

상라 연-아연 광상의 안정동위원소 연구

문 상 호*

Stable Isotope Studies of the Sangra Lead-Zinc Deposit

Sang Ho Moon*

ABSTRACT: The Sangra Pb-Zn deposit is located in the Gampo area. Most Cretaceous sedimentary rocks and Paleogene felsic intrusives in the study area have experienced intense propylitization. Such propylitization and Pb-Zn mineralization in ore veins are involved with the fluid having very low oxygen isotopic composition. Sulfur isotopic equilibrium temperature during the main Pb-Zn mineralization (late stage I) is calculated as $T=275^{\circ}\sim 295^{\circ}\text{C}$. Oxygen and sulfur fugacity in late stage I fluid is estimated as $\log f\text{O}_2=-34.4\sim -29.1$ and $\log f\text{S}_2=-12.0\sim -8.2$ bars. It is inferred that the sulfur isotopic composition of late stage I fluid was very high such as $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}=+22.4\sim +22.5\%$ and the origin of sulfur was ocean water sulfate. Oxygen and hydrogen isotopic composition of water in ore-forming fluid was gradually increased and more abundantly affected by ocean water from early to late mineralization stage as follows; (late stage I) $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=-7.2\sim -1.1\%$, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}=-87\sim -84\%$, (stage II) $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=-2.4\sim -0.8\%$, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}=-39\sim -21\%$, (stage III) $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=+0.7\sim +12.6\%$, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}=-49\sim -42\%$. The pH in ore-forming fluid was about 4.7 during late stage I and is thought to have been gradually decreased from late stage I to stage II mineralization.

서 언

상라 연-아연 광상은 경북 월성군 양남면 상라리와 양북면 구길리에 걸쳐 위치한다. 이 광상은 백악기 퇴적암류와 고제3기 장석 반암을 모암으로 배태된 스키타이트형 맥상 광상으로서, 주향 N60°W의 단층파쇄대 등의 열극을 따라 스키타이트 및 연-아연 광화작용이 진행되었다. 광상 주변의 지질과 광상의 성인에 대하여는 Tateiwa (1924), 대한광업진흥공사 (1982, 1983), Yun (1976, 1984, 1986), 김선억 등 (1984), 최위찬 등 (1988), 박희인 등 (1994)의 연구 보고가 있다. 특히, 박희인 등 (1994)은 광상 주변의 지질과 광상의 성인에 대해 상세히 보고하였다. 이번 연구는 박희인 등 (1994)에 의한 지질 및 광상에 대한 연구 자료를 토대로 하여 이 지역에서 산출되는 광물 및 암석에 대한 산소, 수소, 황동위원소 및 유체포유물에 대한 산소, 수소, 탄소동위원소를 연구함으로써 이 광상을 생성 시킨 광화 유체의 성질과 기원을 규명하였다. 이 연구는 한국과학재단의 재정적 후원아래 1992년도 전반기 해외 Post-Doctor 연수 과정으로 수행된 "한반도 동남부 일대에 분포하는 일부 금속광상에 대한 안정동위원소 연구"의 일환으로

이루어졌다.

부분적으로 재정적 도움을 준 고려대학교 전략광물자원 연구센터와 안정동위원소 분석을 위해 많은 도움을 준 미국 Indiana 대학의 Ripley 교수, 이인성 박사에게 심심한 사의를 표한다.

지질 및 광상

연구 지역의 지질은 경상누층군 하양층군에 속하는 퇴적암류와 이를 관입한 고제3기 반암류, 규장질암, 반상 화강암, 그리고 신제3기 화산암류들로 구성된다 (Fig. 1). 반암류는 장석 반암, 석영-장석 반암, 흑운모-각섬석-장석 반암 등이다. 흑운모-각섬석-장석 반암은 대사이트질 암석으로서 방해석-견운모에 의한 미약한 변질작용 이외에 다른 변질작용을 받지 않았다. 반면에, 규장질암, 장석 반암, 석영-장석 반암은 알카리-장석 유문암질암으로서 광범하게 녹염석-녹니석-석영에 의한 변질작용을 받았다 (박희인 등, 1994). 백악기 퇴적암류는 주변의 관입암들로 인해 호온펠스화되어 있고, 이들 퇴적암류도 광범하게 프로필라이트화 (propylitized)되어 있다. 연구 지역 중앙부 퇴적암내에는 N60°W 주향의 단층파쇄대가 발달하며, 이는 광맥의 발달 방향과 거의 일치된다. 관입암류 중 광상 주변에서 산출되는 것들은 모두 N30°~60°W 방향의 암맥

* 서울대학교 지질학과 (Department of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

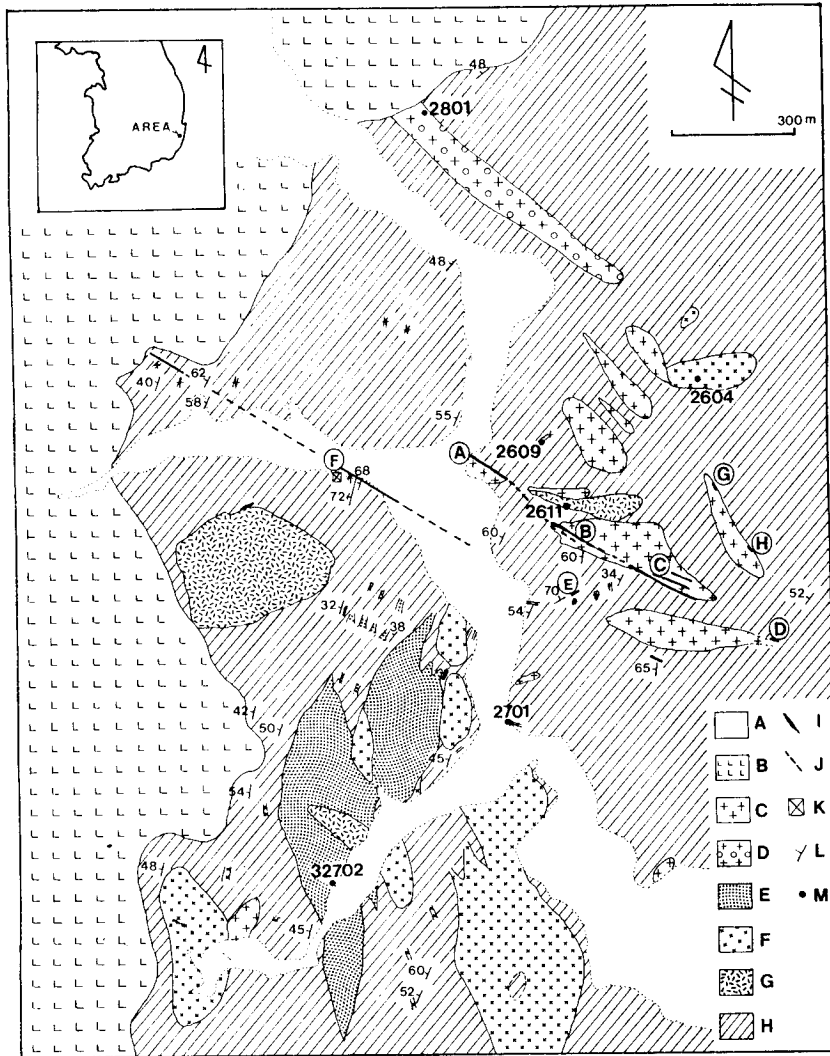


Fig. 1. Geologic map at the Sangra Pb-Zn deposit (from Park et al., 1994). A; Alluvium, B; Neogene Volcanics, C; Feldspar Porphyry, D; Quartz-Feldspar Porphyry E; Felsite, F; Porphyritic Granite, G; Biotite-Hornblende-Feldspar Porphyry, H; Cretaceous Sedimentary Rocks (Hornfelsified), I; Skarn and Pb-Zn Mineralized Zone, J; Fault or Shear Zone, K; Shaft, L; Strike and Dip of Sedimentary Rocks. M; Sample Locations

혹은 길쭉한 형태를 가져 이들 관입암의 산출도 N60°W 방향의 구조선에 의해 규제받았던 것으로 해석된다. 이들 관입암들은 공간적으로 매우 밀접하게 산출되나, 선후 관계는 아직 불명하다.

광상은 백악기 퇴적암류와 이를 관입한 장석 반암내 N 60°W의 단층파쇄대를 따라 배태된 스카른형 광상이다. 연구 지역 남쪽에서는 소규모 스카른 광맥이 흑운모-각섬석-장석 반암과 규장질암 연변에서 산출되기도 하나, 연이연 광화작용과 관련된 주요 스카른은 장석 반암내와

이의 주변부에서 생성되었다. 김선억 등 (1984)에 의하면, 광상 주변의 스카른대 혹은 광화대를 8분류하여 A-H로 명명하였다. 이 중, B 광화대가 가장 크게 개발된 곳으로서 광체 주향을 따라 수 100 m 연맥 굴진 및 채광하였다. 박희인 등 (1994)에 의하면, 이 지역에서의 광화작용은 연이연 광화작용을 수반한 스카른 시기 (I기), 열수 변질기 (II기), 파쇄작용 이후 파쇄열극을 충진한 석영 정출기 (III기)의 3 시기로 분류된다 (Fig. 2). I기 초기에는 스카른 광물로서 녹염석과 함께 소량의 석류석, 석영이 정출되었

Minerals	Stage I	Stage II	Stage III
Garnet	—		
Epidote	—		
Quartz	—		
Apatite		—	
Chlorite	—	—	B r e c k i n g
Actinolite		—	
Pyroxene		—	
Sericite		—	
Kaolinite		—	
Calcite	—	—	
Sphalerite	—	—	
Galena	—	—	
Chalcopyrite	—	—	
Magnetite	—	—	
Hematite	—	—	
Pyrite	—	—	

Fig. 2. Paragenetic sequence of hypogene minerals from the Sangra Pb-Zn deposit (modified from Park et al., 1994).

으며, I기 말기에는 이들 초기 광물들의 입자 틈새 혹은 국부적으로 파쇄된 틈새를 채우면서 소량의 녹니석, 석영 및 방해석과 함께 섬아연석, 방연석, 자철석, 적철석, 황동석 등이 정출되었다 (Fig. 3-A). I기 말의 섬아연석, 자철석, 적철석은 매우 밀접한 공생관계를 보이며 (Fig. 3-B), 황철석은 이들보다 후기에 정출되었다 (Fig. 3-C). II기에는 I기 광물인 녹염석, 석류석을 주로 교대하여 방해석, 양기석, 휘석, 침철석 등이 정출되었으며 (Fig. 3-D), 이 시기에 스카른 주변의 장석 반암이 점토광물 (견운모, 고령토)화된 것으로 해석된다. 이 시기에도 미량의 섬아연석과 방연석이 정출되었다 (Fig. 3-E). III기는 I기 광물의 파쇄 작용 이후로서, 옥수질 및 정동 석영의 정출기이다 (Fig. 3-F).

안정동위원소

대상 시료 및 분석 방법

광상 주변에서 산출되는 관입암류들에 대하여는 산소 및 수소동위원소 전암 분석을 실시하였고, 이들 암석내 프로펠라이트화작용의 산물인 녹염석과 광석내 스카른 광물인 녹염석에 대하여는 수소동위원소분석을 실시하였다. 광석 중 I기 말기의 섬아연석과 방연석 그리고, II기의 섬아연석-방연석 집합체에 대하여 황동위원소분석을 실시하였고, I기 말의 섬아연석에 대하여는 유체포유물의 산소, 수소, 탄소동위원소분석을 실시하였다. I기 말의 광물로서 섬아연석과 밀접히 공생하는 자철석 그리고, III기 광물인 옥수질 및 정동 석영에 대하여는 산소 동위원소분석을

실시하였고, II기 산물로 생각되는 점토광물들 (견운모, 고령토)에 대하여는 산소 및 수소동위원소분석을 실시하였다. 이들 대상 시료들로부터의 안정동위원소비를 구하기 위한 가스의 채집과 분석은 미국 Indiana Univ. 지질과 학과에 설비된 기기들을 이용하여 이루어졌다. 수소동위원소 분석을 위해 광물과 유체포유물로부터 채집된 H₂O의 H₂로의 환원은 우라늄을 이용하지 않고, Zinc를 이용하였다 (Vennemann and O'Neil, 1993). 질량분석기로 수소동위원소비 측정을 하기 직전에 Zinc와 가스 시료가 들어 있는 유리관을 500°C 에서 30분 동안 가열하여 H₂O를 H₂로 환원시켰다. 산소동위원소 분석을 위한 암석 및 광물의 분해 시약으로는 BrF₅를 이용하였다. 시료와 BrF₅를 600°C 에서 12~15시간 동안 반응시켜 광물로부터 산소를 분리해 내었고, 이와 같이 추출된 산소는 다시 백금선을 촉매로 하여 graphite와 반응시켜 CO₂를 얻었다. 황 동위원소 분석을 위한 SO₂ 가스는 광물 시료에 CuO를 섞어 950°C 로 가열하여 채집하였다. 유체포유물에 대하여는 모광물 시료를 500°C 이상의 고온에서 30분 내지 1시간 정도 가열, 시료를 파열시킴으로써 H₂O와 CO₂를 채집하였다. 황 동위원소비 측정을 위한 SO₂의 분석은 Nuclide 6-60-rms isotope ratio mass spectrometer w/ dual Faraday cup collector system, 광물 및 암석내 산소, 수소 동위원소비 측정을 위한 CO₂, H₂ 가스의 분석은 Finnigan MAT Delta-E isotope ratio mass spectrometer, 유체포유물에 대한 산소, 수소, 탄소 동위원소비 측정을 위한 CO₂, H₂ 분석은 Finnigan MAT 252 isotope ratio mass spectrometer with GC/Combustion interface, microvolume, and multiport inlets을 이용하여 실시되었다. 황동위원소비는 CDT (Canyon Diablo Troilite), 탄소동위원소비는 PDB (Chicago PeeDee Belemnite), 산소 및 수소동위원소비는 SMOW(Standard Mean Ocean Water)를 표준시료로 하여 δ (‰) 값으로 표시하였다.

암석과 광물의 산소 및 수소동위원소비

광상 주변에서 산출되는 고제3기 관입암류에 대한 산소 및 수소동위원소비는 Table 1과 같다. 광범하게 프로펠라이트화되어 있으나 광화되지 않은 장석 반암, 석영-장석 반암, 규장질암 및 반상 화강암의 δ¹⁸O 값은 -0.9~+1.1‰로서 변질받지 않은 일반 화성암체들의 δ¹⁸O 값 +5.5~+11.0‰ (Taylor and Sheppard, 1986)에 비하여 매우 낮은 산소동위원소비를 갖는다. 이들 관입암류 중 광화된 부위의 δ¹⁸O 값은 -2.3~-1.4‰로서 단순히 프로펠라이트화된 암석들보다 다소 낮은 산소동위원소비를 갖는다.

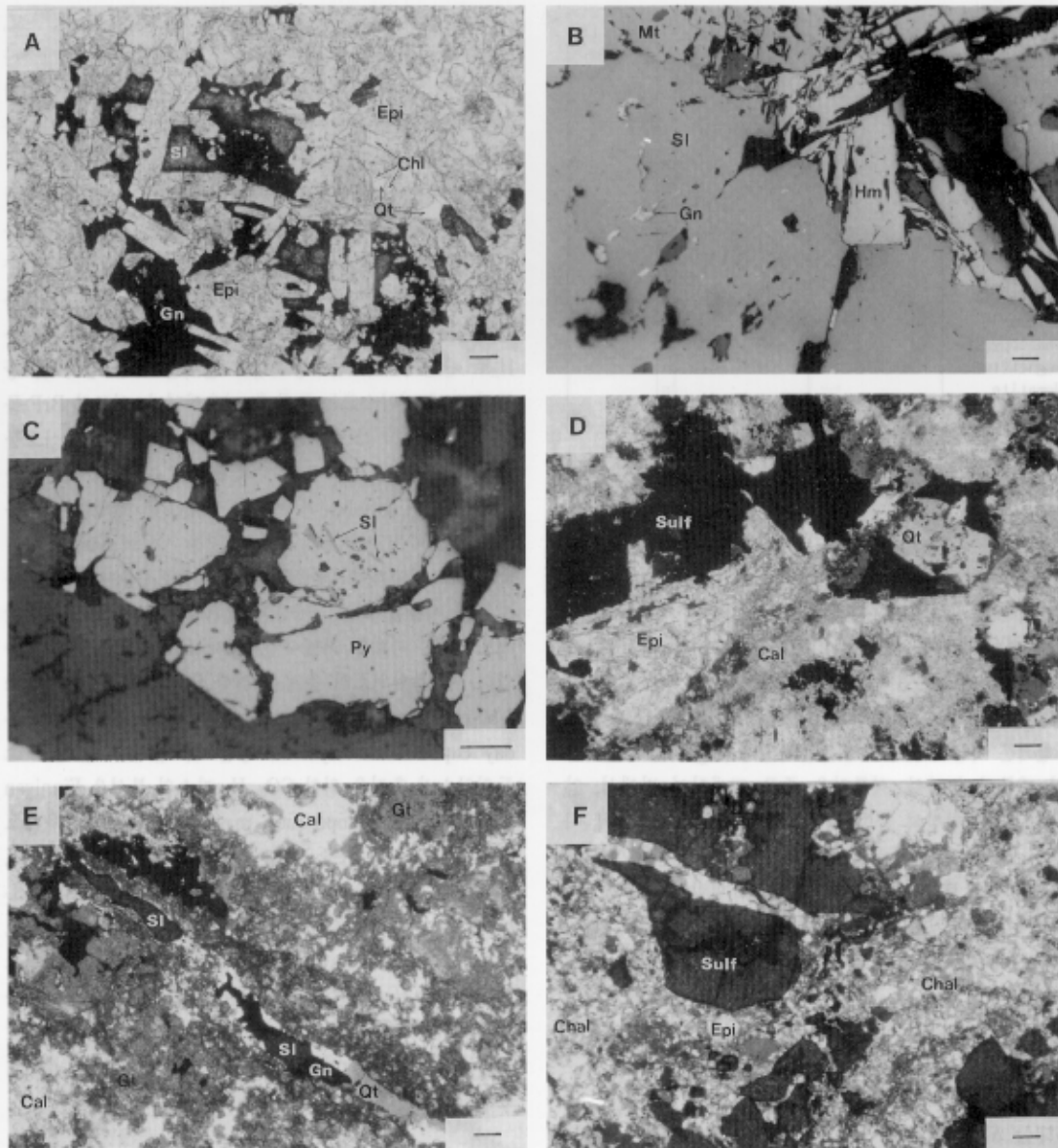


Fig. 3. Microphotographs of ore texture from the Sangra Pb-Zn deposit (bar scale: 50 μ). A; Late stage I minerals of sphalerite (SI), galena (Gn), quartz (Qt) and chlorite (Chl) infill the interstices of early stage I minerals of epidote (Epi). B; Intimate association of sphalerite (SI), magnetite (Mt), and hematite (Hm) which is the products of late stage I mineralization. Gn; galena C; Sphalerite (SI) is included by pyrite (Py). D; Stage I minerals of epidote (Epi), quartz (Qt), and sulfides (Sulf) are intensely altered by stage II minerals of calcite (Cal). E; Veinlet which contains minor sphalerite (SI), galena (Gn), quartz (Qt) cuts the intensely altered part during stage II mineralization. Cal; calcite, Gt; garnet. F; Stage I minerals of epidote (Epi) and sulfides (Sulf) are fragmented and stage III chalcidonic quartz (Chal) infills the fractures.

반면에, 프로펠라이트 및 광화의 증거가 없는 흑운모-각섬석-장석 반암의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 +5.5%로서 Taylor and Sheppard (1986)가 보고한 변질받지 않은 일반 화성암체

의 $\delta^{34}\text{S}$ 값 영역에 속한다. 광범하게 프로펠라이트화된 관입암들과 광화된 부위의 수소동위원소비도 $\delta\text{D} = -101 \sim -86\%$ 로서 일반 화성암체들의 δD 값 $-95 \sim -50$

Table 1. Oxygen and hydrogen isotope data for intrusives near the Sangra Pb-Zn deposit.

Sample No.	Occurrences	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	δD (SMOW)
32702	Felsite, Propylitized	-0.3	-90
2507	Felsite, Propylitized	-0.5	-90
2701	Porphyritic Granite, Propylitized	-0.9	-86
2604-1	Porphyritic Granite, Propylitized (near epidote veinlet)	+1.0	-96
2604-2	Porphyritic Granite, Propylitized (25 cm apart from epidote veinlet)	+1.1	-96
2801	Quartz-Feldspar Porphyry, Propylitized	+0.0	-101
2609	Feldspar Porphyry, Propylitized	+0.1	-88
2602	Biotite-Hornblende-Feldspar Porphyry, Unaltered	+5.5	-87
E-102	Feldspar Porphyry, Mineralized (from Skarn Zone E)	-2.3	-92
B-104-C1	Feldspar Porphyry, Mineralized (from Skarn Zone B)	-1.4	-105

Table 2. Oxygen and hydrogen isotope data for minerals from the Sangra Pb-Zn deposit.

Sample No.	Occurrences	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	δD (SMOW)
B-M-1	Magnetite intimate associated with galena and sphalerite, late stage I (from skarn zone B)	-15.5	
B-M-2	Magnetite intimate associated with galena and sphalerite, late stage I (from skarn zone B)	-9.7	
B-Ser	Sericite, stage II (wallrock alteration product near skarn zone B)	+3.0	-101
B-Arg	Kaolinite, stage II (wallrock alteration product near skarn zone B)	-1.0	-85
C-Bre-1	Chalcedonic quartz, stage III (from skarn zone C)	+26.3	
C-Bre-2	Vuggy quartz, stage III (from skarn zone C)	+23.3	

%에 비해 다소 낮은 수소동위원소비를 갖는다. 광화된 부위의 δD 값은 $-105 \sim -92\%$ 로서 주변의 프로필라이트화된 암석들과 유사한 값을 갖는다. 그러나, 흑운모-각섬석-장석 반암의 δD 값은 -87% 로서 산소동위원소비의 경우와 유사하게 일반 화성암체의 수소동위원소비 값을 갖는다. Table 2는 B 광화대에서 산출되는 광화 I기 자철석, II기 견운모와 고령토, C 광화대에서 산출되는 III기 옥수질 및 정동 석영에 대한 산소동위원소비와 II기 견운모와 고령토에 대한 수소동위원소비분석 결과이다. I기 자철석의 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 $-15.5 \sim -9.7\%$, II기 견운모와 고령토의 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 $-1.0 \sim +3.0\%$, III기 석영의 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 $+23.3 \sim +26.3\%$ 로서 광화 초기에서 말기로 가면서 광물내 산소동위원소비가 뚜렷하게 증가된 경향을 보여주며, 광화 초기에는 산소동위원소비의 변화가 심하나 말기에는 비교적 균질한 산소동위원소비를 보인다. II기 견운모와 고령토의 δD 값은 각각 $-101, -85\%$ 이다.

Table 3은 광상 주변의 암석내 프로필라이트화 산물인 녹염석과 광화 I기 초기 산물인 녹염석에 대한 수소동위원소분석 결과이다. 반상 화강암과 규장질암내에서 프로필라이트화의 산물로 산출되는 녹염석의 δD 값은 $-56 \sim -46\%$, 광화 I기 녹염석의 δD 값은 $-65 \sim -57\%$ 로서

Table 3. Hydrogen isotope data for epidote in propylitized intrusive rocks and ores from the Sangra Pb-Zn deposit.

Sample No.	Occurrences	δD (SMOW)
2701	Propylitized porphyritic granite	-46
2604	Propylitized porphyritic granite	-54
2507	Propylitized felsite	-56
B-Ep	Altered skarn part by stage II minerals (from skarn zone B)	-65
C-Ep	Fragmented epidote, included within stage III chalcedonic quartz (from skarn zone C)	-57

스카른 산물의 녹염석이 프로필라이트화 산물의 녹염석에 비해 다소 낮은 수소동위원소비를 갖는다.

유체포유물의 산소, 수소 및 탄소동위원소비

광화 I기에 정출한 석아연석내 유체포유물에 대한 산소, 수소 및 탄소동위원소비는 각각 $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2(\text{g})} = +7.1 \sim +23.4$, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}} = -87 \sim -84$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})} = -11.0 \sim -10.9\%$ 이다 (Table 4). 유체포유물내 물의 수소동위원소비와 CO_2 가스의 탄소동위원소비는 매우 균일하나, CO_2 가스의 산소

Table 4. Hydrogen, oxygen and carbon isotope data for inclusion fluids in sphalerite of late stage I from skarn zone B, the Sangra Pb-Zn deposit.

Sample No.	Occurrences	Fluid Inclusions		
		δD_{H_2O} (SMOW)	$\delta^{13}C_{CO_2(g)}$ (PDB)	$\delta^{18}O_{CO_2(g)}$ (SMOW)
B-SI-1	associated with B-M-1 magnetite, late stage I (from skarn zone B)	-87	-11.0	+7.1
B-SI-2	associated with B-M-2 magnetite, late stage I (from skarn zone B)	-84	-10.8	+23.4

Table 5. Sulfur isotope data for sphalerite and galena of late stage I and stage II from skarn zone B, the Sangra Pb-Zn deposit.

Sample No.	Occurrences	$\delta^{34}S_{Sphalerite}$ (CDT)	$\delta^{34}S_{Galena}$ (CDT)	$\delta^{34}S_{Whole-rock}$ (CDT)	$\Delta_{S_{I-Gn}}$	Temp.* (°C)
B-SI-1	late stage I	+5.89, +5.83	+3.57, +3.65		2.18~2.32	275~295
B-104	stage II			+0.07, +0.36, +1.44		

*calculated by fractionation factor between sphalerite and galena (Czamanske and Rye, 1974).

동위원소비는 매우 변화가 심하다.

황화광물의 황동위원소비

광화 I기 말의 섬아연석과 방연석쌍에 대한 황안정동위원소비는 각각 $\delta^{34}S = +5.83 \sim +5.89$, $+3.57 \sim +3.65\%$ 로서 비교적 균일한 값을 갖는다 (Table 5). 광화 II기에 정출한 방연석-섬아연석 집합체에 대한 황동위원소비는 $\delta^{34}S = +0.07 \sim +1.44\%$ 로서 광화 I기의 황화광물들에 비해 매우 낮은 값을 갖는다.

광화 I기 말에 정출한 섬아연석과 방연석의 황안정동위원소비는 비교적 균일하여 이들 침전 광물들이 광화유체와 동위원소적 평형상태를 유지하였음을 알 수 있다. 동위원소적 평형을 유지했던 것으로 여겨지는 광화 I기 말 섬아연석-방연석쌍에 대한 황동위원소 분배값 $\Delta_{S_{Sphalerite-Galena}} = +2.18 \sim +2.32\%$ 로부터 구한 평형온도는 $T = 275^\circ \sim 295^\circ C$ 이다 (Czamanske and Rye, 1974).

광화유체의 성질과 기원

연-아연 황화광물의 주요 정출기였던 광화 I기 말 광화유체내 물의 수소 및 탄소동위원소비를 섬아연석내 유체포유물로부터 구해보면, 각각 $\delta D_{H_2O} = -87 \sim -84$, $\delta^{13}C_{CO_2(g)} = -11.0 \sim -10.9\%$ 이다. 이 시기의 광화유체내 물의 산소동위원소비는 섬아연석-방연석쌍의 황안정동위원소 분배값으로부터 구한 온도 자료 ($T = 275^\circ \sim 295^\circ C$)와 자철석내 산소동위원소비 ($\delta^{18}O_{Mn} = -15.5 \sim -9.7\%$)를 이용하여 구해보았다. 광화 I기 말 자철석을 정출시킨 광화유체내 물의 산소동위원소비를 Bottinga와 Javoy (1973)의

자료를 이용하여 구해보면, $\delta^{18}O_{H_2O} = -7.2 \sim -1.1\%$ 이다. 광화 I기 말 광화유체내 물의 수소 및 탄소동위원소비는 매우 균일한 값을 보이나, 산소동위원소비는 시료에 따라 매우 변화가 심하게 나타난다. 이러한 사실은 이 시기에 유체내 산소동위원소비가 매우 불균질하였거나, 침전하는 광물과 유체간에 산소동위원소적 불평형 상태였음을 의미한다. 광화 I기 말 광화유체의 온도범위 $T = 250^\circ \sim 300^\circ C$ 와 섬아연석의 화학조성 ($FeS \text{ mole}\% = 0.4 \sim 0.6$, 박희인 등, 1994)를 고려할 때 (Fig. 4), 이 시기에 자철석-적철석-섬아연석이 공생할 수 있는 산소 및 황 분압은 각각 $\log fO_2 = -34.4 \sim -29.1$, $\log fS_2 = -12.0 \sim -8.2$ bars이다 (Barton and Toulmin, 1966, Boorman, 1967, Helgeson, 1969, Ohmoto, 1972, Haas and Robie, 1973, Czamanske, 1974, Barton et al., 1977, Ripley and Ohmoto, 1977, Barton and Skinner, 1979 and Meinert, 1982). 광화 I기 말 유체내 온도와 황 분압을 각각 $T = 250^\circ C$, $\log fS_2 = -10$ 으로 가정했을 때 (Fig. 5), 자철석-적철석과 공생하는 섬아연석이 $\delta^{34}S = +5.8 \sim +5.9\%$ 의 황동위원소비를 갖기 위해서는 유체내 황동위원소비가 $\delta^{34}S_{2S} = +22.4 \sim +22.5\%$ 이어야 하며, 이 때의 광화유체내 수소이온농도는 $pH = 4.7$ 이다 (Ohmoto, 1972, Rye and Ohmoto, 1974). 유체내 황동위원소비가 이와 같이 매우 높은 사실은 황이 마그마로부터 유래된 것이 아니라 해양성 물 기원의 SO_4^{2-} 나 해양성 증발암으로부터 유래되었음을 지지하게 된다. 박희인 등에 의하면, 광상의 생성과 관련된 모암변질 산물로서의 견운모의 K-Ar 연령은 53.9 ± 1.4 Ma로서 에오세에 해당된다. Yun (1984)에 의하면, 어일 분지의 퇴적시기는 팔레오세 내지 에오세에 해당되며, 이 퇴적분지에는 해양성 생물이 화석으로 많이 산출되어 이 지역의 퇴적분지는 증발작용이

Table 6. Measured and calculated hydrogen and oxygen isotope data (in SMOW) for water isotopically equilibrated with stage I, II and III minerals from the Sangra Pb-Zn deposit.

Mineralization Stage	Minerals					Temp. (°C)*	Water	
	δD_{Ser}	δD_{Epi}	$\delta^{18}O_{Mt}$	$\delta^{18}O_{Ser}$	$\delta^{18}O_{Qt}$		δD_{H_2O}	$\delta^{18}O_{H_2O}$
I			-15.5 ~ -9.7			275 ~ 295	-87 ~ -84	-7.2 ~ -1.1 ⁽¹⁾
II	-101			+3.0		200 ~ 250	-39 ~ -21 ⁽²⁾	-2.4 ~ -0.8 ⁽³⁾
III		-57			+23.3 ~ +26.3	122 ~ 212	-49 ⁽⁴⁾	+0.7 ~ +12.6 ⁽⁵⁾

* assumed isotopic equilibrium temperature between water and minerals in each mineralization stage.

- (1) calculated with oxygen isotopic value of magnetite ($\delta^{18}O_{Mt}$) (Bottinga and Javoy, 1973).
- (2) calculated with hydrogen isotopic value of sericite (δD_{Ser}) (Suzuoki and Epstein, 1976).
- (3) calculated with oxygen isotopic value of sericite ($\delta^{18}O_{Ser}$) (Bottinga and Javoy, 1973).
- (4) calculated with hydrogen isotopic value of epidote (δD_{Epi}) (Graham et al., 1980).
- (5) calculated with oxygen isotopic value of quartz ($\delta^{18}O_{Qt}$) (Bottinga and Javoy, 1973).

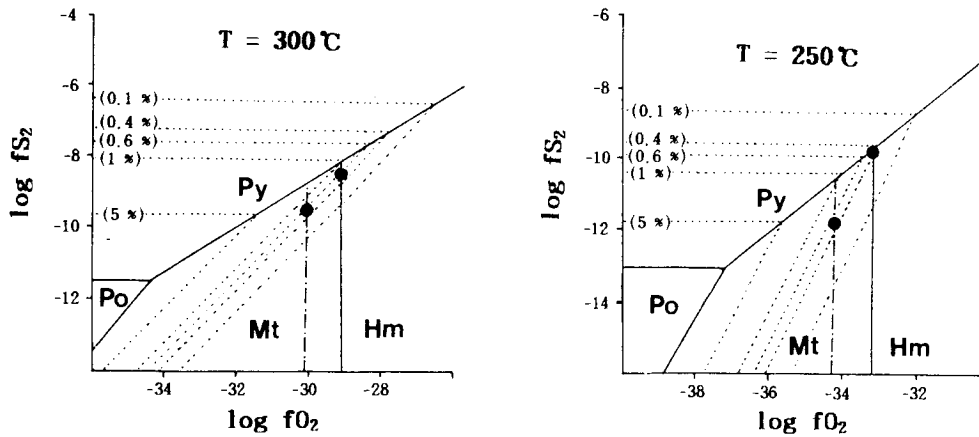


Fig. 4. Log fS_2 and log fO_2 diagram showing depositional environment (marked with solid circles) of the late stage I mineralization, Sangra Pb-Zn deposit. The stability fields of sphalerite with FeS contents of 0.1, 0.4, 0.6, 1, and 5 percent are constructed based on data in Barton and Toulmin (1966), Boorman (1967), Barton et al. (1977), and Barton and Skinner (1979). Dash and dotted line showing magnetite-hematite boundary are constructed based on data of Haas and Robie (1973) and Ripley and Ohmoto (1977). Solid line showing magnetite-hematite boundary are constructed based on data of Helgeson (1969), Ohmoto (1972) and Meinert (1982).

현재까지 많은 개방된 해양 분지인 것으로 보고되어 있다. 따라서, 상라광산에서의 광화 I기 유체내 황은 증발암 기원이 아닌 해양성 물 기원의 SO_4^{2-} 로부터 유래되었던 것으로 해석된다. Ohmoto (1972)에 의하면, $T=250^\circ C$, $pH=4.7$ 의 조건에서 유체내 우세한 황종은 환원 상태의 H_2S 가 아니라, 산화 상태의 SO_4^{2-} 이다. 또한, Ohmoto와 Rye (1979)에 의하면, $T=275^\circ \sim 295^\circ C$ 조건에서 자철석과 적철석이 공생할 수 있는 조건에서의 산화 상태의 황종과 환원 상태의 황종의 함량비는 $\log(\sum SO_4^{2-} / \sum H_2S) \approx 3.6 \sim 3.8$ 로서 SO_4^{2-} 가 우세한 환경을 보여준다 (Fig. 6). 광화 I기 말의 황철석은 자철석-적철석-섬아연석과 공생하지 못하고 이들보다 후기에 정출되었다. 따라서, 광화 I기 말 유체내 전체 황의 농도는 $m_{S} < 0.01$ moles인 것으로 추정된다

(Fig. 5). 광화 I기 말에 정출한 섬아연석과 방연석의 황동위원소비는 각각 $\delta^{34}S = +5.83 \sim +5.89$, $+3.57 \sim +3.65$ %인데 반해, 광화 II기에 정출한 섬아연석-방연석 집합체에 대한 황동위원소비는 $\delta^{34}S = +0.07 \sim +1.44$ %로서 광화 I기 말의 황화광물들에 비해 황동위원소비가 매우 낮아졌다. 이는 광화유체내 황동위원소비가 초기에서 말기로 가면서 변했거나, 광화 II기에 침전되는 황화광물들과 광화유체간에 동위원소적 불평형 상태에 있었음을 의미한다. 광화 I기 말 유체내 전체 황농도 ($m_{S} < 0.01$ moles)와 SO_4^{2-} 와 H_2S 비 ($\log(\sum SO_4^{2-} / \sum H_2S) \approx 3.6 \sim 3.8$)를 고려해볼 때, 광화 I기 말 유체내 H_2S 농도는 $m_{H_2S} < 10^{-5}$ moles로서 매우 낮다. Ohmoto (1986)에 의하면, 일반적으로 광화 유체내 Zn와 Pb의 농도는 $m_{\Sigma metals} > 10^{-5}$ moles이며,

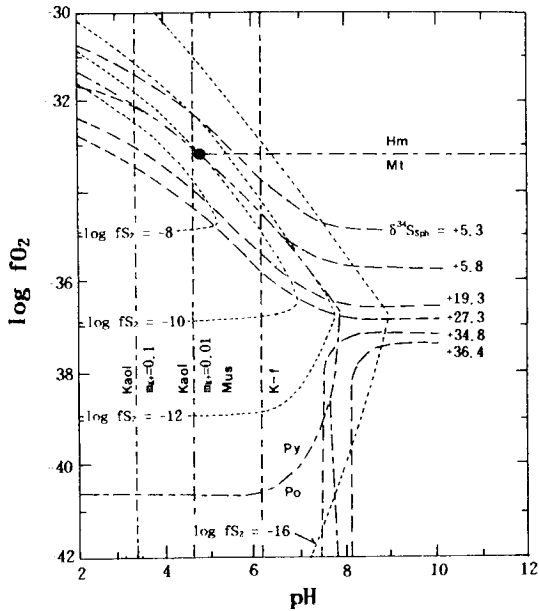


Fig. 5. pH and log_fO₂ diagram showing depositional environment (marked with solid circle) of the late stage I mineralization, Sangra Pb-Zn deposit as suggested by the mineal association and log_fS₂ value of -10 bars (from Rye, 1974). T=250°C, inoic strength=1, m_{K+}=0.1~0.01, and ΣS=0.01 m. The broken lines (with long and short line) indicate mineral stability fields and the dotted lines indicate log_fS₂ contours. The stability fields of silicate minerals (with excess quartz present) are calculated from Hemley (1959). The dashed lines indicate δ³⁴S values of sphalerite precipitated from solutions in which δ³⁴S_{ΣS} is +22.4 per mil.

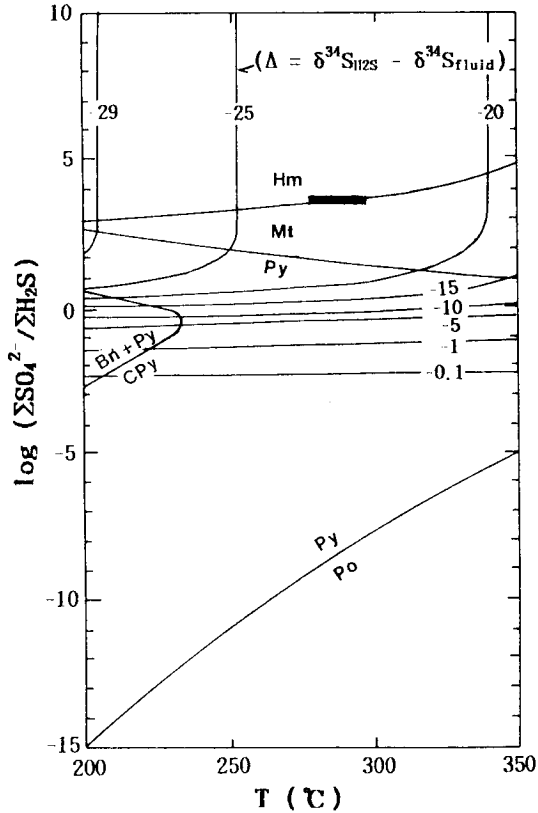


Fig. 6. Temperature and log (ΣSO₄²⁻ / ΣH₂S) diagram showing depositional environment (marked with solid box) of the late stage I mineralization, Sangra Pb-Zn deposit (from Ohmoto and Rye, 1979). Mineral boundaries are for pH=neutral, ΣS=0.01 m, m_{K+}=0.05, m_{Ca2+}=0.5, m_{Mg2+}=0.25.

유체내 H₂S 농도가 m_{H₂S}<10⁻⁵ moles로서 매우 낮은 조건하에서는 초기 황화광물의 침전 후 후기 황화광물과 H₂S 간에는 동위원소적 불평형을 이루게 된다고 보고되었다. 따라서, 상라 광산에서 산출되는 광화 II기 말 섬아연석-방연석 집합체의 황동위원소비가 광화 I기 말 섬아연석과 방연석의 황동위원소비에 비해 매우 낮은 것이 이러한 동위원소적 불평형에 기인되었을 가능성이 매우 크다.

광화 II기에 대한 직접적인 온도 자료는 없다. 그러나, 광화 I기 말의 황동위원소 평형온도 (T=275°~295°C) 및 박희인 등 (1994)에 의한 광화 I기 말 섬아연석내 유체 포유물의 균일화온도 (주로 T_h=198°~253°C), 광화 III기 정동 석영내 유체포유물의 균일화 온도 (T_h=122°~212°C)를 고려해볼 때, 광화 II기의 온도는 200°~250°C의 범위로 추정해 볼 수 있다. 이 온도 자료를 이용하여 광화 II기 산물로 여겨지는 건운모와 평형을 이루었던 광화유체내 물의 산소 및 수소동위원소비를 구해보면 각각 δ¹⁸O_H

20 = -2.4~-0.8‰, δD_{H₂O} = -39~-21‰이다 (Bottinga and Javoy, 1973, Suzuoki and Epstein, 1976). Ohmoto (1970)에 의하면, 열수용액내의 K⁺ 농도는 일반적으로 0.001~0.1 moles/kg·H₂O이다. 상라 연-아연 광산에서 산출되는 스퀴린 광물, 섬아연석, 정동 석영내 유체포유물에서는 암염이나 카리아염의 산출이 없고 NaCl 상당 염농도도 1~5 wt.%로서 매우 낮으면서 광화 기간 중에 변화가 없었다 (박희인 등, 1994). 따라서, 상라 연-아연 광산에서 건운모-고령토 생성기간의 광화유체내 K⁺ 농도는 Ohmoto (1970)가 보고한 일반적인 열수용액내 K⁺ 농도 0.001~0.1 moles/kg·H₂O인 것으로 해석된다. Hemley (1959)와 Rye (1974)에 의하면, T=250°C, m_{K+}=0.1~0.01 조건하에서 모암변질 산물인 백운모와 고령토가 정출될 수 있는 수소이온농도는 pH=3.4~4.6으로서 광화 I기 말 자철석-적철석-섬아연석이 정출될 당시의 수소이온농도보다 약간

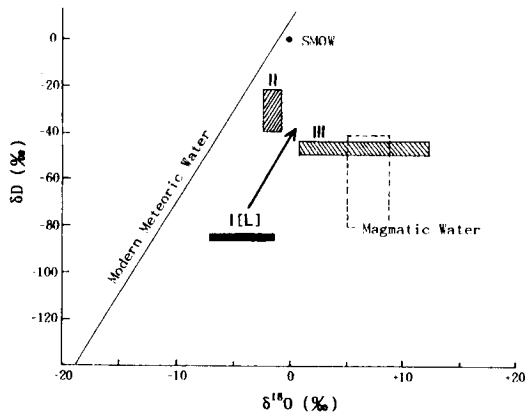


Fig. 7. δD - $\delta^{18}O$ evolution of ore-forming fluid from early stage I to stage II and III mineralization, the Sangra Pb-Zn deposit. I(L) ; late stage I, II ; stage II, III ; stage III

낮았음을 지시한다. 광화 I기 말에서 광화 II기에 걸쳐 섬아연석-자철석-적철석→황철석→건운모-고령토 광물의 정출 순서는 광화유체내 pH의 감소에 의해 지배되었던 것으로 해석된다.

광화 I기 섬아연석내 유체포유물의 균일화온도는 주로 $T_h=198\sim 253^\circ C$, NaCl 상당 염농도는 0.5~5.1 wt.%이다. 이 시기 섬아연석-방연석상의 황동위원소 평형온도와 섬아연석내 유체포유물의 균일화온도 차이 및 염농도 자료를 이용하여 Potter (1977)의 자료로부터 구한 유체 압력은 $P_{fluid}=500\sim 1000$ bars이다 (박희인 등, 1994). 광화 III기 정동 석영내 유체포유물의 균일화온도 $T_h=122^\circ\sim 212^\circ C$ 를 압력 $P=500\sim 1000$ bar에 대하여 보정한 생성 온도는 $T=172^\circ\sim 292^\circ C$ 이나, 일련의 광화작용에서 광화 III기가 최말기로서 광화 I기 말의 온도 하한($T=275^\circ C$)보다 낮을 것이라는 점과 광화 III기 광물이 정출되기 전에 심하게 파쇄되어 맥이 열개되어 있었으며 이 시기에 정동 석영이 산출하는 사실 등으로 보아 광화 III기 당시의 압력은 광화 I기 당시의 압력에 비해 상당히 낮아져 있었을 것으로 추정된다. 따라서, 광화 III기의 온도는 정동 석영내 유체포유물의 균일화온도 범위로 생각하는 것이 타당할 것이다. 정동 석영내 균일화온도와 옥수질 및 정동 석영의 산소동위원소비 ($\delta^{18}O=+23.3\sim +26.3\%$)로부터 계산된 광화 III기 유체내 물의 산소동위원소비는 $\delta^{18}O_{H_2O}=+0.7\sim +12.6\%$ 이다. Graham과 Sheppard (1980), Graham 등 (1980), Graham (1981)에 의하면, 녹염석은 $200^\circ C$ 정도의 낮은 온도 범위까지 다른 광물들에 비해 공존하는 수용액과 매우 빠르게 수소동위원소를 교환하는 것으로 보고되어 있다. 광화 I기 초 스카른 광물로 정출한 녹염

석은 광화 II기 광물들에 의해 심하게 교대되어 있으며, 광화 III기의 옥수질 석영내에서는 파쇄된 녹염석의 파편이 포획된 것이 많다. 따라서, 이들 녹염석내 수소동위원소비 ($\delta D=-65\sim -57\%$)는 녹염석이 정출할 당시의 광화 I기 용액과 평형을 이루었던 값이 아니라, 광화 II기나 III기의 용액과 동위원소적 교환의 결과 지니게 된 값인 것으로 해석된다. 광화 II기 광물들에 의해 심하게 변질된 부위에서의 녹염석 ($\delta D=-65\%$)이 동위원소 교환을 이루었던 광화 II기 유체 ($T=200^\circ\sim 250^\circ C$)내 물의 수소동위원소비는 $\delta D=-51\sim -31\%$ 로 계산되며, 이는 광화 I기 말 유체포유물내 물의 수소동위원소비 ($\delta D_{H_2O}=-87\sim -84\%$)보다 광화 II기 건운모로부터 계산된 물의 수소동위원소비 ($\delta D_{H_2O}=-39\sim -21\%$)에 근접된 값을 보인다. 한편, 광화 III기 옥수질 석영내 파편으로 포획된 녹염석 ($\delta D=-57\%$)이 $T=200\sim 212^\circ C$ 에서 동위원소 교환을 이루었을 광화 III기 유체내 물의 수소동위원소비를 구해보면 $\delta D_{H_2O}=-49\sim -42\%$ 이다. 광화 I기 녹염석과 후기 광화유체와의 동위원소 교환이 100% 진행되었다기보다는 어느 정도 원래의 동위원소비를 간직하고 있다고 생각하는 것이 타당하므로, 순수한 광화 II 및 III기 광화유체내 물의 수소동위원소비는 위에서 계산된 값보다 다소 무거운 값을 가질 것으로 생각된다.

이상의 내용을 종합해 볼 때, 광화 I기 말에서 광화 II기 및 광화 III기로 가면서 유체내 물의 수소 및 산소동위원소비는 점차 증가되었던 것으로 해석된다 (Fig. 7). Fig. 7에서 보는 바와 같이 광화 초기의 물의 기원도 마그마 기원의 물과 매우 다른 것이었으며, 광화 초기에서 말기로 가면서 해양성 물 (ocean water)의 영향이 점차 많아져 갔음을 알 수 있다.

결 언

1. 광상 주변에서 산출되는 제 3기 관입암류 중 심하게 프로필라이트화되거나 광화된 암석의 산소 및 수소 동위원소비는 각각 $\delta^{18}O=-2.3\sim +1.1\%$, $\delta D=-101\sim -86\%$, 광화 및 프로필라이트의 증거가 없는 흑운모-각섬석-장석 반암의 산소 및 수소동위원소비는 각각 $\delta^{18}O=+5.5\%$, $\delta D=-87\%$ 로서, 광화 및 프로필라이트화작용에 연루된 유체의 산소동위원소비가 매우 낮았다.
2. 황화광물의 주요 침전기였던 광화 I기 말 섬아연석과 방연석, 변질 시기였던 광화 II기의 섬아연석-방연석 집합체의 황동위원소비는 각각 $\delta^{34}S=+3.57\sim +5.89\%$, $\delta^{34}S=+0.07\sim +1.44\%$ 로서 두 시간의 황화광물의 황동위원소비는 매우 다르다. 비교적 동위원소적 평형을 이루

었던 것으로 해석되는 광화 I기 말 섭아연석-방연석 쌍의 황동위원소 분배값으로부터 구한 평형온도는 $T=275^{\circ}\sim 295^{\circ}\text{C}$ 이다.

3. 광화 I기 말 광화유체내 물의 산소, 수소 및 탄소동위원소비는 각각 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=-7.2\sim-1.1$, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}=-87\sim-84$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}=-11.0\sim-10.9\%$ 이다. 건운모와 평형을 이루었던 광화 II기 유체 ($T=200^{\circ}\sim 250^{\circ}\text{C}$)내 물의 산소 및 수소동위원소비는 각각 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=-2.4\sim-0.8$, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}=-39\sim-21\%$ 이다. 정동 석영과 평형을 이루었던 광화 III기 유체 ($T=122^{\circ}\sim 212^{\circ}\text{C}$)내 물의 산소동위원소비는 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=+0.7\sim+12.6\%$ 이고, 광화 I기 녹염석과 수소동위원소 교환을 하였던 광화 III기 유체 ($T=200\sim 212^{\circ}\text{C}$)내 수소동위원소비는 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}=-49\sim-42\%$ 이다. 광화 I기 말에서 광화 II 및 III기로 가면서 유체내 물의 산소 및 수소동위원소비는 점차 증가된 경향을 보이며, 광화 초기 보다 말기에 해양 기원의 물의 영향을 많이 받았음을 알 수 있다.

4. 광화 I기 말 ($T=250^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$)에 섭아연석 (mole% FeS=0.4~0.6)이 자철석-적철석과 공생할 수 있는 산소 및 황분압은 각각 $\log\text{fO}_2=-34.4\sim-29.1$, $\log\text{fS}_2=-12.0\sim-8.2$ bars이다.

5. $T=250^{\circ}\text{C}$, $\log\text{fS}_2=-10$ bars 조건에서 황동위원소비 $\delta^{34}\text{S}=+5.8\sim+5.9\%$ 의 섭아연석이 자철석-적철석과 공생할 수 있는 유체의 황동위원소비는 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}=+22.4\sim+22.5\%$ 로서, 연-아연의 주요 정출기였던 광화 I기 말 유체내 유황의 기원은 해양성 물 기원의 SO_4^{2-} 였으며, 이 시기에 우세한 황종은 H_2S 보다는 SO_4^{2-} 인 것으로 해석된다. 황철석이 섭아연석-자철석-적철석보다 후기에 정출된 것으로 보아 광화 I기 유체내 전체 황의 농도는 $m_{\text{SS}}<0.01$ moles 였다.

6. 광화 I기 말 유체내 수소이온농도는 pH는 4.7이다. 광화 I기 말에서 광화 II기에 걸쳐 섭아연석-자철석-적철석 → 황철석 → 건운모-고령토 광물의 순서로 정출된 것으로 보아 광화 초기에서 말기로 가면서 광화유체내 pH가 점차 감소되었던 것으로 해석된다.

참고문헌

- 김선억, 황덕환, 김문수 (1984) 감포지역 광역광화대 조사연구. 한국동력자원연구소, 금속광상조사연구.
- 대한광업진흥공사 (1982) 광상시추조사보고, 5호, p. 344-345.
- 대한광업진흥공사 (1983) 광상시추조사보고, 6호, p. 73-75.
- 박희인, 문상호, 우영균 (1994) 상나광산의 연-아연 광화작용. 지질학회지, 29권, p. 1-14.
- 최위찬, 황재하, 윤옥, 김동학 (1988) 어일지질도폭 (1/25,000). 한국동력자원연구소.
- Barton, P. B., Jr. and Toulmin, P., III (1966) Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.*, v. 61, p. 815-849.
- Barton, P. B., Jr., Bethke, P. M. and Roedder, E. (1977) Environment of ore deposition in the Creede Mining District, San Juan Mountains, Colorado: Part III. Progress toward interpretation of the chemistry of the ore-forming fluid in the OH Vein. *Econ. Geol.*, v. 72, p. 1-24.
- Barton, P. B., Jr. and Skinner, B. J. (1979) Sulfide mineral stabilities: In Barnes, H. L. (ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, p. 278-403.
- Boorman, R. S. (1967) Subsolidus studies in the ZnS-FeS-FeS₂ system. *Econ. Geol.*, v. 62, p. 614-631.
- Bottinga, J. and Javoy, M. (1973) Comments on oxygen isotope geothermometry. *Earth Planetary Sci. Letters*, v. 20, p. 250-265.
- Czamanske, G. K. (1974) The FeS content of sphalerite along the chalcopyrite-pyrite-bornite sulfur fugacity buffer. *Econ. Geol.*, v. 69, p. 1328-1334.
- Czamanske, G. K. and Rye, R. O. (1974) Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in the temperature range 600° to 275°C. *Econ. Geol.*, v. 69, p. 17-25.
- Graham, C. M., Sheppard, S. M. F. and Heaton, T. H. E. (1980) Experimental hydrogen isotope studies-I. Systematics of hydrogen isotope fractionation in the system epidote-H₂O, zoisite-H₂O and AlO(OH)-H₂O. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 353-364.
- Graham, C. M. and Sheppard, S. M. F. (1980) Experimental hydrogen isotope studies, II. Fractionations in the systems epidote-NaCl-H₂O, epidote-CaCl₂-H₂O and epidote-seawater, and the hydrogen isotope composition of natural epidote. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 49, p. 237-251.
- Graham, C. M. (1981) Experimental hydrogen isotope studies III: Diffusion of hydrogen in hydrous minerals, and stable isotope exchange in metamorphic rocks. *Contr. Mineral. Petrol.*, v. 76, p. 216-228.
- Haas, J. L., Jr. and Robie, R. A. (1973) Thermodynamic data for wustite, magnetite, and hematite (abs.). *Geophys. Union Trans.*, v. 54, 483p.
- Helgeson, H. C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. Jour. Sci.*, v. 267, p. 729-804.
- Hemley, J. J. (1959) Some mineralogical equilibria in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Am. Jour. Sci.*, v. 257, p. 241-270.
- Meinert, L. D. (1982) Skarn, manto, and breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea mining district, Sonora, Mexico. *Econ. Geol.*, v. 77, p. 919-949.
- Ohmoto, H. (1970) Fluid inclusions and isotope study of the lead-zinc deposits at Bulebell mine, British Columbia, Canada. *Soc. Mining Geol., Japan, Spec. Issue*, v. 2, p. 93-99.
- Ohmoto, H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, v. 67, p. 551-578.
- Ohmoto, H. and Rye, R. O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon. In: *Geochemistry of ore deposits*, 2nd edition. H. L. Barnes, ed., J. Wiley and Sons, New York, p. 509-567.
- Ohmoto, H. (1986) Stable isotope geochemistry of ore depo-

- sits. In: Valley, J. W. et al. (Eds.) Stable isotopes in high temperature geological processes. Mineral. Soc. Amer., Reviews in mineralogy v. 16, p. 491-559.
- Potter, R. W., II (1977) Pressure corrections for fluid-inclusion homogenization temperature based on the volumetric properties of the system NaCl-H₂O. Jour. Research U. S. Geol. Survey, v. 5, p. 603-607.
- Ripley, E. M. and Ohmoto, H. (1977) Mineralogic, sulfur, and fluid inclusion studies of the stratabound copper deposits at the Raul mine, Peru. Econ. Geol., v. 72, p. 1017-1041.
- Rye, R. O. and Ohmoto, H. (1974) Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review. Econ. Geol., v. 69, p. 826-842.
- Suzuoki, T. and Epstein, S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 40, p. 1229-1240.
- Tateiwa, I. (1924) Geological atlas of Chosen, no. 2, Ennichi, Kyuryuho and Choyo Sheets, 6p., 3 maps, Geol. Surv. Gov. Gen. Chosen (in Japaneses).
- Taylor, H. P. Jr. and Sheppard, S. M. F. (1986) Igneous rocks: I. Process of isotopic fractionation and isotope systematics. In: Valley et al. (eds) Stable isotopes in high temperature geological processes. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, v. 16, p. 227-271.
- Vennemann, T. W. and O'Neil, J. R. (1993) A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent. Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section), v. 103, p. 227-234.
- Yun, S. (1976) The geological and paleontological studies of the Tertiary Deposits of Janggi-Eoil district of Korea. Stratigraphy and geologic age of the Songjeon formation. Univ. Jour. Busan Nat'l Univ., 21.
- Yun, S. (1984) Tertiary stratigraphy of the Eoil basin, Korea. Jour. Geol. Soc. Korea, v. 16, p. 173-180.
- Yun, S. (1986) Tectonic history of the Tertiary Pohang and Yangnam basin, Korea. Essay in Geology Professor Kabu Kitamura Commemorative Volume, p. 637-644.

1994년 3월 10일 원고접수