

예천지역 화강섬록암 풍화대내 흑운모의 Rb-Sr 동위원소연대 변화

Rb-Sr Isotopic Ages of Biotite in the Weathering Profile of Granodiorite, Yecheon

정 기 영 (Gi Young Jeong)^{1,*} · 정 창 식 (Chang-Sik Cheong)² · 이 봉 호 (Bong Ho Lee)¹

¹안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea)

²한국기초과학지원연구원 연대측정팀

(Geochronology Team, Korea Basic Science Institute, Daejeon 305-333, Korea)

요약 : 예천지역 화강섬록암 풍화단면내의 흑운모가 산화흑운모로 풍화되는 과정에서 Rb-Sr 동위원소연대의 변화를 분석하였다. 신선한 흑운모와 풍화된 흑운모들의 Rb-Sr 동위원소 조성을 열이온화질량분석기로 측정하였고, 이를 기존의 K-Ar 자료와 비교하였다. Rb-Sr 동위원소연대는 흑운모의 산화정도에 따라 체계적으로 감소하는 경향을 보이며, 이는 K-Ar 연대의 감소경향과 잘 일치하였다. Fe²⁺의 산화로 발생하는 과잉전하로 구조내 양이온들이 방출되는 과정에서 층간의 방사기원 핵종도 일부 방출되었는데, 일가 양이온인 ⁸⁷Rb이 이가 양이온인 ⁸⁷Sr로 붕괴되어 딸핵종인 ⁸⁷Sr이 모핵종인 ⁸⁷Rb보다 심하게 흑운모로부터 제거된 것으로 보이고, 그 결과 Rb-Sr 동위원소연대가 감소하였다. 풍화된 흑운모는 모암의 연대측정대상으로 부적합한 것으로 보이지만, 풍화과정에서 방사기원 동위원소들의 거동은 흑운모 풍화의 지화학적 및 구조적 과정에 대한 유용한 정보를 제공한다.

주요어 : 흑운모, 풍화, Rb-Sr, K-Ar, 방사기원동위원소

ABSTRACT : Rb-Sr isotopic ages of oxidized biotite in the weathering profile of granodiorite, Yecheon area, were measured by thermal ionization mass spectrometry, and compared with their K-Ar ages. A decrease of Rb-Sr isotopic age is well correlated with iron oxidation, and consistent with K-Ar age. Octahedral and interlayer cations including Rb and Sr were partly released from the oxidizing biotite by excess positive charge from iron oxidation. Divalent ⁸⁷Sr decayed from monovalent ⁸⁷Rb was more easily released from biotite, resulting in the reduction of Rb-Sr isotopic age. Weathered biotite is not suitable for the age dating of parent rocks, but behaviour of radiogenic isotopes provides useful information on the geochemical and structural changes of biotite during weathering.

Key words : biotite, weathering, Rb-Sr, K-Ar, radiogenic isotope

*교신저자: jearth@andong.ac.kr

서 론

화강암질암의 풍화단면에서 석영과 K장석은 거의 풍화되지 않는 반면에, 사장석과 흑운모는 심한 변질작용을 겪는다(Jeong, 2000; Jeong and Kim, 2003). 사장석의 화학조성은 비교적 단순하고 많이 연구되었기 때문에 풍화과정이나 풍화산물에 대하여 비교적 잘 알려져 있으나, 복잡한 화학조성을 갖는 흑운모의 다양한 풍화작용은 많은 광물학적 연구에도 불구하고, 풍화산물의 다양함이나 지화학적 거동이 명료하게 정립되어 있지 않다(Harris *et al.*, 1985a, 1985b; Rebertus *et al.*, 1986; Scott and Amonette, 1988; Fordham, 1990; 정기영외, 1995; Dong *et al.*, 1998; Murphy *et al.*, 1998; Jeong, 2000; Jeong and Kim, 2003). 특히 흑운모의 풍화과정에서 층간에 함유된 Rb-Sr 동위원소계의 거동은 지구물질 순환계에서 중요 환경지시자인 Sr 동위원소들의 지화학적 수치군형과 흑운모를 함유한 암석의 연대 측정에 영향을 미친다(Blum and Erel, 1997; Taylor *et al.*, 2000). 풍화과정에서 Rb-Sr 및 K-Ar 방사기원동위원소의 거동에 대한 몇몇 과거 연구가 있으나, 그 결과가 연구자에 따라 매우 상이하다(Zartman, 1964; Goldich and Gast, 1966; Clauer *et al.*, 1982; Michell and Taka, 1984; Mitchell *et al.*, 1988; Renne *et al.*, 1990). 이는 흑운모 풍화의 다양성에 대한 광물학적 측면들이 간과되었기 때문으로 판단된다. 본 연구에서는 광물학적 특징이 잘 알려진 풍화단면내 흑운모를 대상으로 Rb-Sr 동위원소 분석을 실시하였고, 이를 동일 시료의 K-Ar 자료와 비교하여 산화흑운모 생성과정에서 방사기원 동위원소들의 거동을 규명하였다.

실험방법

예천군 감천면 포리 28번 국도변에 노출된 화강섬록암의 풍화단면을 선정하여 모암부터 심하게 풍화된 토양층까지 풍화단계별로 전암 시료를 채취하였다(그림 1, 2). 이 풍화단면에서 흑운모의 풍화작용은 이미 상세히 연구되었으며, 흑운모는 흑운모-버미큘라이트 혼합층광물이 아닌 산화흑운모로 풍화되는 것으로 알려져 있다(Jeong and Kim, 2003). 단면내 풍화된 화강섬록암 시료의 화학적 특성과 X선회절분석,

주사 및 투과전자현미경, 전자현미분석, 피스바우어 분광분석에 의한 산화흑운모의 화학적 및 구조적 특성은 Jeong and Kim (2003)에 자세히 보고되어 있다. 신선한 흑운모와 산화 흑운모 시료들은 분쇄후 체질하고, 최종적으로 실체현미경하에서 분리하였으며, 등시선 연대를 얻기 위한 전암 시료도 함께 준비하였다. 시료의 동위원소 분석은 한국기초과학연구원원에서 실시하였다. 시료 분말은 ^{84}Sr 및 ^{87}Rb 과 함께 테플론 용기에서 혼합산으로 용해시킨 후, HCl 매질에서 양이온칼럼화학(Dowex AG50W-X8, H^+ form)으로 농축하였다. 동위원소비는 VG 54-30 열이온화질량분석기로 측정하였다. 표준 시료 NBS 987의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 의 반복분석결과는 0.710192 ± 0.000008 ($n=15$, $2s$ SE)이었다. 등시선 연대는 Ludwig (2001)에 의거하여 계산되었으며 95% 신뢰수준에서 보고한다. Rb-Sr 연대와 비교하여 함께 제시한 동일 시료의 K-Ar 연대는 Jeong and Kim (2003)에 제시된 K-Ar 동위원소 분석자료로부터 계산한 것이다.

결과 및 토의

연대변화

신선한 흑운모(Bt1)의 Rb-Sr 연대는 162.2 Ma로서 K-Ar 연대(164.7 Ma)와 거의 동일하지만, 풍화도가 증가함에 따라 체계적으로 감소하고 있다(표 1, 그림 3). Bt4를 기준으로 연대가 급격히 감소하는 풍화초기와 연대가 서서히 감소하는 후기의 두 부분으로 나눌 수 있다(그림 3). 풍화초기에 Rb 함량은 신선한 흑운모(Bt1)의 486 ppm에서 Bt4의 462 ppm까지 약간 감소한 반면, Sr 함량은 8.5 ppm에서 71.5 ppm까지 체계적으로 상당히 증가하였다(표 1). Jeong and Kim (2003)은 흑운모로부터 산화흑운모가 생성되는 과정에서 K의 함량이 11% 감소하였음을 보인 바 있다. K와 같은 층간에 위치한 Rb도 동반 감소한 것으로 보인다. Sr의 증가는 Jeong and Kim (2003)이 보고한 바와 같이 흑운모의 산화과정에서 생성되는 소량의 질석 때문인 것으로 보인다. Sr의 주요 근원은 풍화에 민감한 사장석이므로 용액의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 사장석의 0.717과 전암의 0.718 사이로 판단된다(Jeong, 2000; Jeong and Kim, 2003). 풍화 초기에

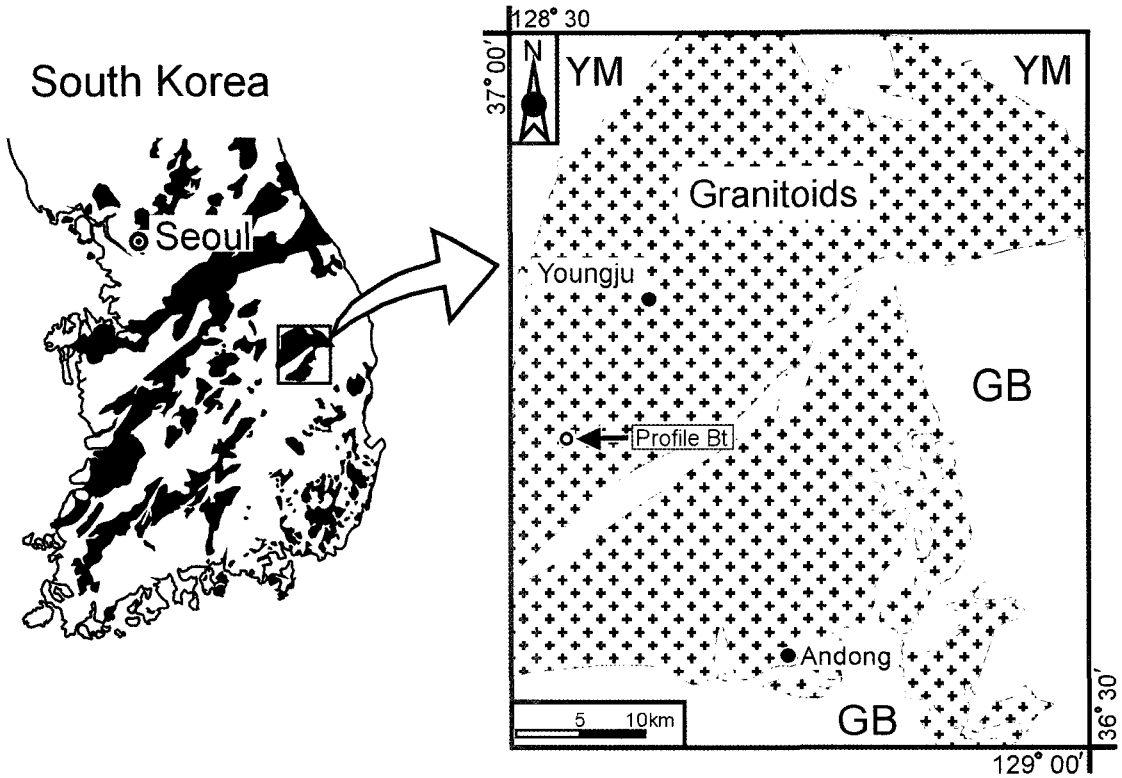


Fig. 1. Distribution of granite batholiths in South Korea (areas of black color) and locations of the weathering profiles examined in this study. YM = Youngnam Massif, GB = Gyeongsang Basin.

Rb-Sr 연대가 감소하였음은 방사기원 ^{87}Sr 의 상대적인 손실에 기인한 것으로 생각된다(표 1). 풍화후기에는 Rb이 Bt5의 425 ppm에서 Bt12의 276 ppm까지 매우 서서히 감소한다. Sr은 Bt5의 85.9 ppm에서 Bt11의 156 ppm까지 계속 증가하다가 Bt12에서 서서히 갑자기 감소한다. 이는 Bt12에서 질석이 부분적으로 캐올리나이트로 분해되었기 때문으로 생각된다(Jeong and Kim, 2003).

Rb-Sr과 동일한 시료의 K-Ar 연대(표 2)와 비교하여 보면, 두 연대는 풍화초기에 급격히 감소하고 후기에는 비교적 천천히 감소하는 점에서 매우 유사하나, 전체적으로 Rb-Sr 연대가 K-Ar 연대보다 낮은 경향을 보인다(그림 3). 기존 연구에서도 동일한 경향성이 보고된 바 있다(Clauer *et al.*, 1982). 방사기원 ^{40}Ar 과 ^{87}Sr 이 층간에서 방출된다면, Ar, K, Sr, Rb의 화학적 특성의 차이와 풍화용액 속에서의 활동도의 차이로 인하여 두 동위원소연대는 일치하지 않

는 것이 자연스러운 현상일 것이다. Bt1에서 Bt4까지 K는 17% 감소한 반면에, Rb은 5% 감소하였다(표 1과 표 2). 딸원소인 ^{40}Ar 과 ^{87}Sr 이 모핵종들보다 상대적으로 다량 방출되어 흑운모의 Rb-Sr 및 K-Ar 연대가 감소하였지만, Rb-Sr 연대가 K-Ar 연대보다 낮은 이유는 아마도 모핵종인 K가 또 다른 모핵종인 Rb보다 더 많이 방출되었기 때문으로 판단된다.

산화작용과의 관련성

연대가 급격히 감소하는 풍화초기는 Fe^{2+} 가 급격히 산화하는 시기이다(Jeong and Kim, 2003). Fe^{2+} 의 Fe^{3+} 로의 산화로 발생한 과잉 양전하는 팔면체자리 양이온인 Fe^{3+} 와 Mg^{2+} , 그리고 층간 이온인 K^+ 의 방출로 해소된다. XRD 분석과 TEM 격자상 관찰에 의하면(Jeong and Kim, 2003), 산화흑운모에서 10 Å 저면격자간격이 유지되므로, 양이온의 방출은 대부분은 확산을

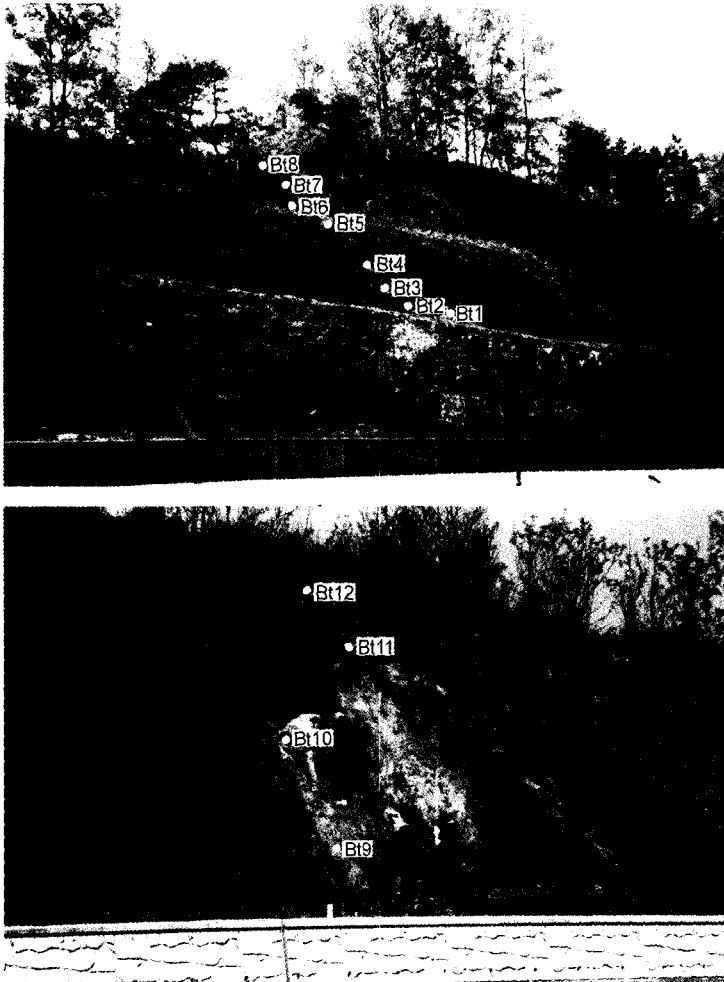


Fig. 2. Sample positions in the weathering profiles. Samples Bt9-Bt12 were obtained from the profile that is more weathered equivalent to the profile Bt1-Bt8. Bt1 is fresh granodiorite.

통해서 일어난 것으로 보인다. 풍화초기의 Fe^{2+} 의 활발한 산화작용으로 확산 제거되는 팔면체 자리 및 층간 양이온들과 함께 방사기원 ^{40}Ar 과 ^{87}Sr 도 함께 확산 제거된 것으로 판단된다. 이들의 제거는 $K^+ \rightarrow ^{40}Ar^0$ 붕괴과정에서 전하 감소와 $^{87}Rb^+ \rightarrow ^{87}Sr^{2+}$ 붕괴과정에서의 전하 증가로 모핵종보다 촉진되었으며, 그 결과, 연대가 급속히 감소하였다. 산화가 완결된 후기에는 산화흑운모는 질석화 과정과 분해 과정만 받게 되었다. 이 시기에는 산화가 끝나 흑운모내에서 양이온들의 확산이 거의 없기 때문에 ^{40}Ar 과 ^{87}Sr 의 손실은 적다. 층간의 완전한 수화와 이온교환 작용을 동반하는 질석화 작용은 외부기원 ^{87}Sr

이 질석층간으로 도입되었다 하더라도 등시선 연대에는 큰 영향을 미치지 않는다. 즉 외부로부터 질석층내로 도입된 ^{87}Sr 은 Rb-Sr 자료를 단지 전암시료와 산화흑운모 사이의 단순한 직선혼합선 상에 위치시키므로 더 이상 급격한 연대의 변화는 나타나지 않는다. 물론 풍화초기에도 외부기원의 ^{87}Sr 가 산화중인 흑운모내에 일부 생성된 질석층내로 도입되었을 수 있다. 그러나 이 시기의 연대 감소는 Fe^{2+} 의 산화가 완결될 때 까지, 거의 전적으로 확산에 의한 흑운모 층간의 ^{87}Sr 의 부분 방출로 인한 것이다.

Table 1. Rb-Sr isotopic data of biotite, whole rock, and plagioclase in the weathering profile of granodiorite

Sample ¹	Depth (m)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr ²	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2s SE	Age (Ma) ³
Bt12	-0.4	276	88.5	9.029	0.721745	0.000014	38.9±0.3
Bt11	-1.4	303	156	5.618	0.719891	0.000014	39.3±0.3
Bt10	-3.2	399	123	9.396	0.721525	0.000013	35.5±0.2
Bt9	-5.1	369	115	9.276	0.722075	0.000013	40.4±0.3
WR10		87.6	408	0.6213	0.717105	0.000011	
Bt8	-0.1	402	92.0	12.66	0.727767	0.000014	61.7±0.3
Bt7	-0.7	466	106	12.74	0.725570	0.000013	48.7±0.3
Bt6	-1.5	447	92.5	14.00	0.728641	0.000013	60.3±0.3
Bt5	-2.2	425	85.9	14.33	0.727623	0.000013	53.6±0.3
WR6		97.2	437	0.6443	0.717206	0.000010	
Bt4	-3.7	462	71.5	18.75	0.732119	0.000011	55.2±0.3
Bt3	-4.7	450	54.5	23.99	0.750560	0.000021	98.5±0.5
Bt2	-5.0	448	45.9	28.45	0.771802	0.000024	136.5±0.7
Bt1	-5.3	486	8.51	171.7	1.112340	0.000024	162.2±0.8
WR1		109	440	0.7184	0.717990	0.000010	
PL1		95.1	644.7	0.4272	0.717353	0.000013	

1. WR, whole rock; Bt, biotite; PL, plagioclase.

2. Reproducibility was below 0.5%.

3. Whole rock -biotite apparent ages.

Table 2. K-⁴⁰Ar data of biotite in the weathering profile of granodiorite (Jeong and Kim, 2003)

Sample	K (wt%)	wt (g)	³⁶ Ar (10 ⁻¹⁰ ccSTP/g)	⁴⁰ Ar radiogenic (10 ⁻⁸ ccSTP/g)	Age (Ma)	uncertainty
Bt12	3.324	0.00845	193.001	835.289	63.601	1.269
Bt11	4.82	0.00796	413.134	916.682	48.340	1.078
Bt10	5.155	0.00829	326.543	1044.040	51.434	1.030
Bt9	5.184	0.00881	365.012	1164.938	56.980	1.159
Bt8	5.008	0.00996	223.200	1534.758	78.653	1.796
Bt7	5.26	0.0091	222.054	1705.182	81.637	1.608
Bt6	5.762	0.00867	268.770	1732.581	75.844	1.492
Bt5	5.528	0.0087	268.871	1384.417	63.389	1.259
Bt4	5.608	0.0099	223.976	1677.835	75.473	1.485
Bt3	6.347	0.00848	220.997	2416.186	95.495	1.869
Bt2	6.843	0.0086	141.767	3742.273	135.651	2.741
Bt1	7.678	0.01014	27.028	5139.093	164.676	3.181

결론

흑운모내 Fe²⁺의 산화정도에 따라 흑운모의 Rb-Sr 동위원소연대가 체계적으로 감소하는 경향을 보이며, 이는 K-Ar 연대의 감소경향과 일치하나 Rb-Sr 연대가 K-Ar 연대보다 더 감소하였다. 연대 감소의 원인은 Fe²⁺의 산화로 발생하는 과잉전하가 양이온들의 방출로 해소되는

과정에서 층간의 탈핵종인 ⁸⁷Sr과 ⁴⁰Ar이 모핵종인 ⁸⁷Rb과 K보다 상대적으로 더 많이 방출되었기 때문이다. 이는 탈핵종의 전하가 모핵종과 달라져 발생한 불안정성 때문으로 판단된다. 모핵종의 경우, K이 또다른 모핵종인 Rb보다 상대적으로 더 많이 방출되었기 때문에 Rb-Sr 연대가 K-Ar 연대보다 더 감소한 것으로 판단된다. 풍화 초기에 흑운모의 동위원소연대가 빠르

참 고 문 헌

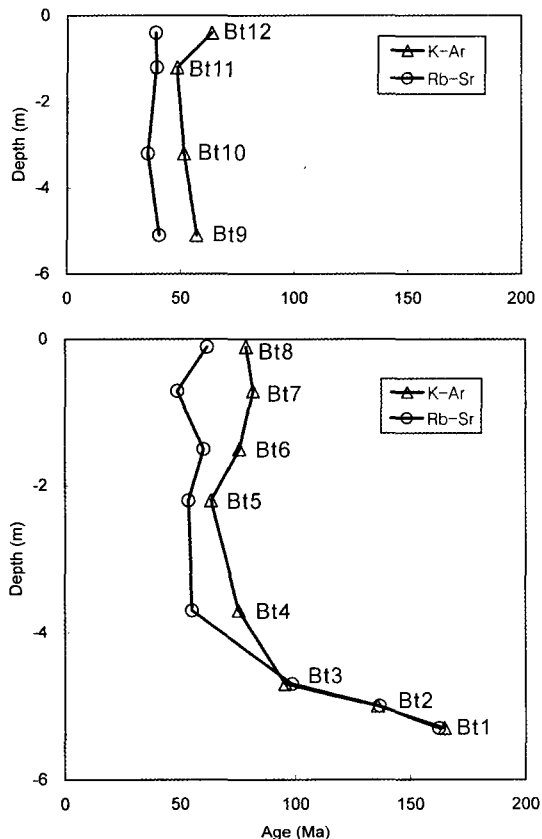


Fig. 3. Rb-Sr and K-Ar isotopic ages of biotites in the weathering profile of granodiorite, Yecheon. See Jeong and Kim (2003) for the more detailed mineralogy and sample locations in the profile.

게 감소하므로 풍화의 영향을 조금이라도 받은 흑운모는 모암의 연대측정 대상으로는 부적합하다. 그러나 방사기원 동위원소들의 거동은 풍화과정에서 흑운모의 지화학적 및 구조적 변화에 대한 정보를 제공한다.

사 사

본 연구는 2004년도 안동대학교 특별학술연구사업(2004-0178)의 지원을 받아 수행되었다. 원고를 심사하여 주신 김건영박사와 익명의 심사위원께 감사한다.

정기영, 김수진, 김영호, 조현구 (1995) 산청 고령토 중의 흑운모의 풍화작용에 의한 캐올리나이트의 생성. 한국광물학회지, 8, 37-45.

Blum, J.D. and Erel, Y. (1997) Rb-Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence. The importance of biotite weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3193-3204.

Clauer, N., O'Neil, J.R., and Bonnot-Courtois (1982) The effect of natural weathering on the chemical and isotopic compositions of biotites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1755-1762.

Dong, H., Peacor, D.R., and Murphy, S.F. (1998) TEM study of progressive alteration of igneous biotite to kaolinite throughout a weathered soil profile. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 1881-1888.

Fordham, A.W. (1990) Formation of trioctahedral illite from biotite in a soil profile over granite gneiss. *Clays Clay Miner.*, 38, 187-195.

Goldich, S.S. and Gast, P.W. (1966) Effects of weathering on the Rb-Sr and K-Ar ages of biotite from the Morton Gneiss, Minnesota. *Earth Planetary Sci. Lett.*, 1, 372-375.

Harris, W.G., Zelazny, J.C., and Bloss, F.D. (1985a) Biotite kaolinitization in Virginia Piedmont soils: II. Zonation in single grains. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, 1297-1302.

Harris, W.G., Zelazny, J.C., Baker, J.C., and Martens, D.C. (1985b) Biotite kaolinitization in Virginia Piedmont soils: I. Extent, profile trends, and grain morphological effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, 1290-1297.

Jeong, G.Y. (2000) The dependence of localized crystallization of halloysite and kaolinite on primary minerals in the weathering profile of granite. *Clays Clay Miner.*, 48, 196-203.

Jeong, G.Y. and Kim, H.B. (2003) Mineralogy, chemistry, and formation of oxidized biotite in the weathering profile of granitic rocks. *Am. Mineral.*, 88, 352-365.

Ludwig, K.R. (2001) Users manual for Isoplot/Ex rev. 2.49, A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication No. 1a. Berkeley, CA, USA, 56 p.

Michell, J.G. and Taka, A.S. (1984) Potassium and argon loss patterns in weathered micas: implications for detrital mineral studies, with particular reference to the Triassic palaeogeography of the British Isles. *Sed. Geol.*, 39, 27-52.

- Mitchell, J.G., Penven, M., Ineson, P.R., and Miller, J.A. (1988) Radiogenic argon and major-element loss from biotite during natural weathering: a geochemical approach to the interpretation of potassium-argon ages of detrital biotite. *Chem. Geol. (Iso. Geo. Sec.)*, 72, 111-126.
- Murphy, S.F., Brantley, S.L., Blum, A.E., White, A.F., and Dong, H. (1998) Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: II. Rate and mechanism of biotite weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 227-243.
- Rebertus, R.A., Weed, S.B., and Buol, S.W. (1986) Transformation of biotite to kaolinite during saprolite-soil weathering. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 810-819.
- Renne, P.R., Becker, T.A., and Swapp, S.M. (1990) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser-probe dating of detrital micas from the Montgomery Creek Formation, northern California: clues to provenance, tectonics, and weathering processes. *Geology*, 18, 563-566.
- Scott, A.D. and Amonette, J. (1988) Role of iron in mica weathering. In: Stucki, J.W. and Schwertmann, U. (eds.), *Iron in soils and clay minerals*. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 537-625.
- Taylor, A.S., Blum, J.D., Lasaga, A.C., and MacInnis, I.N. (2000) Kinetics of dissolution and Sr release during biotite and phlogopite weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 1191-1208.
- Zartman, R.E. (1964) A geochronologic study of the Lone Grove Pluton from the Llano Uplift, Texas. *J. Petrol.*, 5, 359-408.

2005년 3월 10일 원고접수, 2005년 3월 18일 게재승인.