17.0318	1.9886
Percentage of variance explained	99.97	0.03	87.51	10.22
canonical correlation	1.0000	0.8719	0.9719	0.8156
<b>Coefficients</b>				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05202	-0.31947	Co	0.36462
CaO	7.20698	-0.21039	Cu	-0.42384
Na <sub>2</sub> O	-0.38703	0.61156	Li	-0.86256
K <sub>2</sub> O	-0.30475	0.83033	Ni	0.42727
TiO <sub>2</sub>	-0.80054	0.23600	Sc	-1.17816
MnO	6.97017	-0.04363	V	0.78214
			Y	0.59377
			Zn	1.18716
				-0.09912
Classification	76.47%		79.41%	

### 安定同位元素를 이용한 열수의 기원

본 연구에서는 옥매산광상의 광석광물과 이에 공존하는 황철석을 채취하여 그 생성환경과 熱水의 기원을 밝히기 위해 황, 산소 및 수소 안정동위원소 분석을 실시하였다. 또한 본 광상주변의 유사한 산출상을 갖는 성산, 구시 및 해남광상들의 生成機構와 比較하기 위하여 이들 각 광상에서도 1~2개씩의 시료를 採取 分析하였다.

황 동위원소 분석 결과는 Table 7 과 같다. Sulfur species 사이의 황 동위원소 분배는 온도에 관계하는데 \*S는 黃化鎳物보다 황산염광물에 더 많이 포함되어 250°C에서 동위원소적으로 두가지 종류의 광물이 평형을 이룬 상태에서 생성된다면 黃酸鹽鎳物이 대략 20%정도 높은 값을 지니야 한다.

옥매산에서 共存하는 황철석과 명반석에 대한 황 동위원소 분석결과 (Table 7) 는 황철석이 0.4~2.9‰이며, 명반석이 대략 4~5‰로 마그마기원의 平衡狀態에서 형성될 경우의 값과 큰 차이를 보인다. 그리고, 황화물과 황산염의 동위원소 분배는 그 형성온도와 관계하므로 지질온도계로 널리 쓰이는데 분배계수를 구하는 식은  $\alpha^* = (1 + \delta^{34}\text{S}\% \text{ sulfate}/10^3) / (1 + \delta^{34}\text{S}\% \text{ sulfide}/10^3)$  이므로, 이에 따라 계산된 값은 약 1.0003으로 Ault (1957)에 의한 이론적 분배계수와 비교하면 그 생성온도가 1000°C 이상으로 타당치 못하다.

따라서 이들 황철석과 明礬石은 동위원소적으로 非平衡狀態에서 즉, Bethke (1984) 등에 의한 분류중 Steam-heated

환경하에서 上昇하는 熱水의  $\text{H}_2\text{S}$ 가 산화되어 明礬石이 생성되었을 가능성을 지시한다. 그러나 하부 우향리층에 함유된 黃의 汚染에 의한 影響 가능성을 排除할 수 없다.

또한 옥매산, 구시 및 해남광상의 카올린광체에서 산출되는 황철석들(OMP-3, G-P, HN-1 및 HN-2)은 각기 -3.6, -5.8, -14.4 및 -3.9‰로 明礬石과 共存하는 시료에 비해 낮은 값을 갖는다. 이는 광물 조성상 각 變質帶의 生成環境을 잘 반영하는 것으로 명반석이 安定한 環境에 비해 카올린이나 납석이 安定한 環境의 경우 pH값이 다소 높은 것으로 사료되는데, 온도나 압력이 일정한 경우 log단위로  $f\text{O}_2$  값이 1만큼 增加하거나 pH값이 1만큼 增加할 경우  $\delta^{34}\text{S}$ 는 20%까지 낮아진다는 사실(Ohmoto, 1972)과 일치한다.

熱水광상에서  $\delta^{18}\text{O}$ 와  $\delta\text{D}$ 는 광상의 生成溫度와 平衡關係에 대한 정보를 제공하며 특히 광상의 형성시 작용한 물의 기원에 대한 중요한 지시자가 된다. 옥매산광상에서 明礬石과 공존하는 카올린광물을 정제 후 산소 수소동위원소 분석을 실시한 결과 (Fig. 20, Table 8)  $\delta^{18}\text{O}$ 가 5.0~9.0‰,  $\delta\text{D}$ 가 -54~-99‰의 값을 보인다. 이들 결과는 Meteoric water line과 Weathering을 나타내는 카올리나이트 Line에도 접하지 않으며, Magma water 영역을 중심으로 분포되어 風化作用에 의해 형성되지 않았음을 보인다. 그러나 분석된 시료중 특히 明礬石을 많이 함유하고 있는 OM18-4 및 OM18-9는 야외 관찰시 명반석광에서 벽면이나 氣孔을 充填한 형태의 산출상태로 2차적으로 형성된 것으로 보이나 동위원소 분석결과는 다른 시료에 비해 더 낮은

Table 7. Sulfur isotope data of alunite and pyrite.

Deposit	Mineral*	Sample No.	Mineral assemblage	$\delta^{34}\text{S}$ ‰
OGMAE	Pyrite	OMP-1	Alunite, Pyrite, Quartz, Kaolin	+0.4
		OMP-2	Alunite, Pyrite, Quartz, Kaolin	+2.9
		OMP-3	Kaoline, Pyrite, Quartz	-3.6
	Alunite	OM-A	Alunite, Quartz	+2.8
		OMP-2	Alunite, Pyrite, Quartz, Kaolin	+6.5
		OM18-A	Alunite, Quartz	+5.2
		OM18-1	Alunite, Quartz	+2.7
SUNGSAN	Pyrite	S-P	Alunite, Pyrite, Quartz, Kaolin	+1.4
	Alunite	S-A	Alunite, Pyrite, Quartz, Kaolin	+5.6
GUSI	Pyrite	G-P	Kaoline, Pyrophyllite, Pyrite, Quartz	-5.8
HAENAM	Pyrite	HN-1	Pyrophyllite, Kaoline, Pyrite, Quartz	-14.4
		HN-2	Pyrophyllite, Kaoline, Pyrite, Quartz	-3.9

\* Mineral: purified pyrite and alunite.

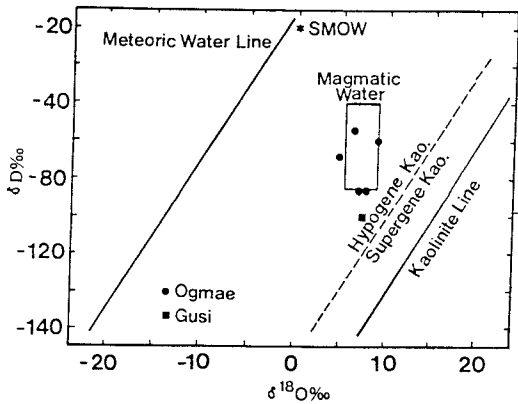


Fig. 20. Distributions of  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  in kaolin minerals in the Ogmae, Gusi, and Haenam deposits.

Table 8. Isotope composition of kaolin minerals.

$\delta^{18}D$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	T(°C)
OM14-16	-86	6.9
OM15-10	-82	8.0
OM18-4	-54	6.2
OM18-9	-60	9.0
OM19-6	-70	5.0
G-1-3	-99	7.2

OM series : kaolin minerals in Ogmae deposit.  
G-1-3 : kaolin mineral in Gusi deposit.

값을 가져 마찬가지로 熱水에 의해 형성된 것임을 보이고 있다. 이러한 원인은 본 카올린광물은 沈降法에 의해 精製된 시료로 다소의 명반석을 함유하고 있으며 명반석이 포함하고 있는  $H_2SO_4$ 가 동위원소 분석시 抽出되는 물을 함유하여 結晶水 모두를 分析할 수 없음을 따른 것으로 생각된다. 그러나 이러한 점을 고려하여 보아도 본 옥매광상의 카올린광물은 風化作用보다 熱水變質作用에 의해 형성되었음을 지시하며, 이 時期의 熱水는 상당량의 낮은  $\delta D$ 를 갖는 地表水와의 混合이 일어났음을 지시한다.

그리고 이들 카올린광물들의 산소와 수소 동위원소 결과는 이들 광물의 형성온도 즉 당시의 형성온도를 반영하므로 이로부터 생성온도를 추산하였다. 당시 물의 동위원소비에 대한 자료가 없으므로 연구지역과 근접한 순천지역의 물의 동위원소 분석치인  $\delta^{18}O = -6.5\text{‰}$ (Kim and Nakai, 1981)의 값을 이용하였고, 계산에 사용된 식은  $1000 \ln \alpha_{kaoline-water} = 10.6 \times 10^3 T^{-1} + 0.42 \times 10^{-6} T^{-2} - 15.337$

(Savin and Lee, 1988)이며, 이때  $\alpha$ 는 동위원소 분별계수이고, T는 절대온도로 이들 식으로부터 구해진 생성온도의 추정치는  $106 \sim 158^\circ C$ 이다.

따라서 옥매산 명반석광상에 대해 황, 산소 및 수소 동위원소 값으로 그 형성 Mechanism을 살펴보면 본 광상은 Bethke등(1984)에 의해 제시된 상승하는 熱水에 포함된 다량의 황화 수소가 산소의 활용도가 높아지는 환경에서 산화됨에 따라 형성된  $H_2SO_4$ 에 의해 명반석광상이 형성되었음을 시사하며, 동위원소적으로 非平衡 상태하에서 황철석이 형성되었음을 지시하며, 동위원소 지질온도계를 사용하여 구한 카올린광물의 형성온도는  $106 \sim 158^\circ C$  정도로 추정되나, 이의 적정성 여부는 다음장에서 논의하였다.

討議 및 結論

본 연구에서는 옥매산광상에서 산출되는 명반석과 카올린광물의 광물학적, 지화학적 연구 및 안정동위원소분석을 실시하여 광석광물의 특성, 變質帶의 分帶, 熱水의 기원 및 광상의 생성 환경을 규명하였다. 그 결과를 종합하면 다음과 같다.

옥매산광상에서 산출되는 주구성광물은 明礬石과 카올린족 광물이며, 이에 隨伴되어 나타나는 광물은 석영, 황철석, 견운모, 적철석, 장석 그리고 소량의 깃사이트 등이다. 明礬石 鑛體는 脈狀 및 散點狀의 두가지형태로 產出된다. 散點狀 鑛體의 경우는 하부에 카올린광체를, 상부에 명반석광체가 층리면에 평행하게 분포되며 광상의 정상부에 규화대가 비교적 큰 規模로 產出되고, 脈狀 鑛體의 경우 중심으로부터 명반석, 카올린 및 絹雲母帶로의 分帶가 가능하나 견운모대의 발달은 매우 미약하다. 또한 후자는 層里面의 方向과 無關하며 이를 절단하는 斷層面을 따라 수m의 두께를 갖고 발달된다. 變質帶의 外殼部와 鑛床中心의 帽岩으로 珪化帶가 分布하나, 대부분의 경우 變質帶間의 環境 區分은 매우 어려운 漸移의인 관계이다. 이러한 광물조합은 Advanced argillic alteration의 전형적인 광물조합으로, 이들 鑛物의 相平衡 연구결과들(Knight, 1977; Hemley et al., 1980; Stoffregen, 1987)로부터 Acid-sulfate 용액에 의한 변질 작용임을 알 수 있다. 變質作用時 溶液의 pH는 3 혹은 그 이하 條件에서, 명반석을 형성시킨 변질작용의 최고 온도는  $250^\circ C$  정도임을 유추할 수 있다.

明礬石의 結晶構造式을 보면 格子內의 12 配位體에 位置

한 K이온을 Na이온이 置換하는데 이의 置換範圍는 0~40%로 비교적 넓은 변화를 보인다. 치환된 Na이온의 수가 증가할수록 이에 反比例하여 單位 c 軸의 길이가 減少된다는 Paker(1963)의 實驗結果와 一致된다. 置換된 이온의 量的比는 서로 다른 산출상을 보이는 두경우와(脈狀 및 散點狀의 明礬石)一定한 관계가 없이 鑛體의 部位에 따라 변화되고 있으며 單一結晶內에서는 매우 類似한 값을 보인다. 이는 鑛化溶液에서의 Na/K 이온 활동도비가 변화되는 것을 지시하며, 이들이 반복하여 산출되는 것은 유사한 起源의 熱水에 의한 反復의인 變質作用임을 지시한다. Paker(1962)의 明礬石 합성 실험결과를 초기 용액에서의 K:Na의 원자비가 약 2:8인 경우에 합성된 명반석에서의 Na원자비는 20%에 해당되는 것으로 보아, 이 실험에서 생길 수 있는 誤差를 고려하더라도 본 變質作用에 參與한 熱水의 Na/K의 比는 상당히 높았음을 지시한다. 본 역에서 母岩이 酸性 凝灰岩이고 이에 포함된 사장석이 Oligoclase의 조성을 갖는 것을 고려할 때 이들 Na은 대부분 이들의 分解 過程에서 기인된 것으로 생각되며, 한 시기의 열수변질 과정중 아마도 初期의 變質過程에 相對的으로 Na 이온비가 높은 명반석을 형성하였고 Na 이온이 消盡됨에 따라 Na 이온의 치환이 적은 明礬石을 형성시켰을 것이다. 明礬石의 形成後 H<sup>+</sup>이온의 消耗率이 감소되면서 산도는 증가되는 환경에서 카올린광물이 형성되며 이어 견운모가 형성되었을 것이다.

카올린 광물의 형성온도는 安定同位元素 분석 결과 96~150°C 정도로 추산하였으나, 이로부터 유추된 카올린帶의 最低溫度 106°C는 견운모가 형성되는 安定領域을 고려할 때 약간 낮은 온도로서 이는 앞에서 설명한대로 분석시의 문제에 起因되거나, 생성온도계산시에 사용된 물의 동위원소비가 백악기 당시의 것이 아니고 현재 순천 지역의 값을 사용하면서 기인하였거나, 불순물도 소량함유된 명반석의 SO<sub>4</sub>에 기인 되었을 것으로 해석된다. 카올린帶의 변질과정중 형성된 광물은 물론 카올린광물이 絶對的으로 優勢하나 석영과 견운모 및 황철석을 포함한다. 이때에 형성된 카올린은 디카이트나 카올리나이트이며, 분석된 시료수가 너무 적어서 斷言하기는 어려우나, 본 대에서 산출된 시료들의 안정동위원소 결과 역시 熱水는 이 時期에 낮은 δD를 갖는 地表水의 混入이 있었음을 提示한다. 카올린광물의 結晶度가 變質帶의 位置에 따라 一定하지 못하고 Little disordered 내지는 Well orderred(Smykatz-Kloss의 分類方法

및 XRD 結果에 의거)에 해당되는 것은 광물 형성시의 溫度條件이 變化되고 있음을 지시하며 이러한 것은 아마도 熱의 損失이 比較的 쉬운 地表 가까운 곳에서의 變質作用임을 지시하는 證據가 될 수 있을 것이다.

主元素는 各 岩體內에 包含되어 있는 주 구성광물의 종류와 함량에 밀접한 관련을 가지며, 특정 微量元素도 주 및 부 구성광물과 깊은 관련성을 보여준다. 이들 지화학적 결과는 옥매산 광상이 분화말기의 화산활동에 수반된 酸性 凝灰岩의 변질에 의하여 형성되었음을 지시한다. 특히 이들 분석 결과를 이용하여 判別分析을 실시한 결과 본 옥매산 광상에서는 주원소의 경우는 CaO 와 MnO 로서 變質帶와 非變質帶를 구분하는데 이용될 수 있으며, 미량원소의 경우는 Zn 과 Sc 로는 모암과 變質帶와, Ni과 Y는 變質帶중 카올린帶와 明礬石帶의 구분이되는 판별력을 갖는 원소임이 밝혀졌으며, 이들의 판별력은 주원소 및 미량원소의 각기 76 및 79%로 높게 나타났다.

安定同位元素 分析 結果, 明礬石의 황 동위원소비(δ<sup>34</sup>S)는 명반석이 4~5‰, 황철석이 0.4~2.9‰로 마그마 기원의 Sulfur에 의해 형성되었음을 지시하며, 황철석과 명반석의 황 동위원소비가 크게 차이나지 않는 것은 광체 하부에 분포된 牛項里層에 함유된 황으로부터의 영향이 있었음을 지시하고, 이들이 同位元素의인 非平衡狀態에서 형성되었음을 지시한다. 카올리나이트의 δ<sup>16</sup>O 및 δD값은 각기 5.0~9.0‰ 및 -54~-99‰로서 熱水起源에 의해 형성된 광상임을 보이는데, 이러한 동위원소 값은 마그마 起源의 熱水가 낮은 δD를 갖는 많은 地表水의 流入을 지시하며, 이러한 지표수의 유입은 산소의 活動度를 높여주는 酸化 環境이었음을 증거한다. 특히 황철석의 황 동위원소비는 황철석이 산출되는 광물조성에 따라서 차이를 보이는데(Table 7), 이는 변질작용시 pH 환경의 변화를 증거한다. 카올린과 공존하는 황철석의 경우(카올린대에서 채취된 시료) 명반석과 공존하는 경우보다(명반석에서 채취된 시료) 최소 4% 이상 낮은 값을 갖는 것은 카올린대의 형성시기보다 명반석의 형성시기에 더욱 강한 산성을 나타내는 것을 지시하며 이는 광물상평형 관계에서 관찰할 수 있는 결과와 잘 일치됨을 알 수 있다.

이러한 결과는 野外產出狀態의 特徵, 현미경 관찰 및 지화학적 변화 등의 실험결과와 일치된다. 따라서 玉埋山 鑛床은 白堊紀 火山性 堆積岩類인 黃山凝灰岩, 즉 酸性 凝灰岩을 모암으로 斷層面을 따라 上昇한 熱水에 의해 천부

변질작용을 받아 광상이 형성되었다. 그리고 광물 조성 및 안정동위원소 분석 결과로부터 변질작용의 온도는 명반석 형성 과정시 最高 250°C 정도에서, 견운모 및 카올린帶의 形成시 약 100°C 이상의 範圍에 해당된다. 鑛化作用의 시기는 明礬石의 K-Ar 年齡 측정결과 散點狀 및 脈狀의 산출상을 보이는 明礬石이 각기 73.9±2.8 및 71.8±2.1 Ma로 서(문희수 등, 1990) 散點狀鑛體가 초기에 형성되었고 이 보다 뒤에 맥상의 광체가 형성되었음을 보여주고 이는 야외 산출상태와도 일치된다. 脈狀의 명반석 광체는 광염상의 명반석 광체와는 성질이 다른 환경하에서 후기 별도의 광화작용에 의하여 열극충진작용에 의하여 형성되었음을 시사한다. 이들의 광화작용의 시기는 앞서 본 연구자들이 발표한 바와 같이 본 화산활동 이후의 後期 花崗岩類와의 關係보다는 본 역의 火山活動 自體와 관계된 火山活動 기간 중에 일어난 變質作用으로 추정된다.

謝 辭

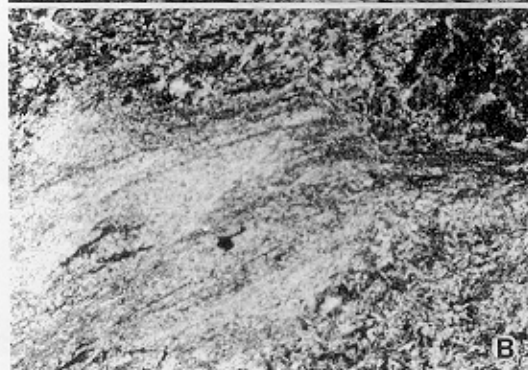
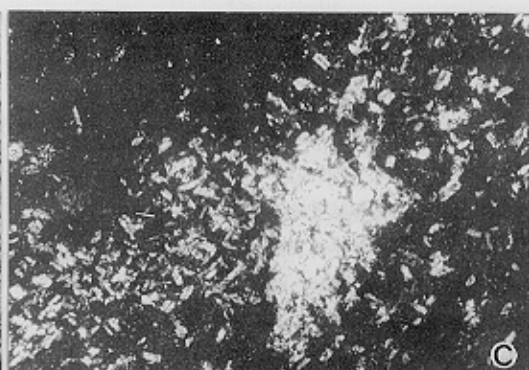
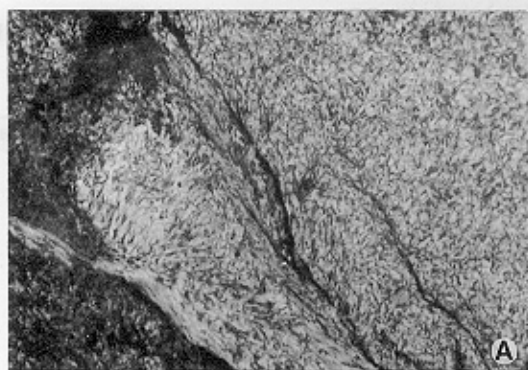
본 연구는 과학재단의 연구비 지원으로 “해남지역 납석 및 고령토 광물자원 연구”과제의 일환으로 수행되었음을 밝히고, 이에 감사드린다. 본 연구 수행시 器機使用을 許諾하여 주신 한국동력자원연구소, 전남대학교 지질학과 신상은 교수에게 감사드린다.

參考文獻

金圭鳳(1970) 全南一帶 明礬石 鑛床 調查報告. 지질광상조사 보고, 12호, p. 171~235, 國立地質鑛物研究所.  
 김종환, 조한익, 고상모, 채수천, 김문영, 신흥자, 이성록, 홍세선, 문희수, 김용준, Reedman, A. J. (1990) 火山原 淺熱水性 鑛床探査 및 모델정립. p. 23~56, 한국동력자원연구소.  
 文熙壽(1975) 全南地域 明礬石 鑛床의 成因에 관한 研究. 광산지질, 8권, p. 283~302.  
 文熙壽, 全英姬, 金鍾煥, 柳長漢(1990) 海南地域 火山岩類와 납석 및 고령토 鑛床의 K-Ar 年代. 광산지질, 23권, p. 135~141.  
 박홍봉, 권순문, 박배영, 신상은(1982) 고 내화도 광석광물의 분포와 성인에 관한 연구. 대한광산학회지, 15권, p. 201~207.  
 손진담, 윤현수, 김홍열, 고민자, 조동행, 구자학, 김상길(1980) 해남 목포지역 백악기 함유질세일층에 대한 연구. 연구특보, 21권, p. 1~37, 자원 개발 연구소.

신상은(1988) 구시 납석광산의 광물조성과 광상 성인에 관한 연구, 대한광산학회지, 25권, p. 1~9.  
 柳長漢(1985) 전남 해남군 황산면일대 고령토질 도석광상의 연구. 비금속광상(연구보고 85-14), p. 95~116, 한국동력자원연구소.  
 李大聲, 李河榮(1976) 韓國 西南海岸地域에 分布하는 舍物物質에 대한 地質學的 및 地球化學的 研究. 광산지질, 9권 p. 45~74.  
 Ault, W. U. (1957) Isotopic geochemistry of sulfur. Ph. D. dissertation, Colombia Univ., Ann Arbor, Univ. Microfilms Inc.  
 Bayliss, N. S. and Koch, D. F. A. (1955) Thermal decomposition of Alunite. Austr. J. Appl. Sci., Part I, p. 298~305.  
 Bethke, P. M. (1984) Controls on base-and precious-metal mineralization in deeper epithermal environments : U. S. Geological Survey, Open-File Report 84~89.  
 Curtis, C. D. (1964) Applications of the crystal-field theory to the inclusion of trace transition elements in minerals during magmatic differentiation. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 28, p. 389~403.  
 Ellis, A. J. and Mahon, W. A. J. (1964) Natural Hydrothermal Systems and Experimental Hot-Water / Rock Interactions. Geoch. Cosmochim. Acta, v. 28, p. 1323~1357.  
 Evans, H. T. and Landergren, S. (1974) Vanadium. p. 23A-1-23M : In Hand book of Geochemistry, II2 (K. H. Wedepohl et al., ed.) Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.  
 Gad, G. M. and Barrett, L. R. (1949) The action of heat on Alunite and Alunitic clay. Trans. Bri. Ceram. Soc., p. 352~374.  
 Grif, J. L.(1977) Rare Earth Elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in Volcanic Rocks. Econ. Geol., v. 72, p. 527~548.  
 Hayba, D. O., Bethke, P. M., Heald, P. and Foley, N. K. (1985) Geologic, mineralogic, and geochemical characteristics of volcanic-epithermal preceous-metal deposits. : In Geology and Geochemistry of Epithermal Systems, reviews in Economic Geology II, Society of Economic Geologists.  
 Harvey, R. D. and Vitaliano, J. C. (1964) Wallrock alteration in the Gold field district, Nevada. J. Geol., v. 72, p. 651~698.  
 Heald, P., Foley, N. K. and Hayba, D. O. (1987) Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits. : acid-sulfate and adularia-sericite types. Econ. Geol., v. 82, p. 1~26.  
 Heier, K. S.(1962) Trace elements in Feldspars, a review. Norsk Geol. Tidsskr., v. 42, p. 415~455.  
 Hemley, J. J. Hostetler, P. B., Gude, A. J. and Mountjoy, W. T. (1969) Some stability relations of alunite. Econ. Geol.,

- v. 64, p. 599~612.
- Hemley, J. J., Montoya, J. W., Marinemko, J. W., Marinenko, J. W. and Luce, R. W. (1980) Equilibrium in the system  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  and some general implications for alteration / mineralization processes. *Econ. Geol.*, v. 75, p. 210~228.
- Hermann, A. G., Potts, M. J. and Kanake, D. (1974) Geochemistry of rare earth elements in spilites from the oceanic continental crust. *Contr. Miner. Petrol.*, v. 44, p. 1~16.
- Kalogeropoulos, S. I. (1985) Discriminant analysis for evaluating the use of lithochemistry along the Tetsusekiel Horizon as an exploration tool in search for Kuroko type ore deposits. *Mineralium Deposita*, v. 20, p. 135~142.
- Kim, K. H. and Nakai, N. (1981) A study on hydrogen, oxygen, and sulfur isotope ratios of the hot spring waters in south Korea. *Geochemical Journal*, v. 15, p. 6~16.
- Knight, J. E. (1977) A Thermochemical study of alunite, enargite, luzonite, and tennantite deposits. *Econ. Geol.*, v. 72, p. 1321~1336.
- Ohmoto, H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in Hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, v. 67, p. 551~578.
- Parker, R. L. (1962) Isomorphous substitution in natural and synthetic alunite. *Am. Min.*, v. 47, p. 127~136.
- Savin, S. M. and Lee, M. (1988) Isotopic studies of phyllosilicates. p. 189-219. : In *Hydrous Phyllosilicates*. Rev. in Mineralogy, v. 19, Mineralogical Society Am.
- Smykatz-Kloss, W. (1974) *Differential Thermal Analysis: Application and results in minerals*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Stoffregen, R. (1985) Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado. Unpublished Ph. D. Thesis, University of California (Berkeley).
- Utada, M. (1980) Hydrothermal alterations related to igneous activity in Cretaceous and Neogene Formations of Japan. *Mining Geol., Special Issue*, v. 8, p. 76~83.
- Wager, L. R. and Mitchell, R. L. (1951) The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma-a further study of the Skaeragaard Intrusion, east Greenland. *Geochim. Acta*, v. 1, p. 129~208.



0.5mm