Economic and Environmental Geology

Research Paper

Zeolitization of the Dacitic Tuff in the Miocene Janggi Basin, SE Korea

Jinju Kim¹, Jong Ok Jeong^{2,*}, Young-Jae Shinn³, Young Kwan Sohn¹

¹Department of Geology and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea

²Center for Research Facilities, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea

³Division of Convergence on Marine Science, Korea Maritime and Ocean University, Busan, 49112, Republic of Korea

*Corresponding author : jojeong@gnu.ac.kr

ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 24 November 2021
Received in revised form 25 February 2022
Manuscript accepted 25 February 2022
Available online 28 February 2022

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2022.55.1.63>

Research Highlights

- Mordenite and clinoptilolite mainly fill the vesicles of glass shards, suggesting their formation by replacement and dissolution of volcanic glass and precipitation from interstitial water during burial and diagenesis.
- Volcanic deposits of similar composition and temperature can have variable distribution of zeolite mineral depending on the drainage and depositional environment of basins.

ABSTRACT

Dacitic tuffs, 97 to 118 m thick, were recovered from the lower part of the subsurface Seongdongri Formation, Janggi Basin, which was drilled to assess the potential for underground storage of carbon dioxide. The tuffs are divided into four depositional units (Unit 1 to 4) based on internal structures and particle componentry. Unit 1 and Units 3/4 are ignimbrites that accumulated in subaerial and subaqueous settings, respectively, whereas Unit 2 is braided-stream deposits that accumulated during a volcanic quiescence, and no dacitic tuff is observed. A series of analysis shows that mordenite and clinoptilolite mainly fill the vesicles of glass shards, suggesting their formation by replacement and dissolution of volcanic glass and precipitation from interstitial water during burial and diagenesis. Glass-replaced clinoptilolite has higher Si/Al ratios and Na contents than the vesicle-filling clinoptilolite in Units 3. However, the composition of clinoptilolite becomes identical in Unit 4, irrespective of the occurrence and location. This suggests that the Si/Al ratio and pH in the interstitial water increased with time because of the replacement and leaching of volcanic glass, and that the composition of interstitial water was different between the eastern and western parts of the basin during the formation of the clinoptilolite in Units 1 and 3. It is also inferred that the formation of the two zeolite minerals was sequential according to the depositional units, i.e., the clinoptilolite formed after the growth of mordenite. To summarize, during a volcanic quiescence after the deposition of Unit 1, pH was higher in the western part of the basin because of eastward tilting of the basin floor, and the zeolite ceased to grow because of the closure of the pore space as a result of the growth of smectite. On the other hand, clinoptilolite could grow in the eastern part of the basin in an open system affected by groundwater, where braided stream was developed. Afterwards, Units 3 and 4 were submerged under water because of the basin subsidence, and the alkali content of the interstitial water increased gradually, eventually becoming identical in the eastern and western parts of the basin. This study thus shows that volcanic deposits of similar composition can have variable distribution of zeolite mineral depending on the drainage and depositional environment of basins.

Keywords: tuff, mordenite, clinoptilolite, zeolitization

Citation: Kim, J., Jeong, J.O., Shinn, Y.-J., Sohn, Y.K. (2022) Zeolitization of the Dacitic Tuff in the Miocene Janggi Basin, SE Korea. *Korea Economic and Environmental Geology*, v.55, p.63-76, doi:10.9719/EEG.2022.55.1.63.

✉ Journal homepage: <http://www.kseeg.org/main.html>

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.

pISSN 1225-7281; eISSN 2288-7962/©2022 The KSEEG. Printed by Hanrimwon Publishing Company. All rights reserved.

연구논문

장기분지 데사이트질 응회암의 불석화작용

김진주¹ · 정종옥^{2,*} · 신영재³ · 손영관¹

¹경상국립대학교 지질과학과

²경상국립대학교 공동실험실습관

³한국해양대학교 해양과학융합학부

*책임저자 : jojeong@gnu.ac.kr

요 약

이산화탄소 지중저장 가능성 평가를 위해 시추한 결과, 장기분지 성동리층에 97~118m 두께의 데사이트질 응회암이 확인되었으며 내부구조와 입자조성에 따라 4개의 퇴적단위(퇴적단위 1~4)로 구분되었다. 퇴적단위 1은 육성환경, 퇴적단위 3, 4는 수중 환경에서 쌓인 화쇄류암(ignimbrite)이며, 퇴적단위 2는 화산휴지기에 쌓인 망상하천 퇴적암으로 데사이트질 응회암이 관찰되지 않는다. 박편분석결과, 모데나이트, 클리놉틸로라이트는 주로 유리를 교대하거나 기공을 충전하며 매몰-속성과정 동안 화산유리의 교대작용 및 용해-침전작용으로 생성된 것으로 보인다. 클리놉틸로라이트는 퇴적단위 3에서 유리를 교대하는 경우가 기공을 충전한 경우보다 Si/Al비와 Na함량이 높으며 퇴적단위 4에서는 산출상태 및 지역에 상관없이 조성이 동일해 지는데, 이는 화산유리의 교대 및 용탈작용이 진행될수록 공극수의 Si/Al비와 pH가 증가했으며, 퇴적단위 3의 클리놉틸로라이트가 생성될 당시 동-서쪽의 공극수 조성이 달랐음을 지시한다. 또한, 모데나이트의 성장이 끝난 후 클리놉틸로라이트가 생성되었으며, 두 불석광물은 각 퇴적단위별로 순차적으로 생성된 것으로 해석된다. 종합해보면, 퇴적단위 1이 쌓인 후, 화산휴지기 동안 서고동저의 분지지형으로 인해 서쪽은 pH가 더 높았으나 스멕타이트의 성장으로 공극이 폐쇄되어 더 이상 불석광물 이 성장하지 못한 반면, 동쪽은 망상하천이 발달한 개방계 상태에서 지하수의 영향을 받아 클리놉틸로라이트가 성장할 수 있었던 것으로 보인다. 이후 분지의 침강으로 퇴적단위 3, 4는 수중환경으로 변화했고 공극수는 점점 알칼리함량이 증가하여 결국 동-서쪽의 공극수 조성이 동일해 진 것으로 해석되었다. 이와 같이 유사한 조성의 응회암에서도 분지의 수계와 퇴적환경에 따라 다양한 불석광물이 공간적으로 다르게 분포할 수 있음을 보여준다.

주요어 : 응회암, 모데나이트, 클리놉틸로라이트, 불석화작용

1. 서 론

불석(zeolite)은 유리질 화산쇄설성 퇴적암의 매몰-속성 과정에서 화산유리가 변질되어 흔히 생성되는 자생 규산염 광물이다. 불석은 흔히 미세 입자로 산출되며, 다공성 구조에 물 분자와 교환성 양이온들이 함유되어 있다(Armbruster and Gunter, 2001; Hay, 1966; Pabalan and Bertetti, 2001; Passaglia and Sheppard, 2001; Sheppard and Hay, 2001). 퇴적암 공극내 유체의 SiO₂ 농도, 교환성 양이온 농도, pH에 따라 다양한 불석광물이 생성된다(Hay, 1966; Gottardi, 1989; Armbruster and Gunter, 2001; Hay and Sheppard, 2001; Passaglia and Sheppard, 2001). 다공성 구조로 인해 화학적 반응이 잘 일어나며, 낮은 압력과 온도에서도 다른 불석광물이나 2차 광물로 쉽게 변질된다.

화산쇄설암에서 생성되는 불석광물의 종류는 화산유리의 화학조성과 관련이 있어 고규산 질 화산유리가 변질

되면 모데나이트(mordenite)나 클리놉틸로라이트(clinoptilolite)가 형성되는 반면, 저규산질 화산유리의 변질로 필립사이트(phillipsite), 아날심(analcime), 흘란다이트(heulandite) 등의 불석광물이 형성된다(Deffeyes, 1959; Hay, 1966; Gottardi, 1989; Non, 1989; Hall, 1998; Armbruster and Gunter, 2001; Hay, 1966; Passaglia and Sheppard, 2001; Brathwaite, 2003). 한반도 동남부 신생대 마이오세 화산쇄설성 퇴적암에는 클리놉틸로라이트, 흘란다이트, 모데나이트, 필립사이트, 차바자이트(chabazite) 등의 다양한 불석광물이 산출된다(Noh, 1989). 기존 연구에 의하면 암상에 따라 산출되는 불석의 종류가 다르고, 동일한 불석광물이라도 모암과 화산유리에 따라 화학조성이 다르게 나타나, 생성되는 불석광물의 종류나 화학조성이 공극수의 SiO₂, pH, (Na++K+)/H+ 의 농도비에 크게 의존하는 것으로 보고되어 있다(Noh, 1989; Choi and Kim, 1993).

기존 연구는 암종과 불석화작용의 성인적 관련성과 광물학적 특성분석에 집중되어 있고 불석화작용의 시공간

적 변화에 대한 정밀한 연구는 이루어져 있지 않다. 본 연구의 목적은 장기분지 5개 시추공의 성동리층 데사이트질 응회암내 불석광물의 종류, 화학조성, 산출상 태를 분석하고, 불석화 작용의 수직 및 측방변화를 파악하여 장기분지 내 화산쇄설성 퇴적암의 시공간적 불석화작용을 이해하는 것이다.

2. 지질개요 및 퇴적환경

한반도 남동부에 위치한 장기분지는 동해의 확장과 관련하여 형성된 신생대 전기 마이오세 퇴적분지로 분지층 전물은 데사이트질 및 현무암질 화산활동으로 형성된 화산쇄설암으로 이루어져 있다. 장기분지의 기반암은 데사이트질 화산암류인 에오세 왕산층이며, 상부로 규질쇄설성 퇴적암인 장기역암, 데사이트질 응회암 및 응회질 퇴적암인 성동리층 그리고 용암 및 응회질 각력암과 암맥으로 구성된 뇌성산현무암질암이 충전되었다. 성동리층은 측방으로 넓게 분포하며, 데사이트질 응회암과 하/호성 기원의 응회질 퇴적암이 교호하며 나타난다(Fig. 1a). 북서부에서 현무암질 화산활동이 활발히 일어나 화산물질이 분지 내부로 다량 공급되어 성동리층을 피복하였고 이로 인해 북서 지괴의 성동리층의 지층 자세가 교란된 것으로 해석된다(Kim, 2011, 2015; Son et al., 2013). 분지 내 이산화탄소 지중저장 가능성 평가를 위해 최소

902m에서 최대 1,214m 심도까지 총 6공의 시추가 이루어졌고 각 시추공의 거리는 약 1,500m 이내이다(Fig. 1b). 시추 결과, 성동리층 하부에 97~118m의 두께를 가지는 데사이트질 응회암이 나타났으며(Fig. 2a), 내부구조와 입자조성에 따라 4개의 퇴적단위(Unit 1~4)로 구분되었다. 퇴적단위 1은 육성환경, 퇴적단위 3과 4는 수중환경에서 쌓인 화쇄류암이며, 퇴적단위 1이 쌓인 후 화산휴지기에 망상하천 퇴적체(퇴적단위 2)가 쌓였다(Fig. 2b)(Gim et al., 2016).

3. 데사이트질 응회암

성동리층 하부의 데사이트질 응회암은 두께 약 97~118m의 데사이트질 화산쇄설암으로 내부구조와 입자조성에 따라 4개의 퇴적단위로 분류된다(Fig. 2a, b). 퇴적단위 1은 서쪽(JG1)이 39.3m로 가장 두껍게 나타나며, 동쪽(JG3)으로 갈수록 두께(16.3m)가 얇아진다(Fig. 2b). 하부에 괴상 응회암(Tm: Massive tuff), 층상응회암(Ts: Stratified tuff), 그리고 층상 화산력 응회암(wTm: well-sorted massive or crudely stratified tuff)이 수십 cm 두께로 서로 교호하며 나타나며, 그 상부에 화산회가 풍부한 괴상 화산력 응회암(aLTm: fine ash-rich massive lapilli tuff)이 두껍게 쌓여있다. 퇴적단위 1에서 대부분을 차지하는 암상은 기질에 세립의 화산회가 풍부한 암상(aLTm)으로 수 mm~3cm

Fig. 1. Tectonics and geological maps around the study area. (a) Map showing the physiographic and geological information of the Tertiary terrestrial basins on the SE Korean peninsula (b) Map providing information of detailed geological setting and location of six boreholes (red dots) in the Janggi Basin (from Kim et al., 2015).

Fig. 3. Slab photographs and thin-section photomicrographs of tuff units. (a) Core slab photograph of fine ash-rich massive lapilli tuff (aLTm) and (b) Thin-section photomicrograph (Unit 1, 666 m depth, JG1 well, Crossed nicol). Crystal and lithic fragments are supported by very fine to fine-grained ash. (c) Core slab photograph of fine ash-depleted massive lapilli tuff (adLTm, JG1 well) at 633m and its (d) Thin-section photomicrograph at 440m (Unit 3, JG3 well, Crossed nicol). (e) Core slab photograph of crystal-rich massive lapilli tuff at 604m (cLTm, JG1) and its (f) Thin-section photomicrograph at 402m (Unit 4, JG3 well, Crossed nicol).

석편이 관찰되고 석영, 사장석, 흑운모가 소량 관찰된다. 사장석은 자형(euhearl) 및 반자형(subhedral) 형태로, 일부 누대구조(zonal structure)가 관찰된다(Fig. 3a, b). 흑운모는 대부분 녹니석화 작용(chloritization)을 받아 변질되어 있다. 퇴적단위 1은 육상환경에서 폭발적인 화산분출로 분지 전반을 뒤덮는 화성쇄설성 밀도류(pyroclastic density currents)에 의해 쌓인 것으로 해석하였다(Gim, J.H. et al., 2016).

퇴적단위 3은 동쪽(JG3) 가장자리에서 46.8m로 가장 두껍게 나타나며, 그 외 시추공에서는 유사한 두께(33.4~39.8m)를 보인다(Fig. 2b). 하부에 괴상 이암(Mm:

Massive Mudstone)과 결정이 풍부한 괴상 화산력 응회암(cLTm: crystal-rich massive lapilli tuff)의 뚜렷한 경계가 나타나며, 화산회가 결여된 괴상 화산력 응회암(adLTm: fine ash-depleted massive lapilli tuff)과 역지지 역점-정점이 화산력 응회암(csLT(i-n): clast-supported inverse to normally graded lapilli tuff)도 나타난다. 상부로 갈수록 부석과 화산회가 풍부한 괴상 화산력 응회암(pLTm: pumice-rich massive lapilli tuff)과 층상 화산력 응회암(wTm)이 나타난다. 퇴적단위 3에서 주로 관찰되는 fine ash-depleted massive lapilli tuff를 관찰한 결과, 결정의 함량이 높고 크기가 크며 세립의 유리질 화산회가 결여된 특징을 보인다. 그리고 박편관찰 시 암편과 아메바 형태의 부석편, 석영, 사장석, 소량의 흑운모와 각섬석이 관찰된다. 사장석은 자형 및 반자형이다(Fig. 3c, d). 퇴적단위 3은 육상에서 형성된 화성쇄설성 밀도류가 수중으로 들어가 쌓인 화쇄류암으로 보고 되어있다(Gim, J.H. et al., 2016).

퇴적단위 4는 서쪽(JG1)이 35.5m로 가장 두껍고 동쪽(JG3)으로 갈수록 두께(8.2m)가 얇아진다(Fig. 2b). 대부분 암편과 부석편 및 결정편이 풍부한 괴상 화산력 응회암(cLTm: crystal-rich massive lapilli tuff)으로 이루어져 있다. 일부 시추공에서는 분급이 양호한 괴상 혹은 희미한 층리를 보이는 응회암(wTm)으로 변하고 엽층리 및 괴상 이암(Ml: Laminated mudstone, Mm)에 의해 덮여있다. 퇴적단위 4에서 주로 관찰되는 crystal-rich massive lapilli tuff를 관찰한 결과, 대부분 아메바 형태의 부석편과 자형의 결정편으로 이루어져 있으며 암편의 함량은 낮다. 또한 분급이 불량하고 괴상이며 일부 시추공에서는 정점이층리를 보인다. 박편관찰 시 암편과 아메바 형태의 부석편, 석영, 사장석, 소량의 흑운모와 각섬석이 관찰된다. 사장석은 자형 및 반자형이다(Fig. 3e, f). 퇴적단위 4는 수중에서 결정이 풍부한 고농도 화성쇄설성 밀도류(subaqueous crystal-rich pyroclastic density currents)에 의해 퇴적된 것으로 해석하였다(Gim, J.H. et al., 2016).

4. 연구 및 분석 방법

6개의 시추공 중 2호공을 제외한 5개의 시추공 시료를 이용하여 슬랩 및 박편관찰, X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD)분석, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 관찰과 전자현미분석(Electron Probe Micro-Analyzer, EPMA)을 수행하였다. 분석에 이용된 장비는 모두 경상국립대학교 공동실험실습관에서 보유하고 있는 기기를 이용하였다. 각 퇴적단위 별로 슬랩을 제작하여 암상 및 골격입자 조성을 관찰하였으며, 84개의 박편을 제작하여 편 광현미경 관찰을 통해 광물동정 및 조직관찰을 하였다.

채취한 시료를 볼밀(Ball mill)을 이용하여 분말시료를 제작한 후, Bruker사의 D8 Advance A25 기종을 사용하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 또한, 획득된 X-선 회절 자료의 정성 및 정량분석은 각각 EVA V3.1, TOPAS 프로그램을 이용하였다. 분석 조건은 니켈 필터를 이용한 구리 파장의 X-선을 이용하여 40kV, 40mA, 4-90°의 2-theta 구간에서 0.02도/57.3초다.

불석광물 및 자생광물의 미세조직 관찰을 위해 Jeol사의 JSM-7610F 모델의 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM)과 X-선 에너지 분광기(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 이용하여 84개의 박편을 관찰하였다. 가속전압 15kV, 가속전류 1nA, 초점거리 15mm에서 관찰하였다. 고배율($\times 10,000$ 이상) 영상촬영 시에는 가속전압 10kV, 가속전류 0.5nA, 초점거리 4.5mm 조건에서 관찰하였다.

불석광물의 화학조성을 파악하기 위해 Jeol사의 JXA-8100모델의 전자현미분석기(EPMA)를 이용하여 분석을 실시하였다. 사용된 시료는 퇴적단위 1(JG-1-666m, JG-3-479m), 퇴적단위 3(JG-4-690m, JG-3-435m)과 퇴적단위 4(JG-1-601m, JG-3-402m)의 박편을 이용하여 가속전압

15kV, 가속전류 10nA, 5 μ m 전자빔을 이용하여, Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ba, Sr, Ca, Na, K의 함량을 분석하였다. 표준물질은 albite(Na), fayalite(Fe), biotite(Al, K), wollastonite(Si, Ca), spessartine garnet(Mn), Sphene(Ti), diopside(Mg), glass c(Ba)을 사용하였다.

5. 연구 결과

5.1. 불석광물의 산출상태

퇴적단위 1의 결정편은 석영, 사장석, K-장석 등의 결정편과 유리질의 기질과 부석의 모데나이트, 클리놉틸로라이트, 녹니석, 스펙타이트 등으로 구성되어 있다. 모든 시추공에서 데사이트질 응회암의 높은 SiO₂ 함량과 초기 고온환경으로 인해 부석의 기공 내부에 석영과 K-장석이 2-10 μ m 크기로 충전하였다. JG1과 JG4 시추공 부석의 기질인 유리는 용해되고 0.5-4 μ m 크기의 섬유상 및 방사상 모데나이트와 스펙타이트가 성장하였다(Fig. 4a, 4b). JG3, JG5, JG6 호공 내 유리편의 용해공극은 모데나이트와 3-12 μ m 크기의 주상인 클리놉틸로라이트로 충전되었다(Fig. 4c, d).

Fig. 4. Back-scattered electron (BSE) images of zeolites in Unit 1. (a), (c) Western drilling sites (JG 1, JG 4). Pores are filled with Quartz, K-feldspar and Mordenite grown into radial fibers along the margin of the pore walls or glass shards. The remaining part in pores include fibrous smectite. (b), (d) Eastern drilling sites (JG3, JG5, JG6). Clinoptilolite fills the space occupied by smectite in the western drilling sites.

Fig. 5. Back-scattered electron (BSE) images of zeolites in Unit 3 and 4. (a), (b) Analcime observed in JG4 (unit 3, 690 m), grown along the boundaries between the matrix and crystals. (c), (d) Back-scattered electron (BSE) images of zeolites in JG3 (unit 4, 402m). Quartz, K-feldspar and smectite are grown along the margins of the pores. Mordenite grew in the pores whereas clinoptilolite grew in the pores or glass shards.

퇴적단위 3과 4는 유사한 조직을 보이는데, 석영, K-장석, 흑운모와 각섬석이 결정편으로 관찰되었고 유리편과 부석 내에는 모데나이트, 클리놉틸로라이트와 스멕타이트가 수반되어 나타난다(Fig. 5a, 5b). 모든 시추공에서 25-50 μm 크기의 부석기공 가장자리를 따라 자생광물인 석영과 알칼리장석이 0.5-8 μm 크기로 가장 먼저 성장하였고 그 다음 스멕타이트가 성장하였다(Fig. 5c, d). 그후 점유상 및 방사상으로 10-15 μm 크기의 모데나이트와 마지막으로 12-20 μm 크기의 클리놉틸로라이트가 성장하여 기공을 모두 충전하였다(Fig. 5c, d). JG1, JG4, JG6 호공에서만 관찰되는 아날심은 결정의 가장자리나 기질의 빈공극 또는 각섬석의 벽개를 충전하는 길고 불규칙한 형태로 산출된다(Fig. 5a, 5b).

5.2. 불석광물의 수직-측방변화

퇴적단위 1은 석영, 사장석, K-장석, 각섬석, 스멕타이트, 흑운모, 일라이트, 녹니석, 고령토, 모데나이트, 클리놉틸로라이트와 아날심으로 구성된다(Fig. 6). 불석광물인 모데나이트는 14.2~32.6%(평균 20.0%), 클리놉틸로라이트는 1.7~23.0%(평균 5.0%), 아날심은 1.2~10.6%(평균

1.8%)를 함유한다. 클리놉틸로라이트가 JG1, JG4 호공에서는 검출되지 않았으며, 아날심은 JG3, JG5 호공을 제외한 나머지 시추공에서만 함유한다.

퇴적단위 3에서는 석영, 사장석, K-장석, 각섬석, 스멕타이트, 흑운모, 일라이트, 녹니석, 고령토, 모데나이트,

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of dacitic tuffs in Unit 1. Top to bottom variation of diffraction pattern represents west to east variation of mineral assemblage in the Janggi Basin (JG: Janggi, U: Unit, aLTm: fine ash-rich massive lapilli tuff).

클리놉틸로라이트와 아날심으로 구성된다(Fig. 7). 불석 광물인 클리놉틸로라이트는 7.2~40.1%(평균 17.3%), 아날심은 0.7~11.6%(평균 2.8%), 모데나이트는 5.5~12.1%(평균 2.4%)를 함유한다. 모데나이트와 클리놉틸로라이트는 모든 시추공에서 나타나지만 JG1, JG4, JG6에만 아날심은 함유 되어있다.

퇴적단위 4는 퇴적단위 3과 광물 조성이 동일하다(Fig. 8). 불석광물인 클리놉틸로라이트는 6.3~26.7%(평균 13.5%), 모데나이트는 7.0~22.9%(3.7%), 아날심은 0.6~5.4%(평균 1.2%)가 함유 되어있다.

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of dacitic tuffs in Unit 3. Top to bottom variation of diffraction pattern represents west to east variation of mineral assemblage in the Janggi Basin (JG: Janggi, U: Unit, wTm: well-sorted massive or crudely stratified tuff, adLTm: fine ash-depleted massive lapilli tuff, ILTm: Lithic-rich massive lapilli tuff).

XRD 정량분석 결과를 바탕으로 각 퇴적단위 내 불석 광물 함량의 측방변화를 비교해보면, 퇴적단위 1의 모데나이트는 JG1, JG4, JG6(22.8~32.6%)에서 JG3, JG5(14.2~22.9%)로 갈수록 감소하는 경향을 보이며, 클리놉틸로라이트는 동쪽(JG3)에서만 높은 함량(23.0%)을 보인다. 퇴적단위 3의 모데나이트의 경우, 대부분 소량으로 일정한 경향성을 보이지 않으나 클리놉틸로라이트는 동쪽 가장 자리에서 가장 높은 함량(40.1%)을 보인다. 퇴적단위 4의 모데나이트와 클리놉틸로라이트는 일정한 경향을 보이지 않는다. 불석광물의 수직변화를 살펴보면(Fig. 9),

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of dacitic tuffs in Unit 4. Top to bottom variation of diffraction pattern represents west to east variation of mineral assemblage in the Janggi Basin (JG: Janggi, U: Unit, Lts: stratified lapilli tuff, cLTm: crystal-rich massive lapilli tuff).

Fig. 9. Vertical- lateral variations of mordenite and clinoptilolite abundance in tuff units. mordenite decreases or disappears above Unit 3 whereas clinoptilolite become abundant above Unit 3.

서쪽의 모데나이트는 퇴적단위 4로 갈수록 감소한다. 클리놉틸로라이트는 퇴적단위 1에서는 관찰되지 않는다 (Fig. 9). 동쪽의 모데나이트는 퇴적단위 1에서 높은 함량을 보이고 퇴적단위 4로 갈수록 점점 감소한다. 클리놉틸로라이트는 퇴적단위 1에서 3으로 갈수록 증가하지만 퇴적단위 4로 갈수록 감소하는 경향을 보인다. 이상의 결과를 종합해보면, 모데나이트는 동쪽보다 서쪽에서 더 높은 함량을 보이고, 클리놉틸로라이트는 동-서쪽 모두 유사한 함량을 보이지만 특이하게 퇴적단위 1의 동쪽에서는 클리놉틸로라이트가 관찰된다. 모데나이트와 클리놉틸로라이트는 지역과 상관없이 상부 퇴적단위로 갈수록 점점 감소하는 경향을 보인다.

6. 불석광물의 화학조성

6.1. Si/Al비

장기분지 불석광물의 선행연구에서 모데나이트의 Si/Al비는 4.95~5.04, 클리놉틸로라이트는 4.53~4.70을 보이며 Si/Al비가 높을수록 알칼리원소도 증가하는 경향을 보인다(Noh, 1989). 퇴적단위 1의 동쪽(JG3)에 나타나는 모데나이트의 Si/Al비는 4.24~4.46, 서쪽(JG1)은 4.29~4.44이다. 퇴적단위 4의 서쪽은 4.32~4.52이다(Fig. 10a). 퇴적단위 3과 4의 동쪽은 섬유상 및 방사상 형태의 모데나이트로 인해 분석에 어려움이 있었다. 퇴적단위 1과 4에서 관찰되는 모데나이트의 Si/Al비(4.24~4.52)는 선행연구와 비교하면 낮은 경향을 보이며, 동쪽에서는 그런 경향을 볼 수 없다. 퇴적단위 1의 동쪽에서만 관찰되는 클리놉틸로라이트는 유리편에서 Si/Al비가 3.07~3.64, 기공은 Si/Al가 3.78~4.36을 보인다. 퇴적단위 1의 서쪽을 제외한 모든 퇴적단위에서 관찰되는 클리놉틸로라이트는 유리와 기공 내부에 각각 성장해 있어 두 경우 모두 분석하였다. 퇴적단위 3의 동쪽은 유리편에서 4.13~4.53, 기공에서 3.62~4.47이며, 서쪽 유리편에서 4.34~4.64, 기공 4.08~4.58이다. 퇴적단위 4의 동쪽 유리편은 4.10~4.50, 기공에서 3.62~4.28이며 서쪽은 유리편은 4.29~4.62, 기공에서 4.57~4.60이다. Si/Al비가 동쪽의 퇴적단위 1과 3에서 기공에 성장한 클리놉틸로라이트보다 유리편에서 성장한 결정의 Si/Al비가 더 높고 퇴적단위 4로 갈수록 동일해지는 경향을 보인다(Fig. 10b).

6.2. 교환성 양이온의 변화

퇴적단위 1의 동쪽(JG3)에 나타나는 모데나이트의 양이온(cation) 값을 비교한 결과, Ca 1.89~2.15%, Na 3.10~4.25%, K 0.03~0.13% 함유되어 있는 반면, 서쪽(JG1)은 Ca

Fig. 10. (a) Alkali abundance ratios vs Si/Al ratios of mordenite. (b) Alkali abundance ratios vs Si/Al ratios of clinoptilolite. The Si/Al ratio of unit 1 is relatively low and increases gradually toward unit 4 (JG: Janggi, U: Unit).

1.56~1.90%, Na 3.48~5.37%, K 0.09~0.21%로 서쪽이 동쪽보다 Na 함량이 더 높으며 퇴적단위 4로 갈수록 유사해지는 특징을 보인다(Table 3, Fig. 11). 퇴적단위 1의 서쪽(JG1, JG4)은 클리놉틸로라이트가 나타나지 않아 비교가 불가능하다. 그러나 퇴적단위 3에서 비교해 보면 서쪽이 동쪽(JG3)에 비해 K 함량이 비교적 높다. 특히 동쪽의 클리놉틸로라이트는 퇴적단위 1에서 기공(Ca 2.28~2.94, Na 1.61~2.26, K 0.17~0.25)에 성장한 클리놉틸로라이트보다 유리편(Ca 1.72~2.45, Na 1.76~2.51, K 0.25~0.47) 내에 성장한 결정의 알칼리(Na, K) 함량이 더 높게 나타난다(Table 1, 2). 퇴적단위 3에서도 유리편(Ca 1.72~1.86, Na 2.09~2.65, K 0.22~0.44) 내에 성장한 결정이 기공(Ca 1.73~2.33, Na 1.88~2.55, K 0.23~0.51)에 성장한 경우보다 Na 함량이 더 높다. 그리고 상부 퇴적단위로 갈수록 Na 함량이 점점 더 높아지는 경향을 보이다가 퇴적단위 4로

Fig. 11. Triangular diagram for K, Ca and Na composition of mordenite of unit 1 and 4. In unit 1, the Na content is higher in the west, and the composition becomes the same in unit 4 (JG: Janggi, U: Unit).

Table 1. Chemical composition and structural formulae of clinoptilolite(Si/Al ratios > 4) and heulandite(Si/Al ratios < 4) in volcanic glass from Janggi-core (JG: Janggi, U: Unit)

Volcanic glass										
Core-unit	West				East					
	JG4U3-690m	JG4U3-690m	JG1U4-601m	JG1U4-601m	JG3U1-479m	JG3U1-479m	JG3U3-435m	JG3U3-435m	JG3U4-402m	JG3U4-402m
SiO ₂	66.86	68.51	67.12	68.85	64.99	67.13	67.65	66.63	67.70	67.44
TiO ₂	0.07	0.04	0.03	0.04	0.06	0.05	0.08	0.02	0.06	0.12
Al ₂ O ₃	13.07	12.54	13.27	12.64	14.60	13.37	13.90	12.47	12.81	12.71
Fe ₂ O ₃	0.07	0.05	0.27	0.29	0.05	0.07	0.00	0.00	0.18	0.09
MnO	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
MgO	0.07	0.05	0.09	0.06	0.04	0.01	0.06	0.00	0.04	0.00
BaO	0.59	0.06	0.32	0.19	0.48	0.28	0.15	0.15	0.41	0.32
SrO	0.00	0.10	0.14	0.10	0.39	0.00	0.00	0.00	0.10	0.05
CaO	3.53	3.55	3.37	3.15	4.70	4.05	3.72	3.64	3.49	3.49
Na ₂ O	2.88	3.20	2.65	3.28	2.06	2.98	2.50	3.09	3.26	2.31
K ₂ O	1.09	1.04	1.09	1.02	0.47	0.47	0.49	0.38	0.80	1.37
Total	88.24	89.14	88.35	89.64	87.84	88.41	88.55	86.39	88.86	87.92
Cation numbers on the basis of 77 oxygen charges										
Si	29.25	29.54	29.24	29.53	28.58	29.17	29.20	29.51	29.36	29.48
Ti	0.04	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04	0.01	0.03	0.06
Al	6.74	6.37	6.82	6.39	7.57	6.85	7.07	6.51	6.55	6.55
Fe3+	0.02	0.02	0.09	0.09	0.02	0.02	0.00	0.00	0.06	0.03
Mn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02
Mg	0.05	0.03	0.06	0.04	0.02	0.01	0.04	0.00	0.03	0.00
Ba	0.10	0.01	0.05	0.03	0.08	0.05	0.03	0.03	0.07	0.05
Sr	0.00	0.02	0.04	0.02	0.10	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01
Ca	1.65	1.64	1.57	1.45	2.21	1.88	1.72	1.73	1.62	1.63
Na	2.44	2.67	2.24	2.73	1.76	2.51	2.09	2.65	2.74	1.95
K	0.61	0.57	0.60	0.56	0.27	0.26	0.27	0.22	0.44	0.76
Si/Al	4.34	4.64	4.29	4.62	3.78	4.26	4.13	4.53	4.48	4.50

갈수록 동일해진다. 서쪽의 퇴적단위 3에서 나타나는 클리놉틸로라이트 역시 기공(Ca 1.54-1.77, Na 1.29-1.93, K 0.26-0.51) 내 성장한 경우보다 유리편(Ca 1.57-1.78,

Na 1.42-2.67, K 0.45-0.77) 내 성장한 결정의 Na 함량이 더 높으며 퇴적단위 4로 갈수록 조성은 동일해진다 (Table 1, 2, Fig. 12).

Table 2. Chemical composition and structural formulae of clinoptilolite(Si/Al ratios > 4) and heulandite(Si/Al ratios < 4) in pore from Janggi-core (JG: Janggi, U: Unit)

Pore										
West					East					
Core-unit	JG4U3-690m	JG4U3-690m	JG1U4-601m	JG1U4-601m	JG3U1-479m	JG3U1-479m	JG3U3-435m	JG3U3-435m	JG3U4-402m	JG3U4-402m
SiO ₂	69.69	69.17	69.74	70.43	61.93	63.92	66.24	68.76	66.27	68.50
TiO ₂	0.00	0.01	0.04	0.03	0.03	0.08	0.01	0.02	0.00	0.04
Al ₂ O ₃	12.92	14.38	12.94	13.00	17.09	15.40	14.44	13.20	13.74	13.56
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02	0.09	0.30	0.10	0.06	0.06	0.01	0.19	0.09
MnO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.05	0.07	0.02	0.05	0.05	0.01	0.02	0.02	0.04	0.06
BaO	0.11	0.30	0.22	0.04	1.11	0.19	0.09	0.04	0.30	0.48
SrO	0.05	0.00	0.05	0.00	0.39	0.00	0.14	0.14	0.00	0.19
CaO	3.44	3.39	3.13	3.25	6.24	4.80	4.37	3.78	3.89	3.74
Na ₂ O	2.07	1.88	3.32	3.36	2.00	1.88	2.97	3.07	2.53	2.88
K ₂ O	1.43	1.18	0.67	0.80	0.38	0.38	0.47	0.56	1.06	0.75
Total	89.78	90.40	90.22	91.27	89.33	86.72	88.81	89.60	88.02	90.29
Cation numbers on the basis of 77 oxygen charges										
Si	29.69	29.26	29.60	29.56	27.22	28.38	28.71	29.40	29.00	29.22
Ti	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.04	0.00	0.01	0.00	0.02
Al	6.49	7.17	6.47	6.43	8.85	7.80	7.38	6.65	7.09	6.82
Fe3+	0.01	0.01	0.03	0.09	0.03	0.01	0.02	0.00	0.06	0.03
Mn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.00	0.01	0.01	0.04	0.04
Ba	0.02	0.05	0.04	0.01	0.19	0.06	0.02	0.01	0.05	0.08
Sr	0.01	0.00	0.01	0.00	0.10	0.00	0.04	0.04	0.00	0.05
Ca	1.57	1.54	1.42	1.46	2.94	2.44	2.03	1.73	1.82	1.71
Na	1.71	1.54	2.73	2.73	1.71	1.62	2.49	2.55	2.14	2.38
K	0.78	0.64	0.37	0.43	0.21	0.25	0.26	0.31	0.59	0.41
Si/Al	4.58	4.08	4.57	4.60	3.07	3.64	3.89	4.42	4.09	4.28

Fig. 12. Ternary diagrams showing the compositional variation of cations in the Janggi clinoptilolite. In the west, K content is higher than in the east, and in both east and west, Na content is increased. In unit 1 and 3, the clinoptilolite filling the glass shard has a higher Na content than when it has grown into pore (JG: Janggi, U: Unit).

Table 3. Chemical composition and structural formulae of mordenite (in pore) from Janggi-core (JG: Janggi, U: Unit)

Core-unit	West				East	
	JG1U1-666m	JG1U1-666m	JG1U4-601m	JG1U4-601m	JG3U1-479m	JG3U1-479m
SiO ₂	65.85	66.46	67.30	67.09	69.03	68.90
TiO ₂	0.00	0.13	0.00	0.04	0.06	0.04
Al ₂ O ₃	12.71	13.13	13.19	12.60	13.80	13.11
Fe ₂ O ₃	0.00	0.05	0.06	0.08	0.05	0.00
MnO	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00
MgO	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00
BaO	0.00	0.26	0.02	0.04	0.00	0.00
SrO	0.00	0.29	0.00	0.10	0.00	0.00
CaO	2.75	2.65	2.68	2.89	3.36	3.36
Na ₂ O	4.17	3.04	4.27	4.05	3.57	3.41
K ₂ O	0.27	0.15	0.28	0.15	0.13	0.15
Total	85.78	86.19	87.80	87.09	90.01	88.98
Cation numbers on the basis of 96 oxygen charges						
Si	39.18	39.24	39.11	39.31	39.04	39.36
Ti	0.00	0.06	0.00	0.02	0.02	0.02
Al	8.91	9.14	9.03	8.70	9.20	8.83
Fe ³⁺	0.00	0.02	0.03	0.04	0.02	0.00
Mn	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Mg	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
Ba	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00
Sr	0.00	0.10	0.00	0.03	0.00	0.00
Ca	1.75	1.68	1.67	1.81	2.04	2.06
Na	4.81	3.48	4.81	4.60	3.91	3.78
K	0.21	0.12	0.21	0.11	0.09	0.11
Si/Al	4.40	4.29	4.33	4.52	4.24	4.46

7. 토 의

7.1. 불석광물의 형성과정

화산쇄설암의 불석화작용은 퇴적환경, 퇴적후 매물조건, 공극수의 화학조성 등 여러 요인에 의해 규제된다. 특히 고규산질 화산쇄설암에서 주로 생성되는 클리놉틸로라이트와 모데나이트는 유사한 환경에서 형성되는 것으로 알려져 있으나, 모데나이트는 대부분 70~150°C의 알칼리성 용액에서 형성되는 반면, 클리놉틸로라이트는 주로 20~80°C 사이의 비교적 저온에서 형성된다(Benning et al., 2000; Gottardi, 1989; Gottardi and Galli, 1985). 클리놉틸로라이트는 Si/Al비로 구분되며, 홀란드이트는 Si/Al < 4.0, 클리놉틸로라이트는 > 4.0 이다(Coombs et al., 1997). 스멕타이트는 불석광물에 비해 높은 Si/Al함량비와 50~100°C의 환경에서 형성된다. 수화, 가수분해 및 이온교환반응은 기공의 표면에 스멕타이트의 얇은 점토막을 형성하는 것뿐만 아니라, 공극수의 pH 농도에도 영향을 주며 불석광물 결정화에 적합한 조성으로 변화게 된다. 이후 외부영향으로 공극수의 pH가 감소하면 화산

유리가 보존되거나 점토광물이 계속 형성되는 반면, 공극수 내 pH가 유지되거나 증가하면 불석광물이 형성된다(Chipera and Apps, 2001; Kirov et al., 2011).

XRD, SEM, EPMA 분석결과, 퇴적단위 1의 불석화반응 과정을 다음과 같이 정리하였다.

석영과 K-장석의 형성으로 온도와 Si 함량이 감소하면서 스멕타이트가 형성된 것으로 추정된다. 이 반응으로 인해 공극수의 pH는 증가하게 되고 모데나이트가 형성되었음을 알 수 있다. 동쪽은 모데나이트 형성 이후 pH가 점점 증가하고 온도가 하강하면서 클리놉틸로라이트가 형성되었음을 알 수 있다. 또한 화산유리의 용탈작용으로 공극수 내로 다량의 양이온들이 흘러 들어갔으며 조성에 따라 다른 종류의 불석광물이 형성된다.

퇴적단위 3, 4의 불석화반응 과정은 다음과 같이 정리할 수 있다.

(1) $\text{glass} + \text{pore water (H}_2\text{O)} = \text{quartz, k-feldspar} + \text{Mg} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ = \text{smectite} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{OH}^-$

(2) $\text{quartz, k-feldspar} + \text{smectite} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ = (\text{pH} \uparrow) \text{modenite} = (\text{pH} \uparrow) \text{clinoptilolite}$

퇴적단위 3, 4에서도 스�멕타이트가 모데나이트보다 먼저 생성되는데 이는 불석화반응에서 흔히 발생하는 일련의 과정으로 보인다(Gottardi, 1989; Gottardi and Galli, 1985; Kirov et al., 2011). 또한 클리놉틸로라이트의 화학 조성 변화를 보면 퇴적단위 3에서 유리편을 채우는 클리놉틸로라이트가 기공에 성장한 경우보다 Na 함량이 높고 퇴적단위 4로 갈수록 동일해지는데, 이는 모데나이트의 성장이 끝난 후 클리놉틸로라이트가 생성되었으며, 두 불석광물은 각 퇴적단위 별로 순차적으로 생성되었음을 시사한다. 따라서 불석광물은 화산유리의 용탈작용으로 직접적으로 형성되는 것이 아니라 시간이 지날수록 공극수의 조성에 따라 형성된 것으로 해석된다.

7.2. 퇴적환경 변화에 따른 불석화작용

데사이트질 응회암은 육상환경에서 퇴적단위 1이 쌓인 후 오랫동안 화산휴지기를 겪으며 하성퇴적물이 쌓였으며(퇴적단위 2), 이후 급격한 분지의 침강으로 장기분지는 호성환경으로 변한 후 수중에서 퇴적단위 3, 4가 쌓인 것으로 알려져 있다(Gim et al., 2016; Gu and Hwang, 2017). 이와 같이 데사이트질 응회암의 분출 전후의 퇴적환경은 시간이 지날수록 육상환경에서 수중환경으로 변하였고, 변화된 퇴적환경으로 인해 불석화작용의 주요 요인인 온도와 공극수의 조성은 계속 변화한 것으로 생각된다. 퇴적단위 1에서 석영, 장석, 모데나이트가 성장한 후 서쪽은 유리편 내부에 스�멕타이트가, 동쪽은 흘란다이트가 성장한 것은 퇴적단위 1의 동-서쪽이 불석광물의 성장환경이 서로 달랐음을 지시한다. 즉 퇴적단위 1이 쌓인 후, 화산휴지기동안 서고동저의 분지지형으로 인해 서쪽은 개방계 상태에서 천수(meteoric water)의 영향으로 화산유리의 용탈작용과 공극수의 pH가 더 높았으나, 스�멕타이트의 성장으로 공극이 폐쇄되어 더 이상 불석광물이 성장하지 못한, 반면, 동쪽은 망상하천이 발달한 상태에서 지하수의 영향을 받아 클리놉틸로라이트가 성장할 수 있었던 것으로 해석된다(Fig. 13a).

퇴적단위 1에서 관찰되는 미립의 자생광물(석영, 장석)이 퇴적단위 3, 4에서는 관찰되지 않는 것은 화성쇄설성 밀도류가 수중으로 유입되어 급격한 냉각과정을 겪으면서 비교적 고온에서 형성되는 석영, 장석이 성장하지 못한 것으로 해석된다. 퇴적단위 3, 4의 유리편의 가장자리에서만 관찰되는 얇은 점토막은 유리의 교대작용으로 가장자리부터 변질이 시작되면서 형성된 것으로, 이 후 점

Fig. 13. (a) Illustration showing the environmental setting of the Janggi Basin during deposition of Unit 1. After unit 1 was deposited, the pH was higher in the west due to the influence of the meteoric water but the K, Na ion, flowed to the east. The pH continued to increase toward the east due to the influence of groundwater in the open system where the braided stream has developed. (b) Unit 3, 4. The sedimentary environment changed from subaerial to subaqueous environment due to the basin subsidence, and pH of pore water increased.

토막의 형성으로 기공 내부의 pH는 증가한 것으로 해석된다. 또한 퇴적단위 1의 불석광물은 지역별로 조직변화와 조성차이를 보이는 반면, 퇴적단위 3, 4는 지역과 상관없이 조성이 동일한데, 이는 육상환경에서는 불석화작용을 일으키는 다양한 조건들(공극수의 조성, 온도, 압력, 폐쇄계 등)이 기후환경 변화에 민감하게 반응하는 반면, 수중환경은 대기와 차단되어 있어 비교적 균질하고 단순한 불석화 반응이 일어난 것으로 생각된다. 퇴적단위 1에 비해 퇴적단위 3, 4의 불석광물이 크기가 크고 함량이 더 높은 것은 육상에서 쌓인 퇴적단위 1은 대부분 화산회가 풍부한 과산화산력 응회암으로 구성되어 있는 반면, 수중에서 쌓인 퇴적단위 3, 4는 세립의 화산회가 분급작용으로 제거된 과상 화산력 응회암으로 구성된 결과로 해석된다. 즉 세립의 화산회가 제거되면 투수율과 공극율이 증가하여 공극수의 유출입이 활발해 지고, 골격입자(결정편과 부석편) 사이의 공극 또한 증가하여 더 크고 많은 양의 불석이 성장할 수 있었던 것으로 해석된다. 이와 같이 유사한 조성의 응회암에서도 분지의 수계와 퇴적환경에 따라 다양한 불석광물이 공간적으로 다르게 분포할 수 있음을 보여준다.

8. 결 론

모데나이트, 클리놉틸로라이트는 매몰-속성과정 동안 화산유리와 공극수의 교대작용 및 용해-침전작용으로 순차적으로 생성되었다.

퇴적단위 1의 서쪽은 동쪽에 비해 공극수의 Si/Al비와 K 이온 농도가 높으며 상부 퇴적단위로 갈수록 화산유리의 교대 및 용탈작용으로 공극수 조성이 동일해진다.

클리놉틸로라이트는 퇴적단위 3에서 기공보다 유리편 내에서 성장한 결정이 Na함량이 높고 상부 퇴적단위로 갈수록 조성이 동일해진다. 이는 퇴적단위 1과 3의 클리놉틸로라이트가 생성될 당시 동-서쪽의 공극수 조성이 달랐으며 시간이 지날수록 공극수는 점점 pH가 증가했던 것으로 보인다.

퇴적단위 1은 화산휴지기동안 분지지형으로 인해 서쪽은 개방계 상태에서 천수의 영향으로 화산유리의 용탈작용과 공극수의 pH가 더 높았으나, 스멕타이트의 성장으로 공극이 폐쇄되어 더 이상 불석광물이 성장하지 못하였다. 동쪽은 망상하천이 발달한 개방계 상태에서 지하수의 영향을 받아 pH가 계속 증가하여 클리놉틸로라이트가 성장한 것으로 해석된다.

퇴적단위 3과 4의 유리편과 기공 내부에 성장한 스멕타이트와 불석광물로 인해 점차 폐쇄계 상태로 변화였다. 분지의 침강으로 인해 퇴적단위 3은 수증환경으로 변화였고 공극수는 점점 K, Na함량이 증가하였으며 동일한 공극수 조성으로 변한 것으로 해석된다.

사 사

이 연구는 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 (재)한국이산화탄소 포집 및 처리 연구개발센터의 지원(NRF-2014M1A8A1049342)을 받아 수행되었다. 논문에 대해 건설적인 의견을 제시해주신 익명의 심사자들에게 감사드린다.

References

- Ambruster, T. and Gunter, M.E. (2001) Crystal structures of natural zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.45, p.1-67. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.1>
- Benning, L.G., Wilkin, R.T. and Barnes, H.L. (2000) Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: II. Calcic clinoptilolite and mordenite. *American Mineralogist*, v.85, p.495-508. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0411>.
- Brathwaite, R.L. (2003) Geological and mineralogical characterization of zeolites in lacustrine tuffs, Ngakuru, Taupo Volcanic Zone, New Zealand, *Clays and Clay Minerals*, v.51, 6, p.589-598. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2003.0510601>.
- Chipera, S.J. and Apps, J.A. (2001) Geochemical Stability of Natural Zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.45, p.117-161. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.3>.
- Choi, Y.-S. and Kim, S.J. (1993) Occurrence and Genesis of Zeolites from the Tertiary Volcanic Sediments in the Guryongpo Area, Korea. *The Mineralogical Society of Korea*, v.6, p.38-47.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (2013) Rock-forming minerals. Third edition: Mineralogical Society. doi: 10.1180/DHZ
- Deffeyes, K.S. (1959) Zeolites in Sedimentary rock. *Journal of Sedimentary Petrology*, v.29, 4, p.602-609. <https://doi.org/10.1306/74D709AC-2B21-11D7-8648000102C1865D>.
- Gim, J.H., Jeong, J.O., Gihm, Y.S., Gu, H.-C. and Sohn, Y.K. (2016) Depositional environments and processes of the subsurface dacitic volcanoclastic deposits in the Miocene Janggi Basin, SE Korea. *Journal of the Geological Society of Korea*, v.52, p.775-798. doi: 10.14770/jgsk.2016.52.6.775
- Gottardi, G. and Galli, E. (1985) *Natural Zeolites*, Springer, Berlin, p.93-284. doi: 10.1007/978-3-642-46518-5
- Gottardi, G. (1989) The genesis of zeolites. *European Journal of Mineralogy*, v.1, 4, p.479-488. doi: 10.1127/ejm/1/4/0479
- Hay, R.L. (1966) Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks, *The Geological Society of America, Inc.* doi: 10.1130/SPE85-p1
- Kirov, G., Samajova, E., Nedialkov, R. and Stanimirova, T.S. (2011) Alteration processes and products of acid pyroclastic rocks in Bulgaria and Slovakia. *Clay Minerals*, v.46, p.279-294. <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.2.279>.
- Kim, M.-C., Gihm, Y.S., Son, E.-Y., Son, M., Hwang, I.G., Shinn, Y.J. and Choi, H.S. (2015) Assessment of the potential for geological storage of CO₂ based on structural and sedimentologic characteristics in the Miocene Janggi Basin, SE Korea. *Journal of the Geological Society of Korea*, v.51, p.253-271. doi: 10.14770/jgsk.2015.51.3.253
- Kim, M.-C., Kim, J.-S., Jung, S.H., Son, M. and Sohn, Y.K. (2011) Bimodal Volcanism and Classification of the Miocene Basin Fill in the Northern Area of the Janggi-myeon, Pohang, Southeast Korea. *Journal of the Geological Society of Korea*, v.47, p.585-612.
- Noh, J.H. (1989) Zeolitization of Tertiary Formations in Janggi Area. *Journal of the Geological Society of Korea*, v.25, p.30-43.
- Pabalan, R.T. and Bertetti, F.P. (2001) Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.45, p.453-518. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.14>.
- Passaglia, E. and Sheppard, R.A. (2001) The Crystal Chemistry of Zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.45, p.69-116. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.2>.
- Sheppard, R.A. and Hay, R.L. (2001) Formation of Zeolites in Open Hydrologic Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.45, p.261-275. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.8>.
- Sheppard, R.A. and Hay, R.L. (2001) Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.45, p.217-234. doi: 10.2138/rmg.2001.45.6
- Son, M., Song, C.W., Kim, M.-C., Cheon, Y.B., Jung, S.H., Cho, H.S., Kim, H.-G., Kim, J.S. and Sohn, Y.K. (2013) Miocene Crustal Deformation, Basin Development, and Tectonic Implication in the Southeastern Korean Peninsula. *Journal of the Geological Society of Korea*, v.49, p.93-118. doi: 10.14770/jgsk.2013.49.1.93