

강원도 임원지역 우백질 화강편마암에 나타난 희토류원소 테트라드 효과의 지구화학적 의의

이승구^{1,*} · 김건한² · 송용선³ · 김남훈³ · 박계현³

¹한국지질자원연구원 지하수지열연구부, ²한국지질자원연구원 지질환경재해연구부, ³부경대학교 환경지질과학과

Geochemical Implication of Rare Earth Element Tetrad Effect from a Leucocratic Granite Gneiss in the Imweon Area, Gangwon Province, Korea

Seung-Gu Lee^{1,*}, Kun-Han Kim², Yong Sun Song³, Nam Hoon Kim³ and Kye Hun Park³

¹Groundwater and Geothermal Resources Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

²Geological and Environmental Hazard Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

³Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

요약: 강원도 임원진 부근에 분포하는 선캠브리아기 우백질 화강편마암체 노두에서의 희토류원소 분포도가 갖는 지구화학적 의의에 대해 토의하고자 한다. 이 노두는 흑운모 편마암을 포획암으로 갖고 있으며, 이 흑운모 편마암과 접촉하고 있는 우백질 화강편마암은 주변에 비해 구성광물의 입자가 큰 거정질이고, 접촉변성 작용의 흔적은 관찰되지 않는다. 이 노두에서의 우백질 화강 편마암은 풍화도와 관계없이 전반적으로 Eu의 강한 부(-)의 이상과 더불어 희토류원소의 M-형의 테트라드 효과라 불리는 특이한 희토류원소 분포도 특성을 갖고 있다. 그리고 흑운모 편마암과의 접촉부에서는 M-형의 테트라드 효과가 약화되었거나 혹은 부분적으로 W-형의 테트라드 효과가 관찰된다. 우백질 화강편마암에서의 Eu의 부의 이상은 Ca/Sr비의 변화뿐만 아니라 테트라드 효과의 존재와도 밀접한 연관성을 보여준다. 이는 임원지역의 노두에서 관찰된 희토류원소의 테트라드 효과가 우백질 화강편마암의 분화과정상에서 형성된 것이며, 암석의 풍화가 Eu의 이상 혹은 Ce의 이상의 변화를 가져올 수는 있지만 희토류원소의 테트라드 효과를 만들거나 크기를 변화시킨 요인은 아님을 지시해준다.

핵심어: 희토류원소, 테트라드 효과, 우백질 화강편마암, Eu의 이상, 임원

Abstract: Here we discuss a geochemical characteristic of rare earth element (REE) pattern of a Precambrian leucocratic granite gneiss at Imweon, Gangwon Province, Korea. The outcrop includes biotite gneiss xenolith. The leucocratic granite gneiss contacting with biotite gneiss is pegmatitic. However, there is no evidence of contact metamorphism between biotite gneiss and leucocratic-pegmatitic granite gneiss. The leucocratic granite gneiss shows a specific phenomenon of M-type (convex curved) tetrad effect in chondrite-normalized REE patterns with large negative Eu anomaly. The degree of REE tetrad effect in the leucocratic-pegmatitic granite gneiss is weak and shows partly W-type (concave curved) tetrad effect. The Eu anomaly of leucocratic granite gneiss has close relationship with the degree of tetrad effect as well as Ca/Sr ratio. Our results suggest that the REE tetrad effect from the leucocratic granite gneiss should be formed during differentiation process of granitic magma. We also confirmed that the weathering might affect Eu or Ce anomaly rather than the formation of REE tetrad effect in granitic rock.

Key words: Rare earth element, Tetrad effect, Leucocratic granite gneiss, Eu anomaly, Imweon

*Corresponding author: Tel: 82-42-868-3376, E-mail. sgl@kigam.re.kr

서 언

희토류원소는 유사한 물리적/화학적 특성과 더불어 자연계 내에서 규칙성이 매우 강하기 때문에, 지난 45여년간 암석, 토양, 해수, 지하수와 같은 지구구성물질 및 지구외물질(운석)의 성인연구, 지구시스템의 생성시 및 현재의 지구화학적 환경변화를 해석하는 데 아주 중요한 도구로 사용되어 왔다(Taylor and McLennan, 1985; Lipin and McKay, 1989; Johannesson *et al.*, 1995, 1996, 1997; Bau, 1996; Irber, 1999; Dia *et al.*, 2000; Monecke *et al.*, 2002, 2007). 그리고 희토류원소의 분포도 특성과 관련되어 최근에 비교적 활발하게 연구가 진행되고 있는 주제가 희토류원소의 테트라드 효과라 할 수 있다. 여기서 “테트라드 효과”라 함은 희토류원소의 분포도가 La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho, Er-Tb-Yb-Lu과 같이 4개의 분리된 곡선으로 구성된 것을 일컫는 용어이며, 이중 Gd를 2번째와 3번째의 공통원소로 갖는다. Masuda *et al.*(1987)은 자연계내에는 “M-type(convex curved)”와 “W-type(concave curved)”의 테트라드 효과를 보여주는 암석이 존재할 것이라고 예측하였다. “M-type”의 암석시료는 중국의 화강암에서 처음으로 보고되었고(Masuda and Akagi, 1989), “W-type”의 암석시료는 석회암과 척트시료에서 보고된 바 있다(Kawabe *et al.*, 1991; Minami *et al.*, 1998). 우리 나라의 경우 강원도 임원지역의 선캠브리아기 우백질화강편마암에서 처음으로 보고된 바 있다(Lee *et al.*, 1994).

상기의 희토류원소 테트라드의 형성메커니즘에 관해서는 아직 미해결과제가 많이 남아있다. 일부 연구자는 희토류원소의 테트라드 효과가 분석과정상의 오류 혹은 구성광물의 조합에 의해 형성된다고 주장하였다(Yurimoto *et al.*, 1990; McLennan, 1994). 하지만 ICP-MS와 같은 분석장비의 개발과 더불어 여러 연구자의 연구결과에 의하면, 희토류원소의 테트라드 효과는 실험실에서의 분석과정의 오류에 의하거나 혹은 광물의 조합이 아니라는 것이 명백하게 밝혀졌다(Lee *et al.*, 1994; Bau, 1996; Irber, 1999; Jahn *et al.*, 2001; Monecke *et al.*, 2002, 2007). 그리고 Irber(1999)와 Monecke *et al.*(2002)는 상기의 4개의 곡선에 대해서 정량적으로 그 크기를 계산하는 식을 제안하였다. 특히 Monecke *et al.*(2007)은 동일시료에 대한 반복실험을 통해서 Monecke *et al.*(2002)이 제안한 식을 토대로, 미세하게 보이는 테트라드 효과도 지구화학적인 의의를 지니고 있음을 밝혀냈다.

현재까지의 연구결과에 의하면, 화성암과 같은 고온

암체에서의 희토류원소 테트라드 효과의 형성과 관련된 모델은 크게 3가지로 구분된다. 첫째는 화성암의 결정분화 과정동안에 생성된 모나자이트, 저어콘, 인회석과 같이 희토류원소를 많이 함유하는 광물의 조합에 의한다는 가설이다(Yurimoto *et al.*, 1990; McLennan, 1994). 두 번째 가설로는 화성암의 분화과정에 있어서의 유체와 용융체간의 반응에 의해 최후기의 분화산물로서 생성된다는 것이다(Irber, 1999; Jahn *et al.*, 2001). 그리고 대부분이 열수광상과 관련되어 분포하는 화강암에서 관찰되어진다(Bau, 1996; Irber, 1999; Monecke *et al.*, 2002; Veksler *et al.*, 2005). 특히 Irber(1999)는 화강암에서 관찰되는 “M-type” 테트라드 효과의 보완형인 “W-type” 테트라드 효과가 열수광상 생성물에 존재할 것이라고 예측하였지만, Monecke *et al.*(2002)는 열수광상 생성물도 “M-type”의 테트라드 효과를 지니고 있는 것으로 보고한 바, 아직까지 고온성 지질매체에서의 “W-type”의 테트라드 효과는 찾지 못하였다. 세번째는 Takahashi *et al.*(2002)에 의한 화강암의 풍화도와 연관이 있다는 주장이다. 그러나 Monecke *et al.*(2002, 2003)은 상기의 가설이 모두 문제가 있다고 지적하였다. 이는 M-type의 테트라드 효과가 화성암 특히 화강암의 분화시기중 언제 만들어졌는지 즉 마그마가 생성된 초기부터 이미 존재하였는지, 혹은 화강암의 분화/정출 과정에서 형성되었는지, 아니면 열수광상의 형성과 관련되어 마그마로부터 나온 열수용액과의 반응에 의해 형성되었는지에 대하여는 아직 명확하게 밝혀지지 않았음을 지시해준다고 볼 수 있다. 어쨌든, 현재까지의 연구결과에 의하면 화성암류에서의 희토류원소 테트라드 효과는 화성암의 분화과정 및 이와 관련되어 형성된 열수용액과 밀접한 연관성이 있는 것으로 요약된다.

Lee *et al.*(1994)은 강원도 임원지역에 분포하는 우백질 화강편마암에서 희토류원소의 테트라드 효과가 관찰된다고 보고한 바 있다. 이 우백질 화강편마암은 1) 주변에 열수기원의 장식 및 도석광상 등이 분포하고(고상모 외, 2001), 2) 또한 고도의 변성작용을 받았으며, 3) 해안가에 위치하여 암석의 풍화가 다른 지역에 비해 빠르게 진행되므로 앞 절에서 언급된 희토류원소의 테트라드 효과의 성인과 관련된 가설을 토대로 연구하기에 매우 적합한 시료이다. 이 논문에서는 이 임원지역의 우백질 화강편마암의 본체 중 남쪽의 임원진항으로부터 북서쪽으로 약 2 km 떨어진 곳에 분포하는 우백질 화강편마암 노두에서의 희토류원소 분포도 변화에 대해 토의하고자 한다(Fig. 1과 2 참조). 이 노두는 풍화가 심하게 진행되어 거의 토양화 되어있는

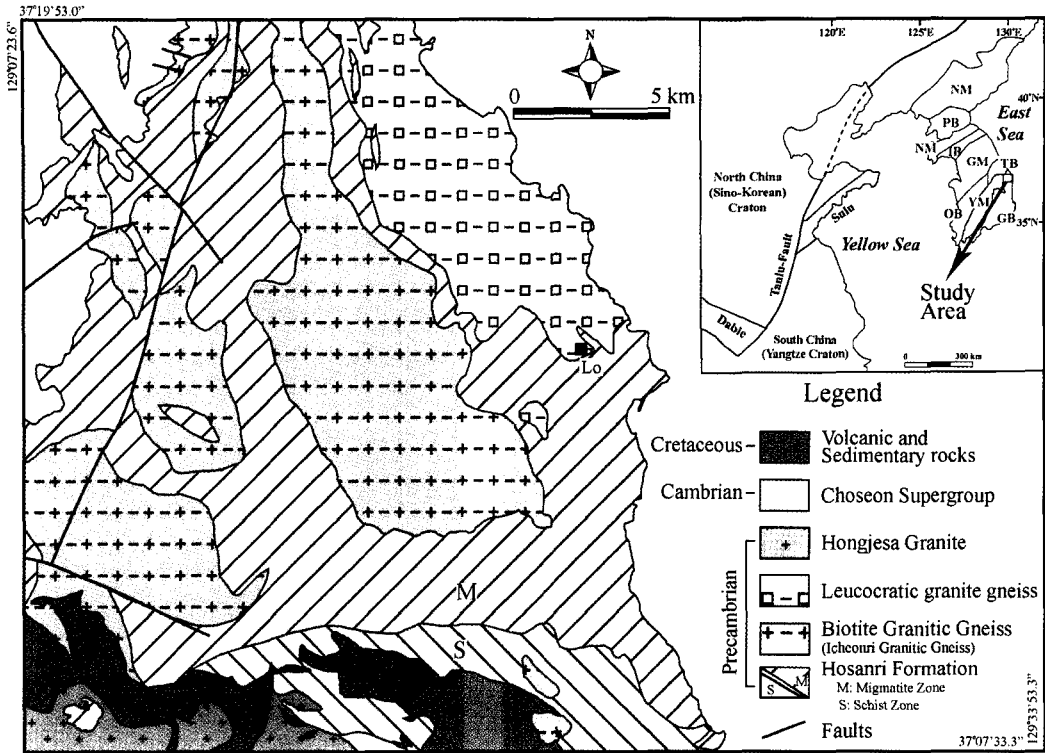


Fig. 1. Simplified regional geologic map of the northeastern Yeongnam Massif and the location (Lo) of the outcrop in this study.

흑운모 편마암을 포획하고 있으며, 흑운모 편마암과의 접촉부에 분포하는 우백질 화강편마암은 주변의 우백질 화강편마암보다는 구성광물의 입자가 큰 특징을 갖고 있다. 이 논문의 주목적은 흑운모 편마암과의 접촉부 및 주변 우백질 화강편마암에서의 희토류원소의 분포도 변화가 희토류원소 테트라드 효과의 형성과정과 어떻게 연계되어 있는가를 지구화학적으로 밝혀내는데 있다.

일반지질 및 시료의 특성

연구대상 시료는 영남육괴 북동부의 동해안가에 길게 남북으로 분포하는 우백질 화강편마암류 중 남단에 분포하는 소규모의 노두로서(Fig. 2), 혼성암질 편마암과의 접촉부에 분포한다. 우백질 화강편마암은 주로 괴상의 형태로서 산출되며, 부분적으로는 석류석결정이 선구조를 이루며 분포한다. 그리고 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 거의 수직으로 분포하는 흑운모 편마암 포획질의 포획암에 의해 우백질 화강편마암이 양분되어 있다. 이 흑운모 편마암과의 경계부에서의 우백질



Fig. 2. Outcrop of the Imweon leucocratic granite gneiss. This outcrop locates at the boundary between leucocratic granite gneiss and migmatitic gneisses (37°14.20'N ~37°14.24'N 129°19.80'E~129°19.82'E). The number 2002 is omitted in 2002a~2002j. Samples 2002a to d and 3322 are leucocratic gneiss. Sample 2002a is severely weathered. Samples 2002f, 3319 and 3320 are leucocratic-pegmatitic granite gneiss. And samples 2002e, 2002g to 2002j are biotite gneiss (black-colored characters). The black lines represent the boundary between leucocratic-pegmatitic granite gneiss and biotite gneiss.

Table 1. Samples and their status

	Sample type	Status
3319	leucocratic-pegmatitic granite gneiss	Fresh
3320	Leucocratic granite gneiss	Fresh
3322	Leucocratic granite gneiss	Fresh
2002a	Leucocratic granite gneiss	Soil
2002b	Leucocratic granite gneiss	Fresh
2002c	Leucocratic granite gneiss	Weathered
2002d	Leucocratic granite gneiss	Weathered
2002e	Biotite gneiss	Soil
2002f	leucocratic-pegmatitic granite gneiss	Fresh
2002g	Biotite gneiss	Soil
2002h	Biotite gneiss	Soil
2002i	Biotite gneiss	Soil
2002j	Biotite gneiss	Soil

화강편마암은 주변에 비해 광물입자가 상대적으로 큰 편이다.

이 연구에서는 희토류원소의 테트라드 효과를 갖는 암석의 분포와 더불어 포획암과의 상관성을 조사하기 위해서, 포획암인 흑운모 편마암을 기준으로 하여 주변부로 가면서 우백질 화강편마암을 채취하였다(Fig. 2). 흑운모 편마암의 경우 모두 풍화가 심하게 진행되어 있기 때문에, 모종삽으로 유기물이 섞여 있는 지표면을 긁어낸 후, 토양화된 내부시료를 채취하였다. 우백질 화강편마암의 경우, Fig. 2의 좌측에서 채취된 2002c와 2002d(Fig. 2에서는 c, d로 표시)는 육안상으로도 약간의 풍화가 진행된 시료이고, 2002a는 토양화되어 있다. 그 외의 우백질 화강편마암은 비교적 매우 신선한 시료이다. 채취된 시료의 종류 및 풍화도에 대해서는 Table 1에 정리하였다.

현미경하에서 구성광물입자의 크기에 관계없이 모두 주구성광물은 석영, 미사장석, 사장석이며, 석류석, 백운모, 흑운모, 규선석 등도 관찰된다. 이외에 녹니석, 저어콘이 미량광물로 존재한다. 석류석의 경우, 우백질 화강편마암 본체에서는 선구조를 형성하면서 분포하기도 하며, 직경이 4 cm가 넘는 거대결정으로 관찰된다.

실험 방법

우백질 화강편마암 및 흑운모 편마암시료의 주성분과 희토류원소는 각각 한국지질자원연구원의 XRF (Shimadzu MXF-2300)와 ICP-MS(Elan 6100, Perkin-Elmer Ltd.)를 이용하여 분석하였다. 주성분의 분석오차는 3% 이내이고 미량원소와 희토류원소의 경우 분석오차는 10% 이내로 판단된다. ICP-MS로 희토류원

소를 분석함에 있어서, 분석자료의 신뢰도를 확인하기 위해 한국지질자원연구원에서 만든 우리나라의 화강암 표준시료인 KG-1과 일본의 화강암 표준시료인 JG-1a를 사용하여 수시로 검토하였다. 그리고 일부 시료(3319, 3320, 3322)에 대해서는 한국지질자원연구원에 설치되어 있는 열이온화 질량분석기(모델명: JEOL 05RB)를 이용하여 동위원소희석법으로 희토류원소 함량을 측정하였다. 동위원소 희석법에 의한 희토류원소의 함량에 대한 오차는 1-3% 이내 이다(이승구 외, 2001).

결 과

Table 2에는 이 논문에 사용된 우백질 화강편마암과 흑운모 편마암시료의 주성분과 희토류원소의 함량이 기재되어 있다. 우백질 화강편마암은 73.-75.9%의 높은 SiO₂ 함량을 보여주며, CaO와 total Fe₂O₃의 함량은 1% 미만으로 매우 낮다. 그리고 Fig. 3에는 Lee *et al.* (1994)가 발표한 시료와 함께, 조사 노두에서의 암석과 토양시료에 대한 희토류원소 분포도를 도시하였다. Fig. 3a와 3b의 우백질 화강편마암시료들은 비교적 현저한 M-type의 희토류원소 테트라드 효과를 보여준다. Fig. 3b에서 토양화된 시료인 2002a는 Eu의 부(-)의 이상이 다른 시료에 비해 비교적 약하다. 반면에 Fig. 3c의 페그마타이트질 우백질 화강편마암 시료중 동위원소희석법으로 측정된 3319시료의 경우, Er에서 Lu까지의 제 4번째 곡선에서 테트라드가 관찰되고, 시료번호 3320은 La-Nd의 첫 번째 곡선에서는 W-type의 테트라드 효과가, 4번째 곡선에서는 M-type의 테트라드 효과가 관찰된다. 그러나 2002f 시료는 테트라드 효과가 거의 없을 뿐 만 아니라, Eu의 이상도 다른 시료들과는 다르게 정(+)의 이상을 보여준다. Figure 3d는 모두 토양화된 흑운모 편마암에서의 희토류원소 분포도로서, 보편적인 지각구성암석의 분포도 특성(Taylor and McLennan, 1985)을 보여준다. 전반적으로 볼 때, 흑운모 편마암에서는 희토류원소의 테트라드 효과가 거의 존재하지 않는다.

토 의

희토류원소의 테트라드 효과를 토의함에 있어서, 분석자료의 신뢰성이 중요하다는 것은 이미 이전의 여러 연구자에 의해 토의되었다(McLennan, 1994; Monecke *et al.*, 2007). 그리고 Monecke *et al.*(2002, 2007)은 제1테트라드, 제3테트라드, 그리고 제4테트라드의 크

Table 2. Major element composition (wt. %) and REE, Sr, Rb, Ba abundances (ppm) for the leucocratic granite gneiss and biotite gneiss from Imweon area, Korea. GR: leucocratic granite gneiss, QTZ: leucocratic-pegmatitic granite gneiss, SCH: biotite gneiss, (S): soil

Samples	3319 QTZ	3320 GR	3322 GR	2002a GR(S)	2002b GR	2002c GR	2002d GR	2002e SCH(S)	2002f QTZ	2002g SCH(S)	2002h SCH(S)	2002i SCH(S)	2002j SCH(S)
SiO ₂	75.80	75.90	75.90	73.30	75.10	75.20	74.30	78.10	73.30	72.70	70.50	59.00	62.50
TiO ₂	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.40	0.04	0.24	0.54	0.66	0.47
Al ₂ O ₃	14.80	14.60	14.70	15.00	14.60	14.90	15.10	11.10	15.50	15.30	13.70	18.70	18.10
Fe ₂ O ₃	0.18	0.16	0.16	1.16	0.45	0.46	0.75	3.25	0.06	2.03	5.83	7.55	6.10
MnO	0.03	0.03	0.03	0.12	0.02	0.03	0.06	0.04	0.01	0.03	0.04	0.05	0.08
MgO	0.12	0.09	0.09	0.05	0.03	0.02	0.02	0.94	0.01	0.52	1.56	2.37	1.66
CaO	0.73	0.60	0.59	0.44	0.42	0.35	0.43	0.65	0.28	0.38	0.91	0.96	0.89
Na ₂ O	3.27	4.57	4.44	3.38	3.68	2.89	4.24	1.22	3.47	1.97	1.94	4.06	3.89
K ₂ O	4.92	3.78	3.77	4.98	4.73	5.07	3.93	1.08	6.22	4.80	1.73	4.63	4.14
P ₂ O ₅	0.11	0.24	0.24	0.16	0.08	0.09	0.11	0.06	0.17	0.10	0.14	0.30	0.18
Ig. Loss	-	-	-	1.17	0.53	0.78	0.77	2.90	0.73	1.79	3.04	1.52	1.58
Total	100.01	100.01	99.96	99.80	99.68	99.83	99.74	99.74	99.79	99.86	99.93	99.80	99.59
A/CNK	1.23	1.15	1.18	1.28	1.20	1.37	1.26	-	1.20	-	-	-	-
A/NK	1.38	1.26	1.29	1.37	1.25	1.45	1.35	-	1.25	-	-	-	-
Rb	142.00	86.40	10.80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	74.70	12.50	0.89	-	-	-	-	-	-	-	81.0	96.0	98.0
Ba	236.00	33.50	4.59	62.7	20.1	21.2	19.8	275.2	112.3	392.8	251.0	632.0	697.0
Y	-	-	-	7.93	9.69	6.75	10.0	14.8	0.82	20.6	19.4	18.6	16.1
La	5.76	2.17	0.12	3.73	3.39	3.49	3.24	36.0	3.70	27.3	37.9	43.9	33.1
Ce	10.60	2.79	0.40	8.72	6.86	7.57	6.29	77.3	7.98	63.6	70.0	85.3	64.0
Pr	-	-	-	0.84	0.73	0.88	0.85	7.43	0.45	6.36	8.12	9.34	6.68
Nd	4.42	1.57	0.16	3.44	2.93	3.67	3.60	29.1	1.58	25.30	35.30	40.60	28.90
Sm	1.09	0.36	0.06	1.18	0.96	1.31	1.35	5.02	0.23	5.98	6.42	7.43	5.53
Eu	0.26	0.04	0.00	0.11	0.03	0.03	0.02	0.57	0.09	0.45	0.68	0.97	0.89
Gd	0.87	0.26	0.07	1.10	0.95	1.10	1.27	4.36	0.18	5.31	4.92	5.65	4.09
Tb	-	-	-	0.20	0.20	0.18	0.24	0.51	0.02	0.75	0.76	0.86	0.62
Dy	0.58	0.18	0.16	1.12	1.21	0.92	1.36	2.71	0.11	3.58	3.80	5.09	3.81
Ho	-	-	-	0.20	0.25	0.17	0.26	0.45	0.02	0.57	0.72	0.94	0.75
Er	0.23	0.08	0.07	0.54	0.64	0.46	0.60	1.03	0.05	1.26	1.81	2.49	2.27
Tm	-	-	-	0.10	0.11	0.07	0.11	0.15	0.01	0.17	0.26	0.28	0.28
Yb	0.23	0.23	0.02	0.77	0.66	0.45	0.63	0.86	0.07	0.91	1.69	2.06	2.33
Lu	0.03	0.11	0.02	0.09	0.09	0.06	0.09	0.12	0.01	0.12	0.28	0.24	0.25
CaO/Sr	0.01	0.05	0.66	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.01
Rb/Sr	1.90	6.91	12.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr/Ba	3.16	0.37	0.19	-	-	-	-	-	-	-	0.32	0.15	0.14
Y/Ho	-	-	-	39.7	38.7	39.7	38.5	32.9	41.3	36.4	26.9	26.2	28.2
Eu/Eu* ¹⁾	0.8	0.36	0.18	0.33	0.1	0.07	0.06	0.41	1.44	0.27	0.36	0.44	0.55
T ₁ ²⁾	-	-	-	0.11	0.02	0.03	0.08	0.07	0.12	0.11	0.10	0.08	0.09
T ₃	-	-	-	0.13	0.10	0.03	0.09	0.10	0.06	0.04	0.04	0.01	0.02
T ₄	-	-	-	0.25	0.15	0.03	0.18	0.04	0.11	0.03	0.17	0.15	0.24

¹⁾Eu* is defined as the ratio of observed Eu abundance to that which would fall on the Sm-Gd join in chondrite-normalized REE patterns.

²⁾T₁ = SQRT(1/2 × ((Ce)_{CN} / ((La)_{CN}^{2/3} × (Nd)_{CN}^{1/3} - 1)² + ((Pr)_{CN} / ((La)_{CN}^{1/3} × (Nd)_{CN}^{2/3} - 1)²)

T₃ = SQRT(1/2 × ((Tb)_{CN} / ((Gd)_{CN}^{1/3} × (Ho)_{CN}^{2/3} - 1)² + ((Dy)_{CN} / ((Gd)_{CN}^{1/3} × (Ho)_{CN}^{2/3} - 1)²)

T₄ = SQRT(1/2 × ((Tm)_{CN} / ((Er)_{CN}^{2/3} × (Lu)_{CN}^{1/3} - 1)² - [(Yb)_{CN} / ((Er)_{CN}^{1/3} × (Lu)_{CN}^{2/3} - 1]²), (Monecke *et al.*, 2002)

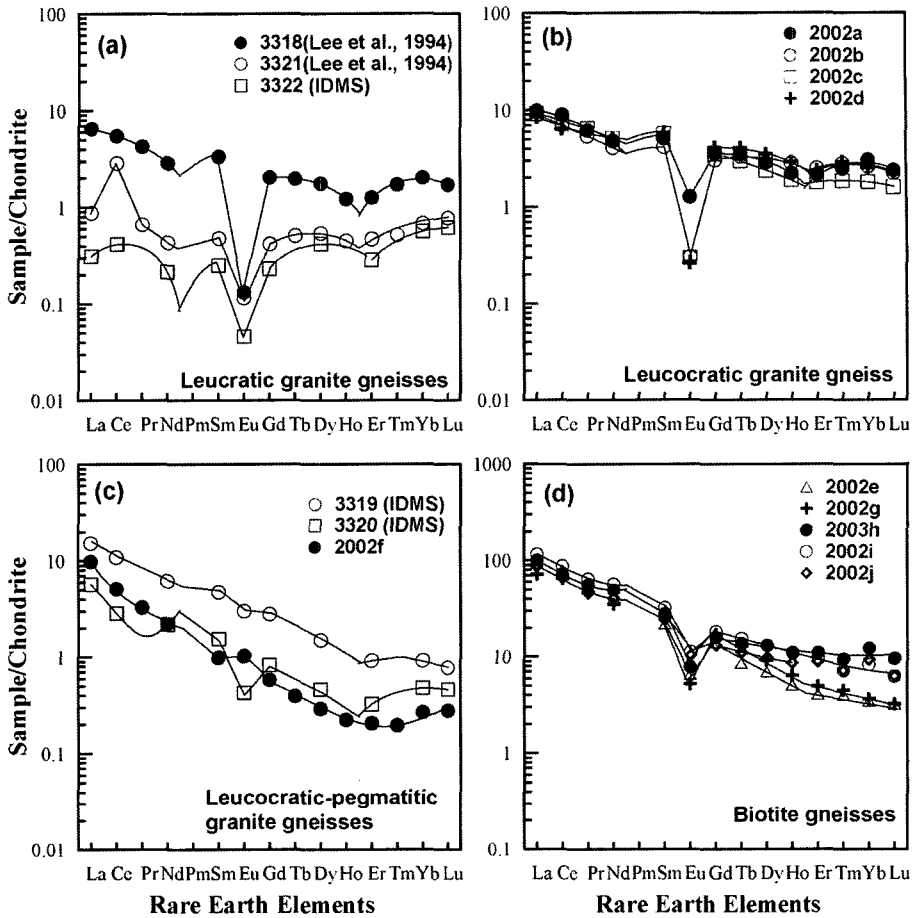


Fig. 3. Chondrite-normalized REE patterns (Masuda *et al.*, 1973; Masuda, 1975) for the samples at the outcrop in Fig. 2. (a) and (b): leucocratic granite gneiss, (c): leucocratic-pegmatitic granite gneiss (d): weathered biotite gneisses. The samples in (a) and (c) were measured by ID-TIMS (JEOL 05-RB mass spectrometer). The samples in (b) and (d) were measured by ICP-MS.

기를 정량화한 후, 그 값을 토대로 테트라드 효과의 지구화학적 의미를 토의하였다. 이 때, 제2테트라드는 Eu 이 대부분 강한 부(-)의 이상을 갖는 관계로 계산식에는 적용할 수 없기 때문에 정량화에서 제외된다. Table 2에는 Monecke *et al.*(2002)의 식을 토대로 하여 각각의 시료에 대하여 계산된 테트라드의 크기를 기재하였다. Monecke *et al.*(2007)의 연구결과에 의하면, 분석자료의 신뢰성이 높을 경우 Ti의 값이 0.05를 초과하면 해당 테트라드 곡선은 지구화학적 의미를 갖는다고 볼 수 있다. Table 2에서 동위원소 회석법으로 측정된 3319, 3320, 3322는 Pr, Tb, Ho, Tm을 측정하지 않은 관계로 Monecke *et al.*(2002)의 식을 적용할 수가 없다.

Table 2와 Fig. 3을 비교해보면, Fig. 3d의 흑운모 편마암의 경우, 희토류원소의 테트라드 효과가 거의 존재하지 않음에도 불구하고, Table 2의 2002h, 2002i, 2002j의 T_4 값을 보면 0.15 이상의 높은 값을 갖음을 알 수 있다. 이와 같은 값을 갖는 이유는 Fig. 3d의 2002h, 2002i, 2002j에서 알 수 있는 바와 같이, Tm과 Yb의 위치에 따른 것이다. 이와 같은 경우, 테트라드 효과가 존재하는지 혹은 아닌지를 판단하기는 매우 어렵다. 예를 들어, Tm의 값이 실제보다 낮게 측정된 것이라면, 이 시료들은 테트라드 효과를 지니고 있다는 해석이 가능할 것이다. 반면에, Yb의 측정치가 높은 것이라면, 테트라드 효과가 거의 존재하지 않는 것으로 볼 수 있다.

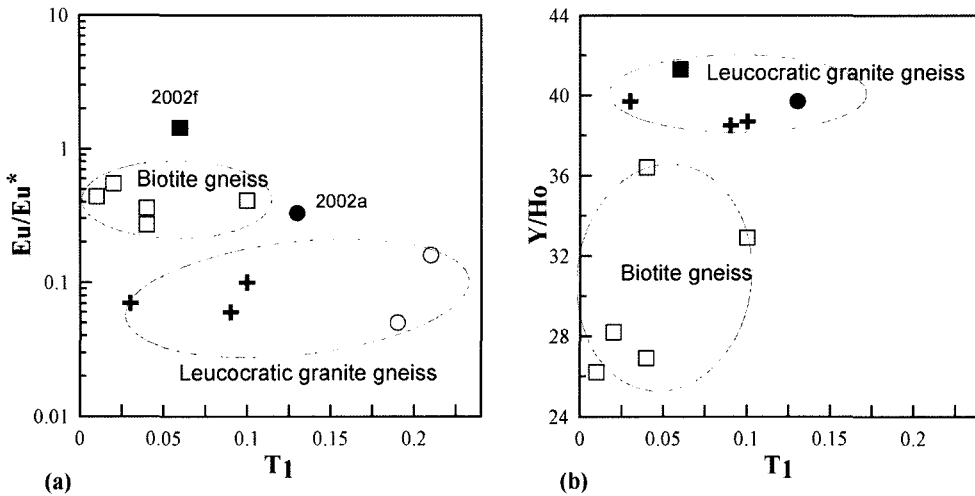


Fig. 4. A plot of the degree of REE tetrad effect (T_1 , Monecke *et al.*, 2002) vs. (a) Eu/Eu^* , and (b) Y/Ho .

희토류원소 테트라드 효과의 형성과정에 대한 고찰

희토류원소의 형성과정에 대한 지금까지의 연구결과는 서언에서 이미 요약하여 기재하였다. 본 논문에서 조사된 노두에서의 희토류원소 분포도는 서언에서 언급된 테트라드 효과의 형성에 관련된 3가지 가설 중 적어도 두가지 이상에 대한 반증을 보여주고 있다. 우선 임원지역에 분포하는 우백질 화강편마암에서의 테트라드 효과는 이미 Lee *et al.* (2004)에서 보고된 바와 같이 분석상의 오류나 광물의 조합에 의한 것이 아니라는 것이다. Takahashi *et al.* (2002)은 화강암의 풍화도의 증가와 테트라드 효과의 크기가 서로 밀접한 연관성이 있다는 보고하였으나, Monecke *et al.* (2003)은 그와 같은 주장이 문제가 있음을 지적한 바 있다. Table 1에서의 시료의 상태와 Fig. 3의 희토류원소 분포도를 비교하여 살펴보면, 도양화 되어 있는 2002a의 Eu의 부의 이상이 다른 시료에 비해 약하지만, 다른 시료들과 마찬가지로 테트라드 효과의 크기는 거의 변화가 없다. 이는 본 우백질 화강편마암에서 관찰되는 희토류원소의 테트라드 효과가 풍화작용과 관련없이 이전에 형성되어진 것임을 시사해주는 것이다.

희토류 원소의 테트라드 효과와 관련되어 이 노두가 지니는 다른 지질학적 의의는, 흑운모 편마암을 포획하고 있지만 그 접촉부에서 접촉변성작용의 흔적이 없는 페그마타이트질 우백질 화강편마암과의 연관성이다. Fig. 3c를 보면 다른 보편적인 우백질 화강편마암과 비교해 볼 때, 3319 시료와 같이 희토류원소의 테트라드

효과가 감소되거나, 3320의 시료와 같이 경희토류(La-Nd)에서 W-type 테트라드 효과가 관찰된다. 그리고 흑운모 편마암의 사이에서 채취된 2002f 시료의 경우 희토류원소의 테트라드 효과가 거의 존재하지 않고, 뿐만 아니라 Eu은 정(+)의 이상을 갖는다. 일반적으로, 페그마타이트질 화강암류가 화강암질 마그마의 분화과정 중 최후기 산물과 관련이 깊다는 점을 고려할 때, Fig. 3c와 같은 분포도 변화는 우백질 화강편마암이 흑운모 편마암을 관입하면서 그 접촉부에서의 반응에 의해 분포도 변화가 발생되었거나, 혹은 우백질 화강편마암의 초기물질의 분화과정 중 후기산물인 거정질 마그마가 결정화될 때 자체의 특성인 것으로 해석할 수가 있다. 그러나 다른 우백질 화강암과 동일기원의 산물일 때, Eu의 부(-)의 이상이 강하지 않거나 정(+)의 이상을 갖는 것은 일반적인 화강암질 마그마의 분화과정에 의해서는 설명이 되지 않는다. 더욱이 이 페그마타이트질의 우백질 화강편마암이 일반적인 우백질 화강편마암과는 다른 기원물질로 보기에 주변의 지질과 비교해 볼 때 무리가 있다. 따라서 Fig. 3c의 분포도 및 Eu의 이상의 변화는 마그마 분화과정 중에 만들어진 특성일 가능성, 즉 관입시에 발생되었을 가능성이 크다. 한편 Fig. 3d의 흑운모 편마암의 희토류원소 분포도에서 명확한 테트라드 효과가 보이지 않는 관계로 흑운모 편마암과 반응에 의한 것인 지를 보다 명확히 밝혀내기 위해서는 풍화가 전혀 진행되지 않은 흑운모 편마암과 우백질 화강편마암 그리고 페그마타이트질 화강편마암 노두에서의 희토류원소 및 주성분 원소 그리고 기타 미량원소와 Sr, Nd 등의 동위원소비

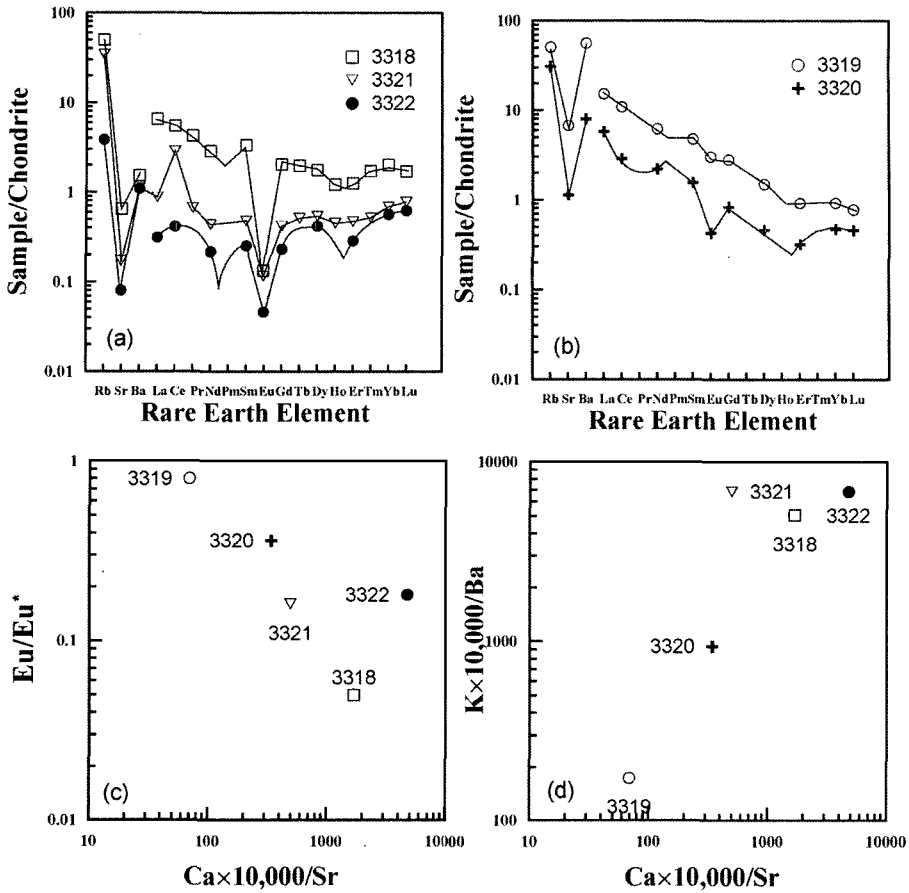


Fig. 5. (a) Chondrite normalized Rb-Sr-Ba and REE pattern (Masuda *et al.*, 1973; Masuda, 1975) of leucocratic granite gneiss measured by ID-TIMS. (b) Chondrite normalized Rb-Sr-Ba and REE pattern of leucocratic-pegmatitic gneisses measured by ID-TIMS. (c) A plot of Ca/Sr vs. Eu/Eu*, (d) A plot of Ca/Sr vs. K/Ba.

변화에 대한 연구가 필요하다고 본다.

Fig. 4는 테트라드 효과의 크기를 Eu의 이상 및 Y/Ho비에 비교하여 도시한 도면이다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이, Eu의 이상과 Y/Ho의 비 모두 흑운모 편마암과 우백질 화강편마암이 서로 다른 영역에 도시된다. 그리고 Eu/Eu*의 경우에 있어서 풍화되어 토양화된 시료 2002a와 흑운모 편마암과 접촉하고 있는 페그마타이트질의 우백질 화강편마암인 2002f시료는 비록 개수가 제한된 시료이지만 흑운모 편마암의 영역에 분포한다. 그러나 Y/Ho비에 있어서는 우백질 화강편마암의 영역에 도시된다. Y은 Ho과 이온반경이 거의 같기 때문에 동일 기원 마그마의 분화과정에서는 거의 같은 값을 갖는다. 그러므로 Fig. 4의 a와 b는 희토류 원소의 테트라드 효과는 흑운모 편마암과는 별도의 과정을 거쳐 형성되어 졌음을 지시해준다고 볼 수 있다.

Eu의 이상과 Ca/Sr 및 K/Ba과 Ca/Sr의 상관성에 대한 고찰

희토류원소의 M-type 테트라드 효과를 보여주는 화강암시료의 특징 중의 하나가 매우 강한 Eu의 부(-)의 이상이다. 일반적으로 화성암류에서 Eu의 이상은 장석의 분화과정에 기인된 것으로 해석된다. Irber(1999)와 Jahn *et al.*(2001)은 테트라드 효과의 크기가 증가하면서 Eu의 부(-)의 이상도 커짐을 보여주었다. Fig. 4의 a와 b는 Monecke *et al.*(2002)의 식을 토대로 한 우백질 화강편마암, 페그마타이트질의 우백질 화강편마암과 흑운모 편마암에서의 제1테트라드와 제3테트라드의 크기값과 Eu의 이상과의 상관도이다. 그리고 비교를 위해서 Lee *et al.*(1994)가 보고한 두 전암시료의 자료도 함께 도시하였다. Lee *et al.*(1994)이 보고한 전암시

료 3318과 3321를 도시함에 있어서, 3321의 T_1 자료는 풍화작용과 관련되어 Ce의 값이 너무 높게 나왔기 때문에 생략하였다. Fig. 4a에서 우백질 화강편마암과 흑운모 편마암이 서로 다른 분포를 하며, 우백질 화강편마암 시료 2002a와 페그마타이트질의 우백질 화강편마암 시료 2002f는 다른 영역에 분포한다. 이는 Eu의 이상은 우백질 화강편마암에서의 테트라드 효과가 형성된 이후에, 풍화작용 혹은 변성작용과 같은 2차적인 변화에 의해 영향을 가능성을 지시해주는 것이다. 이중 토양화된 우백질 화강편마암시료 2002a에서 희토류원소의 테트라드 효과의 특성은 남아있으나 Eu의 이상이 작아진 것은, 화학적 풍화과정중 물-암석반응에 의해 풍화토(암석)에 Eu의 흡착이 일어나 발생된 것으로 판단된다(Lee *et al.*, 2003, 2004). 아울러 페그마타이트질의 우백질 화강편마암에서의 Eu의 부(-)의 이상이 소멸되어 다르게 나타나는 것은 앞의 절에서 토의 한 바와 같이, 흑운모 편마암과 우백질 편마암 그리고 열수 용액 사이의 반응에 의한 것으로 사료된다. 반면에 우백질 화강편마암에서의 Eu의 이상은 장석의 분화과정과 관련이 있다고 볼 수 있다.

Fig. 5a와 5b는 동위원소 희석법으로 분석한 암석시료의 희토류원소와 Rb, Sr, Ba를 재도시한 도면이고, Fig. 5c와 5d는 Ca/Sr비에 대한 Eu/Eu*과 K/Ba의 상관관계도와 희토류원소의 분포도를 비교한 그림이다. Fig. 5a는 희토류원소의 테트라드 효과가 현저하게 발달된 시료들이다. Fig. 5b의 시료 3319는 Er-Lu까지의 제4테트라드를 제외하면 테트라드 효과가 존재한다고 하기에는 무리가 따른다. 반면에 시료 3320의 경우, 비록 Pr이 제외되어 있지만, 제1테트라드에서는 오목한 W-형의 테트라드 효과가 관찰되고, 제4테트라드에서는 M-형의 테트라드 효과가 관찰된다.

CaO 농도의 변화는 장석의 분화과정과 관련이 깊다. Fig. 5c를 보면 Eu/Eu*의 값이 작아질수록 즉 Eu의 부의 이상이 커질수록 Ca/Sr비가 증가하는 경향을 보인다. 그리고 K/Ba비는 Ca/Sr비가 증가하면서 함께 증가하는 경향을 보여준다. K/Ba비와 Ca/Sr비의 상관관계는 이 시료들이 동일기원물질로부터의 분화과정을 겪었을 가능성을 시사해준다. 그리고 Eu의 이온반경은 산화수의 변화에 따라 Sr 혹은 Ca의 이온반경과 유사하기 때문에 지구화학적 조건의 변화에 따라 광물결자 내 혹은 표면에서 다른 희토류원소에 비해 치환이나 흡착이 일어날 수가 있다. 따라서 Fig. 5c 및 5d와 같은 상관관계는 우백질 화강편마암류에서 보여지는 Eu의 이상이 화강암질 마그마의 분화과정중의 산물일 가

능성이 높음을 지시해주는 것으로 해석할 수 있다. 아울러 테트라드 효과가 가장 약한(거의 존재하지 않는) 3319시료는 Eu의 이상이 거의 존재하지 않고 Ca/Sr의 값도 작지만, 테트라드 효과가 강한 세시료는 Eu이상 뿐만 아니라 Sr의 결핍(Fig. 5a 참조)에 의해 Ca/Sr의 값도 크다. 이는 M-type의 테트라드 효과와 Eu의 이상이 서로 밀접한 관계가 있음을 지시해주는 것이다. 그러나 현재의 자료를 가지고 희토류원소의 테트라드 효과와 Eu이상의 선후 관계를 밝히는 것은 무리가 있다.

요약 및 결론

강원도 삼척-임원지역에는 희토류원소의 테트라드 효과를 지니는 선캠브리아기의 우백질 화강편마암체가 분포한다. 이 논문에서는 흑운모 편마암 포획암과 흑운모 편마암을 중심으로 광물입자의 크기가 서로 다르게 분포하는 우백질 화강편마암 암석노두에서의 테트라드 효과와 관련된 희토류원소 분포도 변화에 대하여, 테트라드 효과의 크기, Eu 이상 그리고 CaO와 같이 마그마의 분화과정과 관련된 주성분의 함량변화와의 상관성을 밝혀내기 위한 지구화학적 연구를 수행하였다. 연구 대상 노두는 흑운모 편마암을 포획체로 하여 접촉부 부근의 우백질 화강편마암의 광물입자는 주변의 보편적인 우백질 화강편마암에 비해 크지만, 접촉 변성작용의 흔적은 보이지 않는다. 흑운모 편마암을 중심으로 접촉부 보다는 약간 떨어져 있는 우백질 화강편마암은 비교적 강한 희토류원소의 테트라드 효과를 갖는 반면에 흑운모 편마암과 접촉하고 있는 조립의 우백질 화강 편마암은 희토류원소의 테트라드 효과가 거의 존재하지 않거나 부분적으로 존재한다. 그리고 Eu의 부의 이상은 Ca/Sr비의 변화와 밀접한 상관성을 보여주며, 테트라드 효과의 존재와도 밀접한 연관성을 나타내었다. 이는 임원지역의 노두에서 관찰된 희토류원소의 테트라드 효과가 우백질 화강편마암의 기원물질의 분화과정상에서 형성되어진 것이고, 암석의 풍화는 Eu의 이상 혹은 Ce의 이상의 변화를 가져올 수는 있지만 희토류원소의 테트라드 효과를 만들거나 크기를 변화시킨 요인은 아님을 지시해주는 것이다. 그러나 보다 명확한 결론을 내리기 위해서는 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) 혹은 SHRIMP(Sensitive High Resolution Ion Microprobe) 등과 같은 고분해능의 이차이온 질량분석기를 사용하여 각각의 광물결정 내에서의 희토류원소 분포도 변화를 살펴보는 것이 필요하다.

사 사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구사업의 지원 (R01-2004-000-10825-0)을 받아 수행되었다. 본 논문의 세세한 부분을 검토하고 보완해주신 경상대학교 좌용주 교수님과 익명의 심사자에게 감사드립니다.

참고문헌

- 고상모, 황덕환, 김수영, 이동진, 김대업, 이한영, 김용욱, 김영인, 윤현수, 백상호, 이춘오, 2001, 국내광물자원 자료 전산화 및 광상재평가 종합시스템 개발연구, 한국지질자원연구원 보고서, 2000-R-T102-P-03, 90 p.
- 이승구, 성낙훈, 김용제, 増田彰正, 2001, 동위원소희석법을 이용한 열이온 질량분석: 희토류원소 지구화학에의 응용. 암석학회지, 10, 190-201.
- Bau, M., 1996, Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 123, 323-333.
- Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molenat J. and Curmi, P., 2000, The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 4131-4151.
- Irber, W., 1999, The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 489-508.
- Jahn, B.-m., Wu, F., Capdevila, R., Martineau, F., Zhao, Z. and Wang, Y., 2001, Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: the Wuduhe and Baderzhe granites from the Great Xing'an Mountains in NE China. *Lithos*, 59, 171-198.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Stetzenbach, K.J. and Bryne, R.H., 1995, The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of PO_4^{3-} and CO_3^{2-} in limiting dissolved rare earth element concentrations: A review of recent information. *Aqua. Geochem.*, 1, 157-173.
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F. and Lyons, W.B., 1996, Rare earth element complexation behaviour in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 139, 305-319.
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J. and Hodge, V.F., 1997, Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3605-3618, 1997.
- Kawabe, I., Kitahara, Y. and Naito, K., 1991, Non-chondritic Yttrium/Holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones. *Geochem. J.*, 25, 31-44.
- Lee, S.G., Masuda, A. and Kim, H.S., 1994, An early Proterozoic leuco-granitic gneiss with the REE tetrad phenomenon. *Chem. Geol.*, 114, 59-67.
- Lee, S.G., Lee, D. H., Kim, Y., Chae, B.G., Kim, W.Y. and Woo, N.C., 2003, Rare earth elements as an indicator of groundwater environment changes in a fractured rock system: Evidence from fractured-filling calcite. *Appl. Geochem.*, 18, 135-143.
- Lee, S.G., Kim, Y., Chae, B.G., Koh, D.C. and Kim, K.H., 2004, The geochemical implication of a variable Eu anomaly in a fractured gneiss core: application for understanding Am behavior in the geological environment. *Appl. Geochem.*, vol. 19, 1711-1725.
- Lipin, B.R. and McKay, G.A., 1989, *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. The Mineralogical Society of America, 348 p.
- Masuda, A., 1975, Abundances of mono isotopic REE, consistent with the Leedey chondritic values. *Geochem. J.*, 9, 183-184.
- Masuda, A. and Akagi, T., 1989, Lanthanide tetrad effect observed in leucogranite from China. *Geochem. J.*, 23, 245-253.
- Masuda, A., Nakamura, N. and Tanaka, T., 1973, Fine structure of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 239-248.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takenaka, T., 1987, Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M. *Geochem. J.*, 21, 119-124.
- McLennan, S.M., 1994, Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2025-2033.
- Minami, M., Masuda, A., Takahashi, K. Mamoru, A. and Shimizu, H., 1998, Y-Ho fractionation and tetrad effect observed in cherts. *Geochem. J.*, 32, 405-419.
- Monecke, T., Kempe, U., Monecke, J., Sala, M. and Wolf, D., 2002, Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1185-1196.
- Monecke, T., Kempe U. and Monecke J., 2003, Comment on the paper "W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan" by Y. Takahasi, H. Yoshida, N. Sato, K. Hama, Y. Yusa and H. Shimizu. *Chem. Geol.*, 202, 183-184.
- Monecke, T., Dulski, P. and Kempe, U., 2007, Origin of convex tetrads in rare earth element distribution patterns of hydrothermally altered siliceous igneous rocks from the Zinnwald Sn-W deposit, Zermayn. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 335-353.
- Takahashi, Y., Yoshida, H., Sato, N., Hama, K., Yusa, Y.

- and Shimizu, H., 2002, W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposits, central Japan. *Chem. Geol.*, 184, 311-335.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985, The continental crust: Its composition and evolution. *Geoscience Texts*, Blackwell, Oxford, 312 p.
- Veksler, I.V., Dorfman, A.M., Kamenetsky, M., Dulski, P. and Dingwell, D.B., 2005, Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 2847-2860.
- Yurimoto, H., Duke, E.F., Papike, J.J. and Shearer, C.K., 1990, Are discontinuous chondrite-normalized REE patterns in pegmatitic granite systems the results of monazite fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2141-2145.
-
- (2007년 2월 2일 접수; 2007년 2월 23일 채택)