

지도 도석광상에 대한 광물학적 및 지구화학적 연구

Mineralogy and Geochemistry of Jido kaolin deposits

박영석(Young Seog Park) · 김진(Jin Kim)

조선대학교 자원공학과

(Department of Mineral Resource Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea)

ABSTRACT : Jido kaolin deposits developed in the rhyolitic tuff of Cretaceous are located in the western part of Sinan-gun, Jeonranam-do. Jido kaolin deposits is predominantly composed of pyrophyllite, kaolinite and illite. On the basis of mineral assemblage Jido kaolin deposits can be divided into three alteration zone from the center of alteration to the margin; kaolinite, kaolinite-pyrophyllite and pyrophyllite zones.

Discriminant analysis show that Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO of major elements are discriminant elements classifying kaolinite, kaolinite-pyrophyllite and pyrophyllite zones, while in case of trace elements Cr, Ni, Sc, Zn, and Zr are discriminant elements. Kaolin deposits has been formed by the hydrothermal alterations of the volcano rocks such as rhyolitic tuff and lapilli tuff, in late Cretaceous. On the basis of the results of X-ray diffraction analysis, the deposits can be classified into three types of minerals assemblages; kaolinite, kaolinite-pyrophyllite and pyrophyllite zones. All the assemblages contain quartz and muscovite, but the kaolinite zone contains kaolinite, illite and chlorite, the kaolinite-pyrophyllite zone contains kaolinite, pyrophyllite and the pyrophyllite zone contains illite and pyrite.

서론

풍화나 열수변질작용 등에 의하여 생성되는 납석, 도석, 고령토 및 반토혈암 등의 주요 비금속광물자원들은 고온에서 우수한 열적 특성을 갖기 때문에 내화물의 중요한 요업원료자원이며, 또한 종이, 페인트 및 타이어 등의 충전재료로도 이용되는 비금속 고알루미나 광물자원으로서, 국내에서 산출되는 주요 비금속광물자원은 대부분이(유상한, 1985; 이해정의, 1985; 상기남, 1986; 대한광업진흥공사, 1986, 1987; 신상은외, 1990; 정영욱외, 1990; 김영희외, 1990; 정영욱, 1991; 문희수의, 1991) 전남과 경남지역에 분포하고 있다. 특히 전남 서남부 지역의 주요 납석광상은 백악기의 유문암과 유문암질응회암에 배태된 열수교대광상으로서 해남, 무안, 진도 및 신안군 지도면 일원에 밀집분포한다(박희인, 1982).

본 연구에서는 신안군 지도 도석광상에서 산출되는 납석, 도석을 포함한 광석 및 변질암과 주변암에 대해서 광물학적 고찰 및 변질작용에 대한 고찰, 주성분 및 미량원소에 대한 화학분석을 실시하여 지구화학적 특성을 규명하였고, 또한 지구화학적 특성을 해석하기 위하여 다변수통계처리 방법인 판별분석, 요인분석 및 군집분석을 수행하였다.

실험조건

X선 회절분석에는 조선대학교 공과대학 공동실험실의 monochromater(graphite single crystal)가 부착된 Rigaku Geigerflex D/max rA 회절분석기를 이용하였으며, 분석조건은 $CuK\alpha$ 를 사용하여 가속전압 및 전류 35 kV/15 mA, scanning speed $2^\circ/\text{min}$ 로 하였으며, bulk 시료에 대해서는 2θ $2\sim 70^\circ$ 구

간을, 에틸렌 글리콜로 처리한 정향시편(2 μm 이하만 침전법으로 얻은 시편)에 대해서는 2θ 2~45° 구간을 분석하였다.

광물의 공생관계와 표면조직을 알아보기 위하여 시료를 실온(20 °C)에서 일주일간 건조시킨 후 gold coating을 하여 조선대학교 공과대학 공동실험실에 설치되어 있는 주사전자현미경(SEM, JEOL사 JSM-840A)을 이용하였으며, EDS(LINK사 AN/10)분석을 병행하였다. 분석조건은 가속전압 20 kV, 전류 15 mA, 400CPS로 하였다.

화학분석은 카올리나이트대에서 5개의 시료를, 카올리나이트-엽납석대에서 6개의 시료 그리고 엽납석대에서 5개의 시료 총16개의 시료에 대해서 영국 런던대학교 Royal Holloway & Bedford New College 지질학과 실험실에 의뢰하여 주성분 원소와 미량원소를 분석하였다.

지 질

본 연구지역은 전라남도 신안군 지도면 서남부 지역으로 동경 123° 10'~127° 13'30", 북위 35° 03'~35° 05'에 위치한다.

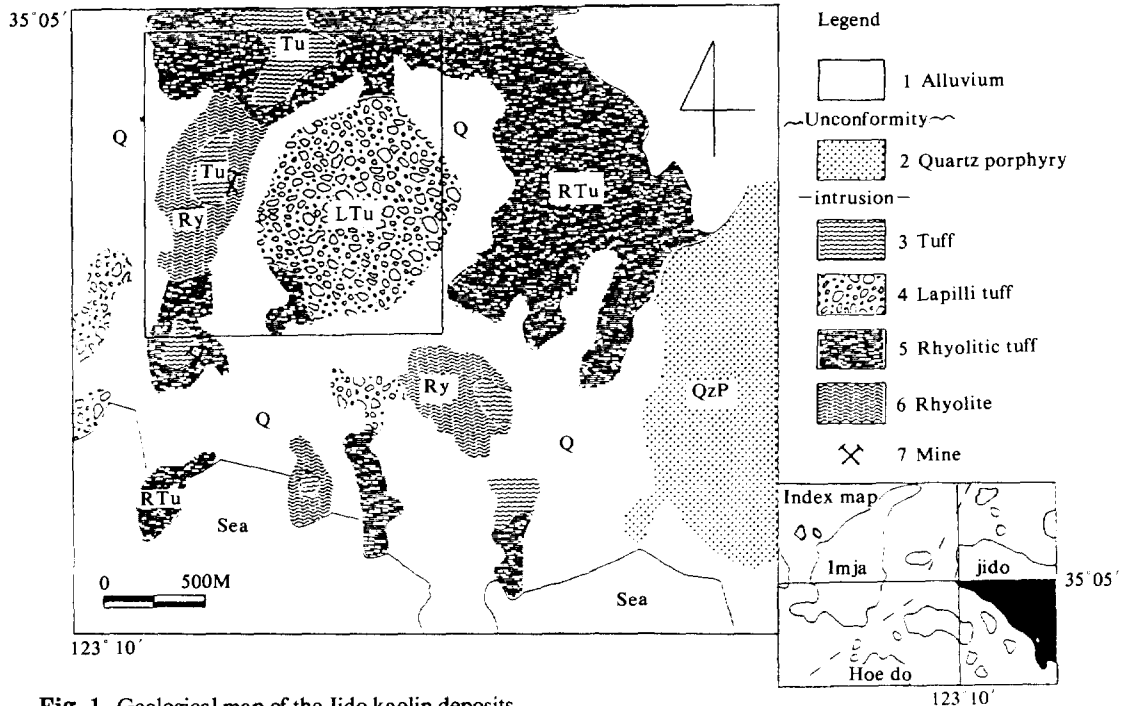
본 연구지역은 아직 도석지질조사가 이루어지지 않아, 본 연구에서는 야외지질조사를 바탕으로 연구지역에 분포하는 화산암류를 지역명을 따서 지도화산암층이라 명명하였다.

본 연구지역의 층서는 다음 Table. 1과 같다.

Table 1. Stratigraphic correlation in Jido area.

Quaternary	--- Alluvium
	~~~Unconformity~~~
Cretaceous	Quartz Porphyry
	-----Intrusion-----
}	Rhyolite
	Rhyolitic Tuff
	Lappili Tuff
	Tuff

본 연구지역에서는 중생대 경상계의 응회암이 회질응회암과 역질응회암으로 혼재되어 산출되나, 역질응회암의 분포가 우세함을 보이며, 이들과 정합관계로서 보다 후기에 분출된 유문암질응회암과 유문암으로 이루어지는 지도화산암층이 분포한다. 이들 화산암류는 백악기말의 석영반암이 관입하고 있다. Fig. 1은 본 연구지역의 지질도이다.



**Fig. 1. Geological map of the Jido kaolin deposits.**

광물학적 고찰

X선 회절분석

Fig. 2와 Fig. 3은 지도 도석광상의 대표적인 시료에 대한 X선 회절분석 결과를 제시한 것으로 Fig. 2와 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 석영, 백운모, 일라이트(견운모 포함, 이하 동일함), 엽납석, 카올리나이트 및 사장석 등의 회절형태를 보이고 있다.

JD-2와 JD-12-3은 광체 상부의 시료로서 비교적 변질을 받지 않은 시료로서 석영, 장석, 백운모 및 일라이트가 산출되고 있으며, JD-3은 JD-2시료에서 약 10여 m 하부에서 채취한 시료로서 석영, 장석, 일라이트 및 황철석이 산출되고, JD-11은 카올리나이트대에서 채취한 시료로서 카올리나이트, 석영, 백운모 및 일라이트가 산출된다.

JD-4와 JD-13은 엽납석대에서 채취한 시료로서 엽납석, 석영 및 백운모가 산출된다.

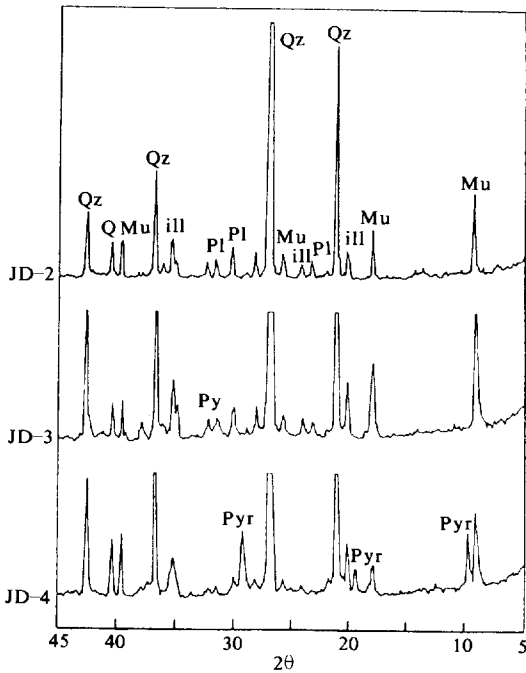


Fig. 2. X-ray power diffraction patterns of some oriented bulk samples in the Jido kaolin deposits.(Qz: Quartz, Pl: Plagioclase, Pyr: Pyrophyllite, Ka: Kaolinite, Ill: Illite, Py: Pyrite)

JD-14, JD-16은 카올리나이트-엽납석대에서 채취한 시료로서 엽납석, 카올리나이트, 석영 및 백운모 등이 산출된다.

지도도석광상에서 나타나는 백운모는 2M₁ 다형으로 (002)저면 간격이 9.95±0.02Å으로서 (006)간격이 3.32±0.03Å의 회절형태를 보이고 있다.

본 연구지역의 엽납석은 Brindley(1970)와 Eberl(1979)등의 연구에 비추어 볼 때 (002)저면간격이 9.14±0.02Å으로 (001) 회절선들이 연속적으로 잘 나타나고 있다(Fig. 2, Fig. 3).

장석의 경우 대부분 사장석으로 비교적 광체의 상부에서 채취한 시료에서는 뚜렷하게 나타나지만 변질받은 부근과 광석대 부근에서 채취한 시료들에서는 회절선이 약하게 나타나고 있다.

일라이트의 경우 (001)저면간격이 10.024~10.162Å 이고 2M₁ 다형에 해당된다. 에틸렌글리콜로

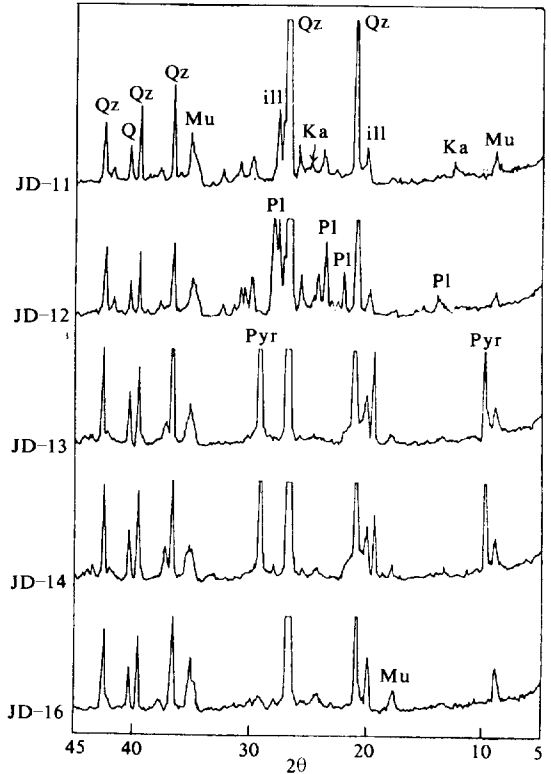


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of some representative bulk samples in the Jido kaolin deposits. (Qz: Quartz, Pl: Plagioclase, Pyr: Pyrophyllite, Ka: Kaolinite, Ill: Illite)

포화시키거나 열처리(500 °C, 3시간)를 해 본 결과 이들은 순수한 일라이트와 일라이트-스멕타이트 혼합층상광물로 이루어졌음을 알 수 있었다. 그리고 일라이트는 광체의 모든 부위에서 나타나고 있다.

X-선 회절분석 결과 광체의 상부에선 카올리나이트가 주 집토평광물로 카올리나이트대를 형성하고 있으며, 광체 상부에서 수직방향 하부로 약 10 m부분에서 엽납석과 카올리나이트가 주 집토평광물로 엽납석-카올리나이트대를 형성하고 있고, 변질대 중심부에서는 엽납석이 주 집토평광물로 엽납석대를 형성하고 있다. 즉 변질의 중심부에서 상부 쪽으로 갈수록 엽납석대, 카올리나이트-엽납석대 및 카올리나이트대를 형성하고 있다.

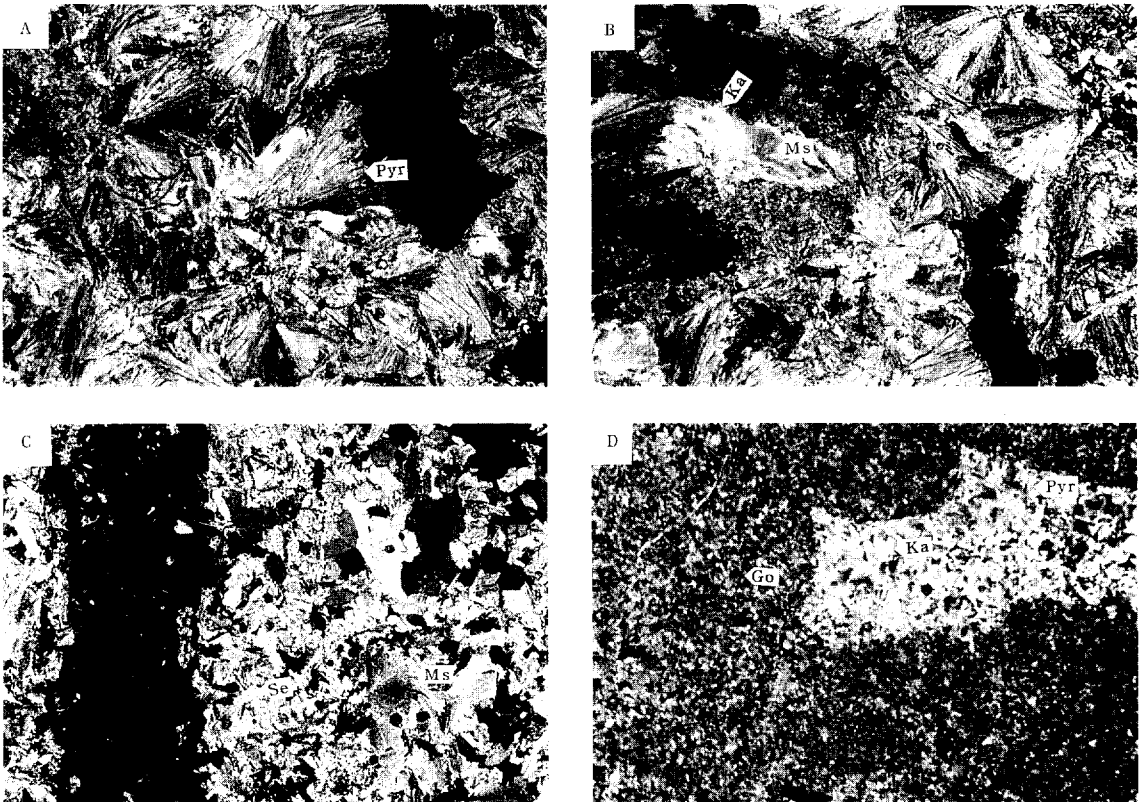
### 편광현미경 관찰

광물상과 광물간의 변질상태를 알아보기 위하여 35개의 박편시료에 대해서 편광현미경 관찰을 실시하였다.

Fig. 4의 A는 지도 도석광상의 엽납석대에서 채취한 시료(JD-4)로서, 주광물인 엽납석이 방사상 형태를 보이고 있으며, Fig. 4의 B는 카올리나이트대에서 채취한 시료(JD-11)로서 세립 크기의 백운모가 카올리나이트로 변질되어 있는 상태이며, Fig. 4의 C는 광체의 상부 즉 비교적 변질을 받지 않은 부위의 시료로 장석이 백운모와 견운모로 변질되어 있는 상태이다.

Fig. 4의 D는 엽납석-카올리나이트대에서 채취한 시료(JD-14, JD-16)로 세립의 카올리나이트와 엽납석 사이에 산화철광물이 배태되어 있다.

편광현미경관찰 결과 장석이 카올리나이트화와



**Fig. 4.** Photomicrographs of thin section samples from the Jido kaolin deposits. A: Radical type pyrophyllite, B: Muscovite altered kaolinite, C: Plagioclase altered to muscovite and sericite, D: Goethite developed between kaolinite and pyrophyllite (Pry: pyrophyllite, Ms: muscovite, Ka: kaolinite, Se: sericite Go: goethite, Pl: plagioclase, Ill: Illite)

일부 건운모화되고, 백운모가 카올리나이트화되었으며, 카올리나이트가 엽납석화되었음을 알 수 있다. 그리고 모든 시료에서 산화철광물의 배태가 관찰되었으며, 일라이트는 대부분이 세립의 파편 모양으로 관찰되었다.

**전자현미경 관찰**

X선 회절분석과 편광현미경 관찰을 실시한 시료에 대한 분석결과를 토대로 전자현미경 관찰을 하였으며, EDS분석을 병행하였다.

Fig. 5는 지도 도석광상의 카올리나이트대와 카올리나이트-엽납석대 및 엽납석대에서 채취한 시료에 대해서 주사전자현미경 관찰을 실시한 사진으로 Fig. 5의 A는 조립의 장석이 엽납석으로 변하여가는 상이며, B는 카올리나이트가 엽납석으로 변하는 상이고, C는 백운모와 일라이트 그리고 엽

납석의 상이 보이며, D는 빗살모양의 엽납석이 카올리나이트 사이에 공존하는 상이 보인다.

**변질작용에 대한 고찰**

채취한 시료들에 대하여 현미경관찰과 X-선회절 분석결과를 근거로 하여 특징적으로 나타나는 우세한 광물조합과 변질정도를 근거로 하여 변질대를 구분하여 본 결과 광체의 상부로부터 하부로 카올리나이트대, 카올리나이트-엽납석대와 엽납석대로 구분할 수 있었다.

각 대에 대한 특징은 다음과 같다.

**변질대 구분**

카올리나이트대 : 카올리나이트대는 주로 광체의

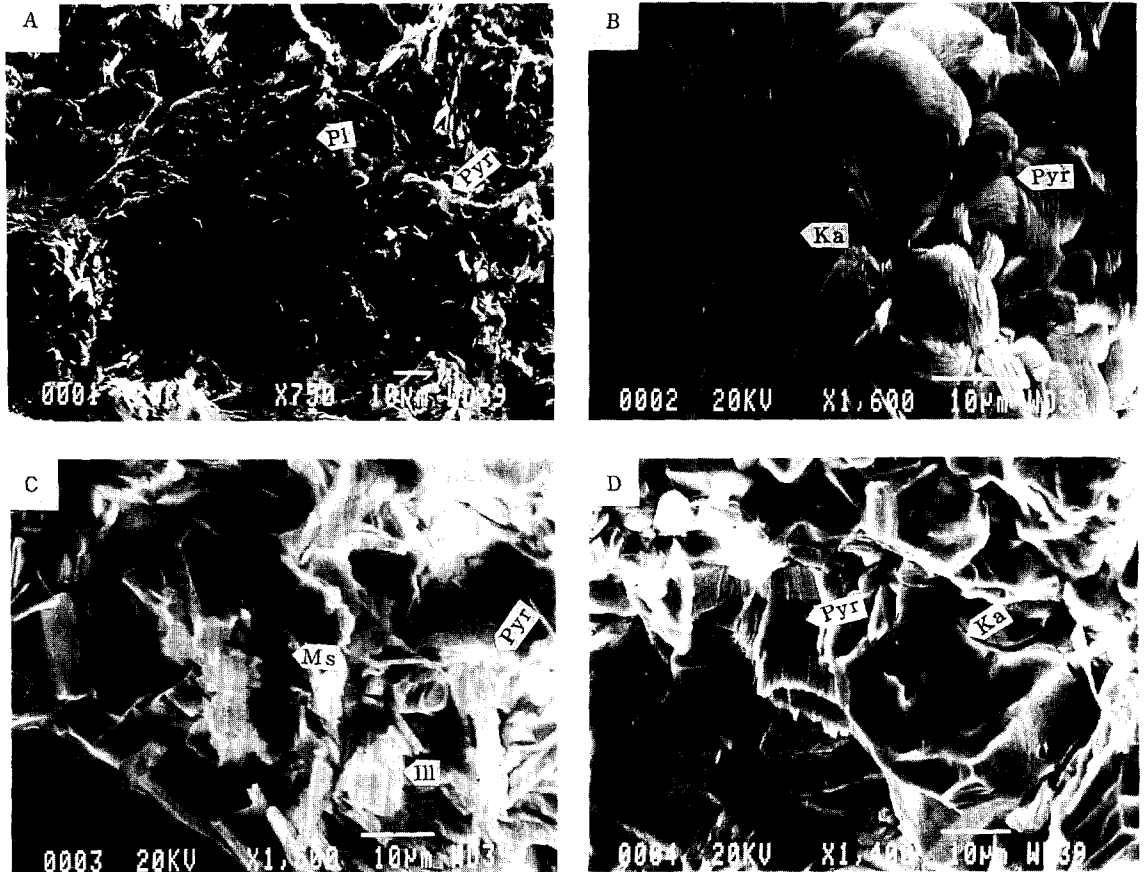


Fig. 5. Scanning electronmicrographs of samples from the Jido kaolin deposits.(A: pyrophyllization of plagioclase, B: pyrophyllization of kaolinite, C: intergrowth of illite, muscovite and pyrophyllite, D: pyrophyllite coexisting kaolinite)

상부에 분포하며, 주 구성광물은 석영, 백운모와 장석이 대부분이지만 하부로 갈수록 장석은 일라이트로 점차 바뀌는 양상을 보인다. 특히 응회암의 경우 원래의 조직을 가상으로 유지하면서 열수변질된 모습을 보인다.

**카올리나이트-엽납석 공존대:** 본 대는 백운모와 석영이 주구성광물이며, 장석은 거의 보이지 않거나 일라이트로 치환된 가상만을 보이며(Fig. 4 C), 백운모는 일부 견운모화하거나 카올리나이트화한 모습을 보인다.

**엽납석대:** 본 대는 석영, 백운모, 엽납석 및 일라이트가 주구성 광물이며, 카올리나이트의 경우 가장자리에 엽납석화가 되었다(Fig. 4 A).

### 변질작용의 고찰

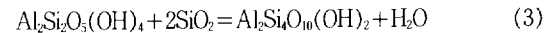
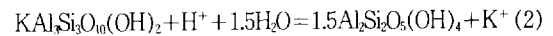
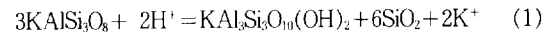
이상과 같이 현미경 관찰과 X-선 회절분석 그리고 전자현미경 관찰을 통하여 변질의 정도와 특징적인 광물조합에 따라 지도 도석광상의 광체를 상부로부터 하부로 카올리나이트대, 카올리나이트-엽납석 공존대와 엽납석대로 변질대를 구분하였다.

Utada(1980)는 열수변질에 의해 형성된 광물조합을 그들이 형성된 온도와 hydrogen activity에 대한 alkali and alkaline-earth activity의 비에 따라 산성대군(acidic zone group), 중간대군(intermediate zone group) 그리고 알칼리대군(alkali zone group)으로 분류하고 산성대군을 다시 sulfate series와 silicate series로 나누었다. silicate series는 특징적인 광물과 그들의 평형온도에 따라 할로이사이트대, 카올리나이트대, 디카이트대 및 엽납석대로 세분하였다. 엽납석대에서는 흔히 고온형 열수변질산물인 강옥, 홍주석 및 다이아스포아를 비롯하여 듀모티에라이트(dumortierite) 등이 공존하며, 이들은 수소이온의 활동도가 높고 지표수와 간극수가 섞인 solution의 환경하에서 형성된다고 하였다.

Meyer와 Hemley(1967)는 열수변질에 의해 형성된 광물조합을 근거로 알루미늄 규산염암의 변질을 pyrophyllitic, intermediate argillic, advanced argillic, sericitic 그리고 potassic type으로 각각 분

류하고, intermediate argillic type에서는 주로 사장석으로부터 카올리나이트와 몬모릴로나이트 등이 형성되고, 약간의 Ca, Na, Mg등의 용탈작용이 수반되며 advanced argillic type에서는 장석이 완전히 변질되어 디카이트와 카올리나이트, 엽납석 및 다이아스포아 등을 비롯한 알루미늄이 풍부한 광물이 생기며, sericitic type은 장석이 변질되어 sericite 혹은 소량의 kaolinite가 형성된다고 하였다. 지도 도석광상에서 산출되는 광물조합을 근거로 볼 때, Utada(1980)에 의한 변질대 분류중 산성대군의 silicate series에 해당되며, Meyer와 Hemley(1967)에 의한 분류에서는 intermediate argillic type과 sericitic type의 특징도 보이지만 advanced argillic type에 해당됨을 알 수 있다.

열수변질에서 형성되는 광물조합의 상(phase)관계는 지금까지 많은 연구가 수행되었는데, Hemley(1980)의 연구결과를 바탕으로 볼 때, 장석에서 엽납석이 형성되는 과정은



으로서 (1)→(2)→(3)의 반응을 통하여 엽납석이 형성된다.

지도 도석광상의 경우 열수의 통로가 되는 구조선 및 열극대의 중심에서 광체의 상부로 갈수록 엽납석대, 카올리나이트-엽납석의 공존대 및 카올리나이트대로 나누어진다.

본 지도 도석광상에서는 광체를 배태한 모암이 공극률(porosity)이 큰 응회암으로 이루어져 있기 때문에 이들의 열수변질은 주로 침투작용(infiltration)에 의해 형성되었을 것으로 사료된다.

### 지구화학적 특성

본 연구에서는 지도 도석광상에서 채취한 대표적인 시료 16개 시료에 대하여 주성분 원소와 미량원소 분석을 실시하였으며, 지구화학적 자료해석을 위하여 주성분 원소와 미량원소의 분석결과를 가지고 다변수통계처리방법인 판별분석, 군집분석 및 요인분석을 수행하였다.

## 원소 함량

주성분 원소: 지도 도석광상에서 채취한 시료에 대한 화학분석 결과는 다음 Table. 2와 같다.

주성분 원소의 함량은 구성광물에 따라 주로 좌우되는데, 주성분 원소 중 변성, 숙성 및 풍화에 비교적 안정한 원소인  $Al_2O_3$ 는 평균함량이 카올리나이트대에선 11.25(wt%), 카올리나이트-엽납석의 공존대에선 13.03(wt%) 그리고 엽납석대에선 14.62(wt%)로 변질 정도가 강한 광체 하부의 엽납석대에서 비교적 높게 나타나며 광체 상부 즉, 카올리나이트대와 카올리나이트-엽납석 공존대에서는 비교적 낮은 함량을 보이는데 이는 실리카의 농집에 기인된 것으로 사료된다.

$CaO$ 와  $Na_2O$ 는 평균함량이 비교적 낮기는 하지만 변질이 약한 상부 즉, 카올리나이트대에서는 각각 0.018(wt%), 0.096(wt%), 카올리나이트-엽납석 공존대에서는 0.233(wt%), 0.135(wt%), 엽납석대에서는 각각 0.240(wt%), 0.158(wt%)로 변질이 약한 상부 즉, 카올리나이트대로 가면서 그 양은 더 감소되는데 이는 모암인 산성화산암류가 열수변질을 받음으로써 장석내의  $Ca$ ,  $Na$  등이 용탈(leaching out)된 결과라 사료된다.

$K_2O$ 와  $Fe_2O_3$ 의 경우 카올리나이트나 카올리나이트-엽납석 공존대에 비하여 엽납석대에서 그 함량이 각각 3.44(wt%), 1.63(wt%)으로 높게 나오는 것은 이들이 엽납석과 함께 산출되는 일라

이트 층간의  $K$ 의 양과 팔면체 내에서의  $Al$ 을 치환하는  $Fe^{3+}$ 에 의한 것으로 사료되며, 그밖에  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$  및  $MnO$  등은 낮은 함량을 보이며, 뚜렷한 변화를 보이지 않는다.

Fig. 6은  $Al_2O_3$  함량변화에 따른 각 주성분 원소와 미량원소의 변화를 도시한 것으로,  $Al_2O_3$ 의 함량이 증가함에 따라 장석의 구성원소인  $CaO$ 와  $Na_2O$ 도 증가하는 변화를 보인다.

미량원소: 이들의 함량을 ppm농도로 각각 평균치를 살펴보면  $Ba$ 와  $Zr$ 은 각각 138.81 ppm, 77.625 ppm으로 높은 함량을 보이며,  $Li$ ,  $Nb$ ,  $Sr$ ,  $Y$  및  $Zn$  등은 그 평균치가 10~20 ppm이고,  $Co$ ,  $Cr$ ,  $Cu$  및  $Sc$  등은 5 ppm 내외로 매우 소량 포함한다.

Herser(1962)와 Deer(1966)는  $Sr$ ,  $Li$ ,  $Rb$ ,  $Co$  및  $Pb$ 가 사장석 내에서  $Na_2O$ 와 관련되어 나타난다고 보고한 바 있다. 분석결과  $Ba$ 는 주성분 원소 중  $CaO$ 와  $Na_2O$ 와 같이 엽납석대에서 카올리나이트대로 갈수록 감소경향을 나타내어 서로 잘 일치되며, 이는 사장석의 변질에 관련된 것으로 사료된다. 또한  $Sr$ 과  $Li$  역시  $Na_2O$ 와 비슷한 양상을 보이는데 이는 Herser(1962)의 연구결과와 부합한다.

Wagner와 Mitchell(1951) 그리고 Curtis(1964)는 마그마 분화과정 중 전이원소는 분화의 초기 단계에 평균농도가 약 15 ppm 이상으로 농집된다고 하였다. 분석결과 카올리나이트대, 카올리나이트-엽납석 공존대 그리고 엽납석대 모두에서  $Co$ ,

**Table 2.** Major elements data of bulk samples from the Jido kaolin deposits(wt%).

Sample.NO Element	JD-1	JD-2	JD-3	JD-4	JD-5	JD-6	JD-7	JD-8	JD-9	JD-10	JD-11	JD-12	JD-13	JD-14	JD-15	JD-16
$Al_2O_3$	13.33	12.98	17.08	12.98	12.20	12.02	13.23	12.67	9.09	12.74	14.30	13.15	10.75	12.19	15.15	13.67
$FeO$	0.09	0.09	0.06	0.02	0.04	0.09	0.07	0.09	0.09	0.07	0.17	0.07	0.10	0.07	0.10	0.09
$Fe_2O_3$	0.63	2.28	4.05	0.05	0.61	2.29	1.94	0.13	0.03	1.56	0.72	0.13	0.20	0.67	0.31	1.40
$MgO$	0.13	0.15	0.16	0.03	0.02	0.05	0.07	0.02	0.01	0.05	0.12	0.02	0.01	0.02	0.13	0.20
$CaO$	0.02	0.02	0.05	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.04	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03
$Na_2O$	0.08	0.17	0.30	0.25	0.21	0.14	0.21	0.22	0.03	0.06	0.12	0.06	0.04	0.06	0.08	0.05
$K_2O$	3.26	3.09	3.85	1.59	1.38	2.74	3.06	1.31	0.29	2.74	4.27	2.74	1.34	1.25	2.76	3.40
$TiO_2$	0.08	0.08	0.30	0.06	0.05	0.07	0.08	0.05	0.06	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08	0.10	0.10
$P_2O_5$	0.01	0.03	0.07	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
$MnO$	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.01	0.00	0.70	0.06	0.10
$SiO_2$	82.39	81.15	74.12	85.03	85.51	82.60	81.34	85.83	90.39	82.67	80.18	83.75	87.50	84.97	81.32	80.99
Total	100.05	100.05	100.05	100.05	100.05	100.05	100.05	100.35	100.05	100.05	100.05	100.05	100.05	100.05	100.05	100.05

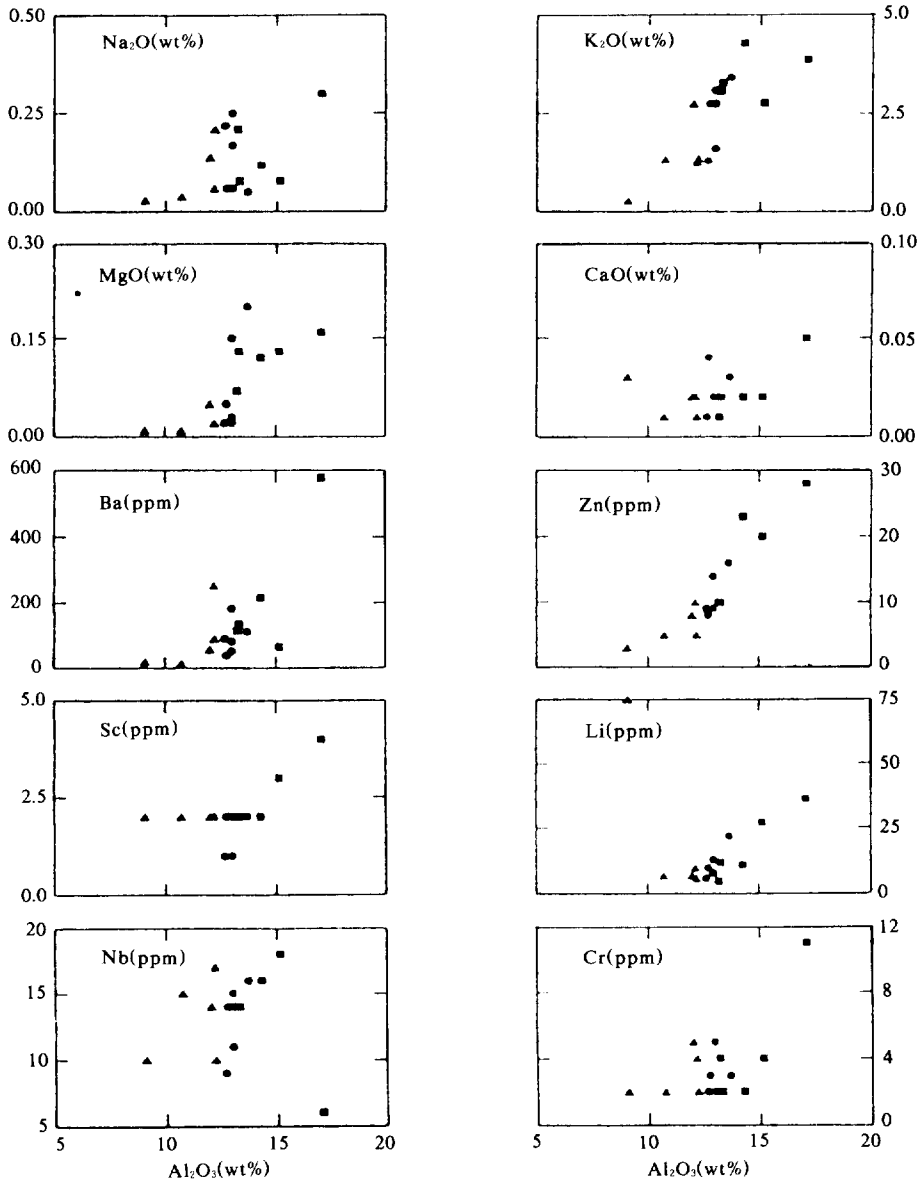


Fig. 6. Diagram for major elements and trace elements versus  $Al_2O_3$  content from the Jido kaoline deposit.

Cr, Zn, Ni와 Sc 등의 전이원소 중 Zn을 제외하 나머지 원소들이 모두 평균농도가 15 ppm 이하로서 마그마 분화과정의 후기 단계에서 형성된 것임을 시사한다.

Ti, Y, Zr와 Nb 등은 비유동성 원소군의 원소들로서 이차적 변질 및 변성작용에도 변하지 않는 것으로 알려져 있는데(Hermann et al., 1974) 본

연구에서도 카올리나이트대, 카올리나이트-엽납석 공존대 그리고 엽납석대의 시료에서 비슷한 함량을 보이는 것으로 보아 모두 같은 화산활동에서 기인된 것으로 사료된다.

Fig. 6에서  $Al_2O_3$  함량 변화에 따른 Ba, Zn, Sc, Li, Nb 및 Cr 등의 미량원소의 변화양상을 도시하였다. 이들 미량원소는  $Al_2O_3$ 가 증가함에 따라



**Table 3. Trace elements data of bulk samples from the Jido kaolin deposits (ppm).**

Sample.No Element	JD-1	JD-2	JD-3	JD-4	JD-5	JD-6	JD-7	JD-8	JD-9	JD-10	JD-11	JD-12	JD-13	JD-14	JD-15	JD-16
Ba	134	52	578	184	90	58	117	91	20	40	216	82	14	254	66	113
Co	1	2	2	1	1	3	2	1	1	2	2	1	0	1	1	2
Cr	2	5	11	2	2	5	4	2	2	3	2	2	2	4	4	3
Cu	4	8	16	12	2	12	3	4	2	4	2	3	9	2	4	2
Li	12	8	36	8	6	7	5	6	75	10	11	13	7	10	27	22
Nb	14	15	6	11	10	14	14	9	10	14	16	14	15	17	18	16
Ni	0	1	2	4	3	1	0	1	4	0	1	0	4	0	1	4
Sc	2	2	4	1	2	2	2	1	2	2	2	1	2	2	3	2
Sr	3	4	67	21	11	7	4	9	105	3	11	8	20	8	4	4
V	3	6	62	6	4	6	4	4	4	4	3	2	3	3	3	4
Y	15	3	6	11	5	6	3	8	12	17	28	16	16	25	24	23
Zn	10	14	28	9	5	8	10	9	3	8	23	9	5	10	20	16
Zr	88	52	37	42	75	69	47	44	89	92	101	90	94	92	108	100

**Table 4. Discriminant function coefficients and rotated statistics for major and trace elements in the Jido kaolin deposits.**

Statistics	Major elements		Trace elements	
	Discrim. Func. 1	Discrim. Func. 2	Discrim. Func. 1	Discrim. Func. 2
Eigenvalue	2.7557	0.3960	5.9321	0.9914
Percentage of variation	87.44	12.56	85.68	14.32
Coefficients	Coefficients			
Al ₂ O ₃	1.49106	-0.25606	Cr	3.91413
K ₂ O	0.49607	-1.28516	Ni	1.25206
Na ₂ O	-1.13343	1.73114	Sc	-2.39750
CaO	-0.57161	0.21272	Zn	-1.56755
		Zr	1.98397	-0.02030

모두 증가하는 양상을 보이고 있다.

**다원소통계처리를 이용한 암석지구화학**

카올리나이트대, 카올리나이트-엽납석 공존대 그리고 엽납석대에서 채취한 시료에 대한 화학분석 결과값을 가지고 SPSS통계프로그램을 이용하여 각 대의 시료간의 주원소 및 미량원소의 지구화학적 자료 해석을 위하여 판별분석, 요인분석 그리고 군집분석을 실시 하였다.

판별분석 : 판별분석은 어떤대상이 어떤범수에

혹은 집단에 속하는지를 가장 잘 판별할 수 있도록 판별변수들의 선형결합식(linear combination)을 도출하는 통계방법으로 집단간의 분산은 커지는 반면 집단내 분산은 작아지도록 선형결합을 만드는 다변수 통계방법이다(Howarth, 1983; Kalogeropoulos, 1985; Davis, 1986). 따라서 판별분석 결과는 변질과정에 참여하는 주성분원소 및 미량원소에 대한 자료들을 축소, 변형시킴으로써 지화학적 탐사에 유용하게 사용된다. 판별분석식은 집단-1개로 구해지며, 판별식의 도출은 F통계량 및 Wilks' Lambda를 이용하여 단계적으로 변수를 투입하는 stepwise 방법(Fedikow and Turek, 1983; Amor and Nichol, 1983; Pirie and Nichol, 1981)을 이용하였다.

Table 4는 주성분원소(Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, P₂O₅, MnO, K₂O)를 이용한 판별분석결과이다. 판별식은 eigenvalue가 1이하인 판별식 2는 버리고 판별식 1만 이용 하였다. 즉 본 연구에서는 카올리나이트대, 카올리나이트-엽납석 공존대 그리고 엽납석대에 대한 집단구분에 의미를 두기 때문에 판별식 1만을 이용하였다.

판별식 1은 eigenvalue가 약 2.7557로 87.44%의 분산을 설명하며, 집단구분에 가장 영향을 미치는 효과를 알려주는 stanardized canonocal 변수를 보면, 판별식 1에서 Al₂O₃(1.49106), K₂O(0.49607), Na₂O(-1.13343), CaO(-0.57161)으로 나타났다.

판별식에 의해서 구해진 판별점수(discriminant score)를 각 대별로 scatter plot(Fig. 7, 8)을 해 보면 판별함수 1에 의해 카올리나이트대(group 1)와 엽납석대(group 3)가 구분되는 것을 알 수 있다. 즉 Fig. 9에서 가로 scale은 판별함수 1에 의한 판별 점수로 0을 중심으로 우측은  $Al_2O_3$ 와  $K_2O$ 로 좌측은  $CaO$ 와  $Na_2O$ 성분에 의해 카올리나이트대와 엽납석대가 구분됨을 알 수 있다. 이러한 지구 화학적인 구분은 카올리나이트대에서 엽납석대로 갈수록  $Al_2O_3$  함량 증가와 엽납석대에서 산출되는 일라이트의 K 원소의 고정을 의미하며, 카올리

나이트-엽납석 공존대가 카올리나이트대와 엽납석대 사이에 걸쳐 있는 것은 카올리나이트-엽납석 공존대에 엽납석과 카올리나이트가 수반되기 때문이다.

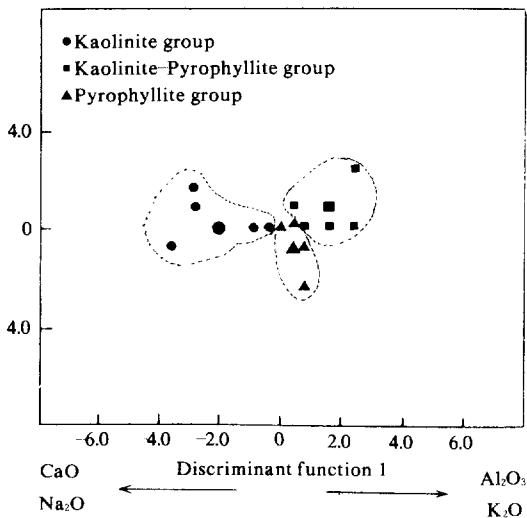
미량원소의 경우(Table. 4, Fig. 9) 판별계수가 큰 원소는 판별함수 1에서 Cr(3.91413), Ni(1.25206), Sc(-2.39750), Zn(-1.56755) 등으로 나타났다. 이는 Cr과 Sc에 의해 카올리나이트대와 엽납석대가 구분됨을 의미한다.

Table 5는 주성분 원소와 미량원소에 의한 각 대의 판별력이 각각 81.25 %, 93.75 %로 주성분 원소에 비해 미량원소에 의한 판별력이 높게 나타난다.

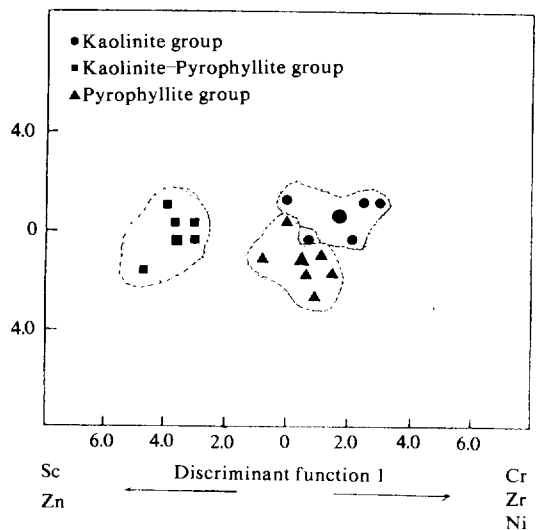
**Table 5. Discriminant classification results of the group in the Jido kaolin deposits.**

Actual group	No. of cases	Major elements			No. of cases	Trace elements		
		1	2	3		1	2	3
Group 1 (Ka zone)	5	3	2	0	5	5	0	0
		60.0%	40.0%	.0%		100%	.0%	.0%
Group 2 (Ka-Py)	6	0	6	0	6	1	5	0
		.0%	100%	.0%		16.7%	83.3%	.0%
Group 3 (Py zone)	5	0	1	4	5	0	0	5
		.0%	20.0%	80.0%		.0%	.0%	100%
Percent of "grouped" cases correctly classified								
%		81.25%			93.75%			

군집분석 : 판별분석과 군집분석은 분류를 목적으로 한다는 점에서 유사하나 판별분석은 구별하고자 하는 대상(training sets)을 연구자가 사전에 설정해야 하고, 군집분석은 투입된 변수에 의해서 목적 대상이 분류된다는 점에서 판별분석과 차이가 있으며, 또한 군집분석시 분류 목적에 따라 투입시켜야 할 변수를 알 필요가 있다. 군집분석은 원소들의 함량간 거리를 평균결합방식(average linkage)에 의하여 지구화학적으로 유사한 시료들을 순차적으로 묶어가는 agglomerative clustering을 실시하였다(Norusis, 1986).



**Fig. 7. Scatter plot of discriminant score of pyrophyllite zone, kaolinite zone and kaolinite-pyrophyllite zone from the Jido kaolin deposits.**



**Fig. 8. Scatter plot of discriminant score of pyrophyllite zone, kaolinite zone and kaolinite-pyrophyllite zone from the Jido kaolin deposits.**

군집분석은 원소들 사이의 지구화학적 유사성을 규명하기 위하여 주성분 원소와 미량원소들 사이의 상관관계를 이용하여 R-mode 군집분석을 수행하였다(Fig. 10). 카올리나이트대, 카올리나이트-엽납석 공존대와 엽납석대의 시료에서 유사성이 강한 원소군은 Cr-V-TiO₂-P₂O₅-Ba-Zn, MgO-K₂O-Al₂O₃-Sc-Fe₂O₃, Y-Zr-Na₂O-Cu-Nb, Li-Sr-CaO-Ni, MnO-Co 등이었다.

**요인분석:** 요인분석은 다변수로 구성된 자료에서 변수들의 상관계수를 이용하여 상관관계가 높은 일련의 변수군(factor)으로 묶어서 자료를 단순화 할 수 있고, 또한 자료내 숨겨진 구조를 파

악하는데 매우 유용한 통계방법이다(Joreskog et al., 1976 ; Trilathi, 1979 ; Davis, 1986).

요인분석시 사용된 요인 추출방법은 PCA(principle component analysis) 방법에 의하였다. 요인개수는 eigenvalue가 1이상인 요인만을 대상으로 하여 실시하였고(Howarth, 1983), 요인부하치(factor loading)을 크게 하기 위하여 varimax rotation을 실시하였다.

Table. 6은 varimax rotation시킨 후의 요인 분석 표로서 요인 1은 Cr-V-TiO₂-P₂O₅-Ba-Zn의 원소군으로 42.9%의 분산을, 요인 2는 MgO-K₂O-Al₂O₃-Sc-Fe₂O₃로 16.3%의 분산을, 요인 3은 Y-Zr-Na₂O-Cu-Nb의 원소군으로 13.6%의 분산을, 요인 4는

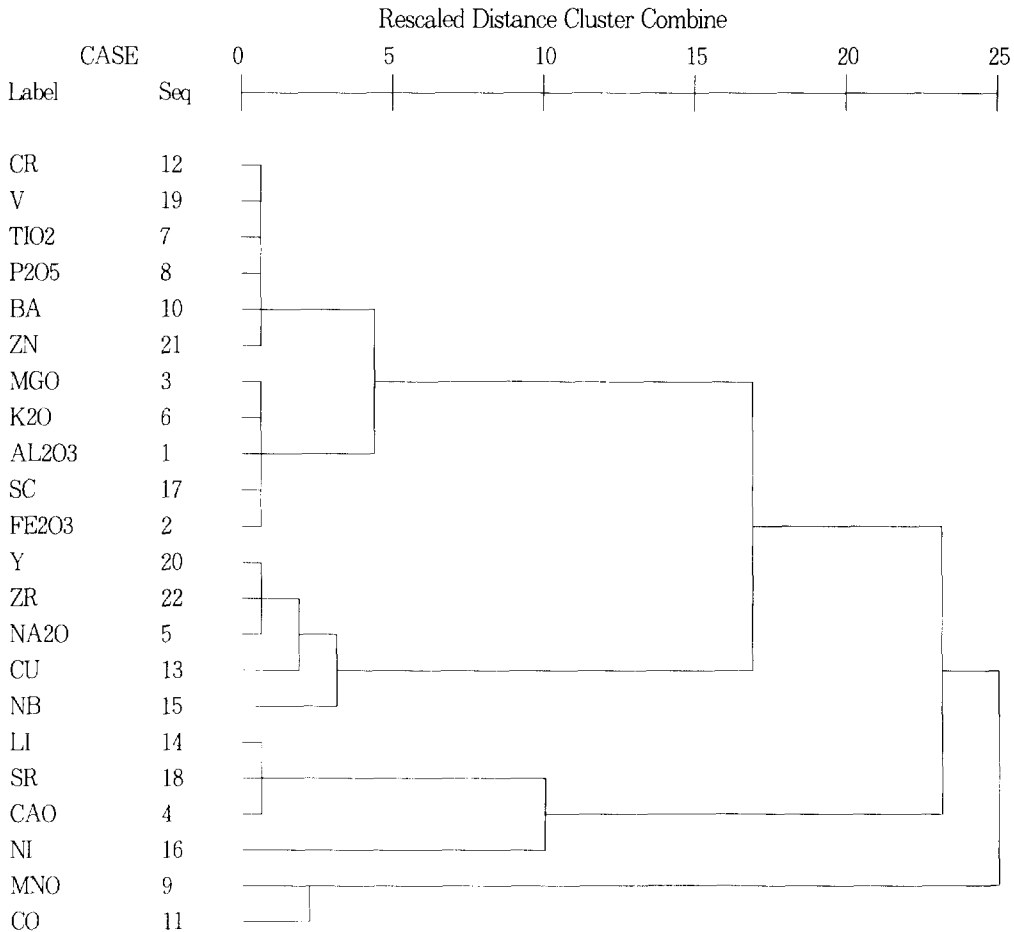


Fig. 9. Dendrogram plotted from the R-mode cluster analysis of multi-element datas in Jido kaolin deposits.

**Table 6. Eigenvalue, percent of variation, cumulative percent and varimax rotated factor loadings in factor analysis for total elements in Jido kaolin deposits.**

	FAC-TOR1	FAC-TOR2	FAC-TOR3	FAC-TOR4	FAC-TOR5
Eigenvalue	9.43928	3.59690	2.99028	1.56805	1.28548
Pct of var	42.9000	16.300	13.6000	7.10000	5.80000
Cum Pct	42.9000	59.300	72.1000	80.0000	85.8000
Element					
Ba	.89856	.15488	.21391	.7723	-.10868
TiO ₂	.80547	.42988	.22417	.27382	.06180
V	.78061	.29497	.44680	.28625	.02104
Zn	.75163	.40111	.08739	.08965	-.17723
P ₂ O ₅	.64124	.28492	.58052	.19607	.03854
Cr	.63682	.55388	.46749	.07430	-.07557
K ₂ O	.12164	.90834	-.12110	.09935	-.20853
MgO	.26801	.80296	-.11501	-.02059	.05845
Al ₂ O ₃	.44410	.73955	.11404	.06003	.01825
Sc	.51107	.72044	.08063	.21131	.10274
Fe ₂ O ₃	.30512	.68418	.36797	.36533	.00363
Y	.11043	.15519	-.88266	.10061	.10412
Zr	-.26663	.14200	-.87948	.00529	.13907
Na ₂ O	.18467	.24347	.84752	.05615	-.09919
Cu	.36985	.26516	.70620	.00283	.33134
Nb	-.35651	.33313	-.59099	-.54537	.08878
Li	.2566	.24122	.15553	.93466	-.07696
Sr	.16420	.05263	.14177	.93305	.06674
CaO	.56158	.22669	-.03212	.70970	.07589
Ni	.17814	-.11059	.21190	.55247	.51959
MnO	-.06856	-.00434	.13248	.06519	.94476
Co	-.00132	.46960	.38892	.19572	-.61140

Li-Sr-CaO-Ni의 원소군으로 7.1%의 분산을, 요인 5는 MnO-Co의 원소군으로 5.8%의 분산을 설명하며, 이들 5개의 요인이 갖는 총분산은 85.8%이다.

요인 1과 요인 2를 구성하는 원소는 엽납석대에서 가장 많은 함량을 보이는 원소군이며, 요인 3과 4는 카올리나이트대에서 가장 높은 함량을 보이는 원소군이다. 요인 5는 분산에 대한 설명력이 미미하므로(5.8%) 해석에 무리가 있다고 판단된다.

### 결론

본 연구에서는 전남 신안군 지도 도석광상에서 산출되는 납석과 카올리나이트 및 부수광물에 대

한 광물학적특징과 지구화학적인 특징에 대한 연구를 통하여 광상의 열수변질작용과 각 변질대간의 열수변질에 대한 특징을 밝혔고, 아울러 다변수통계처리방법을 이용하여 각 변질대간의 원소들의 거동에 관한 연구를 통하여 암석지구화학적 특징과 관련을 지어 보았다.

본 연구결과를 종합하여 보면 다음과 같다.

1. 지도 도석광상에서 산출되는 주 구성광물은 엽납석과 카올리나이트이며, 부 구성광물은 석영, 장석, 녹니석, 일라이트(견운모 포함), 황철석 그리고 미량의 몬토필로나이트 등이 산출된다. 엽납석의 경우 X-선 회절분석 결과 (002)저면간격이  $9.14 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 이고, 일라이트는 (001)저면간격이  $10.024 \sim 10.162 \text{ \AA}$ 이고 2M₁ 다형에 해당된다. 백운모는 (002)저면간격이  $9.95 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 이고 2M₁ 다형에 해당된다. 그리고 카올리나이트는 (001)저면간격이  $5.15 \sim 7.18 \text{ \AA}$ 으로 550 °C로 열처리를 했을 때 완전히 붕괴되는 것으로 보아 결정도가 양호함을 알 수 있다.

2. X-선 회절분석과 편광현미경 관찰을 통한 광물간의 공생관계 및 변질과정을 고찰해 보면 지도 도석광상에서는, 장석 → (일라이트, 카올리나이트), 백운모 → (카올리나이트, 견운모), 카올리나이트 → 엽납석으로 변화하였음을 알 수 있다.

3. X선 회절분석과 현미경 관찰에 의해 구조선의 중심부에서 상부로 갈수록 엽납석대, 카올리나이트-엽납석 공존대 그리고 엽납석대로 구분할 수 있다. 이는 Utada(1980)에 의한 변질대 분류 중 산성대군의 silicate series에 해당됨을 알 수 있고, Meyer와 Hemley(1967)에 의한 열수변질의 광물조합을 근거로 분류할 때 advanced argillic type에 해당됨을 알 수 있다.

4. 다원수통계처리를 해 본 결과 카올리나이트대, 카올리나이트-엽납석 공존대 및 엽납석대를 판별하는 주성분 원소는 Al₂O₃, CaO, Na₂O, MnO, K₂O이며, 미량원소는 Cr, Ni, Sc, Zn 등이 각 변질대를 구분하는 원소로 나타난다.

5. 주성분 원소와 미량원소의 함량치를 가지고 군집분석을 수행한 결과 유사성이 강한 원소군을 보면 Cr-V-TiO₂-P₂O₅-Ba-Zn, MgO-K₂O-Al₂O₃-Sc-Fe₂O₃, Y-Zr-Na₂O-Cu-Nb, Li-Sr-CaO-Ni, MnO-Co

등이다.

6. 요인분석결과 Cr-V-TiO₂-P₂O₅-Ba-Zn 원소군과 MgO-K₂O-Al₂O₃-Sc-Fe₂O₃ 원소군은 엽납석대에서 가장 많은 함량을 보이는 원소군이며, Y-Zr-Na₂O-Cu-Nb 원소군과 Li-Sr-CaO-Ni 원소군은 카올리나이트대에서 높은 함량을 보이는 원소군이다.

사사: 제출된 원고를 세심하게 읽으시어 문제점을 지적하고, 수정하여 주신 심사위원에게 감사드립니다.

### 참고 문헌

김영희, 문희수, 김종환, 유장한, 김인준(1990) 전남 옥매산 광상의 열수변질작용 및 광석광물에 대한 광물학적 연구, 광산지질, 23권, 287-308.

대한광업진흥공사(1986) 납석광, 광상시추조사보고, 제9호, 497-522.

대한광업진흥공사(1987) 납석광, 광상시추조사보고, 제10호, 486-508.

대한광업진흥공사(1987) 납석, 고령토, 비금속광물특성조사보고서(납석, 도석편).

문희수, 정승우, 송윤구, 박영석(1991) 전남 해남 지역 해남 납석광상의 변질작용 및 생성환경, 광산지질, 24권, 83-96.

박희인(1982) 활석 및 납석광산, 한국의 지질과 광물자원, 김옥준교수 정년퇴임기념, 연세대학교 지질학과 동문회, 363-373.

상기남(1986) 한반도 남부지역의 고령토-납석광상 생성기구, 광산지질, 19권, 특별호, 43-52.

신상은, 박홍봉(1990) 전남 서남부지역의 납석, 고능석과 명반석 광상의 광물조성 및 지구화학적 특성에 관한 연구. 광산지질, 23권, 11-23.

이해정, 신상은, 박홍봉(1985) 성산 및 옥매산광산 도석의 광석광물 및 성인, 광산지질, 22권, No. 3, 163-169.

유장한(1985) 전남 해남군 황산면 일대 고령토질도석광상의 연구, 한국동력자원연구소, 비금

속 광상연구보고, 제14호, 85-114.

정영욱(1991) 경남 및 전남지역에 분포하는 일부 납석광상의 지구화학적 연구, 박사학위 논문.

정영욱, 전효택 (1990) 전남 화순, 다도 및 해남 지역 납석광상의 지구화학적 연구, 한국자원공학회지, 27권, 63-76.

Amor, S. D. and Nichol, I.(1983) Identification of diagnostic geochemical alteration in the wallrocks of Archean volcanicehalative massive sulfide deposits: Jour. Geochem. Explor., 19, 543-562.

Brindley, G. W. and Wardle, R.(1970) Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydride: Am. Miner., 55, 1259-1272.

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, 28, 389-403.

Davis, J. C.(1986) Statistics and data analysis in geology: John Willey & Sons inc., 602-607.

Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J.(1966) An introduction to the Rock Forming Minerals, Longmans, London.

Eberl, D.(1979) Synthesis of pyrophyllite polytypes and mixed layers: Am. Miner., 64, 1091-1096.

Fedikow, M. A. F. and Turek, A.(1983) The application of stepwise discriminant analysis to geochemical data from the host rocks of the Sillurian Pb-Zn-Agdeposit, Kimberly, B. C.; Canada: Jour. Geochem. Explor., 18, 231-244.

Hemley, J. J., Montoya, J. W., Marinnenko, J. W., and Luce, R. W.(1980) Equilibria in the system Al₂O₃-SiO₂-H₂O and some general implication for alteration/mineralization process. Econ., 75, 210-228.

Hevmann, A. G., Potts, M. J., and Kamake, D. (1974) Geochemistry of rare earth elements in spiliter from the oceanic and continental crust., Contr, Miner. Petrol., 44, 1-16.

Howarth, R. J.(1983) Statistics and data analysis in geochemical prospecting: Elsevier, Amsterdam,

- 245-253.
- Joreskog, K. G., Klovan, Z. E. and Reymont, R. A. (1976) Geological factor analysis: Elsevier, Amsterdam, 116-133.
- Kalogeropoulous, S. I.(1985) Discriminant analysis for evaluating the use of lithochemistry along the Tetsysekiei Horizon as an explorarion tool in search for type deposits: Mineral. Deposita., 20, 135-142.
- Meyer, C. and Hemley, J. J.(1967) Wallrock alteration: in Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits.(H. L. Barnes, ed.), New York; Holt, Rineehart and Winston, 166-235.
- Norusis, M. J.(1986) SPSS/PC+advanced statistics, SPSS inc., Chicago, B71-B89.
- Pirie, I. D. and Nichol, I.(1980) Geochemical dispersion in wallrocks associated with the Morbec deposit, Noranda, Quebec. Paper presented at 8th International Geochemical Exploration Symposium, Hanover, 1980.
- Trilathi, V. S.(1979) Factor analysis in geochemical exploration: Jour. Geochem. Explor., 11, 263-275.
- Utada, M.(1980) Hydrothermal alterations related to Igneous Activity in Cretaceous and Neogene Fomations of Japan., Mining Geol. Special issue, 8, 76-83.
- Wagner, 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. Cosmochim. Acta., 1, 129-208