

전남 해남지역 해남 납석광상의 변질작용 및 생성환경

문희수* · 정승우* · 송윤구* · 박영석**

Wall Rock Alteration of the Haenam Pyrophyllite Deposit Related to Felsic Volcanism, Southern Korea

Hi-Soo Moon,* Seung Woo Jeong,* Yungoo Song* and Young Surk Park**

ABSTRACT : Haenam pyrophyllite deposit occurred in the rhyolitic tuff of late Cretaceous age is located in the northern part of Haenam-gun, Jeonranam-do. The ore of the Haenam deposit is predominantly composed of pyrophyllite and illite accompanying such clay minerals as kaolinite, chlorite, and smectite.

Pyrophyllite ore at the center of altered mass is often associated with kaolin minerals and high temperature minerals such as corundum, andalusite, and diaspore. On the basis of mineral assemblage the Haenam deposit can be divided into three alteration zones from the center to the margin of the deposit; the pyrophyllite zone, kaolinite zone, and illite zone. All alteration zones are associated with appreciable amounts of chalcedonic quartz. Those mineral assemblages indicate that hydrothermal solution which produced the Haenam deposit is strongly acidic solution with high silica and hydrogen activity and low SO_4^{2-} activity. Discriminant analysis shows that Na_2O , K_2O , and Al_2O_3 of major elements are discriminant elements which classify alteration zones, while in case of trace elements Cr, Ni, and Sr turned out to be discriminant elements in this deposit.

According to the mineral assemblage and illite geothermometry, pyrophyllite ore is considered to have been formed at about 240-290 °C. K-Ar isotopic age for illite from this deposit indicates that it was formed at much the same age of later stage volcanics in the area, suggesting that the hydrothermal alteration of these deposits is associated with later volcanism of the area.

서 언

전남 서남부 지역의 주요 납석광상은 백악기의 유문암과 유문암질용회암에 배태된 열수교대광상으로서, 해남, 무안, 및 진도군 일원에 밀집 분포한다. 이들 지역의 비금속 광물자원에 대해서는 여러 연구자들 (강필중, 1969; 문희수, 1975; 박홍봉 등, 1982, 1988; 신상은, 1988; 유장한, 1985; 김영희 등, 1990; Cho, 1990; Moon et al., 1991; 정영욱, 전효택, 1990) 등에

의해 다양한 연구가 수행된 바 있다. 해남광상은 소위 해남 칼데라와 관계된 일련의 광상들, 즉, 옥매산, 성산 및 구시광상 등과 함께 동시기에 이들 광상의 형성과 유사한 광화작용에 의하여 형성된 것으로 추측되는 양질의 납석광상으로서 명반석을 수반하지 않는 특징을 갖는 광상으로서 아직 연구된 바가 없다.

해남광상에서 산출되는 광석광물의 산출상태와 광물 조성 및 특성, 지화학적 연구결과 등을 근거로 광상의 모암변질작용 및 생성환경을 규명하는 것이 본 연구의 목적이다. 최근에 화산암류의 카올린화, 명반석화 및 납석화작용을 수반하는 변질작용은 흔히 천열수 금-은 광화작용을 수반하는 것으로 밝혀져 (White, 1990; Heald et al., 1987; Stoffregen, 1987) 세계적으로 많은 관심의 대상이 되고 있으며, 국내에서도 이런 관점에서

*연세대학교 지질학과 (Department of Geology, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea)

**조선대학교 자원공학과 (Department of mineral and petroleum engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea)

연구가 시도되고 있는 바 (김중환 등, 1990; 오민수 등, 1989), 화산암을 모암으로한 변질작용의 연구는 납석광물 자원의 생성기구 규명 뿐만 아니라 분야의 기초자료로서도 활용될 수 있을 것이다.

일반지질

본 연구 지역은 전라남도 해남군 계곡면 서부지역으로 동경 126°30'~126°35', 북위 34°30'~34°45'에 위치한다. 본 역에서는 주라기의 흑운모화강암을 부정합으로 백악기 화산암류가 피복한다. 이 화산암류는 산성화산암류와 중성화산암류로 구분되며, 이를 각기 계곡화산암층 및 용소화산암층으로 명명하였으며, 이들은 정합관계이며, 해남층군에 해당된다 (Fig. 1). 이들 화산암류는 백악기말의 불국사화강암과 석영반암에 의해 관입되고 있다. 최근에 문희수 외 (1990)는 해남지역에 분포하는 화산암류에 대한 K-Ar 연령측정과 이들의 산출상태에 근거하여 해남지역의 화산활동을 전기, 중기 및 후기의 세 시기로 구분하였다. 본 역에서는 계곡화산

암층이 용소화산암층의 상부에 위치하고 있는데, 하위의 계곡화산암류와 상위의 용소화산암류는 각기 중기의 화산활동에 의해 형성되었다. 또한, 이들의 산출상태와 선후관계로 볼때, 계곡화산암층과 용소화산암층은 이대성, 이하영 (1976)의 해남층군에 대비된다. 해남광상 주변의 지질을 약술하면 다음과 같다.

흑운모화강암은 본 지역의 주라기의 기반암으로서 영암군 미암면 남산리 일부지역에 소규모 분포하며 풍화를 많이 받아 대체로 낮고 편평한 지형을 보이면서 백악기의 용소화산암층에 의해 피복된다. 용소화강암층은 계곡면 여수리와 미암면 용소리에 걸쳐 분포하며, 층리가 불량하고, 계곡면에서는 불국사 화강암에 의해 관입되어 roof pendant로 나타나기도 한다. 본 층은 하부의 안산암과 상부의 중성용회암, 각력용회암 및 회류용결용회암으로 분류되고 층리는 매우 불량하다. 계곡화산암층은 해남 납석광상을 배태하는 층으로서 하부의 용소화산암층과 정합관계를 가지며, 계곡면 잠두리와 미암면 남산리 일대에 넓게 분포하고 있다. 대체로 층리가 불량하나, 전체적인 주향과 경사는 NS~N15°E,

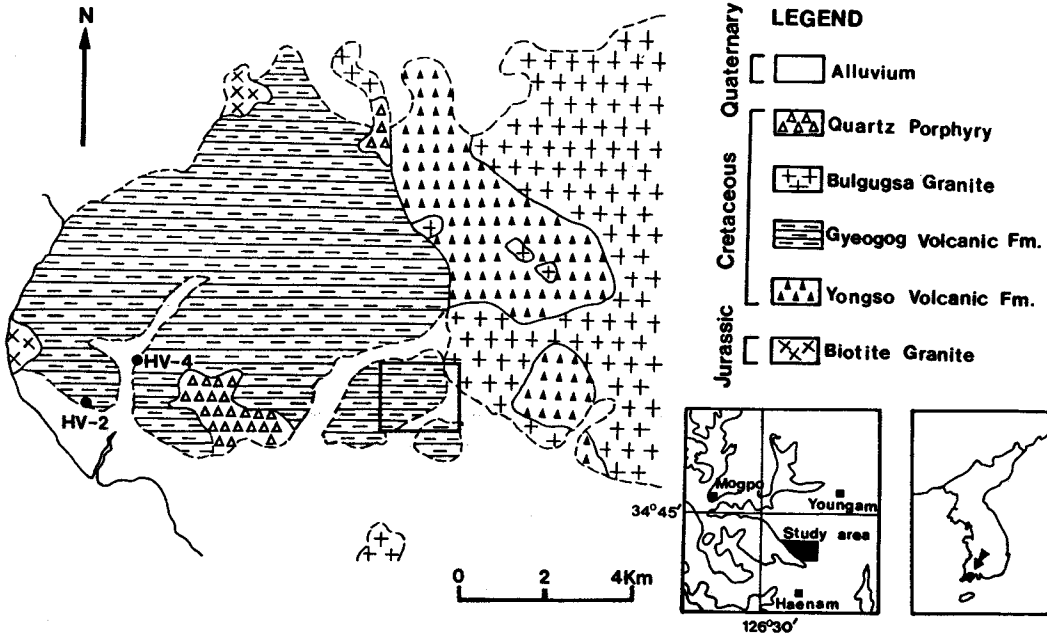


Fig. 1. Geological map of the Gyeogog area, showing study area marked as a square.

5-20°NW이다. 본 층은 주로 산성응회암으로 구성되며, 지역에 따라 유문암이 여러 층군에서 협재되어 나타나기도 하는데 이들은 전형적인 유문구조와 구과상 구조를 보이는 것으로 구분된다. 또한, 본 층 하부에서는 우항리세일층에 대비되는 몹시 교란된 세일이 국부적으로 분포된다. 산성응회암은 대체로 자색, 연녹색을 띠면서 유문암과 하부층의 안산암편을, 곳에 따라서는 화강암편을 포함하기도 하며 각력질 응회암, 화산력 응회암 그리고, lithic tuff로 구성된다. 일부지역에서는 전형적인 용결 응회암도 나타난다.

본 역 후기 관입암류로는 불국사 화강암과 석영 반암이 있다. 불국사 화강암은 해남광상 서부지역에 넓게 분포하며 기반암을 이루는 흑운모 화강암과 그 상부의 화산암류를 관입하여 경우에 따라서는 안산암을 포획함으로써 포함한다. 석영반암은 백악기 최후기에 기존의 흑운모 화강암 및 화산암류를 관입한 것으로, 이들 관입암류에 대한 K-Ar 연령을 각각 67Ma와 63Ma로 보고(이대성, 이하영, 1976)하였다.

시료채취 및 연구방법

연구대상인 해남광상의 노두와 인접한 변질지역 및 모암에서 모두 25개의 시료를 채취하였고, 일라이트 정

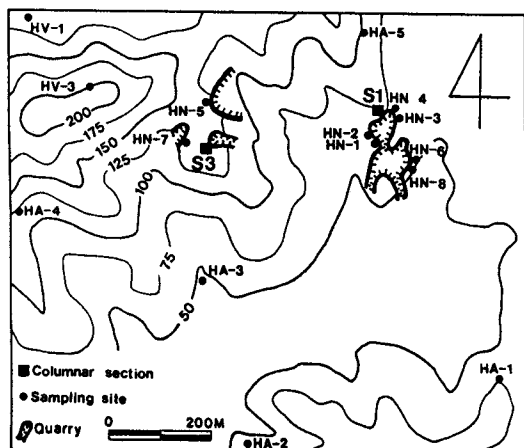


Fig. 2. Map of study area marked as a square in Fig.1. showing sample locations and quarry facies in the Haenam deposit.

체를 위하여 변질대 (일라이트대와 남석대)에서 8개의 시료를 채취하였다 (Fig. 2, 3).

X-선회절분석은 Rigaku Geigerflex D/max rA를 사용하였으며, 분석조건은 CuK α 선을 사용하였고, 가속전압 및 전류는 35Kv/15mA, divergent slit 0.5mm, receiving slit 0.3mm, scanning speed 2°/min, 2 θ 2-48° 구간을 분석하였다. 점토시료는 퇴적법으로 준비한 정제시료에 대하여 원시료, 열처리 및 에틸렌 글리콜처리 후 각기 분석을 실시하였다.

적외선 흡광분석은 Perkin-Elmer Infrared Spectrometer 882를 사용하였으며, 100°C에서 충분히 건조시킨 KBr 250mg을 정제시료 2mg과 잘 섞어서 이중 46mg을 취한후, 4000LB/sq. inch의 압력을 가하여 직경 12mm의 투명한 film을 만들어 주사시간 6분으로 분석하였다.

전자현미분석은 JEOL JXA-733을 사용하여 가속전압 15Kv, 전류 1 \times 10 $^{-8}$ A, beam diameter 10 μ m의 조건으로 정량 및 정성 분석을 실시하였다. 광물의 공생관계

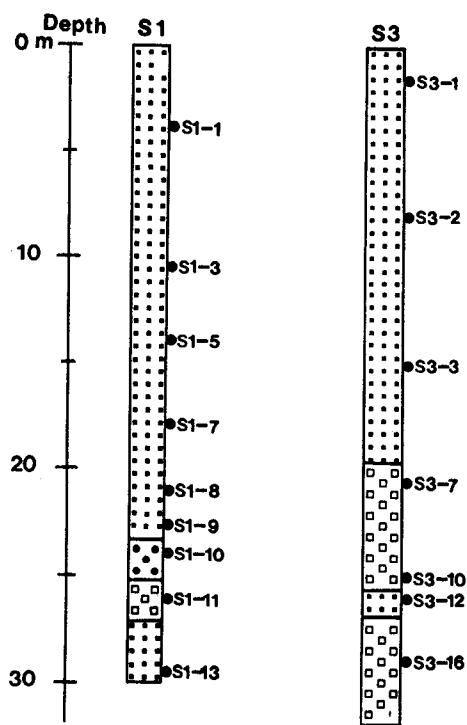


Fig. 3. Columnar sections of S1 and S3 site shown in Fig.2, showing sampling horizon.

와 표면구조를 살펴보기 위해 시료를 실온에서 (25°C) 충분히 건조시킨후, 신선하게 쪼갬면에서 JEOL JCSA-733을 사용하여 주사전자현미경 관찰을 실시하였다.

주원소분석을 위하여 X-선 형광분광기는 Rigaku IKF 3064를 사용하였으며, glass disk method (Matsumoto and Urabe, 1980)로서 전암시료 25개에 대하여 분석을 실시하였다. 미량원소분석은 Inductively Coupled Plasma spectrometer를 사용한 방법으로 전암시료 25개에 대하여 분석하였고, 광상시료 3개와 모암시료 4개에 대하여 희토류원소 (REE) 분석을 실시하였다.

광체의 산출상태 및 광물조성

본 광상의 모양이 되는 계곡화산암류는 비교적 변질 정도가 약한 상부로 갈수록 모양의 층리면이나 구조가 남아있는 반면, 변질이 심한 중앙부에서는 모양의 층리나 구조가 전혀 관찰되지 않는다. 변질대의 중심부에 렌즈상 혹은 괴상으로 납석광체가 발달된다. X-선 회절 분석 및 현미경 관찰 등을 통해 광석광물의 조성 및 광물간의 상호관계를 규명하였다.

광체의 중심부에는 납석과 함께 고온형의 열수변질 산물인 강옥이 소량 산출되며, 드물게 홍주석과 다이아스포아 등도 함께 산출된다. 인접하여 납석-카올린-일라이트, 납석-카올린, 일라이트 순의 광물조성을 보이며, 이들은 항상 석영 혹은 칼세도닉-석영을 수반한다. 또한, 후기 변질산물로서 열극이나 단층면을 따라 성장한 자형의 녹염석 결정이 흔히 관찰된다. 납석 광체는 변질대의 중심부, 즉, 단층면의 연장선상을 따라 렌즈상으로 분포하며, 이의 수평연장은 매우 제한된다. 이차적 변질의 증거로 현미경 관찰시 다소 거정질의 납석 및 일라이트가 기존 납석기질내에서 발달하고 있는 열극을 따라 자형으로 성장하고 있거나, 세맥상으로 납석이 산출되기도 한다. 광석을 구성하는 주 구성광물과 부 구성광물로 구분하여 기재하면 다음과 같다.

해남광상 광석의 주구성광물은 납석과 일라이트이다. 납석은 2M polytype에 해당되며, 세립 결정들의 집합체로 흔히 산출되나 경우에 따라서는 얇은 맥상으로 산출되기도 한다. 대부분의 경우 납석은 열수의 통로가 되는 단층면이나 열극을 따라서 집중 분포한다. 납석의 전자현미경 분석결과중 대표적인 몇개의 예를 들면,

Table 1과 같다. 사면체내에서 Si를 치환하는 Al의 양이온수는 0.00~0.12로 나타나며, 팔면체내의 Al의 양이온수는 1.94 이상이고 팔면체의 총 양이온의 합은 1.94~2.03 이다. 내부치환이 거의없는 이론적인 조성 $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ 에 거의 일치한다. 광염상의 산출상태를 보이는 납석과 세맥으로 산출되는 납석의 경우 그 화학 조성은 변화가 적어 거의 동일한 구조식을 보여주는데, 이는 구시광상의 경우와 유사하다 (Moon et al., 1991).

일라이트는 (001)저면간격이 10.026~10.164 Å이고 2M₁ polytype에 해당된다 (Shirozu and Higashi, 1972). 글리콜처리와 열처리를 해본결과 이들은 순수한 일라이트와 I+ISII mixture로 이루어져 있다. 현미경하에서 일라이트는 화산성 유리질의 변질산물로 관찰되며, 비교적 변질정도가 약한 상부의 산성용회암에서 반정으로 들어있는 장석이 일라이트로 치환되어 가상으로 나타나는 반면 (Fig. 4-A), 변질이 심한 하부에서는 모양의 조적이 전혀 보이지 않고 세립질의 일라이트 집합체로

Table 1. Electron microprobe analyses and structural formulae for pyrophyllites.

Sample	S1-10	S1-11	S1-13	HN-6	HN-7
SiO ₂	67.58	63.31	65.60	64.42	66.28
TiO ₂	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	27.73	28.41	28.73	30.21	28.13
FeO*	0.09	0.25	0.21	0.06	0.23
MnO	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
MgO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.03	0.06	0.06	0.08	0.00
Na ₂ O	0.03	0.35	0.16	0.22	0.18
K ₂ O	0.00	0.19	0.53	0.00	0.24
Total	95.47	94.57	95.43	94.99	95.06
Number of cations on the basis O (11)					
Si	4.003	3.956	3.946	3.881	3.988
Al(IV)	0.000	0.044	0.054	0.119	0.012
Al(VI)	1.950	1.985	1.982	2.026	1.983
Ti	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
Fe	0.004	0.013	0.011	0.003	0.012
Mn	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
Mg	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
T.oct**	1.956	1.998	1.999	2.029	1.995

*All iron reported as FeO.

** Total number of cations in octahedral site.

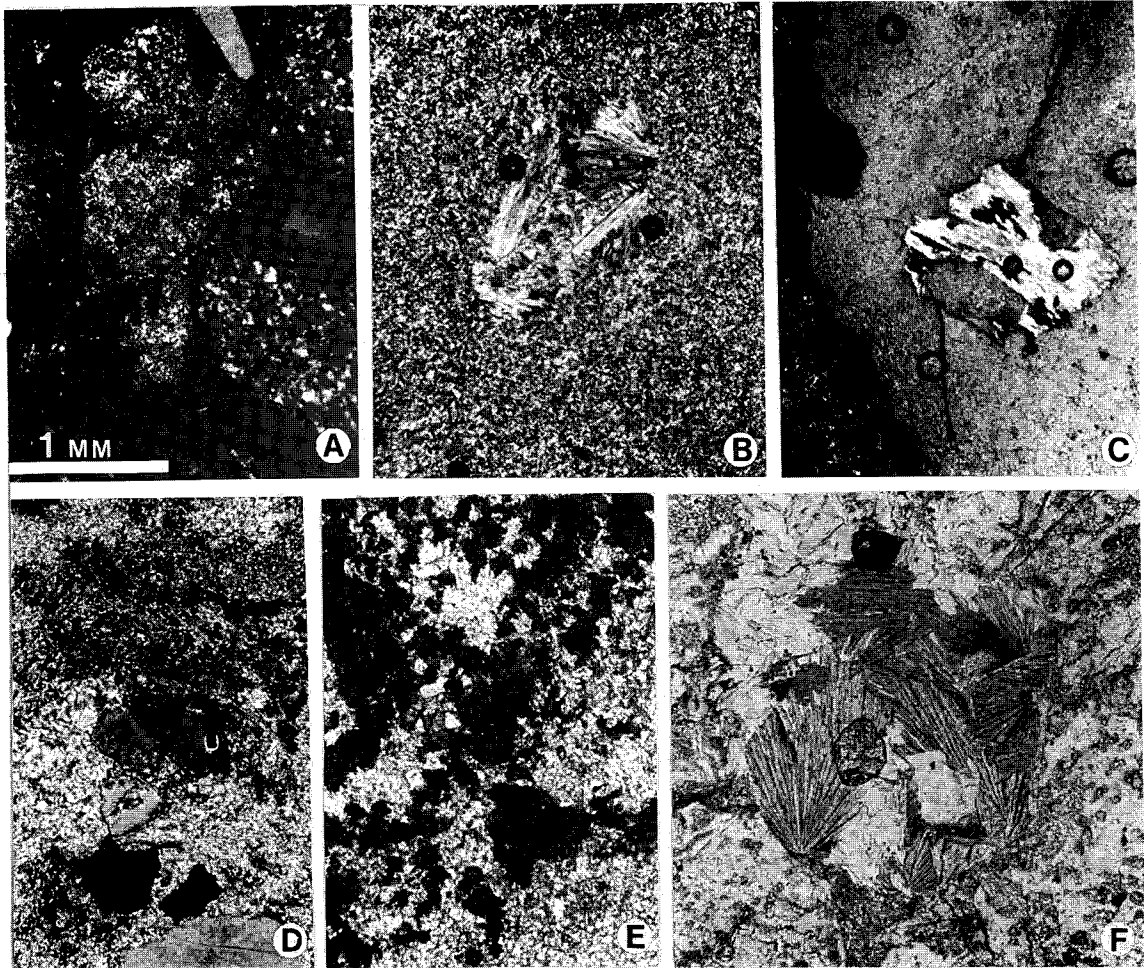


Fig. 4. Photomicrographs of samples from the Haenam deposit. A; illite replacing the pre-existing feldspar, B; radial illite developed within fine grained pyrophyllites, C; muscovite growing along the fracture developed within a quartz grain, D; diaspore (at center of photograph) coexisting with fine grained pyrophyllite, E; corundums (black materials) occur with pyrophyllite, and F; authigenic chlorites growing as a radial form.

산출된다. 일라이트는 납석의 기질내에 방사상으로 (Fig. 4-B), 응회암내의 석영의 열극을 따라 성장하기도 하며 (Fig. 4-C), 자생의 세립질 석영과 공존되어 나타나기도 한다.

일라이트와 납석에 수반되어 카올리나이트, 녹니석과 스펙타이트 등의 점토광물 외에도 열수변질산물로서 강옥 (Fig. 4-E), 다이아스포아 (Fig. 4-D), 홍주석, 녹염석, 석영 및 활철석 등이 부성분광물로 산출된다. 광

상 주변부와 열수변질정도가 약한 광체상부에서는 장석의 반정이 보이기도 한다. 카올리나이트는 강옥, 다이아스포아 및 납석 등과 공존하여 자형의 결정들이 부채꼴 모양의 집합체로 흔히 산출된다. 카올린 광물의 경우 1시간 동안 550℃로 열처리를 했을때 7Å 피크가 모두 붕괴되는 것으로 보아 모두 카올리나이트이다. 녹니석은 경하에서는 일라이트에 수반되어 녹색을 띠며 방사상으로 산출되는데 (Fig. 4-F), 전자현미 분석결과

K_2O 의 함량이 2.6~4%로서 완전히 치환되지 않는 것으로 나타났다.

열수변질산물로서 고온형 광물인 강옥은 단층을 따라 집중분포하나, 이러한 단층면이나 열극대 외에도 납석광체 전반에 드물게 발견된다. 이 밖에도 일라이트와 공존하여 녹염석이 집합체를 이루어 산출된다. 변질정도가 약한 광체상부에서는 뚜렷한 결정형을 갖는 정장석과 사장석이 산출되는데, 하부로 갈수록 일라이트로 치환된 가상만을 보이다가 결국에는 그 가상마저도 완전히 형태를 잃어버린다. 석영의 경우 광체 상부에서는 조립질 석영이 그 입자의 경계면을 따라 일라이트에 의해 치환되어 불규칙한 양상을 보이는 반면, 광체 하부에서는 자생의 세립질 칼세도닉-석영이 일라이트에 수반되어 나타나며, 용탈에 의해 생성된 기공을 충전하여 집합체로 나타나기도 한다. 황철석은 세립질의 일라이트사이에서 산점상으로 분포하며 자형의 등방형으로 등방체와 팔면체의 취형으로 산출된다.

변질대의 구분

두개의 단면에서 체계적으로 채취한 시료들에 현미경 관찰 및 X-선회절분석 결과를 토대로 하여 특징적으로 나타나는 우세한 광물조합과 변질정도를 근거로 변질대를 구분하면, 광체 상부로부터 일라이트대, 카올리나이트대 및 납석대로 구분되며, 카올리나이트대의 발달은 미약하고 일라이트대와 납석대 사이에 위치한다 (Fig. 3). 이들 변질대간의 경계는 점이적이다.

일라이트대: 본 대는 광체상부에 주로 분포하며, 주구성광물은 모암과 거의 비슷하게 석영과 장석이 대부분이지만 하부로 갈수록 석영은 점차 일라이트에 의해 치환되어 경계부가 불규칙하게 되는 변질조직을 보이며, 장석은 일라이트로 점차 치환되는 양상을 보인다. 또한 모암의 층리면이 비교적 잘 관찰되며, 가력질 응회암의 경우 원래의 조직을 유지하면서 변질 받지 않은 장석류를 흔히 관찰할 수 있다. 광체의 중심부로 가면서 일라이트와 자생의 세립질 석영이 주구성광물로 양적으로 증가되고, 장석은 거의 보이지 않거나 일라이트와 세립질의 석영으로 치환된 가상만을 보인다. 변질정도가 심한 부위는 모암의 층리면을 관찰하기 어렵고 소량의 납석과 함께 방사상 형태의 녹니석과 pseudo-

hexagonal form의 녹염석 결정집합체들이 일라이트에 수반되어 나타난다.

카올리나이트대: 본 대는 관찰된 노두에 따라 일라이트대의 외곽이나 납석대와 일라이트대의 사이에 분포되나, 이 역시 인접하는 변질대와의 경계는 점이적이다. 해남광상에서의 카올리나이트대의 발달은 매우 미약하여 그 두께가 수십 cm를 넘지 못하여 단지 S1 site에서만 분대가 가능하고, S3 site에서는 이를 구분할 수 없다. 주구성광물은 카올린과 석영이며, 인접하는 변질대에 따라 일라이트와 납석의 조성비가 다르게 나타난다.

납석대: 본 대는 열수의 통로가 되는 단층면이나 열극대를 중심으로 집중 분포한다. 납석에 수반되어 용탈로 기공을 충전하는 자생의 세립질 석영 및 일라이트 그리고, 단층면 중심부에서는 열수변질산물로서 고온형 광물인 강옥, 홍주석 및 다이아스포아 등과 함께 카올리나이트 등이 산출된다.

광석 및 모암의 지화학

변질대내에서의 지화학적 거동을 기술하기 위하여 주원소, 미량원소 및 희토류원소분석을 하였으며, 이 결과를 기술하면 다음과 같다.

주원소 분석결과는 Table 2와 같다. 주원소 중 변성, 속성작용 및 풍화에 안정한 원소인 Al_2O_3 의 함량이 변질을 받지 않은 모암에서 일정하였다고 가정하여 Al_2O_3 의 상대적인 비에 따라 다른원소들의 함량을 같은 비율로 재계산한 뒤 각 성분들의 상대적인 함량변화를 비교하였으며, 변질대 간의 주원소 변화양상을 S1 및 S3 단면시료 분석결과를 근거로 깊이에 따른 원소들의 함량변화를 도시해 보았다 (Fig. 5). Al_2O_3 는 변질정도가 약한 광체상부의 시료보다는 납석대와 일라이트대에서 비교적 높게 나타난다. 예를들면 S1-9 시료가 예외적으로 낮은 함량을 보이는 것은 실리카의 농집에 기인한 것으로서 광물조성 변화에 일치된 결과를 명확히 보여준다. S1-10, S1-11 및 S1-13 시료에서 SiO_2 의 양이 감소하는 반면 Al_2O_3 는 크게 증가하는 것은 이곳이 열수의 통로가 되는 단층대로서 여기에 집중분포하는 강옥과 다이아스포아 등에 기인한다. Fe_2O_3 의 경우 납석광체보다는 일라이트대에서 현저히 높게 나타나는 것은

Table 2. Chemical analyses of bulk samples collected from the Haenam deposit.

Sample No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	H ₂ O ⁺	Total
S1-1	75.30	15.09	1.15	0.03	0.39	2.98	5.10	0.12	0.02	0.03	0.26	100.47
S1-3	75.31	15.12	1.84	0.31	0.39	3.13	3.98	0.11	0.02	0.04	0.43	100.68
S1-5	74.69	15.54	1.98	0.47	0.35	1.44	5.06	0.21	0.03	0.03	0.71	100.51
S1-7	77.37	15.64	0.74	0.10	0.06	0.49	4.53	0.07	0.02	0.02	1.73	100.77
S1-8	79.27	12.62	1.26	0.09	0.08	0.42	3.63	0.07	0.03	0.01	2.89	100.37
S1-9	92.09	5.33	0.19	0.01	0.06	0.31	1.45	0.18	0.01	0.00	1.02	100.65
S1-10	81.41	15.03	0.06	0.07	0.07	1.24	0.22	0.15	0.04	0.00	2.24	100.53
S1-11	62.16	30.11	0.16	0.02	0.05	0.63	1.58	0.06	0.11	0.00	5.44	100.32
S1-13	60.45	27.92	0.76	0.13	0.10	0.71	6.09	0.08	0.02	0.00	4.52	100.78
S3-1	75.49	15.32	1.62	0.02	0.13	2.89	3.43	0.04	0.01	0.06	1.30	100.31
S3-2	78.68	12.78	1.91	0.15	0.08	0.00	3.49	0.05	0.03	0.02	3.40	100.59
S3-3	76.98	13.13	3.13	0.08	0.04	0.15	3.93	0.07	0.02	0.01	2.51	100.05
S3-7	76.91	15.71	1.13	0.00	0.07	0.00	2.94	0.05	0.02	0.00	3.18	99.99
S3-10	68.32	22.88	0.55	0.00	0.07	0.00	3.33	0.09	0.03	0.00	5.49	100.76
S3-12	69.20	17.59	3.89	0.11	0.11	0.00	4.68	0.10	0.02	0.00	5.12	100.69
S3-16	75.06	20.36	0.10	0.00	0.05	0.00	0.28	0.10	0.03	0.00	4.67	100.65
HA-1	81.36	12.08	0.95	0.09	0.02	0.00	3.52	0.01	0.02	0.02	2.44	100.51
HA-2	79.95	11.60	0.92	0.29	0.03	0.00	3.53	0.21	0.03	0.01	3.87	100.44
HA-3	72.83	15.29	2.41	0.28	0.36	3.87	4.34	0.24	0.07	0.02	0.62	100.33
HA-4	74.71	15.59	1.34	0.10	0.15	5.05	2.42	0.08	0.02	0.03	0.78	100.27
HA-5	74.95	14.67	1.22	0.11	0.06	2.16	5.16	0.06	0.02	0.01	1.66	100.08
HV-1	74.68	14.19	1.29	0.00	0.23	3.48	4.66	0.06	0.02	0.03	0.49	100.13
HV-2	74.52	14.81	1.48	0.24	0.43	2.87	5.36	0.04	0.02	0.02	0.60	100.39
HV-3	74.04	15.06	1.98	0.23	0.08	2.41	5.33	0.05	0.03	0.04	0.79	100.04
HV-4	74.27	15.48	1.89	0.29	0.11	3.79	4.28	0.12	0.04	0.04	0.37	100.68

Keys: S1-1 ~ S3-16; columnar section samples, HA-1 ~ HA-5; samples from the alteration region, and HV-1 ~ HV-4; acidic volcanics.

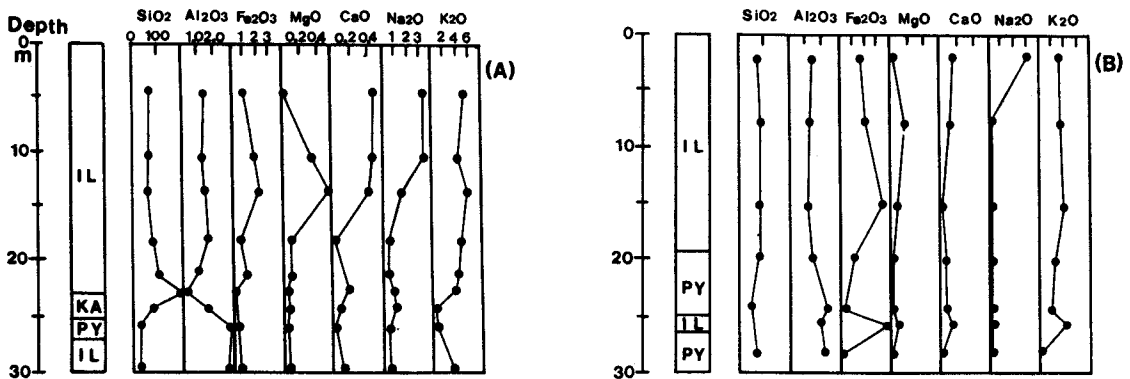


Fig. 5. Variation diagrams for major elements with increasing S1 and S3 sites shown in Fig. 2. IL; illite zone, KA; kaolinite zone, and PY; pyrophyllite zone.

이들 단면에서는 미량의 황철석의 영향이 크나, 일라이트 구조내, 즉, 팔면체 내에서의 Al을 치환하는 Fe에 의한 영향도 배제할 수 없다. 한편, MgO는 일라이트

와 납석대에서 훨씬 감소하는데, 이러한 경향은 CaO와 Na₂O에서 더욱 현저하다. 이는 모암인 산성화산암류의 장석이 열수 변질작용에 의해 용탈된 것에 기인한다.

Table 3. Trace elements data of bulk samples.

Sample No.	Ba	Co	Cr	Cu	Li	Nb	Ni	Sc	Sr	V	Y	Zn	Zr
S1-1	517	2	4	4	7	19	5	4	73	4	29	39	91
S1-3	409	3	6	2	23	15	6	4	70	70	19	47	74
S1-5	319	4	9	4	37	27	9	7	89	17	21	65	107
S1-7	109	2	9	3	19	22	6	7	13	11	15	39	75
S1-8	69	2	9	4	7	20	6	5	16	13	14	50	73
S1-9	64	1	9	2	3	26	3	5	8	12	25	7	91
S1-10	98	2	34	3	9	22	31	4	86	5	13	7	81
S1-11	41	2	3	2	11	12	3	7	113	10	6	16	43
S1-13	64	2	9	2	5	23	9	12	24	7	14	57	92
S3-1	1052	6	5	2	12	14	4	2	157	3	23	55	76
S3-2	247	7	4	3	3	18	4	4	11	3	63	77	72
S3-3	94	12	5	2	6	25	6	5	12	9	18	61	71
S3-7	34	5	4	2	7	17	3	7	17	6	12	9	73
S3-10	37	3	0	2	19	28	2	11	11	6	18	18	116
S3-12	148	11	5	2	3	23	6	9	14	8	27	68	108
S3-16	18	1	25	3	6	17	20	6	28	4	7	7	76
HA-1	151	1	35	2	16	11	19	2	9	2	14	20	61
HA-2	413	3	26	2	13	9	16	2	62	10	12	34	53
HA-3	1162	5	50	3	7	14	30	3	274	17	44	62	62
HA-4	427	3	71	4	10	16	39	3	94	6	24	43	72
HA-5	443	2	40	3	10	15	24	3	67	7	15	46	74
HV-1	100	2	3	2	7	18	5	4	44	3	17	60	69
HV-2	1033	2	2	2	10	14	4	3	106	4	32	76	72
HV-3	418	2	2	2	19	15	4	3	96	5	22	68	88
HV-4	452	3	12	4	18	14	8	4	112	12	19	48	70

Keys: S1-1 ~ S1-13; columnar section samples, HA-1 ~ HA-5; samples from the alteration region, and HV-1 ~ HV-4; acidic volcanics.

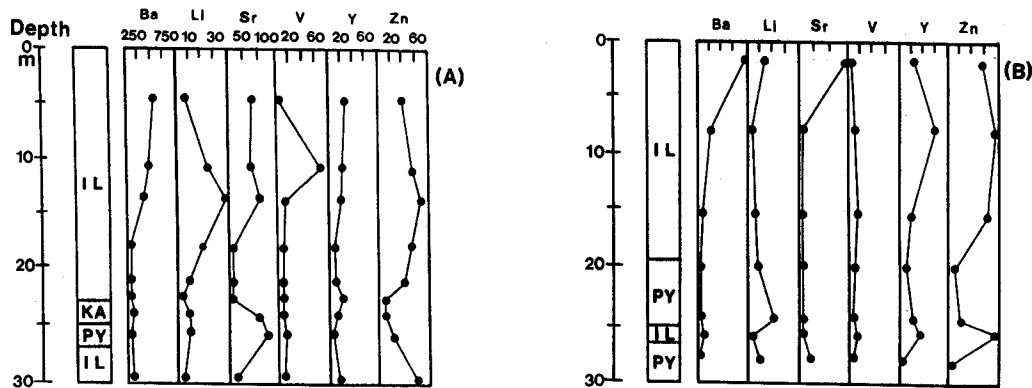


Fig. 6. Variation diagrams for trace elements with increasing depth at S1 and S3 sites shown in Fig. 2. IL; illite zone, KA; kaolinite zone, and PY; pyrophyllite zone.

CaO와 Na₂O, 특히 K₂O가 남석대보다 일라이트대에서 그 값이 높게 나오는 것은 이들이 일라이트의 층간에 들어가기 때문이며, S1-13의 경우 다른 시료보다 K₂O

의 양이 훨씬 많은 것은 거의 순수한 일라이트로 구성되어 있기 때문이라 생각된다. 그 외 P₂O₅와 MnO는 거의 0%에 가까운 값을 가지고, 비유동성 성분인 TiO₂

는 모암시료와 광체시료에서 별다른 차이를 보이지 않는다.

Table 3은 미량원소 분석 결과이다. Fig. 6은 이들의 함량변화를 도시한 결과이다. 광체시료의 경우가 모암시료보다 대체로 변화율이 심한 것은 깊이에 따른 열수 변질의 차이에 기인한 것이다. 분석결과에 의하며 Ba, Sr, Zn 및 Zr이 높은 함량을 보이며, Li, Cr, Ni, V 및 Nb 등은 그 평균치가 10~20 ppm으로 나타난다. 그리고 Cu, Co 및 Sc는 5ppm 내외로서 매우 소량 포함된다. Sr, Li, Rb, Co, Pb는 사장석 내에서 Na₂O와 관련되어 나타난다고 보고한 바 있다 (Howie, 1955; Heiser, 1962). 분석결과 Ba는 주원소 중 CaO와 Na₂O의 깊이에 따른 감소경향 (즉, 비변질대에서 변질대로 갈수록 감소하는 경향)과 잘 일치하는 것으로 보아 장석에 관련된 것으로 보이며, Sc, V은 Total Fe와의 관련성을 보이지 않으나, Sr과 Li의 경우는 깊이에 따라 장석이 소멸되는 경향과 비교적 잘 일치한다.

Wagner와 Mitchell (1951) 그리고, Curtis (1964)는 마그마는 분화과정 중 전이원소는 분화의 초기단계에 농집된다고 하였다. 분석결과 Co, Cr, Zn, Ni, Sc 등의 전이원소 중 Zn을 제외한 나머지 원소들이 광체시료 및 모암시료에서 모두 평균농도가 15ppm 이하로서 이는 마그마 분화과정의 후기단계에서 형성된 것임을 시사한다. Ti, Y, Zr 및 Nb 등은 비유동성균의 원소들로서 이차적 변질 및 변성작용에도 변하지 않는 것으로 알려져 있는데 (Hermann et al., 1974), 본 연구에서도 모암시료와 광체시료에서 비슷한 함량을 보이는 것으로 보아 (Fig. 6) 이들 원소들이 본 광상을 형성한 변질작용의 경우에도 비유동성 원소임을 알 수 있다.

광체시료 3개와 모암시료 4개에 대하여 희토류원소 분석을 실시하였고, 그 결과는 Table 4와 같다. 화산암

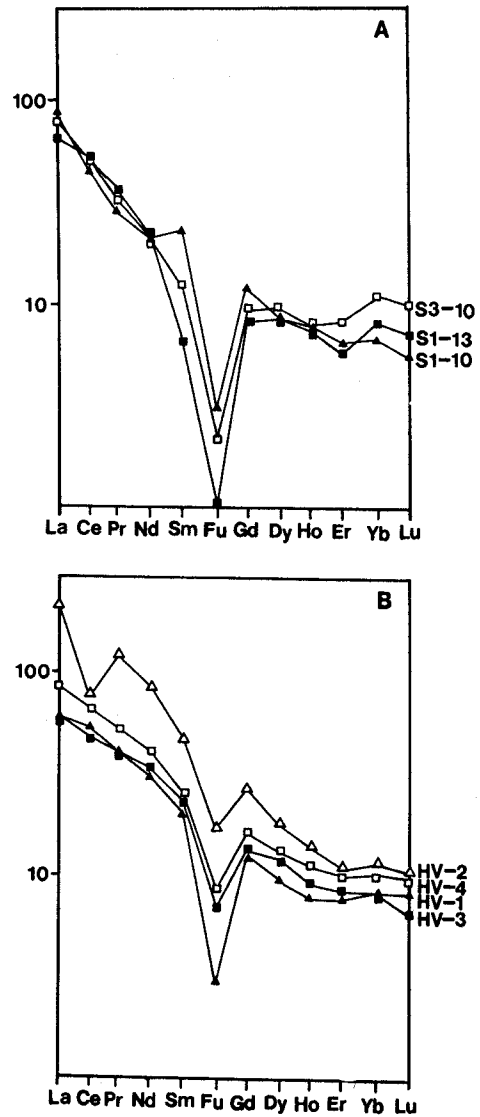


Fig. 7. Chondrite normalized REE abundance for altered (A) and unaltered volcanic rocks (B).

Table 4. Rare earth elements analyses of samples collected from the Haenam deposit.

Sample No.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
S1-10	85.6	45.5	28.1	21.3	23.1	3.0	11.7	8.4	6.8	6.4	6.6	5.4
S1-13	66.5	53.6	37.4	21.6	6.5	1.0	8.3	8.5	7.5	5.8	8.1	7.3
S3-10	82.6	52.6	32.7	20.8	12.1	2.1	9.1	9.5	8.2	8.3	10.7	10.4
HV-1	60.0	52.1	39.0	30.8	20.1	2.9	12.3	9.5	7.7	7.7	8.2	8.2
HV-2	210.8	74.1	119.6	85.9	47.2	17.5	26.6	18.2	13.6	10.4	11.4	10.4
HV-3	59.6	47.3	40.0	33.3	23.4	6.8	16.0	11.7	9.3	8.3	8.3	6.5
HV-4	84.0	63.6	51.2	39.4	24.5	8.4	16.3	12.5	10.4	10.1	10.5	10.0

Keys: S1-10, S1-13, and S3-10; outcrop samples and HV-1~HV-4; acidic volcanics.

의 REE pattern은 일반적으로 calc-alkaline형과 tholeiitic형으로 구분되는데, 본 역의 화산암은 calc-alkaline pattern을 보인다(Fig. 7). 광체시료의 경우 모암의 것보다 Eu 負異常의 크기가 증가하는 것은 REE 함량이 높고 LREE/HREE ratio가 높은 화산성 유리질 혹은 인회석, 저어콘 및 스피넬 등과 같은 부성분광물의 변질에 기인하거나 (Alderton et al., 1980), Eu 부이상 성질을 갖는 열수용액이 모암과 반응한 때문으로 생각된다 (Graf, 1977). 본 역의 화산암류 역시 장석이 산출되기는 하지만 REE pattern이 Eu 부이상을 보이는 것은 화산성 유리질이나 부수광물의 영향이 장석에 의한 영향보다 더 크게 작용했기 때문으로 사료된다. Noble 등 (1967)은 화산성 유리질이 열수 변질을 받는 동안 탈유리화작용을 받으면서 할로젠(Cl^- , F^-)을 방출한다고 하였다. 광체시료의 REE pattern을 보면 열수의 통로로 생각되는 단층에서 채취한 S1-10시료의 LREE/HREE비가 S1-13와 S3-10의 경우보다 높게 나오는데, 이는 변질이 진행됨에 따라 열수용액에는 화산성 유리질이 탈유리화 작용을 받으면서 방출된 Cl^- 의 농도가 증가되어 보다 안정한 화합물을 이루는 HREE가 열수용액에 enrichment된 때문으로 생각된다. 광체시료와 모암시료

의 REE pattern이 아주 흡사한 것은 변질작용시 이들 원소의 이동이 매우 제한적이었음을 지시하는 증거가 된다.

Table 5는 주원소와 미량원소를 판별하는 판별함수의 계수와 그와 관계되는 통계값이다. 이결과를 요약하면 다음과 같다 (Fig. 8). 주원소에 의한 변질대간의 판별력은 92%로서 일라이트대를 포함한 모암과 변질대간의 차이가 확연하게 보이며, Na_2O , K_2O 및 Al_2O_3 로서 통계적으로도 명확히 구분되며, 이는 주원소의 거동에서 관찰한 결과와 잘 일치된다. 미량원소의 경우, 판별계수가 큰 원소, 즉, 변질대구분의 기준이 될 수 있는 원소로는 Cr (3.47), Ni (-3.38) 및 Sr (1.00)으로 나타난다. 변질대와 모암을 구분해주는 미량원소는 Cr과 Ni이며, 변질대내에서 납석과 일라이트대를 구분해주는 것은 Sr이다. 한편 이들 자료의 통계처리를, 약변질대와 모암이 뚜렷하게 구분되지 않는 것은 모암시료 중 일부가 약간의 변질을 받은 때문으로 사료된다. 미량원소에 의한 변질대간의 판별력은 96%로 높게 나타났다.

Table 5. Discriminant function coefficients and related statistics for major and trace elements in the Haenam area.

	major elements		trace elements		
	discriminant function I	discriminant function II	discriminant function I	discriminant function II	
Eigenvalue	25.8792	1.9153	9.2493	1.3002	
Percentage of variation	92.98	6.88	81.91	11.51	
Canonical of correlation	0.9812	0.8105	0.9500	0.7518	
Coefficients					
Al_2O_3	-0.99009	1.02047	Co	-0.72841	0.05310
MgO	0.69768	0.05338	Cr	3.47489	-0.56145
CaO	0.18232	0.47702	Ni	-3.38241	0.70610
Na_2O	1.21909	0.40043	So	-1.43776	-0.09997
K_2O	1.14615	-1.16853	Sr	0.39386	0.99718
			V	0.39567	0.32112
			Y	-0.68485	-0.11038
			Zn	1.74411	-0.57152
			Zr	1.27048	0.68408

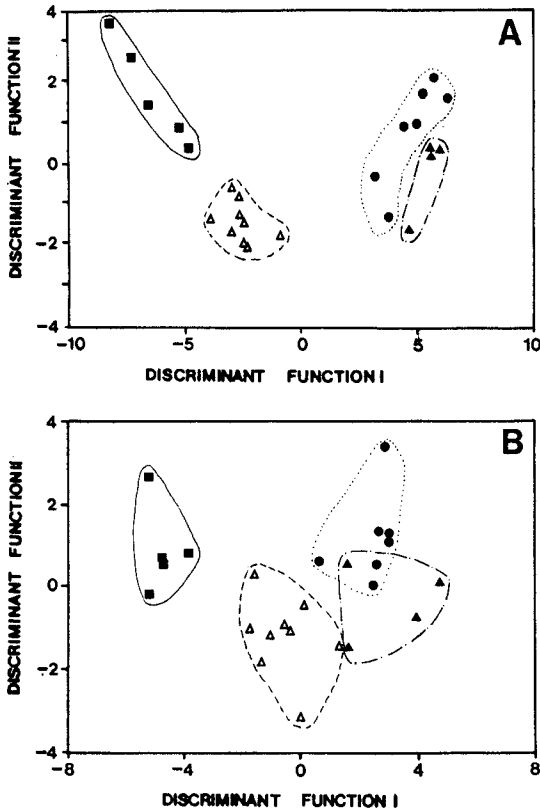


Fig. 8. Plot of scores of first and second discriminant group. A; major elements and B; trace elements. Solid rectangular; pyrophyllite zone, open triangles; illite zone, solid circles; less altered zone, and solid triangles; unaltered volcanic rocks.

광상의 형성기구

야외관찰 및 X-선 회절분석에 의하면 변질이 약한 광체상부에서는 모암의 조직을 유지하고 있으나, 변질이 심한 광체하부에서는 모암의 조직이 전혀 보이지 않고 렌즈상 혹은 피상으로 광체가 발달되어 있다. 열수의 통로로 생각되는 단층면이나 열극대를 따라 열수변질산물인 납석을 비롯하여 강옥, 홍주석 및 다이아스포아 등이 집중분포하며, 중심부에서 멀어질수록 상대적으로 저온영역에서 안정한 일라이트 및 카올린 광물이 분포한다. 현미경하에서는 일라이트의 치환에 의해 가상만을 보이는 장석을 쉽게 인지할 수 있으며, 수사전

자현미경관찰시 이들 장석이 열수용액에 의해 용탈된 조직을 보인다. 또한, 이차적 열수변질의 증거로서 열극을 따라서 성장하는 자생의 녹염석 결정과, 기존의 납석대에 발달하는 열극을 따라 다소 거정질의 일라이트결정이 성장하고 있거나, 세맥의 납석맥이 있다.

광물조합으로 볼때, 해남광상의 경우는 Utada (1980)에 의한 변질대 분류를 따르면 酸性帶群中 silicate series에 속하는데, 이는 수소이온의 활동도가 높고 지표수의 혼입이 일어나는 환경하에서 형성되었음을 의미한다. 즉, 수소이온 및 실리카의 활동도가 높고 고온환경의 열수변질 중심부에서 납석이 형성되고, 이와 동시에 실리카의 포화, 불포화에 따라 홍주석, 다이아스포아 및 카올리나이트가 납석과 공존하게 된다 (Hemley et al., 1980). 열수변질의 중심부에서 멀어짐에 따라 납석대 보다 수소이온의 활동도가 낮은 환경에서 일라이트가 형성된다. 석영의 경우도 일라이트 (견운모에 해당)로 변질되는 것으로 보아 이때의 열수의 조성 K^+ 이온의 활동도가 상대적으로 높은 환경이었음을 추측할 수 있다. 저온환경하에서 열수용액은 산성유리질과 반응하여 스�멕타이트를 형성하게 되는데, 본 광상의 경우 팽창층의 함유비가 매우 낮은 거의 순수한 일라이트만 산출되는 것은 초기에 형성된 스�멕타이트가 순환하는 다소 고온의 열수용액과 반응하여 일라이트화가 많이 진행된 때문이다.

광체를 배태한 모암이 공극률이 큰 응회암으로 이루어져 있기때문에, 열수의 침투는 용이하였을 것이다. 열수용액은 중심부에서 멀어지면서 간극수나 지표수의 혼입에 의해 점차 희석된다. 지표수와 혼입은 인접하는 광상의 납석 및 카올린 광물의 산소 및 수소 동위원소 연구결과들로 밝혀졌다 (김영희 등 1990; 정영욱, 전효택, 1990; 신상은 등, 1991). 한편, 광체 전반에 걸쳐 황산염광물이 거의 인지되지 않는 것으로 보아 해남광상은 인접한 성산 및 옥매산광상에 비해 SO_4^{2-} 의 활동도가 상당히 낮은 환경에서 형성되었을 것이다. 하여튼 이러한 과정은 열수의 화학적 성질이 계속적으로 변화되었음을 지시하는데, 납석의 결정구조식은 (Table 1) 내부치환이 거의 일어나지 않은 결과를 보여준다. 이 결과는 열수의 물리·화학적성질이 변화된다 해도 납석 자체의 광물화학에 미치는 영향이 거의 없음을 시사하는 것이며, 자연산 납석의 경우 내부치환범위가 매우 제한되는 결과와 (Newman and Brown, 1987) 잘 일치

된다. 그러나, 옥매산광상에서 산출되는 명반석이 광염상과 세택상의 산출상태에 따라, 혹은 광체의 부위에 따라 내부치환 범위가 서로 다른 것과 (김영희 등, 1990)는 대조적인 결과를 보인다. 이러한 사실은 납석의 광물학적 자료는 이들 광상의 생성기구를 규명하는데 유용한 자료로 사용하기가 어려움을 지시한다.

Cathelineau (1988)는 녹니석의 사면체내에 Al의 함량과 일라이트의 Fixed-K의 양이 온도에 따라 증가한다는 사실에 착안하여 지질온도계를 제시하고, 일라이트의 경우 200~320℃ 범위 내에서는 상관계수가 매우 높다고 (> 0.96)보고하였다. 해남광상의 형성온도를 추정

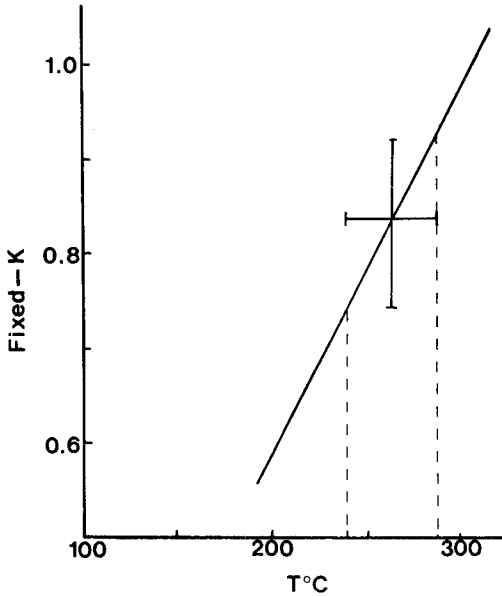


Fig. 9. Fixed-K vs. temperature diagram of illite after Cathelineau (1988).

하기 위해 일라이트에 대한 전자현미분석을 실시한 결과, Fixed-K의 양이 0.73~0.92로서 이를 Cathelineau가 제시한 지질온도 diagram에 도시해 보면 (Fig. 9), 240~285℃의 온도에 해당된다. 온도 범위가 비교적 넓은 것은 층간에 들어있는 소량의 Ca과 Na의 함량 변화에 기인한 것으로 사료된다. Hemley 등 (1980)은 열역학적인 자료를 근거로 하여 Al₂O₃-SiO₂-H₂O계에서 광물간의 평형상태에 따라 온도-압력 관계를 제시하고, 2Al₂Si₂O₅(OH)₄ + 2H₂O = Al₂Si₄O₁₀(OH)₂ + 2AlO(OH)의 경우, 1Kb의 압력하에서 평형온도를 300±10℃로 보고하였다 (Fig. 10). 해남광상의 경우 납석과 다이아스포아 그리고, 일라이트가 주 구성광물인 점과 천연수 환경에서 형성된 것임을 고려하여 그 압력을 300 bar로 보정한다면, 해남광상의 형성온도는 290±10℃로 추정

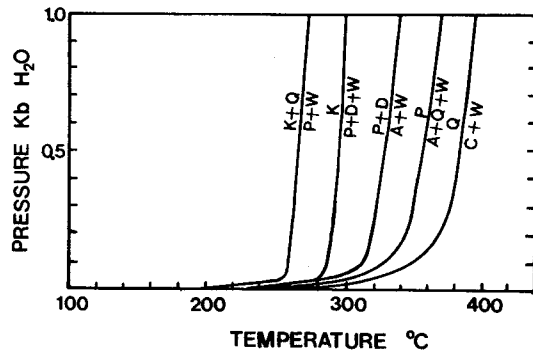


Fig. 10. Calculated pressure-temperature curves in the system Al₂O₃-SiO₂-H₂O at lower water pressures based on 1Kb stability relationships after Hemley (1980). A; andalusite, K; kaolinite, P; pyrophyllite, D; diaspore, C; corundum, Q; quartz, and W; water.

Table 6. K-Ar ages for whole rocks, illites and alunites from the Haenam area.

Sample No*	Name of Sheet**	Locality (nat' 1 grid)	Rock & Mineral	⁴⁰ K (ppm)	Ave. ⁴⁰ Ar (ppm)	Age (Ma)
HN - 3	Haenam	1647/1295	Illite	8.194	0.0370	76.0±2.1
OM - 1	Hwawon	1418/1198	Illite	6.423	0.0286	74.9±2.1
GS - 4	Wando	1604/1110	Illite	8.070	0.0395	82.3±2.2
SS - 4	Hwawon	1432/1162	Illite	7.685	0.3374	74.0±2.0

Note: ⁴⁰Ar refers to radiogenic ⁴⁰Ar.

* The names of sheets are from the new edition of topographic map (1:50,000).

** Samples are collected from the Haenam (HN), Ogmæ (OM), Gusi (GS), and

되는데, 이는 Cathelineau (1988)가 제시한 일라이트 지질온도계로 계산한 광상형성 온도와 비교적 잘 일치하며, 납석이 일라이트보다 다소 높은 온도에서 형성되었음을 알 수 있다. 또한 광체에서 산출되는 강옥과 홍주석의 평형온도를 고려해보면 $380 \pm 10^\circ\text{C}$ 까지 생각할 수 있으나 이들 광물들이 열수의 통로인 단층면이나 열극대를 따라 국부적으로 나타나는 점으로 보아 이 온도가 전체 광상온도를 대표하는 것으로 볼 수 없으나, 변질대 중심부의 최고온도를 추정할 수 있는 자료가 된다.

해남광상을 비롯하여 인접광상에서 산출되는 일라이트에 대해 K-Ar 지질연대를 측정해본 결과 (Table 6), 해남광상은 76 ± 2.1 Ma, 옥매산 74.9 ± 2.1 Ma, 구시 82.3 ± 2.2 Ma 및 성산 74.0 ± 2.0 Ma로서 K-Ar 연령측정의 오차범위를 고려한다면 이들은 거의 비슷한 시기에 형성된 것으로 보인다. 또한 이들 광상을 배태한 산성용회암에 대한 K-Ar 연령이 82.88 ± 1.1 Ma (문희수 등, 1990)임을 고려한다면 이들의 광화작용은 본 역의 백악기 후기화산 활동에 관련된 것으로 생각된다.

결론

본 연구에서는 전남 해남 납석광상에서 산출되는 일라이트와 납석 및 수반광물에 대한 광물학적, 지구화학적 연구를 통하여 광상의 열수변질작용과 생성환경 및 시기를 고찰하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

해남광상에서 산출되는 광석의 주구성광물은 일라이트와 납석이며, 이에 수반되어 부성분광물로서 카올리나이트, 스멕타이트, 녹니석, 강옥, 홍주석, 다이아스포아, 녹염석 및 황철석 등이 산출된다. 광석광물인 납석의 경우 X-선 회절분석 결과 2M polytype에 해당되며, 일라이트는 2M₁ polytype에 해당된다. 본 광상에서 산출되는 일라이트의 “팽창층 함유비”, ordering type와 X-ray scattering domain size는 각각 0~3%, I, I+HSII 및 N=10~50 이었으며, 이는 일라이트화가 많이 진행된 결과이다. O₁₁로 구조식을 구해본 결과, 해남광상의 경우 Fixed-K의 양이 0.73~0.92이고 충전전하가 -0.78 ~ -0.95로서 이는 각 시료의 팽창층 함유비와 잘 대비된다.

화학분석의 결과, 주원소의 변화는 암체내에서 주구

성광물의 조성비에 따라 많이 좌우되며, 몇몇 미량원소 역시 구성광물과 깊은 연관성을 보인다. 또한 광체시료와 모암시료에 대한 화학분석 결과를 근거로 한 각 변질대간의 통계분석 결과, 각 변질대는 그 변질정도와 주 구성원소에 따라 고유한 지화학적 특징을 나타내고 있어, Na₂O와 K₂O가 모암과 변질대 그리고, Al₂O₃와 K₂O는 변질대에서 일라이트대와 납석대를 구분할 수 있는 원소로 나타났으며, 미량원소의 경우는 Cr, Ni, Sr 등이 각 변질대를 구분하는 원소로 나타났다. 이는 본 광상의 경우 변질대의 구분에 판별분석의 유용성을 지시해주나, 해남지역에서 동일한 형태의 변질작용에 일반적으로 적용시킬 수 있는지의 여부는 좀더 많은 연구 사례가 있어야 가능하리라 본다.

해남광상의 납석, 일라이트, 카올린 및 석영으로 대표되는 광물조성은 수소이온 및 실리카의 활동도가 높은 상대적으로 고온의 환경에서 납석이 형성되었으며, 중심부에서 멀어짐에 따라 칼륨의 활동도가 높고 상대적으로 낮은 온도 환경에서 일라이트가 형성되었음을 시사한다. 또한, 황산염광물이 거의 나타나지 않음은 이들이 SO₄²⁻의 활동도가 매우 낮은 환경에서 형성되었음을 의미한다. 이상과 같은 사실들과 더불어 비유동성 미량원소와 REE pattern을 미루어 보면, 해남광상은 산성의 열수용액이 단층면 및 열극을 따라 상승하여 모암인 산성화산암을 변질시켜 형성된 것으로 최소한 수회 이상의 지속적인 변질작용으로 광화대가 형성되었음을 지시한다. 일라이트 지질온도계 및 광물간의 평형관계로부터 추정된 해남광상의 형성온도는 $240^\circ \sim 290^\circ\text{C}$ 이며, 일라이트의 K-Ar 지질연대를 측정해 본 결과, 이의 형성시기는 해남광상은 76 ± 2.1 Ma로서, 인접한 옥매산(74.9 ± 2.1 Ma) 및 성산 (74.0 ± 2.0 Ma) 광상과 거의 비슷한 시기, 즉, 백악기말에 형성되었음을 알 수 있다. 또한 이들의 광화작용은 본 역의 후기화산활동에 관련된 것으로 생각된다.

謝辭

이 연구는 과학재단의 연구비 지원으로 “해남지역 납석 및 고령토 광물자원 연구” 과제 (과제번호: 880610)의 일환으로 수행되었음을 밝히고, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 강필중(1969) 노화도 납석 광산 보고서, 지질광상, 11호 p.163-169.
- 김영희, 문희수, 김종환, 유장한, 김인준(1990) 전남 옥매산광상의 열수변질작용 및 광상광물에 대한 광물학적 연구. 광산지질, 23권, p.287-308.
- 김종환, 조한익, 고상모, 채수천, 신홍자, 이성록, 홍세선, 문희수, 김용준, 윤성효, Reedman, A. J. (1990) 화산원 천열수성 광상 탐사 모델 정립 (I). 한국동력자원연구소, p.23-56.
- 문희수(1975) 전남지역 명반석 광상의 성인에 관한 연구. 광산지질, 8권, p.283-302.
- 문희수, 김영희, 김종환, 유장한(1990) 해남지역 화산암류와 납석 및 고령토 광상의 K-Ar 연대. 광산지질, 23권, p.135-141.
- 박홍봉, 권순문, 박배영, 신상은(1982) 고 내화도 광석광물의 분포와 성인에 관한 연구, 대한광산학회지, 15권, 201-207.
- 신상은, 박홍봉, 문희수(1991) 전남지역에서 산출되는 열수성 카올린 광물의 안정동위원소 연구. 한국자원공학회지, 28권, p.99-103.
- 신상은(1988) 구시 납석광산의 광물조성과 광상 성인에 관한 연구, 대한광산학회지, 25권, p.1-9.
- 오민수, 황덕환, 김문수, 박노영, 정승환, 성기성(1989) 미륵도 화산암 변질대의 천열수 금-은 유화광상 연구. 한국 동력자원연구소, 연구보고서 KR-89-2A-1, p.101-203.
- 유장한(1980) 전남해남군 황산면 일대 고령토질 도석광상의 연구. 한국동력자원연구소, 비금속광상 연구보고, 제14호, p.85-114.
- 이대성, 이하영(1976) 한국 서남해안지역에 분포하는 함유질물질에 대한 지질학적 및 지화학적 연구, 광산지질, 9권, p.45-74.
- 정영욱, 전효택(1990) 전남 화순 다도 및 해남지역 납석광상의 지구 화학적 연구. 한국자원공학회지, 27권, p.63-76.
- Alderton, D. H. M., Pearce, J. A. and Potts, P. J. (1980) Rare earth element mobility during granitic alteration evidence from southwest England. Earth Planet. Sci. Lett., v. 49, p.149-165.
- Cho, H. K. (1990) Mineralogy of clays and their associated minerals in the Sungsan mine, Korea. Ph. D Thesis, Seoul Nat. Univ., p.1-183.
- Cathelineau, M. (1988) Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. Clay Mineral., v. 23, p.471-485.
- Curtis, C. D. (1964) Applications of the crystal-field theory to the inclusion of trace transition elements in minerals during magmatic differentiation. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 28, p.389-403.
- Graf, J. L. (1977) Rare Earth Elements and Hydrothermal Tracers During the Formation of Massive Sulfide Deposits in Volcanic Rocks. Econ. Geol., v. 72, p.527-548.
- Heald, P., Hayba, D. O. and Foley, K. K. (1987) Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal depositions: acid-sulfate and adularia-sericite types. Econ. Geol., v. 82, p.1-26.
- Heier, K. S. (1962) Trace elements in feldspars, a review. Norsk Geol. Tidsskr. v. 42, p.415-455.
- Hemley, J. J., Montoya, J. W., Marinenko, J. W. and Luce, R. W. (1980) Equilibrium in the system $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ and some general implications for alteration/mineralization processes. Econ. Geol., v. 75, p.210-228.
- Hermann, A. G., Potts, M. J. and Kanake, D. (1974) Geochemistry of rare earth elements in spilites from the oceanic and continental crust. Contr. Miner. Petrol., v. 44, p.1-16.
- Howie, R. A. (1955) The geochemistry of the charnockite series of Madras, India. Trans. Roy. Soc. Edinburgh, v. 62, p.725-768.
- Matsumoto, R. and Urabe, T. (1980) An automatic analyses of major elements in silicate rocks with X-ray fluorescence spectrometer using fused disk samples. Jour. Japan Assoc. Miner. Petr. Econ. Geol., v. 75, p.272-278.
- Moon H. S., Roh, Y., Kim, I. J., Song, Y. and Lee, H. K. (1991) Hydrothermal alteration related to Cretaceous felsic magmatism in the Gusi mine, southern Korea. J. Korea Inst. Min. Geol., v. 24, p.9-20.
- Newman, A. C. D. and Brown, C. (1987) The chemical constitution of clays. In: Newman, A. C. D. (ed) Chemistry of Clays and Clay Minerals. Min. Soc. Monograph No. 6, p.1-128.
- Noble, D. C., Koreinga, M. K., Church, S. E., Bowman, H. R., Silber, M. L. and Heropoulos, C. E. (1976) Elemental and isotopic geochemistry of non-hydrated quartz latite glasses from Eureka Valley Tuff, east central California. Geol. Soc. Am. Bull., v. 87, p.754-762.
- Shirozu, H. and Higashi, S. (1972) X-ray examination of sericite minerals associated with the Kuroko deposits. Clay Science, v. 4, p.137-142.
- Stoffregen, R. (1987) Genesis of acid sulfate alteration and Au-Gu mineralization at Summitville. Econ. Geol., v. 82, p.1575-1591.
- Utada, M. (1980) Hydrothermal alterations related to igneous activity in Cretaceous and Neogene Formations of Japan. Mining Geol. Special Issue, v. 8, p.76-83.
- Wagner, L. R. and Mitchell, R. L. (1951) The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma further study of the Skaeragaard intrusion, east Greenland. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 1, p.129-208.
- White, N. (1990) High sulfidation epithermal gold deposits: Characteristics, and a model for their origin. 3rd Symposium on Deep-crust Fluids, "High-temperature acid fluids and associated alteration and mineralization", Extended Abs., Geol. Surv. Japan, p.5-15.

