

太白山地區의 金屬鑛床에 對한 硫黃 및 炭素安定同位體에 關한 研究

李 旼 成*

Sulfur and Carbon Isotope Studies of Principal Metallic Deposits in the Metallogenic Province of the Taebaeg Mt. Region, Korea

Min Sung Lee

Abstract: The sulfide and carbonate mineral samples for sulfur and carbon isotope studies were collected from Sangdong, Geodo, Yeonhwa, Shinyemi and Janggun mines which are distributed in the Metallogenic Province of the Taebaeg Mt. Region. The δS^{34} values of molybdenite, pyrite, arsenopyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite and galena from the above mines are similar and within the range of +1.66 to +6.77‰ with the exception of chalcopyrite from Geodo mine ranging from -1.58 to 1.96‰, while the sulfide minerals are dominated by positive values between +3.05 and +5.08‰. It is suggested that the major sulfur source is genetically related to the Cretaceous granitic activity. The average δC^{13} values of calcite from limestone, calcite from calcite vein in ore bodies and granite, and rhodochrosite from ore bodies are -0.60‰, -2.69‰ and -6.00‰, respectively. The data on carbon isotope compositions indicate that the calcite from limestone originated in marine environment, the rhodochrosite in hydrothermal solution, and calcite from calcite vein and granite in the mixing condition of marine and hydrothermal waters. The temperatures of mineralization by the sulfur isotopic composition coexisting pyrite-pyrrhotite from Yeonhwa No. 1, sphalerite-galena from Weolam and Dong-jeom of Yeonhwa No. 1 mine, sphalerite-galena and pyrite-galena from Janggun mine were 273°C, 460~511°C, 561~690°C, 341°C and 375°C, respectively.

序 言

安定同位體 地球化學은 同位體 또는 이를 包含하는 地球構成物質內에 있어서의 同位體 分別(isotopic fractionation)에 의한 天然에 있어서의 同位體 組成的 變動을 對象으로 하여 地質現象의 解析과 地球의 進化過程을 解明 하는데 重要한 役割을 해오고 있다.

安定同位體의 分別은 質量的 아주 작은 差에 原因이 있으므로 이와 같은 差가 相對的으로 큰 效果를 갖는 輕元素群에서 現象이 顯著히 나타난다. 이와 같은 輕元素들은 地球와 그 表層 附近의 構成物質中的 代表的 輕元素이다.

鑛床의 研究에 있어서 水素, 炭素, 酸素 및 硫黃 同位體가 使用되고 있으며 이번 研究에서는 硫黃과 炭素

同位體를 利用하여 同位體 溫度計, 鑛床 構成 元素로서의 硫黃의 起源과 鑛化作用의 物理化學的 環境을 推定코져 하였다.

安定同位體 研究를 위한 試料은 太白山地區 鑛床生成區에 存在하는 上東鑛山, 巨道鑛山, 第一蓮花鑛山 및 第二蓮花鑛山으로 부터 採取 했으며 이와의 比較를 위하여 新禮美鑛山과 將軍鑛山의 試料도 提供 되었다.

太白山地區 鑛床生成區에 分布하는 上記 鑛山의 鑛床들은 朝鮮系 大石炭岩統의 貓峰層 上部로 부터 豊村石灰岩層內에 存在한다. 따라서 이들 鑛床들은 大體로 同一層準에 胚胎 되어 있다고 보여지므로 鑛床의 成因을 究明하는데 있어서 여러 角度에서 論議되고 있다.

이번 研究는 鑛床의 構成物인 硫化鑛物에 대한 硫黃 同位體와 炭酸鹽鑛物에 대한 炭素同位體의 實驗 研究로 부터 鑛床의 物理化學的인 生成環境과 鑛床의 構成

* 서울大學校 師範大學 地球科學科

元素인 硫黃의 起源을 밝히는데 目的을 두었다.

材料 및 方法

材 料

本研究에 提供된 試料는 太白山地區 鑛床區에 存在하는 上東鑛山, 第一蓮花鑛山, 第二蓮花鑛山, 巨道鑛山, 新禮美鑛山, 그리고 將軍鑛山으로 부터 採取되었다.

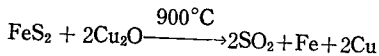
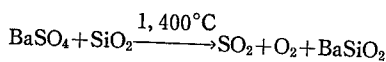
硫黃同位體用으로는 pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena와 molybdenite를 使用하였으며 炭素同位體用으로는 calcite와 rhodochrosite 그리고 母岩의 石灰岩이 使用되었다. 特히 同位體溫度計를 위해서는 鑛石中에 共存하는 sphalerite와 galena, pyrite와 pyrrhotite 그리고 pyrite와 galena의 共存鑛物를 使用하였다.

方 法

硫黃同位體比 測定用 SO₂ gas 試料 製作

SO₂ gas의 製作에는 硫化鑛物로부터 分離된 純粹한 單一鑛物의 粉末試料 約 5~10mg를 일단 barium sulfate(BaSO₄)로 變換시킨후 이에 少量의 石英을 加하여 combustion하는 間接方法과 metal sulfide 約 5~10mg에 red copper oxide(Cu₂O)를 加하여 combustion하는 直接方法이 있다. 本研究에서는 이 두 方法을 併用하여 比較 檢討 하였다.

上記 두 方法은 高眞空系中에서 進行되며 發生된 SO₂ gas는 徑 6mm의 pyrex glass tube에 眞空 封入 한다. 이들 두 方法은 각각 아래와 같은 化學反應式으로 表示된다.



위와같은 實驗에 의하여 얻어진 SO₂ gas는 高精度 輕非金屬用 質量分析計에 의하여 ³⁴S와 ³²S의 同位體比를 測定한다. 여기에서는 一定한 標準을 定하여 그와의 偏差로서 表示한다.

偏差法으로서는 다음式으로 表示된다.

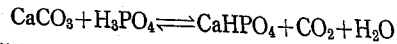
$$\delta^{34}\text{S} (\%) = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{standard}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{standard}}} \times 1,000$$

여기서 標準試料로는 CDT(troilite(FeS) sulfur from Canon Diablo Meteorite)를 使用했다.

炭素同位體比 測定用 CO₂ gas 試料 製作

分離한 純粹한 炭酸鹽鑛物의 粉末試料 約 5~10mg를 磷酸으로 分解하여 이때 發生하는 CO₂ gas를 徑 6mm pyrex glass tube에 眞空封入한다.

炭酸鹽이 磷酸으로 分解되는 化學反應式은 아래와 같다.



炭素同位體比도 硫黃同位體와 같이 一定한 標準을 定하여 이와 偏差로서 아래와 같이 表示한다.

$$\delta^{13}\text{C} (\%) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} \times 1,000$$

여기서 標準試料로는 PDB (Chicago Pee Dee Belemnite)를 使用했다.

結果 및 考察

硫黃安定同位體比

太白山地區 鑛床生成區에 存在하는 上東鑛山, 第一蓮花鑛山, 第二蓮花鑛山, 巨道鑛山, 新禮美鑛山 및 將軍鑛山產 硫化鑛物中 molybdenite, pyrite, arsenopyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite 그리고 galena에 대한 $\delta^{34}\text{S}$ 의 測定値는 Table 1과 같다.

炭素安定同位體比

前述한 各鑛床에서 母岩의 石灰岩, 鑛體內에 發達하는 方解石脈 및 rhodochrosite脈과 鑛石과 共存하는 方解石 등 炭酸鹽 鑛物에 대한 $\delta^{13}\text{C}$ 의 測定値는 Table 2와 같다.

硫黃 및 炭素同位體 研究 對象 鑛床들은 이들로 부터 얻어진 $\delta^{34}\text{S}$ 值로 부터 日本의 Cretaceous에서 Palaeogene時代에 屬하는 magnetite series 花崗岩質岩에 隨伴되어 形成된 skarn 鑛床의 그것에 매우 類似하다. 特히 日本 中龍(Nakatatsu) 鑛床의 平均 $\delta^{34}\text{S}$ 值(+3.6%, Sasaki and Ishihara, 1980)에 가까운 값을 보이고 있다. 따라서 太白山地區 鑛床生成區에 存在하는 鑛床들은 거의 同時期의 火成活動에 隨伴되는 鑛床이라고 생각되며 또한 이들의 物理化學的인 生成環境은 같은 條件이었음을 示唆하고 있다. 그러나 巨道鑛山의 鑛床들은 얻어진 $\delta^{34}\text{S}$ 값으로부터 判斷 할때 比較的 가벼운 $\delta^{34}\text{S}$ 值를 보이고 있어 硫黃의 供給源과 이들 鑛床의 生成環境에 있어서 差를 暗示하고 있어 이에 대한 究明이 重要하다고 생각된다.

특히 몇個의 鑛床의 生成溫度를 推定하기 위하여 sphalerite-galena, pyrite-pyrrhotite 그리고 pyrite-galena pair를 利用하여 計算된 isotope geothermometry는 Table 3과 같다. 硫黃同位元素地質溫度는 sphalerite-galena雙에 대해서는 Kiyosu(1973)와 Kiyosu and Nakai(1977) 方法을 그리고 pyrite-pyrrhotite雙과 pyrite-galena雙에 대해서는 Kajiwara and Krouse(1974)의 方法을 適用하였다. 그러나 이번 研究에서

Table 1 Sulfur isotope compositions of sulfide minerals from the several mines in the Metallogenetic Province of the Taebaeg Mt. Region.

Serial No.	Sample No.	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)							Remarks
		mo	py	asp	po	cp	sp	ga	
1	Y I-1							+3.92	() values werer determined by direct combustion method of metal sulfide
2	Y I-2		+4.80						
3	Y I-3							+3.22	
4	Y I-4		+4.31 +4.64						
5	Y I-6				(+1.14) +4.34		(+3.78) +4.90		
6	Y I-7		+3.59				+3.64		
7	Y I-9		+3.51		+3.42				
8	Y I-10				+3.28				
9	Y I-11				+3.93				
10	Y I-13				+3.73				
11	Y I-14		+4.31		+3.21				
12	Y I-15				+5.08		+3.38		
13	Y I W-1-1						(+3.97)	(+2.88)	
14	Y I W-2-1						(+4.10)	(+4.19)	
15	Y I N-2-1							(+2.18)	
16	Y I W-3-1						(+5.67)	(+4.79)	
17	Y I W-3-2						(+3.89)	(+3.86)	
18	Y D-1				+5.37		+6.01		
19	Y D-4				+6.21		+6.77		
20	Y D12-1						(+4.28)	(+3.57)	
21	Y D6-1						(+5.01)	(+4.62)	
22	Y II-2				+4.05				
23	Y II-3				+3.30		+4.33		
24	Y II-4				+4.03	-1.66			
25	Y II-6				+3.77		+3.50		
26	Y II-10						+4.47		
27	Y II-11			+4.60			+3.56		
28	Y II-12						+4.14		
29	Y II-13			+3.92			+3.16		
30	Y II S-1						(+4.36)		
31	Y II K-1						(+4.58)		
32	Y II S-2						(+4.01)		
33	Y II K-5						(+4.13)		
34	G-1						-1.58		
35	G-3						-1.96		
36	G-7				+1.66				
37	S-1				+2.13				
38	S-3	+4.14							
39	S-5		+6.48						
40	S-6			+3.87					
41	S-9	+3.57	+4.24						
42	S-10		+3.77						

Table 1 Continued.

Serial No.	Sample No.	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)							Remarks
		mo	py	asp	po	cp	sp	ga	
43	S-12				(+1.48) +2.95	(+2.46) +3.05			
44	S-14	+3.94							
45	S-15				+2.70				
46	S-17		+4.24	+4.95	+2.41				
47	S-19		+3.45						
48	J-1		(+2.62)				(+1.89)	(-0.47)	
49	J-2		(+3.19)						
50	J-3		(+3.09)						
51	Sh-1		+5.51						
52	Sh-2							(+3.06) +5.43	
53	Sh-3						+4.95		
54	Sh-4						+2.15		
55	B-1				+3.35				

Y I : Yeonhwa No.1 Mine
 Y I W : Yeonhwa No.1 Weolam
 Y I N : Yeonhwa No.1 Namsan
 Y D : Yeonhwa Dongjeoum
 Y II : Yeonhwa No.2 Mine
 Y II S : Yeonhwa No.2 Seongok
 Y II K : Yeonhwa No.2 Keungok

G : Geodo Mine
 S : Sangdong Mine
 J : Janggun Mine
 Sh : Shinyemi Mine
 B : Bongmyeong Mine
 mo : molybdenite

py : pyrite
 asp : arsenopyrite
 po : pyrrhotite
 cp : chalcopyrite
 sp : sphalerite
 gh : galena

Table 2 Carbon isotope compositions of carbonate minerals from the several mines in the Metallogenetic Province of the Taebaek Mt. Region.

Serial No.	Sample No.	$\delta^{13}\text{C}$					Remarks
		calcite in limestone	calcite in granite	calcite in calcite vein	milky rhodochrosite	pink rhodochrosite	
1	Y I-1			-2.25		-7.11	
2	Y I-3			-2.28	-5.49	-7.55	
3	Y I-4					-6.21	
4	Y I-7				-5.98	-7.93	
5	Y I-8	+0.40		+0.41			
6	Y D-3	-0.01		-0.51			
7	Y II-1			-2.47			
8	Y II-5	+0.15					
9	Y II-7	+0.29					
10	Y II-12		-3.10				
11	G-2		-6.25				
12	G-5	-0.62					
13	G-6	-3.78					
14	G-7			-3.16			
15	S-2			-4.09			
16	S-4			-0.26			
17	S-8			-4.02			
18	S-9			-3.82			
19	S-13			-3.25			calcite in sulfide ore and skarn zone

Table 3 Isotope geothermometry of several ore deposits in the Metallogenic Province of the Taebaeg Mt. Region.

Mines	Ore bodies	Mineral pairs	Isotope geothermometry
Yeonhwa No. 1	Weolam	pyrite-pyrrhotite	273° C
		sphalerite-galena	460~511° C
Janggum	Dongjeom	sphalerite-galena	561~690° C
		sphalerite-galena	341° C
		pyrite-galena	375° C

얻어진 어느 鑛物雙의 溫度는 지금까지 알려진 값보다 높은 값을 나타내고 있어 이들이 平衡的인 條件이 아니었을 可能性이 있다.

한편 炭素同位體 研究 結果에 의하면 $\delta^{13}C$ 値는 炭酸鹽 鑛物의 種類와 그 產出狀態와 密接한 關係가 있음을 알수 있다.

母岩인 石灰岩中의 方解石의 平均 $\delta^{13}C$ 値는 -0.60% , 花崗岩 및 方解石脈中의 方解石의 平均 δ 値는 -2.69% 그리고 rhodochrosite의 平均 $\delta^{13}C$ 値는 -6.71% 를 나타낸다. 이러한 炭素同位體比로 부터 推定할때 母岩의 石灰岩中의 方解石은 海洋起源으로 그리고 rhodochrosite는 熱水溶液으로 부터 沈澱되었을 것으로 해석된다. 한편 花崗岩 및 方解石細脈中의 方解石은 그 $\delta^{13}C$ 値로부터 上記 두 起源의 炭酸鹽 鑛物로부터 由來 되었으리라고 思料된다. 이러한 結果는 이들 鑛床의 生成環境에 重要한 意味가 있음을 示唆하고 있다.

謝 辭

이 研究는 美國의 Institute of Geophysics and Planetary Physics, University of California at Los Angeles 에서 이루어 졌다. 實驗研究에 誠心껏 도와주시고 便宜를 提供하여 주신 同研究所의 I.R. Kaplan 教授에게 깊이 感謝드리며 아울러 質量分析計를 使用하여 同位體比를 測定하여 주신 D. Winter氏에게 고마움을 表합니다.

參 考 文 獻

金奎漢 (1980) 韓國太白山地域에 分布하는 古生代石 灰岩의 炭素와 酸素同位元素에 關한 研究. 鑛山地質, v. 13, p. 21-27.
 金奎漢·中井信之 (1980) 韓國의 一部金屬鑛床의 硫 黃同位元素成分 및 同位元素 地質溫度에 關한 研究.

鑛山地質, v. 2, p. 124-134.
 文建柱 (1984) 上東鑛床의 同位元素研究. 鑛山地質, v. 17, p. 171-177.
 韓甲洙 (1969) 蓮花鑛山의 地質鑛床. 鑛山地質, v. 2, p. 47-57.
 Han, T.H. (1978) Description of the Geology of the Sangdong Tungsten Deposit with Suggestions for Exploration Using Geochemical Techniques. J. Korean Inst. Mining Geol., v. 11, p. 143-167.
 Kim, K.H. and Nakai, N. (1982) Lead and Zinc Ore Deposits, Western Taebaegsan Metallogenic Belt, Korea. J. Korean Inst. Mining Geol., v. 15, p. 155-166.
 Kajiwarara, Y. and Krouse, H.R. (1971) Sulfur Isotope Partitioning in Metallic Sulfur Systems. Can. J. Earth Sci., v. 8, p. 1397-1408.
 Kiyosu, Y. (1973) Sulfur isotopic fractionation among sphalerite, galena and sulfide ions. Geoch. Jour., v. 7, p. 191-199.
 Kiyosu, Y. and Nakai, N. (1977) Sulfur isotope ratios of ores and chemical environment of deposition in the Taishu Pb-Zn sulfide deposits, Japan. Geoch. Jour., v. 11, p. 91-99.
 Ohmoto, H. and Rye, R.O. (1979) Isotopes of Sulfur and Carbon in Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (ed. Barnes, H.L.) 2nd ed. John Wiley, p. 506-567, 1979.
 Sasaki, A. and Ishihara, S. (1980) Sulfur Isotope Characteristics of Granitoids and Related Mineral Deposits in Japan IAGOD Symposium, 5th Proc. v. 1, p. 325-335.