

## 江華島 温水里 地域 花崗岩의 風化作用에 의한 카올리나이트의 形成

文熙壽\* · 金信愛\*

### **Kaolinitization Process in Intensely Weathered Granitic Rocks, Ganghwa Island.**

Hi-Soo Moon and Shin Ae Kim

**Abstract :** Strongly weathered granitic rocks are widely distributed in the south-eastern part of the Ganghwa island. Kaolinite developed during intense weathering on this granitic rocks have been studied mineralogically and chemically. Various weathering indexes were calculated on the basis of oxide. Those indexes are slightly varied with depth. It shows that the percentages of  $Al_2O_3$  increase but that of  $CaO+Na_2O+K_2O$  decrease as the weathering progress. These results indicate that clay minerals, mainly kaolinite with the appreciable amount of halloysite, were formed by the weathering of feldspars in the granitic rocks. X-ray diffraction, differential thermal analysis, infrared spectrometry and electron microscopy were used to characterize and estimate crystallinity of the kaolinite. Generally, Kaolinite shows a less sharp basal reflection and relatively low dehydroxylation temperature, indicating disordered kaolinite. They usually occur aggregates as a vermicular kaolinites showing loose basal plane stacking arrangement.

### 序 言

카올리나이트鑛床은 火成, 變成, 堆積起原의 母岩이 火成活動, 熱水作用, 風化등의 과정에 의해 原地(in situ)에서 形成된 1차 鑛床과, 母岩이 風化, 浸蝕된 후 이동되어 주로 海洋性 環境에서 堆積되어 形成된 2차 鑛床으로 크게 둘로 區分된다(Highley, 1984; Bristow, 1980).

國內에서 이미 보고된 카올린鑛床중 1차 광상으로는 先캄브리아紀의 灰長岩으로부터 由來된 河東-山淸의 할로이사이트鑛床과, 白堊紀 花崗암의 風化에 의해 形成된 鑛床이 全南과 慶南등지에 소규모로 產出된다. 2차 광상으로는 昌原, 咸平 등지의 광상이 있다. 우리나라는 先캄브리아紀, 古生代 中紀 및 中生代의 火成活動에 의한 貫入

岩體와 新생代의 噴出岩類가 全國土의 30%정도 分布하고 있는데(Lee, 1987), 이들에 대한 岩石學的 研究는 활발한 데 비해 이들 岩類의 熱水變質 및 風化作用 등에 의하여 形成된 原地性 粘土鑛物에 대한 資源側面에서의 研究는 거의 行해지지 않고 있다. 최근에 動力 資源研究所 非金屬室의 연구팀에 의해 花崗암체에서 形成된 1차 粘土鑛床에 대한 연구가 시작되어 進行중에 있다.

本 研究地域은 江華島 南東部로, 경기도 강화군 길상면 길직, 온수, 선두, 장흥 및 초지리 일대에 속하며, 本域의 花崗암류는 비교적 심한 風化作用을 받고 있다. 특히 강화도 온수리 一帶에 분포하는 花崗암은 風化가 상당히 進전되어, 地表에 露出된 부분은 土壤에 가까운 樣相을 보이고 있으나 花崗암의 組織은 그대로 保存하고 있다. 本 研究의 目的은 花崗암 內에서 2次的으로 生成된 카올리나이트의 形成이 全的으로 風化作用에 基因하는지의 여부와 여기서 產出되는 粘土鑛物의 組成을 밝히고, 이들

\*연세대학교 지질학과(Dept. of Geology Yonsei Univ, 120-749, Korea)

鑛物중 가장 優勢한 카올리나이트의 鑛物學의 特性을 연구하여 이들의 形成過程을 考察하고자 한다. 이러한 觀察結果는 本 카올리나이트의 產出이 原地性 카올린鑛體로서의 經濟的 價値를 評價하는데 基礎資料가 될 것이다.

地質概要

本域의 地質은 선캠브리아기의 結晶質片岩을 基底로 하여 이를 덮고 있는 강화화강암질 편마암과 이들을 貫入한 時代未詳의 花崗암으로 構成되어 있다(김봉균 및 박용안, 1968; 김용준 및 오민수, 1978). 結晶質 片岩은 정족산을 제외한 本地域의 전체에 걸쳐 넓게 分布하며 온수화강암에 의해 貫入되어 있다. 이는 주로 雲母片岩이나, 結晶質 石灰岩과 絹雲母珪岩이 소규모로 狹在된다.

本 域에서 강화 花崗암질편마암은 정족산 頂上附近에서 남쪽으로 선두포에 이르는 地域에 分布한다. 片理의 走向과 傾斜는 N40°E, 40-50°SE이다. 온수화강암은 本地域의 基底岩인 結晶質片岩을 貫入하여, 길직, 온수 및 초지리 一帶에서 特征적으로 底地帶에 分布하며(Fig. 1), 마니산을 이루는 花崗암과 區別하여 이들 底地帶에 分布하

고 風化를 심하게 받은 花崗암류를 온수화강암이라 칭하였다. 온수리와 초지리에는 현재 稼行중인 카올리나이트 鑛床이 있는데, 온수리 鑛床에서는 roof pendant로 나타나는 片岩과, 花崗암의 風化面 上部에 堆積된 古紀河成層을 볼 수 있다.(Fig. 2). 片岩의 下部에도 地表 근처까지 貫入된 花崗암이 風化된 樣相으로 연장되고 있음을 觀察할 수 있으나 그 範圍는 推測하기 어렵다. Velde와 Meunier (1987)의 分類에 의하면 이들은 saprock에 해당되며, 各개 構成鑛物이 쉽게 分離되고 쉽게 부서지나 花崗암의 組織은 保存하고 있다.

온수화강암의 主構成鑛物은 石英, 斜長石, 正長石 및 雲母類이며, 드물게 그 주변과 節理面을 따라 絹雲母로 둘러싸인 석류석이 나타나기도 한다. 斜長石은 鑛物의 境界와 內部가 絹雲母로 變質되었거나 粘土鑛物化 되었다. 走査電子顯微鏡下에서도 溶解된 斜長石과 斜長石의 結晶 傾界面과 일부 表面에서 粘土鑛物이 生成되고 있는 것을 볼 수 있다. 本 岩內에서 검정 내지는 暗褐色을 띠며 長徑이 약 0.5-1.5cm정도이며 주로 橢圓形을 한 粒子들을 볼 수 있는데, 이들은 카올리나이트, 할로이사이트, 석류석, 소량의 스�멕타이트, 綠泥石 및 石英 등으로 構成되어 있

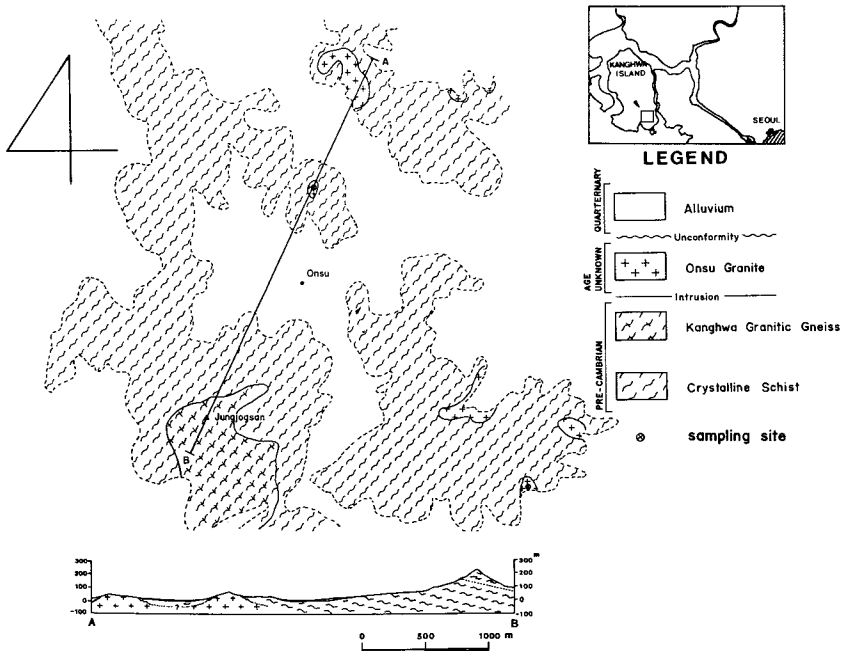


Fig. 1. Geologic map of Onsu area

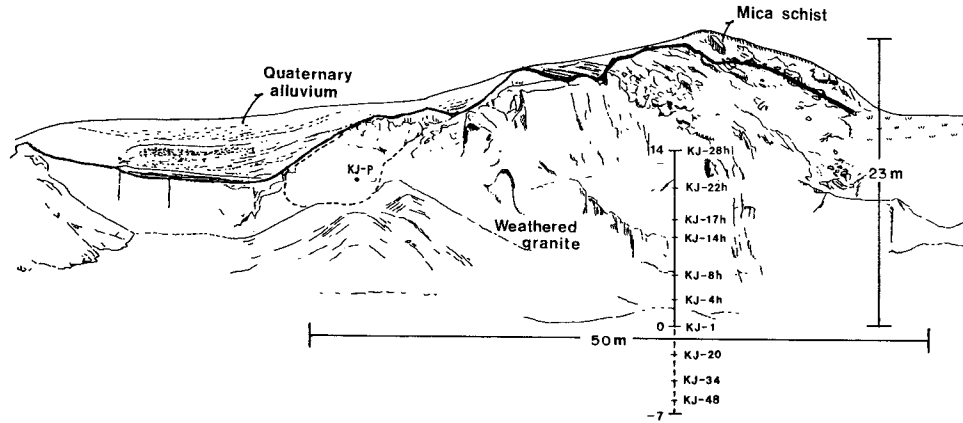


Fig. 2. Sketch of the quarry face of Onsu kaolinite deposit showing sampling site

며 酸化되어 붉은색을 띠기도 한다. 일반적으로 쥬라기의 火成活動에 의한 것으로 알려져 있는 마니산화강암은 일부 심하게 風化된 부분에서는 거의 균질하게 포함되어 있는 多量の 黑雲母가 버미클라이트로 變質된 것을 볼 수 있으며, 쉽게 風化面으로부터 신선한 岩體까지의 관찰이 가능한데 風化樣相이 本 岩과 다르다. 또한, 온수리 鑛床에서는 石英-長石質 페그마타이트가 비교적 많이 발견되나 마니산화강암은 페그마타이트가 거의 나타나지 않는다. 이와 같이 本地域에 分布하는 花崗암은 그 風化樣相이나 野外 產出狀態로 보아 마니산화강암과는 區別되며; 古紀의 것으로 思料된다.

### 試料採取 및 研究方法

試料採取는 Fig. 2에 圖示한 바와 같이 온수리 鑛床의 채굴지에서 카올리나이트가 純粹하게 나타나는 부분과(시료번호 KJ-P), 垂直的인 變化를 檢討하기 위하여 오거 試錐機를 이용하여 地下 7m까지 그리고 地上 14m까지 50cm 간격으로 複合試料를 採取하였다(Fig. 2). 그러나 地下 7m까지도 weathered coherent rock에 해당하는 부분은 볼 수 없었다. 이들 花崗암류들은 모두 底地帶에 分布할 뿐만 아니라 風化深度가 이처럼 깊어 신선한 露頭를 발견할 수 없었다. 초지리地域(시료번호 CJ-P) 및 정족산 下部(시료번호 JD-P)에서 대표적인 試料를 채취하였다. 그리고 초지리와 온수리에서 위의 試料보다 風化를 덜 받은 花崗암을 採取하여 薄片을 제작하였다.

原試料(bulk sample)의 主元素 및 微量元素分析은 ICP

로 하였으며 2價鐵은  $KMnO_4$  酸化滴定法으로 測定 하였다.  $SiO_2$ 는 濕式分析으로,  $H_2O^+$ 는 熱重量分析 結果를 이용하였다. X-線回折分析은 Philips PW 1730 Diffractometer를 사용하여 原試料 및  $<2\mu m$  粒子를 堆積法에 의하여 分離 후 遂行하였다. 精製된 試料( $<2\mu m$  입자)는 眞空 펌프를 사용하여 多孔質 타일 위에 方向性試料板을 만든 후  $30^\circ C$  이하에서 乾燥시켜 사용하였다. 이들은 다시 ethylene glycol 처리 및  $550^\circ C$ 로 加熱 처리후에 XRD를 실시하였다. 카올리나이트로부터 할로사이트를 區分 同定하기 위해 Churchman *et al.* (1984)에 의하여 제안된 formamide 처리 方法을 이용하였다. 카올리나이트와 長石 結晶은 WDS방식의 Jeol Jcxa-733을 이용 定量分析하였다. 時差 熱分析 및 熱重量分析은 SEICO TG/DTA 30을 이용하여, 試料 30mg, 上昇溫度  $12^\circ C/min$ , 窒素가스  $120ml/min$ 의 條件으로 Pt 用器를 사용하여 分析하였다. 赤外線吸光分析은 Shimadzu Infrared Spectrometer IR-435를 사용하여 0.1mg의 試料와 200mg의 KBr을 混合하여 디스크를 만들어  $400-4000cm^{-1}$  區間을 分析하였다. 粒度 分布는  $63\mu m$  以上은 wet sieving하여 乾燥시킨 후 平量을 계산하였고,  $63\mu m$  以下는 Micromeritics Sedigraph 5000ET 粒度分析機를 사용하여 測定하였다. 粒度測定을 위한 試料의 分散은 모두 同一한 條件으로 하였으며 단순한 攪拌機만을 사용 하였다. 선택된 몇개의 試料는 Ultrasonic generator로 3분간 強制分散 시킨후 原 試料에서의 粘土粒子의 含有量을 測定하였다. 주사전자현미경은 Jcxa-733을 이용하였으며, 투과전자현미경은 JEOL 200CX를 사용하였고 加速電壓은  $160Kv$ 로 하였다.

## 原試料의 鑛物 및 化學組成

本 地域에서 카올리나이트를 형성시킨 根源岩의 風化반 지 않은 신선한 試料를 採取할 수 없었기 때문에 온수화 강암의 岩石學의 考察에는 어려움이 있다. 本 研究에서는 saprock에 해당되는 온수리 鑛床의 試料를 중심으로하여 鑛物組成을 알아보고, 化學分析值로부터 風化指數를 산출하여 이보다 덜 풍화된 주변의 암석과 비교해 보았으며, 이들 風化指數와 연관시켜 分析된 微量元素의 舉動을 고찰하였다. 原 試料의 X-선회절분석 결과 및 impregnated method로 만든 薄片 관찰 결과 確認된 鑛物組成은 다음과 같다. 主構成鑛物은 石英, 카올리나이트, 長石 및 雲母이며, 모든 試料의 경우 鑛物組成上의 변화가 거의 없다. 이들중 대표적인 시료 및 광물 조성비가 顯著하게 차이가 있는 試料들의 X-선회절결과는 Fig. 3에 圖示한 바와 같다. 시료번호 KJ-P는 카올리나이트가 가장 優勢하며 長石은 매우 소량 含有한다. JD-P는 정족산 下部에서 採取한 시료로 주된 粘土鑛物이 할로이사이트이다. 이들을 제외한 나머지 시료들은 微少한 量的의 차이를 보일 뿐 구성 광물상에는 거의 변화를 보이지 않는다. 본 지역의 화강암 內에서 주로 橢圓形 내지 圓形의 黑色 또는 暗褐色을 띠는 0.5-1.5cm크기를 갖는 粒子들이 片岩과의 接觸部에

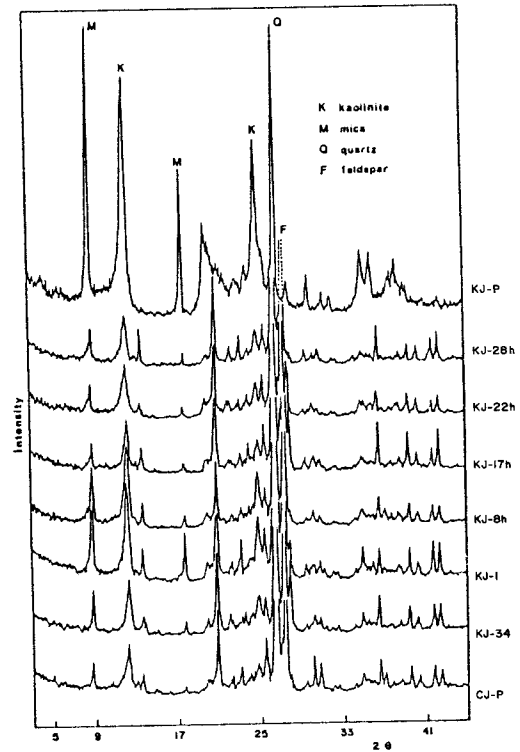


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of the some representative samples (Ni-filtered,  $CuK\alpha$  radiation).

Table 1. Chemical analyses for the bulk samples

	KJ-31	KJ-20	KJ-1	KJ-8h	KJ-17h	KJ-22h	KJ-28h	KJ-A*	KJ-P	KW-1	KW-3	KW-4	KW-5	CJ	Granite**
SiO <sub>2</sub>	77.72	75.61	73.25	74.15	73.83	73.09	75.79	74.86	51.58	73.87	73.30	74.63	73.49	74.84	71.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.13	16.00	19.29	18.19	20.97	21.18	16.37	18.31	44.05	16.14	17.69	15.50	17.51	14.95	14.42
FeO	0.01	0.10	0.07	0.17	0.11 #	0.72	0.07	0.12	0.42 #	0.17	0.40	0.39	0.15	0.36	1.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37	0.82	0.12	1.26		0.15	0.62	0.61		0.19	0.46	0.43	0.21	0.46	1.22
MgO	0.09	0.20	0.19	0.36	0.04	0.13	0.19	0.17	0.30	0.05	0.16	0.17	0.11	0.16	0.72
CaO	0.23	0.07	0.10	0.17	0.25	0.32	0.07	0.17	0.05	0.69	0.03	0.79	0.11	0.70	1.85
Na <sub>2</sub> O	0.96	0.37	0.66	0.38	0.81	0.81	0.35	0.62	0.07	4.69	0.30	2.81	0.78	3.61	3.71
K <sub>2</sub> O	1.37	6.66	5.90	4.76	3.91	3.99	6.40	5.16	3.22	4.11	7.43	5.07	7.51	4.75	4.10
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.12	0.08	0.21	0.02	0.07	0.11	0.09	0.01	0.02	0.07	0.14	0.05	0.13	0.31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.09	0.03	0.05	0.02	0.12
MnO	0.02	0.01	-	0.04	-	0.01	-	0.01	-	0.04	0.07	0.03	0.01	0.02	0.05
Total	99.99	99.98	99.98	100.01	99.96	99.99	99.99	100.14	99.99	100.00	100.00	99.99	99.98	100.00	99.95
Ba	279	559	555	934	252	272	474	475	313	149	184	801	374	562	600
Sr	62	91	96	104	66	68	91	83	13	106	57	175	84	153	285

\* : average of Onsu Granite

\*\* : Le Maitre (1976)

# : total FeO

Ba, Sr : ppm

Table 2. Weathering indexes of the granitic rocks in Onsu area

	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$	$\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3$	Bases / $\text{Al}_2\text{O}_3$	Bases / $\text{R}_2\text{O}_3$	$100(\text{SiO}_2) / (\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3)$
KJ-34	4.82	4.71	4.70	0.35	0.34	82.45
KJ-20	4.73	4.50	4.46	0.46	0.43	81.70
KJ-1	3.80	3.72	3.70	0.35	0.35	78.72
KJ-8h	4.01	3.75	3.72	0.31	0.28	78.79
KJ-17h	3.52	3.50	3.50	0.24	0.24	77.78
KJ-22h	3.45	3.43	3.41	0.25	0.25	77.35
KJ-28h	4.63	4.46	4.43	0.43	0.41	81.58
KJ-A*	4.08	3.95	3.93	0.33	0.20	79.71
KW-1	4.58	4.52	4.52	0.59	0.58	81.87
KW-3	4.14	4.04	4.02	0.45	0.43	80.09
KW-4	4.81	4.68	4.64	0.60	0.58	82.27
KW-5	4.20	4.15	4.13	0.49	0.48	80.52
CJ	5.01	4.68	4.82	0.65	0.62	82.80

\* : average of Onsu Granite

$\text{R}_2\text{O}_3$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$

Bases :  $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$

서 드물게 발견된다. 이들 粒子의 主構成物은 카올리나이트와 석류석이며 illite와 綠泥石 그리고 소량의 石英이 포함되어 있다. 석류석은 EPMA 분석결과,  $\text{SiO}_2$ ; 36.3-37.0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20.6-20.9, total FeO; 28.6-32.5,

MgO; 2.2-2.3 및 MnO; 6.8-7.3%로 알만딘 임을 알 수 있다. 석류석은 貫入岩體가 관입시 주위의 泥質 崩순 물로부터 형성될 수 있다고 보고된 바 있다(Deer *et al.*, 1967). 본 지역에서 발견되는 석류석도 片岩類와의 境界

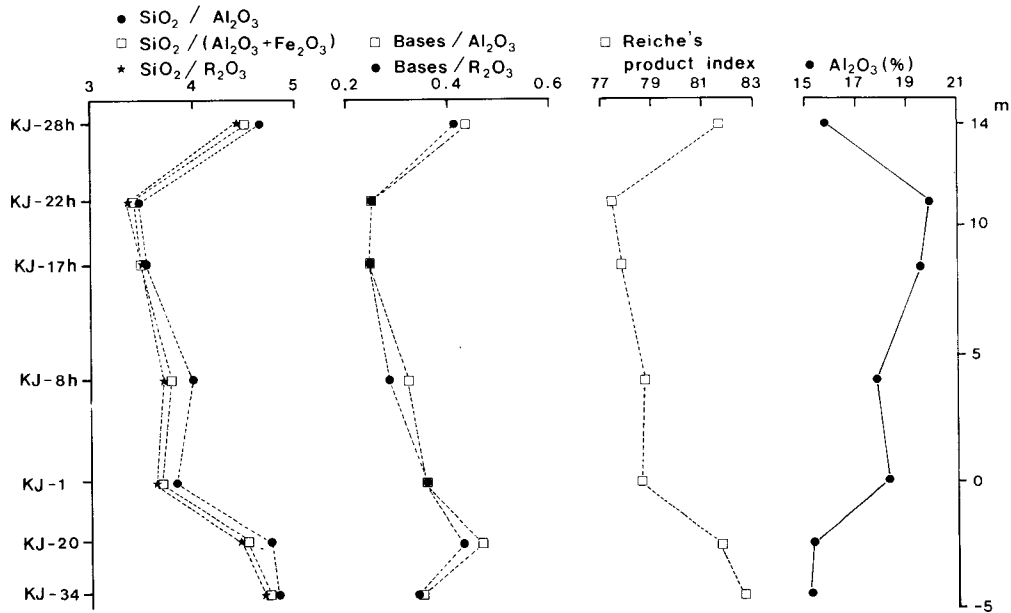


Fig. 4. Plots of various weathering indexes against increasing depth.

部에서 産出되는 것으로 보아 온수화강암이 結晶質 片岩을 貫入할 때 일부 片岩과의 반응에 의해 형성된 것으로 생각된다.

採取된 시료의 主元素 및 微量元素 분석결과는 Table 1에 기재하였다. KJ-p는 X-선회절분석 결과와 마찬가지로 少量의 雲母類의 존재로 인한  $K_2O$ 의 양을 제외하면 다른 시료들의 分析値와 거의 일치하고 있다. 이외의 시료들은  $SiO_2$ 는 약 64-74%의 범위에 놓여 평균 화강암의 값과(Le Maitre, 1976) 유사하나  $Al_2O_3$ 는 14.5-19.9%로 평균화강암보다 높으며, 이에 反해  $CaO$ 와  $Na_2O$ 는 현저하게 낮은 값을 보인다.

### 風化指數 및 化學組成的 變化

母岩에 따라 각 酸化物의 含量은 다양하나, 岩石의 化學的 풍화정도는 全岩分析의 결과를 이용하여 구할 수 있다(Birkeland, 1984; Miura, 1976; Parker, 1970). 본 지역에 분포하는 화강암의 風化程度를 추정하기 위하여 여러 가지 風化指數를 原試料의 主元素 分析結果를 이용하여 계산하였다. 그 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같으며 계산된 風化指數는 數値가 작을수록 많이 風化된 것임을 지시한다.

Fig. 4는 풍화에 따른 垂直的인 변화를 檢査하고자 온수 광상에서 採取된 시료로부터 계산된 風化指數들을 깊이에 따라 圖示한 결과이다. 風化指數간에는 거의 일치된 결과를 보여주고 있으며 明確히 깊이에 따라 風化程度의 차가 나타난다. 최상부는 상대적으로  $SiO_2$ 의 比가 증가한다. 이는 最上部의 化學的 風化作用에 의한 溶脫을 中央部에서 粘土鑛物의 濃集을 반영하는 결과이다. 하여튼 일반적으로 風化가 심해질수록  $Al_2O_3$ 의 含量을 증가하고 있음을 보여준다.  $CaO+Na_2O+K_2O$ 의 含有量은 風化가 진행될수록 감소하는 負의 相關關係가 있는데(Shirahata, 1975), 이들 組成은 장석의 主構成 元素로서 風化가 진행될수록 장석류의 분해에 의한 이들 원소의 溶脫이 증가되는 것을 반영하는 것이다. 이들 원소와 風化指數와의 관계는 아주 좋은 相關關係를 보여(Fig. 5) 특히 長石類가 우세한 岩類의 風化程度를 측정하는데 매우 유용하게 사용될 수 있음을 보여준다.  $CaO+Na_2O+K_2O$ 의 含量이 감소함에 따라 風化程度는 심한 것을 알 수 있다. 이러한 관찰결과는 일반적으로 既 보고된 화강암류의 風化作用에 의한 化學組成上的 變化樣相과 잘 일치되고 있다(Meunier *et al.*, 1983; Shirahata and Suzuki, 1985; Cullers, 1988). 특히 이와

같은 결과들은 본 지역의 화강암 내의 長石이 風化되어  $Al$ -硅酸鹽鑛物, 즉 粘土鑛物化 되었음을 지시한다. 즉, 風化된 온수화강암의 優勢한 粘土鑛物은 카올리나이트이므로 장석의 주된 風化産物은 카올리나이트임을 알 수 있다.

化學的 風化作用에 따른 微量元素의 舉動을 보고자 화

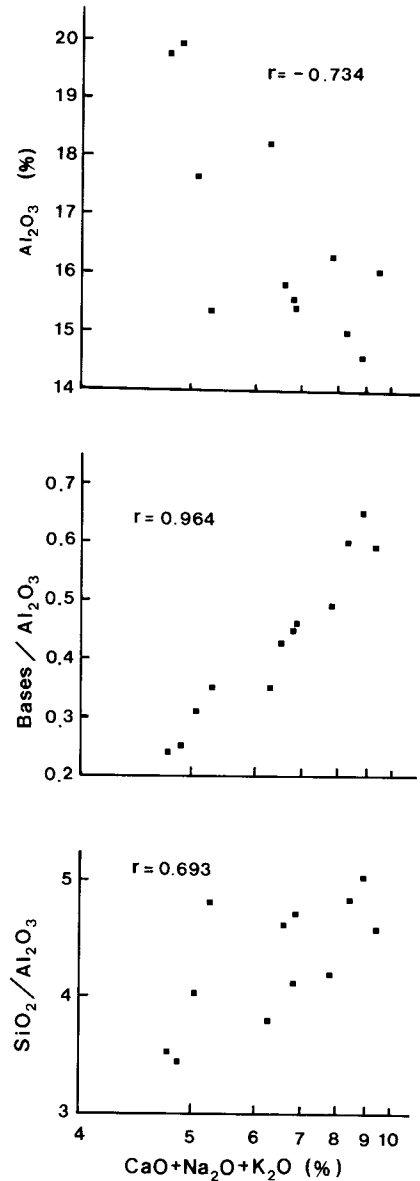


Fig. 5. Plots of weathering indexes against  $CaO+Na_2O+K_2O$

강암류의 主構成鑛物인 長石類에 밀접한 隨伴關係를 보이는 Sr 및 Ba를 分析하여, 이들을 風化指數와 비교하여 보았다. 모든 風化指數가 거의 일정한 경향을 보이므로  $SiO_2/R_2O_3$ 의 比를 이용하였다. Fig. 6에 圖示한 바와 같이 Sr의 경우 風化가 진행될수록 含有量이 감소되는 경향을 명확히 나타낸다. 일반적으로 風化初期 내지 中期에는 Sr의 뚜렷한 含量變化를 보이지 않으나, 風化末期에는 변화양상이 현저하다는 것이 Shirahata and Suzuki(1985)에 의하여 보고된 바 있다. 이는 이 원소의 根原鑛物인 長石類의 붕괴에 따른 溶脫에 기인되기 때문에 本域의 화강암류의 풍화정도는 매우 높은 것을 지시한다. 이에 反하여 Ba의 舉動은 뚜렷하지 못하고 불규칙하나, Ba 또한 풍화가 진행될수록 미약하나마 減少되는 경향을 관찰할 수 있다.

카올리나이트의 鑛物學的 特性

이론적인 카올리나이트의 化學式은  $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ 이

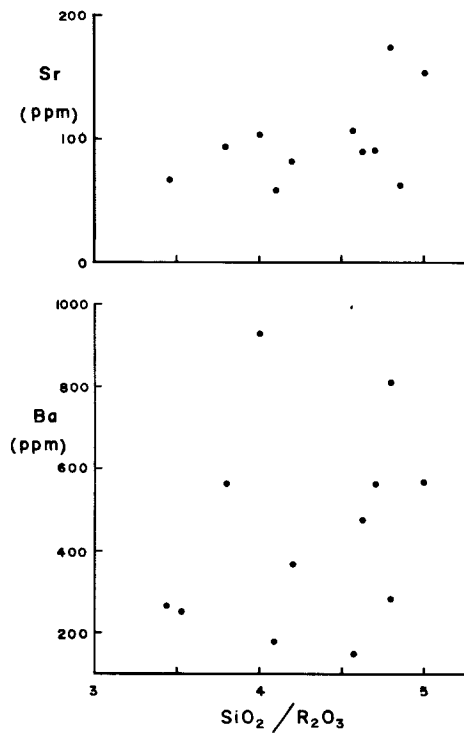


Fig. 6. The variation Sr and Ba concentration of weathered granitic rocks from Onsu area related to the  $SiO_2/R_2O_3$  Ratio.

며, 이의 化學組成은  $SiO_2$ ; 46.5,  $Al_2O_3$ ; 39.5 및  $H_2O$ ; 14.0%이다. 顯微鏡觀察 및 EPMA분석을 위하여 화강암 원시료를 epoxy로 固化시킨 후 薄片을 만들어 사용하였으며, 기타 연구를 위하여서는 분리된  $<2\mu m$  粒子를 사용하였다. 본 지역에서 風化產物로서 가장 우세한 카올리나이트의 鑛物學的 特性을 기재하면 다음과 같다.

X-線 回折分析

Fig. 7은 대표적인 한 試料에 대한 예시인데 카올리나이트의 特征적인(00 $\ell$ )면이 연속적으로 잘 나타난다. 그러나  $<2\mu m$ 으로 精製한 시료에도 不純物로 석영과 운모가 소량 들어있다. 10Å-할로사이트 및 底面膨脹을 보이는 점토광물의 認知를 위하여 ethylene glycol처리를 한 후 X선 회절분석을 한 결과 7Å피크의 이동이 없는 것으로 보아, 10Å-할로사이트 혹은 層間膨脹이 가능한 粘土鑛物은 거의 존재하지 않는다. 카올리나이트의 結晶度는 (hk $\ell$ )면의 回折결과가 명확히 분리되지 않는 것과, 底面の 회절피크가 高角度 쪽으로 傾斜되며 예리하지 못

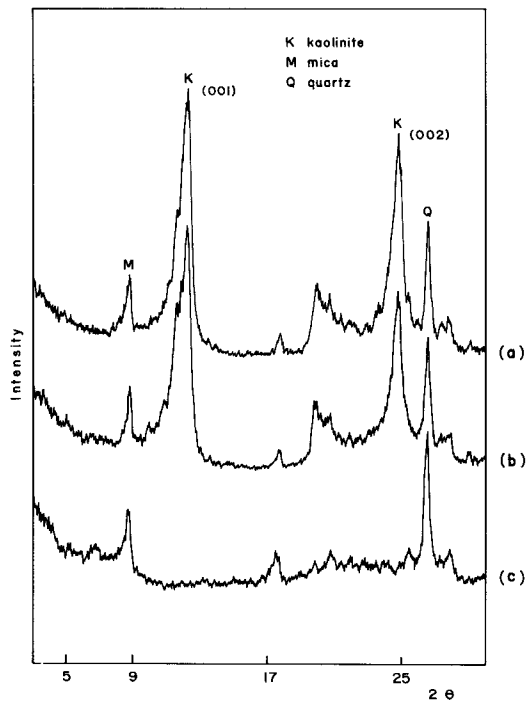


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of purified sample KJ-1(a, original; b, ethylene glycol treated; and c, heated at 550° for 1 hour, Ni-filtered  $Cu K\alpha$  radiation).

한 점으로 보아 상대적으로 매우 낮은 것을 알 수 있다 (Brindley, 1980).

할로이사이트는 層間에 물을 포함하여(001)底面間隔이 10Å인 10Å-할로이사이트와 물을 포함하지 않는 7Å-할로이사이트가 있는데, 7Å-할로이사이트는 (001)과 (002) 底面間隔이 카올리나이트와 매우 유사하며 熱的性質도 거의 같아서, 이들이 混在될 경우 식별이 매우 어렵다. Churchman *et al.*(1984)에 의하여 제안된 방법을 이용 formamide처리후 카올리나이트와 할로이사이트를 구별하였다. 그 결과 formamide처리전의 7.2Å 피크가 처리 후에는 10.4Å과 7.19Å으로 분리되었다(Fig. 8). Formamide 처리 후 10.4Å의 強度가 7.19Å보다 큰것은 10.4Å에서 운모의 피크와 겹쳐서 나타나기 때문이다. 110°C에서 30분간 加熱한 후 X-선회절분석을 실시한 결과, 할로이사이트-formamide complex는 약 7Å으로 崩壞되나 운모는 10Å 근처의 피크가 그대로 남아있는 것을 볼 수 있다. 이들의 정량적인 含有比는 구하지 못하였으나 카올리나이트와 할로이사이트가 混在되며 상대적으로 카올리나이트의 含有量이 훨씬 우세함을 알 수 있는데 이러한 결과는 후술하려는 전자현미경 관찰결과와도 잘 일치된다. 녹니석의 存在有無를 알아보기 위하여 본 시료를 550°C에서 1시간 동안 加熱한 후 X-선회절분석을 하였다. 그 결과 (Fig. 7c) 7Å 근처의 피크는 崩壞되어 나타나지 않으며 석영과 운모는 그대로 남아 있다. 따라서 본 시료에는 녹니

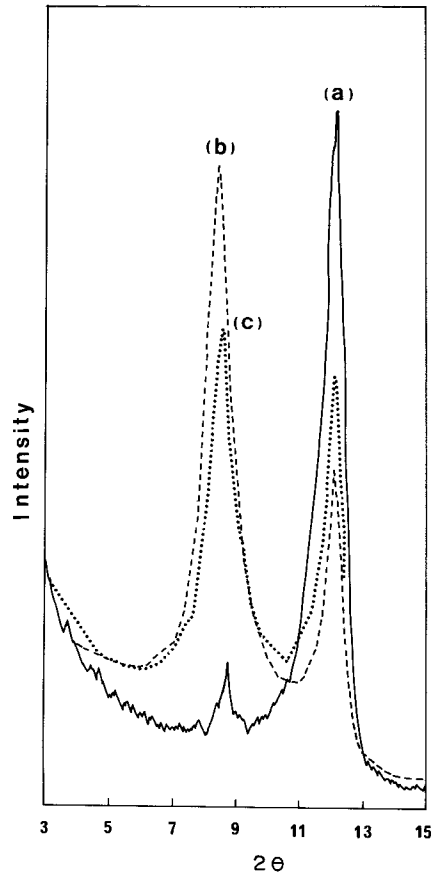


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of basal reflection of (a), original untreated; (b), formamide treated; and (c) heat treated at 110° sample KJ-28h.

Table 3. Major elements analyses for the under 2μm size fractions

	KJ-34	KJ-20	KJ-1	KJ-8h	KJ-17h	KJ-22h	KJ-28h	KJ-P	CJ-P	JD-P
SiO <sub>2</sub>	44.68	45.42	45.32	44.98	45.05	44.92	44.99	43.60	44.60	43.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.08	33.07	34.97	33.95	39.98	35.98	35.48	37.87	35.87	36.28
FeO	0.11	0.11	0.11	1.32*	0.09	0.08	0.10	0.04	0.12	0.31*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.98	3.13	1.04		0.21	0.55	1.21	0.01	0.61	
MgO	0.21	0.45	0.16	0.25	0.11	0.18	0.20	0.07	0.10	0.06
CaO	0.28	0.25	0.23	0.33	0.24	0.23	0.25	0.11	0.17	0.11
Na <sub>2</sub> O	0.27	0.12	0.24	0.11	0.30	0.14	0.09	0.03	0.07	0.03
K <sub>2</sub> O	1.07	2.45	1.23	1.05	0.78	1.02	1.09	0.09	0.78	0.05
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.23	0.06	0.25	0.04	0.07	0.22	0.01	0.08	0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.06	0.05	0.0	0.03	0.03	0.05	0.02	0.09	0.05
MnO	0.03	0.06	—	20.02	0.01	0.02	0.01	—	0.10	—
H <sub>2</sub> O+	3.80	2.80	3.70	3.90	3.10	2.90	2.70	3.20	3.90	3.60
H <sub>2</sub> O-	14.40	11.70	12.80	13.80	14.10	14.70	14.40	15.40	14.10	16.30
Total	100.01	99.85	99.91	100.01	100.04	100.82	100.80	100.45	100.59	99.95

\*: total FeO



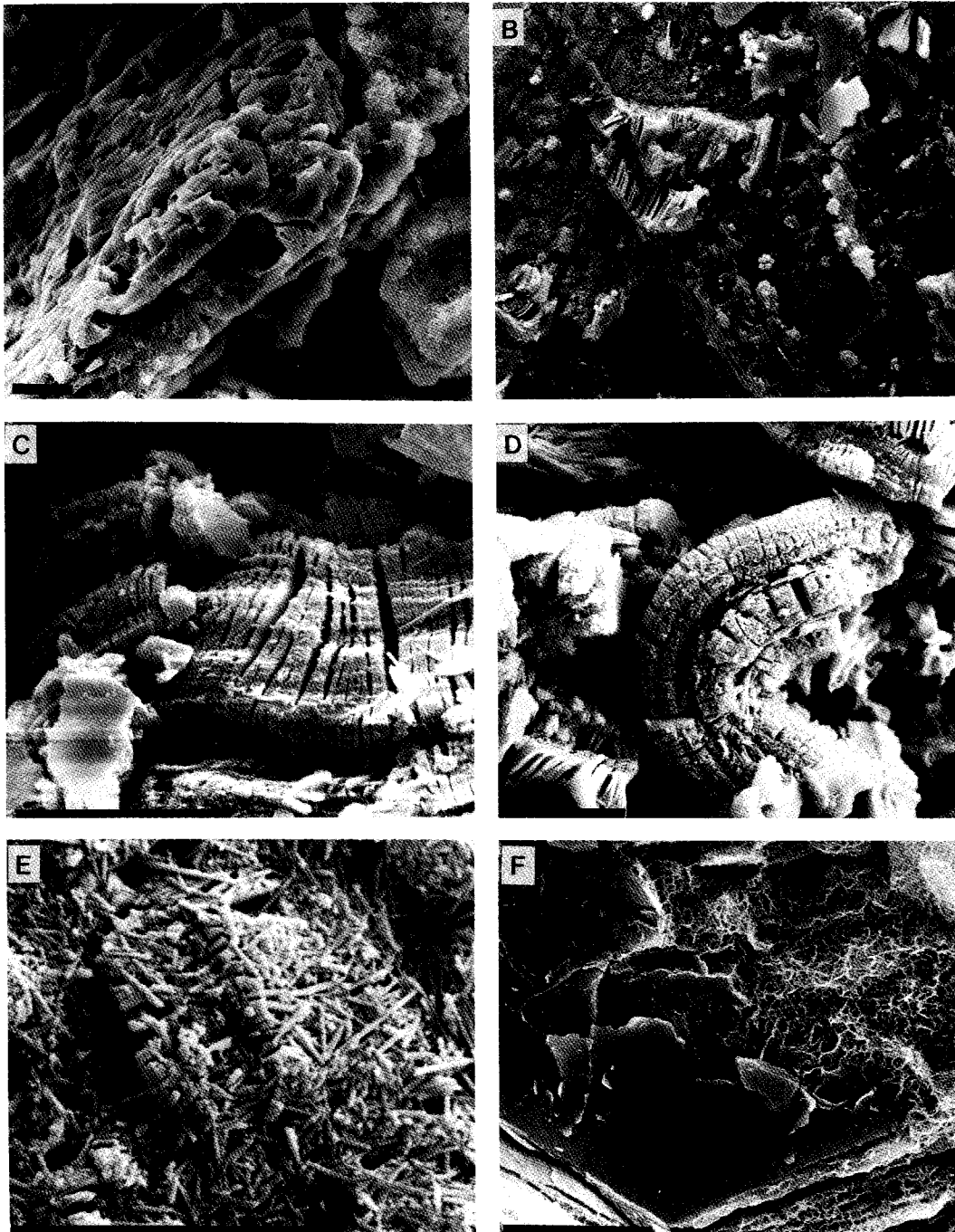


Fig. 9. The scanning electron micrographs of the freshly fractured weathered granite. A) feldspar showing corroded surface, B) mica showing corroded pit along the basal cleavage in the center of micrograph and kaolinite on the surface of feldspar grain, C), D) detailed kaolinite aggregates showing vermicular and booklet growth and loose basal plane stacking arrangement, E) tubular halloysite aggregate, and F) montmorillonite showing well developed honey-comb structure formed at etched surface of mica (scale bar ;  $10\mu\text{m}$ ).

석이 存在하지 않거나 극히 소량 함유되어 있음을 알 수 있다.

### 化學組成 및 構造式

Table 3은 2 $\mu$ m 이하의 粒度로 精製된 카올리나이트에 대하여 主成分元素를 분석한 결과이다. SiO<sub>2</sub>는 43.60-45.56, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 33.07-37.87%의 범위에 놓여 이론치인 46.5%와 39.5%보다는 약간씩 작은 값을 가진다. 分析值에서 CaO와 Na<sub>2</sub>O 그리고 K<sub>2</sub>O의 量이 높게 나온 것은 2 $\mu$ m이하로 정제한 시료에서도 不純物로 장석과 운모가 들어가 있기 때문이다. 그러나 소량으로 함유되어있는 스

멕타이트에 交換possible한 양이온으로 Mg, Ca, Na, K 및 Fe 등의 원소가 包含될 가능성도 있으며, 카올리나이트의 broken edge에서 발생한 負電荷를 보완해주기 위해 카올리나이트의 모서리와 표면에 吸着될 수 있는 양이온의 영향도 있음을 看過할 수 없다. 본 연구에서는 EPMA를 이용하여 分析한 결과를 이용하여 카올리나이트의 構組式을 구해 보았다. (Table 4). 四面體 內의 총 Si가 이론치인 4를 약간 超過하여 나타나는 것을 볼 수 있으며, Al/Si比는 0.943-0.968에 속한다. 이들 카올리나이트는 四面體 內에서 Al에 의한 Si의 置換이 거의 없다는 것을 알 수 있다. Jepson and Rowse(1975)에 의한 카올리나이트의 EPMA분석결과 St. Austell의 原地性 카올리나이트의 경

Table 4. Electron microprobe analyses for kaolinite from weathered granitic rocks

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	42.73	44.35	44.11	44.74	45.30	44.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.49	35.61	35.76	36.16	35.27	36.91
FeO*	1.87	1.7	0.63	0.58	0.41	0.29
MgO	0.54	0.43	0.09	0.04	0.04	0.04
MnO	—	—	0.03	—	—	0.04
TiO <sub>2</sub>	0.16	0.16	—	0.01	—	—
CaO	0.02	0.04	0.02	0.01	—	0.02
Na <sub>2</sub> O	—	—	0.03	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0.5	0.43	0.23	0.14	0.15	0.15
Total	80.32	82.71	80.91	81.67	82.17	82.38
The number of ions on the basis of 14 oxygens						
Si	4.004	4.025	4.054	4.066	4.086	4.045
Al	3.810	3.809	3.873	3.783	3.855	3.914
Fe	0.147	0.129	0.048	0.044	0.031	0.021
Mg	0.076	0.058	0.013	0.005	0.006	0.005
Mn	—	—	0.003	—	—	0.003
Ti	0.011	0.011	—	—	—	—
tot.Oct.	4.044	4.007	3.937	3.922	3.892	3.943
Ca	0.002	0.004	0.002	0.001	—	0.002
NA	—	—	0.005	—	—	—
K	0.060	0.050	0.027	0.016	0.017	0.017
Al/Si	0.957	0.946	0.955	0.953	0.943	0.968
R <sup>3+</sup> /Si	1.010	0.995	0.971	0.965	0.953	0.975

\* : total FeO

우 Al/Si比는  $0.962 \pm 0.018$ 이며, Georgia 카올리나이트의 경우  $0.997 \pm 0.019$ 로서 構造內에서 약간의 變化를 보이는 것으로 보고되어 있다. 本域의 시료 또한 약간의 變化를 보이고 있으며, Al/Si比가 다소 낮은 값을 갖는데 이는 카올리나이트의 표면이나 裂隙을 따라 非晶質 silica가 皮復되었거나 충전되어 있을 가능성을 시사한다.

이론적인 카올리나이트의 화학조성에 비하면 Total Fe 함량과 높은 값을 보이는데 이는 일부 층간에 존재하는 Fe와 구조내에 함유된  $Fe^{3+}$ 에 기인할 것이다. Meads와 Malden(1975)는 ESR에 의하여 팔연체내의  $Al^{3+}$ 를 치환한  $Fe^{3+}$ 의 존재를 밝힌바 있다. 일반적으로 구조내의 Mg은 기재된 바가 없는데 Mg의 함유량이 상대적으로 높은 시료가 있는데 이는 Lee *et al.*(1975)이 지적한 대로 카올리나이트내에 운모류의 층이 협재돼 있을 가능성을 지시한다.

#### 편광 및 전자현미경 관찰결과

편광현미경 관찰결과 薄片내에서는 사장석이 雙晶面과

경계면을 따라 變質되어 카올리나이트화된 것을 볼 수 있는데, 이들은 아주 微細한 입자들이 뭉쳐져서 강하게 빛을 吸收하므로 거의 불투명 광물에 가까운 짙은 색의 干涉色을 보인다. 주로 사장석과 K-장석의 結晶傾界面을 따라 이렇게 cloudy aggregate를 형성하고 있다. 固化시켜 제작한 박편에서는 0.1mm이상의 큰 결정들도 있는데, 이들은 대부분 c축의 방향으로 單位層들이 쌓여 book structure를 이루는 wormlike masses이다. 이와 같은 형태는 주사전자현미경 관찰 결과와도 잘 일치한다(Fig.9). 이들은 (00 $l$ )면의 完전한 底面劈開를 보여 주며 회색이나 거의 흰색의 干涉色을 갖는다. 카올리나이트는 대부분의 크기가  $2\mu m$  이하인 粘土鑛物이므로 편광현미경하에서의 光學的 研究는 매우 어렵다.

本 地域에서 산출되는 카올리나이트의 結晶型 및 產出 狀態를 관찰하기 위하여 주사전자현미경과 투과전자현미경을 사용하였다. 그 결과를 略述하면 다음과 같다. Fig. 9의 A는 풍화에 의해 장석의 融蝕된 표면에서 할로이사이트가 성장되고 있음을 보여주며, B는 풍화된 장석의

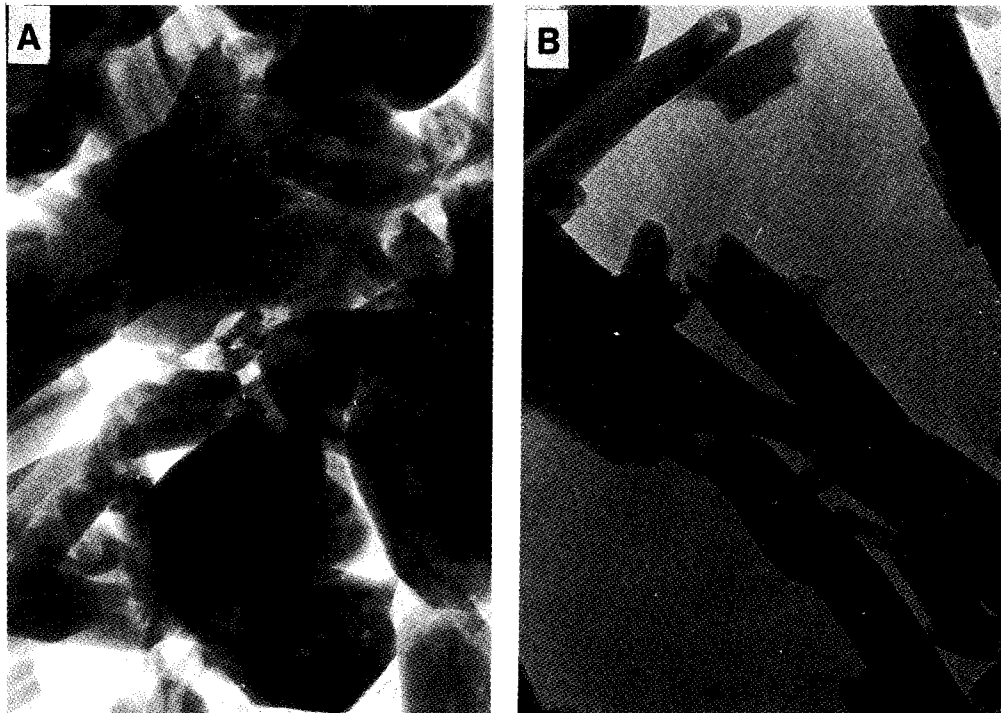


Fig. 10. The transmission electron micrographs  $< 2\mu m$  size fraction of the intensely weathered granite. A) kaolinite showing poorly defined pseudo-hexagonal habit and B) tubular halloysite(scale bar ;  $5\mu m$ ).

表面에 바로 카올리나이트가 형성됨과 아울러 장식 및 기타 광물들의 붕괴에 따른 이온들로부터 起源된 非晶質物質이 퍼복된 것이 관찰된다. Fig. 9의 C 및 D는 이들 풍화된 화강암류중에서 가장 혼한 產出相을 보이는 vermicular kaolinite로서 대부분 수십  $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는다. 이들은 각각의 單位層의 c축방향으로 차곡차곡 그러나 느슨하게 쌓인 마치 책과 같은 형태를 보여주는 book structure를 갖는다. 이들의 표면에는 할로이사이트가 소량의 不純物로 존재하기도 한다. 粘土鑛物의 형성은 環境과 밀접한 관계가 있는데, 母岩이 산성암일 경우 排水가 잘 되는 環境에서는 물을 포함하지 않는 카올리나이트가 生成되는 반면 排水가 잘 안되는 環境에서는 카올리나이트 대신 할로이사이트가 生成된다. 그러나 이 두 광물은 構造와 化學式이 매우 유사해서 한 광물에서 다른 광물로 쉽게 轉移가 가능하다. 본 지역에서도 카올리나이트와 함께 7Å 할로이사이트가 많이 발견되는데 Fig. 9의 E는 할로이사이트가 生成되어 잘 발달된 모습을 보여준다. Fig. 9의 F는 스멕타이트가 운모류의 底面劈開의 溶解面을 따라 生成되고 있는 것을 보여준다. 투과전자현미경 觀察時 할로이사이트가 더 쉽게 관찰되는 것은 이들이 갖는 形態의 特徵때문이다. 할로이사이트는 일반적으로 tubular한 결정형으로 산출되고 分散이 容易하다. 투과전자현미경하에서도 카올리나이트는 pseudo-hexagonal shape이 나타나는 하나(Fig. 10A) 완전하지 못한 점으로 보아 결정도는 不良함을 알 수 있으며, 길게 伸張되고 말려진 모습을 한 전형적인 형태의 할로이사이트가 잘 관찰된다(Fig. 10B).

### 카올리나이트의 結晶度

카올리나이트의 絶對的인 結晶度を 결정하기는 어려우며 DTA, IR, XRD 및 전자현미경 관찰결과들을 종합하여 相對的인 결정도를 推定하였다.

Fig. 11은 精製된 카올리나이트의 DTA곡선이다. 67-72°C 및 501-518°C 사이에서 나타나는 강한 흡열피크는 각기 吸着水 및 結晶水의 離脫에 따른 것이다. 984-993°C에서 나타나는 발열피크는 카올리나이트의 結晶構造가 파괴되면서 相轉移가 일어나는데 기인하는 것이다. 본 실험에서 얻은 結晶水 離脫에 따른 흡열피크의 온도는 카올리나이트의 일반적인 값인 530-700°C에 비하면 매우 낮은 값이다(Table 5). Smykatz-Kloss(1974)는 결정수 離脫에 기인된 흡열피크의 온도(Td)와 강도( $\Delta T$ )로 대략적

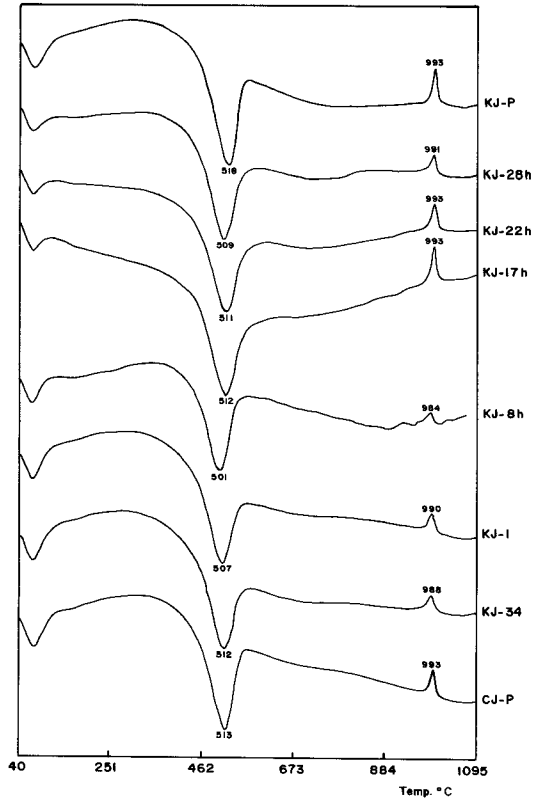


Fig. 11. DTA curves of the some representative kaolinites from weathered granitic rocks.

Table 5. Dehydroxylation peak temperature and their weight loss

	dehydroxylation peak temp.(°C)	weight loss (%)
KJ-28h	509	14.4
KJ-22h	511	14.7
KJ-17h	512	14.1
KJ-8h	501	13.8
KJ-1	507	12.8
KJ-20	507	11.7
KJ-34	512	14.4
KJ-P	518	15.4
CJ-P	513	14.1
JD-2	514	16.3

인 結晶度を 알 수 있다고 했다. 측정된 카올리나이트의 Td값으로부터 가장 낮은 값인 530°C를 'zero value'로 잡아서  $\text{crystallinity index} = (T_d - 530) \times \Delta T$ 의 식으로부터

결정도를 구하였다. 이 방법에도 여러가지 문제점이提起되나 동일한 조건하에서 실험이 이뤄진 경우 (OH)<sup>-</sup>의 구조내 結合力은 증가되므로 이 식을 이용하여 本地域의 시료로부터 結晶度를 推定하였다. Smykatz-Kloss가 얻은 흡열피크의 온도는 가스를 사용하지 않고 얻은 것이며, 본 실험에서 얻은 DTA곡선은 질소 가스를 흘려주어 反應이 일어나는 동안 furnace 속의 상태를 一定하게 유지시켜 준 것이다. South Carolina의 카올리나이트를 標準試料로 하여 가스를 사용하지 않았을 경우와 對比해 본 결과, 질소가스 사용시 結晶水 離脫에 기인된 흡열피크의 온도는 약 40°가 낮아짐을 알 수 있었다. 이 온도차를 補正한 후 계산된 本地域의 카올리나이트는 Smykatz-Kloss가 分類한 strongly disordered 내지 little disordered에 속한다. X-선회절분석 결과를 이용한 Hughes와 Brown (1970)에 의한 결정도와 Smykatz-Kloss(1974)에 의한 결정도를 비교해 보았다. 두 방법에 의한 결과가 正의 상관관계를 갖는 것을 알 수 있으며(Fig. 12), 結晶度가 좋을수록 결정수 이탈온도가 높아짐을 알 수 있다.

赤外線吸光分析 결과는 Fig. 13에 圖示하였다. 모든 시료가 거의 같은 波長에서 흡수띠를 보여주고 있다. 3695cm<sup>-1</sup>에서는 outer OH의 伸縮振動에 의한 흡수띠가 나타나며 3620cm<sup>-1</sup>에서는 inner OH의 신축진동에 의한 띠가 나타나고 있다. 그러나 inner-surface OH에 의한 흡수띠는 3,600cm<sup>-1</sup>에서 매우 微弱하게 나타난다. 이것은 入面體層에서 Al과 OH의 결합이 不完全하지 못하다는 것을 지시한다(Russell, 1987). 다른 흡수띠는 이미 發刊된 자료와 (Farmer and Russell, 1964) 잘 일치된다.

이러한 관찰결과를 종합하여 볼때 本地域에서 산출되는 카올리나이트의 결정도는 採取된 部位 및 입자에 따른 차이가 있으나 일반적으로 매우 낮은 것을 알 수 있으며, 이런 결과는 TEM으로 관찰한 結晶型과도 잘 일치되고 있다(Fig. 10).

### 카올리나이트의 粒度分布

原試料의 무게를 정확히 측정 후, 물에 넣고 攪拌機를 이용하여 충분히 分散시켰다. 63μm 이상은 wet sieving하여 분리된 후, 무게를 재어 含水量을 계산하였으며 63 μm 이하의 시료에 대해서는 X-선을 이용한 粒度分析機로 粒度分布를 측정하였으며, 그 결과는 Table 6에 나타낸 바와 같다. 原試料의 입도분포를 보면 30-10μm 사이의 粒子가 가장 많으며 mass median 粒子半徑은 10-11 μ

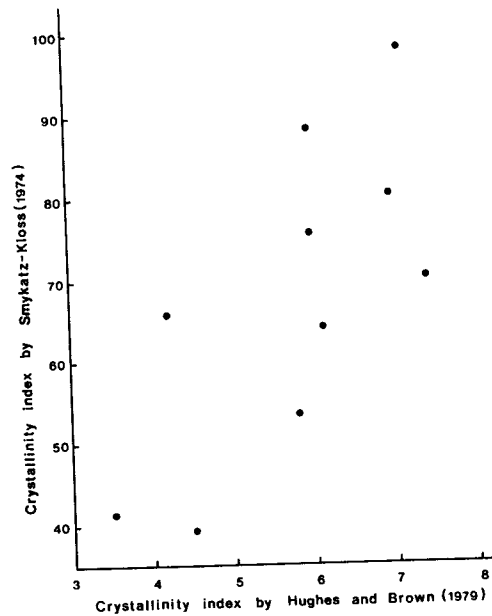


Fig. 12. Comparison of the two different crystallinity indexes.

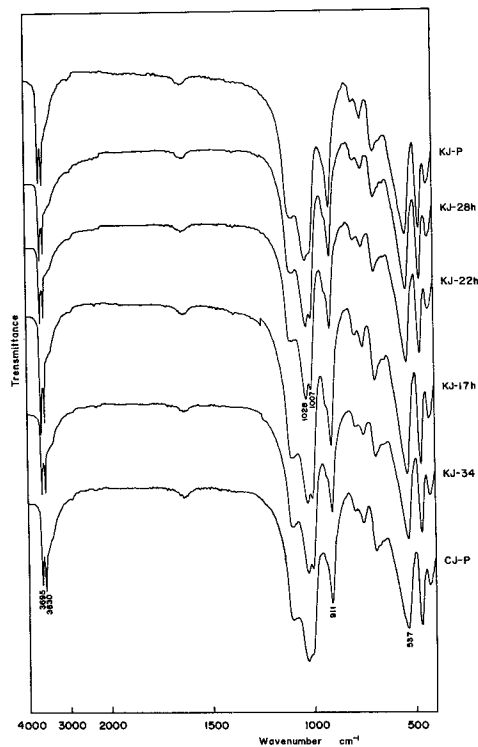


Fig. 13. Infrared spectra in the 4000-400cm<sup>-1</sup> region of the kaolinite

Table 6. Particle size distribution of the weathered Onsu Granite

	< 2 $\mu$ m	2-5	5-10	10-20	20-63	63-1mm	1mm <
KJ-28h	5.28	1.29	1.89	6.27	5.18	54.08	26.01
KJ-22h	9.45	1.77	3.69	8.42	6.20	32.70	37.77
KJ-17h	6.76	1.58	3.04	7.10	4.06	34.80	42.66
KJ-8h	6.02	1.86	3.58	10.03	7.16	61.67	9.67
KJ-4h	4.47	1.45	2.76	8.68	8.94	64.43	9.27
KJ-4h	9.43	2.20	4.40	10.38	5.03	38.59	29.96
KJ-1	11.67	2.33	4.0	10.31	10.51	55.37	5.71
KJ-20	8.57	2.40	4.11	10.28	8.91	36.54	29.18
KJ-P	18.19	3.64	6.67	19.40	12.73	39.38	—
CJ-P	6.79	1.77	3.84	10.04	7.09	49.49	20.98
KJ-P*	25.58	10.23	12.79	26.43	10.23	14.73	—
KJ-22h*	15.36	3.37	4.87	7.87	5.99	21.47	41.06

\* : by using of ultrasonic generater

m사이에 온다. 비록 粘土粒子的 크기보다(<2 $\mu$ m) 큰 입자일지라도 이들은 대부분 카올리나이트로 구성되어 있다. 주로 카올리나이트인 2 $\mu$ m이하의 粘土鑛物은 전체 시료중에 약 6-18%를 차지한다. 粒度分布는 KJ-8h, KJ-4h, KJ-20 및 KJ-P시료에서 조립질의 함유량이 10% 미만으로 낮았는데, 이는 原화강암의 felsic한 部分에 해당된다. 특히 JK-P는 다른 시료에 비해 粘土鑛物의 양이 현저히 많음을 알 수 있다. 그러나 63 $\mu$ m 이하의 입도분포는 Fig.14의 b에 圖示한 것과 매우 유사한 分布傾向을 보인다. Ultrasonic generater를 사용하여 強制分散시켰을 경우는 63 $\mu$ m이상은 현저히 減少된 반면, 10 $\mu$ m이하는 증가하여 2 $\mu$ m 이하의 점토광물의 양이 9.45와 18.19%에서 각각 15.36와 25.58%로 증가되었다. 이것은 book structure를 갖는 카올리나이트의 單位層들이, 강제분산시킴으로써 분산 전에 비해 잘 分離되어 점토입자의 양이 증가되었기 때문이다. Fig.14의 c는 Na<sub>4</sub>OH를 가하기 전의 粒度分布로, 11-10 $\mu$ m사이에 集中되는 분포를 보여준다. 이는 카올리나이트가 broken edge에서 발생된 음전하에 의해 靜電氣의으로 뭉쳐지는 성질이 있어서, 이를 分散劑를 가하여 분산시켜 주었을 때 10 $\mu$ m이하의 입자들이 현저히 증가한 결과이다.

### 結論

강화도 온수리에 분포하는 화강암은 上部의 결정질 편

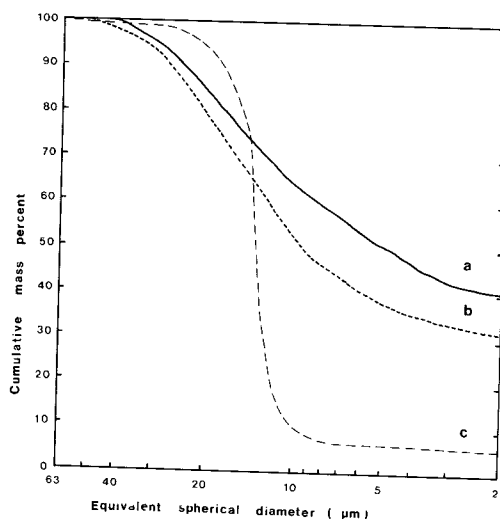


Fig. 14. Particle size distribution of <63 $\mu$ m size fractions of sample KJ-22h from weathered granitic rock. Sample was dispersed by using of ultrasonic generator(a), mechanical stirrer(b) and mechanical stirrer without deflocculater(c).

암을 貫入하여 특징적으로 底地帶를 따라 분포하는데, 이들의 產出狀態로 보아 현재 층적층과 편암으로 덮힌 部分의 하부에도 風化된 화강암이 존재하리라 推測된다. 지표에 露出된 화강암은 풍화가 상당히 進전되어 손으로도 부서지나 화강암의 組織은 그대로 가지고 있어, Velde등 (1987)이 분류한 風化斷面중 saprock에 해당된다. 이들 풍

화된 화강암류의 광물조정은 석영, 카올리나이트, 장석 및 운모이다. 이들 화강암은 마니산을 이루는 화강암과는 産出狀態가 구별되며 古紀의 것으로 思料되어 이를 온수 화강암이라 칭하였다.

X-線回折分析, 時差熱分析, 그리고 赤外線吸光分析을 통해서 本地域에서 산출되는 카올리나이트의 結晶度를 산출해 본 결과 대체로 결정도가 不良함을 알 수 있다.

試料間에 결정도 차이가 존재하는 것은 熱水變質時 생성되는 카올리나이트의 결정도가 일반적으로 均質하게 나타나는 것과는 相反되는 결과이다. 투과전자현미경 관찰 결과, 결정도가 불량한 板狀의 카올리나이트와 이와 수반되는 tubular한 할로이사이트가 나타난다. 편광현미경과 주사전자현미경 관찰에 의하면, 本地域에서 장석의 風化에 의해 생성된 카올리나이트는 주로 c축의 방향으로 느슨하게 결합된 集合體를 이루며 버미큘라-카올리나이트로 산출된다.

原試料의 화학분석 결과  $Al_2O_3$ 가 증가함에 따라  $CaO+Na_2O+K_2O$ 의 含量은 감소하며, 이들은 깊이에 따라 변화되는 樣相을 보인다. 이것은 風化指數와도 관계되어 풍화가 심해질수록  $Al_2O_3$ 의 증가량은 많아짐을 볼 수 있다. 풍화지수의 산출결과도 上部로 갈수록 풍화가 심해짐을 보여준다. 이것은 풍화의 경우 상부로 갈수록 풍화가 심해지는 일반적인 경향과도 일치한다. 따라서, 풍화가 진행됨에 따라  $CaO+Na_2O+K_2O$ 의 양은 감소되며  $Al_2O_3$ 의 양은 증가한다는 것은 長石의 풍화에 의해 Al-硅酸鹽類物인 粘土鑛物이 생성됨을 지시한다.

### 謝辭

본 연구는 영풍문화재단의 연구비 支援으로 이루어졌음을 밝히고 이에 深甚한 감사의 뜻을 포함합니다. 또한 野外 調查 및 實驗에 적극 협조하여 주신 동력자원 연구소 비금속실 여러분들께 감사드립니다.

### 참고문헌

- 김봉균, 박용안(1968) 강화도의 지질개요. 대한지질학회지, Vol. 4, p. 31-39  
 김용준, 오민수(1978) 강화도 동남부에 분포하는 소위 강화섬장암질 암에 대하여. 광산지질, Vol. 11, p. 47-58

- Birkeland, P. W. (1984) Soils and geomorphology. Oxford University Press, Inc.  
 Brindley, G. W. (1966) Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. Clay Min., Vol. 6, p. 237-257  
 Brindley, G. W. (1980) Order-disorder in clay mineral structures. In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. chap. 2, Brindley, G. W. and Brown, G. (eds.), Mineralogical Society, London, p. 125-196  
 Bristow, C. M. (1987) Word Kaloins; Genesis, exploration, and application. Ind. Miner., No. 250, p. 45-59  
 Churchman, G. J. and Theng, B. K. G. (1984) Interactions of halloysite with amides: mineralogical factors affecting complex formation. Clay Min., Vol. 19, p. 161-175  
 Churchman, G. J., Whitton, J. S., Claridge, G. G. C. and Theng, B. K. G. (1984) Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. Clays Clay Min., Vol. 32, p. 241-248  
 Cullers, R. (1988) Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediments formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia, U. S. A. Lithos, Vol. 21, p. 301-314  
 Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1967) Rock-forming minerals. 6th ed., Vol. 1 Ortho- and Ring Silicates., Vol. 3 Sheet Silicates., Longmans  
 Farmer, V. C. and Russell, J. D. (1964) The infrared spectra of layer silicates. Spectrochim. Acta, Vol. 20, p. 1149-1173  
 Highley, D. E. (1984) China Clay. Mineral Dossier, No. 26, British Geol. Surv., p. 1-65  
 Hughes, J. C. and Brown, G. (1979) Crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil maturity. J. Sol Sci., Vol. 30, p. 557-563  
 Jepson, W. B. and Rowse, J. B. (1975) The composition of kaolinite - an electron microscope microprobe study. Clays Clay Min., Vol. 23, p. 310-317  
 Lee, S. Y., Jackson, M. L., and Brown, J. L. (1975) Micaceous occlusions in Kaolinite observed by ultramicrotomy and high resolution electron microscopy.

- Clays Clay Min., Vol. 23, p. 125-129
- Le Maitre, R. W. (1976) The chemical variability of some common igneous rocks. *J. Petrol.*, Vol. 17, p. 589-637
- Meads, R. E. and Malden, P. J. (1975) Electron spin resonance in natural Kaolinites containing  $Fe^{3+}$  and other transition metal ions. *Clay Min.*, Vol. 10, p. 313-345
- Meunier, A., Velde, B., Dudoigno, P. and Beaufort, D. (1983) Identification of weathering and hydrothermal alteration in acidic rocks: petrography and mineralogy of clay minerals. *Soc. Geol. Mem.*, Vol. 72, p. 93-99
- Miura, K. (1973) Weathering in plutonic rocks; Weathering during late Pliocene of Gotsu plutonic rocks. *Engineering Geol.*, Vol. 14, p. 87-102
- Parker, T. W. (1969) A classification of kaolinites by Smykatz-Kloss, W. (1974) *Differential thermal analysis.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
- Velde, B. and Meunier, A. (1987) Petrologic phase equilibria in natural clay systems. In: *Chemistry of clays and clay minerals.* chap. 9, p. 423-458, Newman, A. C. D. ed., Longman scientific Technical infrared spectroscopy. *Clay Min.*, Vol. 8, p. 135-141
- Russell, J. D. (1987) Infrared method. In: M. J. Wilson(ed.) *Determinative Methods in Clay Mineralogy.* New York, Chapman and Hall, p. 133-174
- Shirahata, H. and Suzuki, T. (1985) Variation in the concentrations of trace metals Ba, Sr, Li and Rb in granodiorite from southwestern Hokkaido during chemical weathering. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, Vol. 80, p. 1-12



