

將軍鑛山 磁鐵鑛床의 鑛化時期 및 安定同位元素 地化學

李鉉具* · 李讚熙* · 金尙中*

Geochemistry of Stable Isotope and Mineralization Age of Magnetite Deposits from the Janggun Mine, Korea

Hyun Koo Lee*, Chan Hee Lee* and Sang Jung Kim*

ABSTRACT : The Janggun magnetite deposits occur as the lens-shaped magnesian skarn, magnetite and base-metal sulfide orebodies developed in the Cambrian Janggun Limestone Formation. The K-Ar age of alteration sericite indicates that the mineralization took place during late Cretaceous age (107 to 70 Ma). The ore deposition is divided into two stages as a early skarn and late hydrothermal stage. Mineralogy of skarn stage (107 Ma) consists of iron oxide, base-metal sulfides, Mg-Fe carbonates and some Mg- and Ca-skarn minerals, and those of the hydrothermal stage (70 Ma) is deposited base-metal sulfides, some Sb- and Sn-sulfosalts, and native bismuth. Based on mineral assemblages, chemical compositions and thermodynamic considerations, the formation temperature, $-\log f_{S_2}$, $-\log f_{O_2}$ and pH of ore fluids progressively decreased and/or increased with time from skarn stage (433 to 345°C, 8.8 to 9.9 atm, 29.4 to 31.6 atm, and 6.1 to 7.2) to hydrothermal stage (245 to 315°C, 11.2 to 12.3 atm, 33.6 to 35.4 atm, and 7.3 to 7.8). The $\delta^{34}S$ values of sulfides have a wide range between 3.2 to 11.6 ‰. The calculated $\delta^{34}S_{H_2S}$ values of ore fluids are relatively homogeneous as 2.9 to 5.4 ‰ (skarn stage) and 8.7 to 13.5 ‰ (hydrothermal stage), which are a deep-seated igneous source of sulfur indicates progressive increasing due to the mixing of oxidized sedimentary sulfur with increasing paragenetic time. The $\delta^{13}C$ values of carbonates in ores range from -4.6 to -2.5 ‰. Oxygen and hydrogen isotope data revealed that the $\delta^{18}O_{H_2O}$ and δD values of ore fluids decreased gradually with time from 14.7 to 1.8 ‰ and -85 to -73 ‰ (skarn stage), and from 11.1 to -0.2 ‰ and -87 to -80 ‰ (hydrothermal stage), respectively. This indicates that magmatic water was dominant during the early skarn mineralization but was progressively replaced by meteoric water during the later hydrothermal replacement.

序 言

將軍磁鐵鑛床은 鉛-亞鉛-銀鑛床의 東南쪽 350 m 지점의 深部試錐에서 발견된 鑛體로서 將軍石灰岩層과 東水谷層의 경계를 따라 동서 방향으로 관입한 春陽花崗岩의 접촉면을 따라 렌즈상으로 발달한다. 이 鑛床에서는 다량의 磁鐵石과 磁硫鐵石이 산출되는 등, 기존 鉛-亞鉛-銀鑛床과는 전혀 다른 스카른형 鑛床의 형태를 보이며 橄欖石 및 휴마이트군 (humite group)에 속하는 콘드로다이트 (chondrodite) 등 다량의 Mg-스카른 광물, 소량의 Ca-스카른 광물 및 마그네사이트 (magnesite)를 포함한 Mg-

Fe계 碳酸鹽鑛物 등이 산출된다.

鑛山周邊의 地質은 金玉準 等 (1962), 李大聲 (1967), 黃仁典 (1968), 李鉉具 (1980) 등에 의하여 보고된 바 있다. 將軍鑛山을 구성하는 망간광상 (Kim, 1970; 1979; Kim, 1986), 鉛-亞鉛-銀鑛床 (李鉉具, 1980; 李鉉具 等; 1990), 磁鐵鑛床 (李鉉具 等, 1996; 李讚熙 等, 1996) 및 바나듐광상 (Imai *et al.*, 1980; 安建尙, 李鉉具, 1995)에 대하여도 상세히 연구되어 있고, 鑛化作用과 地質構造 및 母岩變質에 관하여도 상세히 檢討된 바 있다 (李鉉具 等 1990). 그러나 이 地域의 火成活動과 鑛化作用과의 時,空間的 및 物理化學的 關係에 대한 綜合적인 研究은 아직 미흡한 실정이다.

한편 磁鐵鑛床의 産出狀態와 鑛石 및 스카른의 산출상에 따른 鑛物共生關係, 化學組成 및 生成條件에 관하여

* 충남대학교 지질학과 (Department of Geology, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea)

도 연구되어 있으나 鑛化作用의 時期 및 安定同位元素 組成은 연구되어 있지 않다. 이 연구에서는 將軍鑛山 주변에 분포하는 貫入岩類 및 磁鐵鑛床과 鉛-亞鉛-銀鑛床을 대상으로 貫入 및 鑛化時期를 규명하고자 K-Ar 絕對年齡을 측정하였다. 또한 磁鐵鑛床의 스키른 광물과 鑛石鑛物을 대상으로 黃, 炭素, 酸素 및 水素의 安定同位元素 組성을 검토하였으며 鑛化作用時의 物理化學的 條件을 考察하였다.

地質 및 鑛床

將軍鑛山 주변의 地質과 鑛床은 상세히 연구되어 있으며, 스키른이 산출되는 磁鐵鑛床에 관하여도 李鉉具 外 (1996), 李讚熙 等 (1996)에 의하여 연구된 바 있기 때문에, 이 연구에서는 이들에 관하여 간략히 기술하고자 한다. 將軍鑛山의 주변에는 선캄브리아기의 遠南層, 栗里層과 캄브로-오르도비스기의 壯山珪岩層, 斗峯里層, 將軍石灰岩層이 분포하며 이를 페름-석탄기의 東水谷層과 才山層이 平行不整合으로 피복한다. 이 암층들은 大寶花崗岩에 대비되는 春陽花崗岩에 의하여 관입되어 있다. 또한 安山岩質 암맥들이 상기한 堆積岩類와 花崗岩類를 관입하고 있다.

鉛-亞鉛-銀鑛床은 將軍石灰岩層과 春陽花崗岩의 접촉부를 따라 발달한 熱水交代型의 鑛床으로서 鑛體의 空間의 분포에 따라 北鑛床과 南鑛床으로 불리고 있다 (李鉉具 等, 1990). 磁鐵鑛床은 南鑛床의 동남쪽에 위치하며 鉛-亞鉛-銀鑛床과는 산출상태가 다른 스키른형의 광상으로서, 과거 地表採掘한 자료를 근거로 深部試鑛에서 광체의 존재와 규모가 확인된 것이다. 이 광상은 돌로마이트질 將軍石灰岩層과 春陽花崗岩의 접촉부에 발달하며 30 m 정도의 폭과 300 m의 연장을 갖는다. 鑛體의 走向은 N70°W이며 傾斜는 50°NE로서 랜즈상으로 발달한 두개의 평행한 광체로 구성되어 있다.

將軍鑛床의 母岩을 이루는 將軍石灰岩層은 남쪽에서 서쪽으로 가며 岩相 및 組成의 차이가 있다. 북부에서는 石灰岩質岩이 우세하나 남부에서는 돌로마이트질 암석이 분포하며, 磁鐵鑛床 주변은 전형적인 돌로마이트로 구성되어 있다 (李鉉具 等, 1990). 이들은 전반적으로 珪化作用을 받아 脫色變質되어 있으며 광체와의 접촉부에서는 絹雲母化, 綠泥石化, 炭酸鹽鑛物化, 粘土鑛物化 作用이 있었다. 南鑛床과 北鑛床 사이의 일부 石灰岩內에는 淡褐色 또는 暗褐色의 石灰岩 박층이 협재되어 있어 일견 스키른 鑛物帶로 誤認된 경우도 있었으나, 단지 春陽花崗岩과의 일부 접촉부에서 鑛化作用과 관계없는 미약한 스키른화 작용이 있었을 뿐이다. 그러나 磁鐵鑛床의 鑛化帶內에는

鑛石鑛物과 함께 콘드로다이트, 橄欖石, 綠泥石, 蛇紋石, 滑石, 金雲母, 燐灰石, 透輝石, 角閃石, 柵榴石, 珪灰石 등의 스키른광물과 돌로마이트, 마그네사이트, 菱鐵石, 方解石 등의 炭酸鹽鑛物이 산출된다.

火成活動 및 鑛化時期

將軍鑛山 부근에 분포하는 貫入岩類로는 春陽花崗岩, 그라노파이어 (granophyre), 安山岩質 脈岩이 있다. 春陽花崗岩은 광산의 西北部에 底盤狀으로 넓게 분포하는 花崗岩 質岩으로서 組立 내지 中立의 複雲母花崗岩, 黑雲母花崗岩, 優白質 白雲母花崗岩, 組立의 角閃石花崗岩으로 구성된 複合岩體 이다. 鑛山周邊에서는 優白質 또는 白雲母花崗岩의 암상을 보인다. 이 花崗岩類에 함유된 黑雲母와 白雲母의 K-Ar 年齡은 각각 133 Ma (金玉準, 1971)와 140±2 Ma로 보고된 바 있다 (李鉉具 等, 1990). 그라노파이어는 鑛床의 南部에 분포하는 선캄브리아기의 變成堆積岩類를 관입한 소규모의 암체이다. 이 암체는 전반적으로 淡紅色을 띠고 있으며 소규모의 晶洞을 많이 가지고 있다. 부분적으로는 微斜長石, 石英, 角閃石, 黑雲母 등이 斑晶을 이루고 있고, 石基는 石英, 알카리 長石 및 黑雲母로 구성되어 있으며 전형적인 밀메카이트 (myrmekite) 또는 紋狀組織을 가지고 있다. 安山岩質岩은 이 지역에 분포하는 變成堆積岩類와 火成岩類들을 관입한 脈岩狀으로 산출된다.

이 연구에서 測定된 春陽花崗岩의 造岩鑛物인 白雲母의 K-Ar 年齡은 148.52 ± 3.26 Ma 이며, 그라노파이어와 安山岩質岩의 主岩 K-Ar 年齡은 77.88 ± 3.26 Ma 와 58.87 ± 1.31 Ma 로서 (Table 1), 春陽花崗岩은 珪化의 大寶造山運動에 대비되며 그라노파이어와 安山岩質岩은 백악기-세기의 佛國寺造山運動에 대비된다. 磁鐵鑛床에서는 空間적으로 鐵鑛石과 밀접한 관련이 있는 스키른화 시기의 母岩變質 산물인 絹雲母와, 鉛-亞鉛鑛石을 隨伴하는 熱水交代時期의 母岩變質 產物인 絹雲母를 대상으로 K-Ar 연령을 측정하였다 (Table 1). 前者의 연령은 107.05 ± 2.57 Ma이며, 後者는 69.99 ± 1.71 Ma로서 백악기에 해당되나 37 Ma 정도의 차이를 갖는다. 한편 既存 鉛-亞鉛-銀鑛床의 母岩變質 산물인 絹雲母의 K-Ar 年齡은 71.02 ± 1.56~73.60 ± 1.61 Ma로서 磁鐵鑛床의 鑛化時期 末期에 포함된다.

鑛石과 鑛物

磁鐵鑛床에서 산출되는 鑛石鑛物들은 시추코어와 下1番 (sea level 530 m)坑의 90~160 m 下部 (上部鑛體)와

Table 1. Kr-Ar age data of selected materials from igneous rocks and ore deposits of the Janggum mine.

Description	Materials	K(wt. %)	Rad. ⁴⁰ Ar 10 ⁻⁸ ccSTP/g	Non-Rad. ⁴⁰ Ar(%)	Age(Ma±σ)
<i>Igneous rocks</i>					
Chunyang granite	Muscovite	8.69±0.17	5222.07±57.54	6.0	148.52±3.26
Granophyre	Whole rock	3.14±0.06	968.53±9.56	2.9	77.88±1.70
Andesitic dyke	Whole rock	3.87±0.08	899.29±9.39	2.7	58.87±1.31
<i>Lead-Zinc-Silver deposits</i>					
Pb-Zn-Ag ores	Sericite	6.24±0.13	1817.62±18.25	3.6	73.60±1.61
	Sericite	7.01±0.14	1969.84±19.64	3.3	71.02±1.56
<i>Magnetite deposits</i>					
Pb-Zn ores	Sericite	5.41±0.11	1498.22±22.32	7.8	69.99±1.71
Fe ores	Sericite	4.94±0.10	2113.74±30.78	5.9	107.05±2.57

320~410 m 下部 (下部鑛體)에서 산출된다. 上部鑛體를 구성하는 鑛石은 閃亞鉛石, 方鉛石, 黃鐵石이 塊狀의 集合體를 이루거나, 黃鐵石과 磁硫鐵石이 공존하며 스킨광물의 수반이 없이 綠泥石化 또는 絹雲母化 作用을 받았다. 또한 기존의 鉛-亞鉛-銀鑛床에서와 마찬가지로 四面銅石, 車骨石, 黃錫石, 보우란저라이트 (boulangerite) 등이 산출된다 (Imai *et al.*, 1982; 李鉉具, 今井直哉, 1986; Lee, Imai, 1993). 그러나 Ag-계의 鑛物은 관찰되지 않으며, Bi-계 鑛物의 自然蒼鉛과 輝蒼鉛石이 다량 산출되는 특징이 있다. 下部鑛體의 경우는 磁鐵石과 磁硫鐵石이 塊狀 또는 互狀을 이루며 산출된다. 이들의 대부분은 괴상의 集合체로 산출되나 스킨광물이 많이 정출한 곳에서는 鑛石鑛物帶과 스킨 광물대가 互層을 이룬다.

스카른기에서 산출되는 硫砒鐵石의 As 함량은 31.39~31.66 atom % 로서 熱水期의 硫砒鐵石 (29.18~30.70 atom %) 보다 약간 높음을 보인다. 閃亞鉛石의 FeS 조성은 스킨기; 22.47~25.30 mole % 이며, 열수기; 17.54~25.38 mole % 의 범위를 갖는다. 또한 磁鐵石은 스킨기에서만 산출되며 FeO; 27.35-28.04 wt.%, Fe₂O₃; 67.35~69.23 wt.% 이다. 콘드로다이트는 Mg-(Fe+Mn)의 置換에 의한 固溶體로 산출되며 放射狀을 보이는 것과 雙晶型을 보이는 것이 있고, 일반적으로 雙晶型 콘드로다이트에서 Mg, Fe, Mn의 함량이 높다. 橄欖石은 거의 순수한 포스테라이트 (forsterite)의 조성을 가지며 綠泥石은 리피도라이트 (ripidolite)의 영역에 도시되는 것이다.

이 鑛床의 鑛物晶出 順序는 Fig. 1과 같이, 早期의 스킨기에서는 다량의 Mg-, Fe-형의 스킨화 作用과 함께 磁鐵石, 赤鐵石, 黃鐵石, 磁硫鐵石, 閃亞鉛石, 硫砒鐵石, 黃銅石, 큐바나이트 (cubanite), 方鉛石 등의 沈澱이 있었으며, 後期의 熱水期는 綠泥石, 絹雲母化 作用과 함께 黃鐵

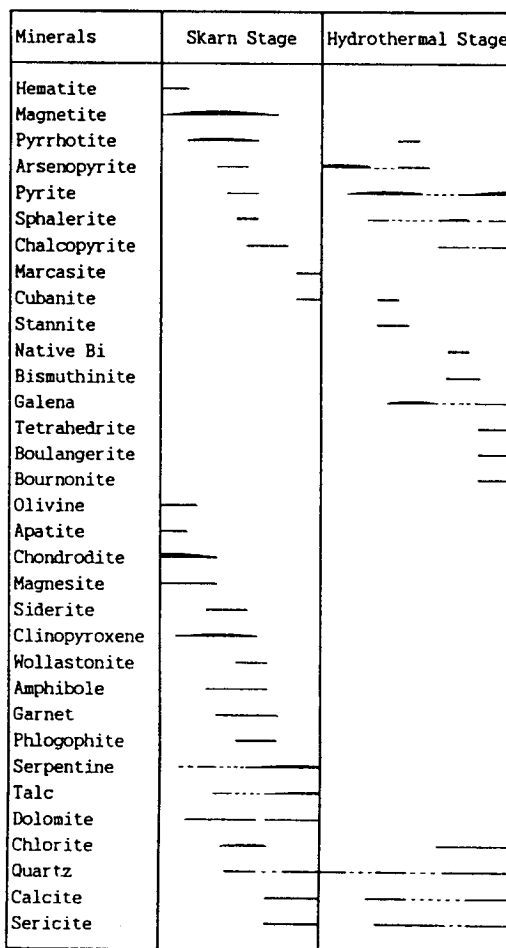


Fig. 1. Paragenetic sequence of skarn and ore minerals of magnetite deposits from the Janggum mine.

Table 2. Sulfur and carbon isotope data (‰) from magnetite deposits of the Janggun mine.

No.	Stage	Minerals	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{13}\text{C}$	T°C	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$
98	Hydrothermal	Sphalerite	10.4	-	300	10.1	-
98	Hydrothermal	Galena	11.6	-	300	13.5	-
129	Hydrothermal	Pyrite	9.9	-	300	8.7	-
129	Hydrothermal	Sphalerite	10.5	-	300	10.2	-
159	Hydrothermal	Sphalerite	10.6	-	300	10.3	-
327	Skarn	Pyrrhotite	3.2	-	350	2.9	-
407	Skarn	Pyrrhotite	5.7	-	350	5.4	-
409	Skarn	Pyrite	5.0	-	400	4.8	-
98	Hydrothermal	Calcite	-	-3.3	300	-	-1.3
129	Hydrothermal	Dolomite	-	-2.8	300	-	-1.5
159	Hydrothermal	Calcite	-	-4.6	300	-	-2.6
327	Skarn	Dolomite	-	-2.5	350	-	-0.7

Temperature based on mineral assemblage and thermodynamic considerations by Lee *et al.*, (1996). Using isotopic fractionations in Ohmoto, Rye (1979) and Friedman, O'Neil (1977), respectively.

石, 磁硫鐵石, 硫砒鐵石, 黃銅石, 方鉛石, 閃亞鉛石, 四面銅石, 車骨石, 黃錫石, 自然蒼鉛, 輝蒼鉛石, 보우란저라이트 등의 鑛物이 晶出되었다.

安定同位元素

鑛化流體의 性質, 起源 및 進化過程을 규명하기 위하여 黃, 炭素, 酸素, 水素의 安定同位元素를 分析하였다. 分析試料은 鑛化深度에 따라 磁硫鐵石, 方鉛石, 閃亞鉛石, 方解石, 돌로마이트, 마그네사이트, 透輝石, 콘드로다이트, 磁鐵石, 綠泥石을 대상으로 하였다. $\delta^{34}\text{S}$ 는 CTD, $\delta^{13}\text{C}$ 는 PDB, $\delta^{18}\text{O}$ 와 D는 SMOW의 標準試料에 의하여 定량하였으며 이들의 誤差範圍는 각각 ± 0.2 , ± 0.1 , ± 0.1 , ± 0.5 ‰ 이다. 이 鑛床에서 産出되는 鑛物에는 流體包有物을 포함하고 있는 鑛物이 거의 없고, 일부 鑛物內의 包有物은 크기가 너무 작아 實驗이 불가능하였다. 따라서 同位元素의 分配式에 적용한 溫度는 鑛物相平衡關係의 熱力學的 자료에서 구한 것으로서 壓力補正이 필요치 않은 溫度이다.

黃 및 炭素

黃安定同位元素比 분석을 위한 試料은 早期에 형성된 深部鑛體의 스카른화 작용에 수반된 磁鐵石과 공존하는 磁硫鐵石 (2시료) 및 黃鐵石 (1 시료)과, 後期에 생성된 淺部鑛體의 熱水交代作用에 수반된 鉛-亞鉛鑛石의 閃亞鉛石 (3 시료), 黃鐵石 (1시료)과 方鉛石 (1 시료) 이다. 스카른기에서 산출되는 磁硫鐵石 및 黃鐵石의 $\delta^{34}\text{S}$ 는 3.2~5.7 ‰이며, 熱水期에서 산출되는 閃亞鉛石, 黃鐵石과 方鉛石의 $\delta^{34}\text{S}$ 는 9.9~11.6 ‰ 로서 양자에는 큰 차이가 있다. 鑛化流

體內에 黃은 여러 종류의 착이온으로 존재할 수 있으나 이 鑛床에서 산출되는 鑛石鑛物의 共生群, 黃分壓, pH등으로 보아 鑛化流體內의 黃은 還元種 (H_2S)으로 존재하였을 가능성이 높다 (李鉉具 등, 1996).

鑛石生成時의 溫度를 적용하여 Ohmoto, Rye (1979)의 방법에 따라 換算한 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ 의 값은 스카른기; 2.9~5.4 ‰ 이며, 열수기; 8.7~13.5 ‰ 이다 (Table 2). 火成起源 黃의 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}}$ 는 0~5 ‰의 값을 갖고 있는 것이 대부분이나 (Ohmoto, Rye, 1979; Field, Fifarek, 1986), 이 鑛床의 스카른화 작용에 관여한 黃의 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}}$ 는 3~5 ‰이며, 熱水交代鑛體를 형성한 黃은 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}}$ 는 9~14 ‰ 로서 火成起源의 값에 비하여 상당히 富化되어 있다. 熱水期의 단일광물인 閃亞鉛石의 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}}$ 는 10.5 ‰ 로서 심도에 따른 차이가 없는 것으로 보아 鑛化流體의 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}}$ 는 마그마 起源의 유체에 의한 스카른화 작용이 있었으며 후기로 가며 循環水 또는 堆積岩과의 反應에 의하여 무거워진 것으로 보인다.

스카른기의 돌로마이트와 熱水期의 方解石과 돌로마이트에서 측정된 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 -2.5~-4.6 ‰ 로서 큰 차이는 없다 (Table 2). 熱水系內의 炭素種은 溫度, 壓力, f_{O_2} , f_{CO_2} , pH에 따라 $\delta^{13}\text{C}$ 의 값이 달라지나 熱水溶液의 pH가 극단적인 알칼리성이 아닌한 酸化條件에서 안정한 炭素種은 H_2CO_3 (aqueous)와 CO_2 (aqueous)+ H_2CO_3 이다 (Ohmoto, Rye, 1979). 한편 熱水和 炭酸鹽鑛物간의 $\delta^{13}\text{C}$ 分別要素는 CO_2 와 유사한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cong \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 이므로 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 Friedman and O'Neil (1977)의 分別式을 이용하여 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 값으로 환산할 수 있다. 이 결과 스카른기의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 -0.7 ‰ 이나, 열수기의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 -1.3~-2.6 ‰ 로서 鑛化作用의 後期로 가며 $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$ 가 다소 減少하였음을 보인다.

Table 3. Oxygen and hydrogen isotope date (‰) from magnetite deposits of the Janggun mine.

No.	Stage	Minerals	$\delta^{18}\text{O}$	δD	T°C	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$
98	Hydrothermal	Calcite	7.3	-	300	1.7	-
129	Hydrothermal	Dolomite	19.3	-	300	11.1	-
159	Hydrothermal	Calcite	5.4	-	300	-0.2	-
327	Skarn	Dolomite	17.8	-	350	11.1	-
409	Skarn	Magnesite	7.8	-	400	2.2	-
355	Skarn	Magnetite	7.7	-	400	14.7	-
406	Skarn	Clinopyroxene	6.7	-	400	8.1	-
406	Skarn	magnetite	2.3	-	400	9.3	-
408	Skarn	Chondrodite	7.6	-	400	11.6	-
408	Skarn	Magnetite	3.9	-	400	10.9	-
98	Hydrothermal	Sericite	8.3	-80	300	4.9	-32
98	Hydrothermal	Chlorite	1.6	-87	300	1.9	-43
100	Hydrothermal	Chlorite	0.1	-83	300	0.4	-40
129	Hydrothermal	Chlorite	0.5	-83	300	0.8	-40
403	Skarn	Chlorite	2.5	-73	400	3.7	-33
405	Skarn	Sericite	7.1	-75	400	1.8	-45
410	Skarn	Sericite	7.6	-85	400	2.3	-55

Temperature based on mineral assemblage and thermodynamic considerations by Lee *et al.*, (1996). Using isotopic fractionations in Bottinga, Javoy (2973), Ohmoto, Rye (2979), Friedman, O'Neil (1977) and Taylor (1979), respectively.

酸素 및 水素

酸素의 安定同位元素 분석은 스카른기의 炭酸鹽鑛物, 珪酸鹽鑛物 및 酸化鑛物과 熱水期の 炭酸鹽鑛物과 珪酸鹽鑛物을 대상으로 실시하였다 (Table 3). 이 광물들이 갖는 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 絹雲母; 7.1~8.3, 綠泥石; 0.1~2.5, 磁鐵石; 2.3~7.7, 콘도로다이트; 7.6, 透輝石; 6.7, 돌로마이트; 17.8~19.3 마그네사이트; 7.8, 方解石; 7.3~7.8 % 이다. 이들을 鑛化作用의 시기에 따라 나누어 보면 스카른기의 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 2.3~7.8 % 의 범위를 보이며, 熱水期の $\delta^{18}\text{O}$ 값은 0.1~8.3 % 의 범위이다. 한편 鑛化作用 당시의 推定溫度를 적용하여 각 鑛物의 침전시 平衡狀態에 있었던 물의 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 로 계산하면 (Bottinga, Javoy, 1973; Friedman, O'Neil, 1977; Taylor, 1979) 스카른기는 1.8~14.7 %, 熱水期는 -0.2~4.9 % 로서 스카른기에서 열수기로 가며 상당히 減少한 경향을 보인다.

水素同位元素의 측정 은 스카른 및 열수기에서 광석을 수반하는 母岩變質 산물인 絹雲母와 綠泥石의 結晶水를 이용하였다. 스카른기의 D 값은 -85~-73 %이며, 熱水交代時期는 -87~-80 % 의 범위를 보인다 (Table 3). 일반적으로 珪酸鹽鑛物內에 포함되어 있는 結晶水의 δD 값은 온도에 민감하기 때문에 鑛物生成時의 온도를 적용하여 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 값으로 換算하여 보아야 한다. 이를 Suzuoki and Epstein (1976), Taylor (1979)이 제시한 同位元素의 分別式에 따라 환산한 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 값은 -55~-32 % 로서 큰 차이가 없으며 양자 모두 마그마 起源의 流體內에 포함된다.

討論 및 考察

鑛化時期와 鑛石鑛物

將軍鑛山의 모든 鑛體들은 空間的으로 春陽花崗岩의 관입에 의하여 생성된 것으로 추정되는 構造에 지배를 받고 있다 (李鉉具 等, 1990). 그러나 貫入時期 (148.5 Ma) 로 보아 春陽花崗岩은 將軍鑛山의 鑛化作用과 時間的으로 관계가 없기 때문에 鑛化作用의 關係火成岩으로서는 필요충분조건을 갖추지 못한 것으로 보인다. 그라노파이어는 絶對年齡 (77.9 Ma)으로 볼때 鉛-亞鉛-銀鑛床의 鑛化時期 (73.6~71.0 Ma)와 밀접한 관련이 있는 것으로 보이나, 磁鐵鑛床의 鑛化時期 (107 Ma) 보다는 후기에 관입한 것임을 지시한다. 한편 鉛-亞鉛-銀鑛床은 磁鐵鑛床의 鉛-亞鉛 鑛化作用과 거의 同時인 것으로 類推된다. 安山岩質岩은 이 지역의 鑛化作用이 말기에 도달하였을때 貫入 (58.9 Ma)된 것으로 보인다. 따라서 현시점에서 볼때 將軍鑛山의 初生 鑛化作用과 관계있는 關係火成岩의 존재는 不明하다.

磁鐵鑛床과 鉛-亞鉛-銀鑛床의 鑛物組合과 化學組成 및 生成條件은 Table 4와 같이 좋은 대조를 보인다. 前者에서는 Bi-계 광물이, 後者는 Ag-계 광물이 산출되는 특징이 있으며 磁鐵鑛床의 熱水期과 鉛-亞鉛-銀鑛床의 物理化學의 특징은 거의 비슷한 것을 알 수 있다. 그러나 磁鐵鑛床에서는 스카른 광물이 많이 산출되는 특징이 있으며 鑛化流體와 鑛化作用의 物理化學的 條件은 鉛-亞鉛-銀鑛床

Table 4. Summary of physicochemical conditions of mineralization from the ore deposits of the Janggung mine.

	Fe deposits		Pb-Zn-Ag deposits
	Skarnization	Hydrothermal	Hydrothermal
FeS mole% in Sl	22.47~25.30	17.54~25.38	18.85~20.75
As atom% in Asp	31.39~31.66	29.18~30.70	30.96~31.66
Temperature(°C)	345~433	245~315	220~330
-logf _{s2} (atm)	8.8~9.9	11.2~12.3	8.0~10.0
-logf _{o2} (atm)	29.4~31.6	33.6~35.4	35~38*
X _{co2}	0.06~0.09	-	-
pH	6.1~7.2	7.3~7.8	-
δ ³⁴ S(‰)	3.2~5.7	9.9~11.6	-0.3~4.6*
δ ¹³ C(‰)	-2.5	-3.3~4.6	-4.2~-6.3*
δ ¹⁸ O(‰)	17.8~2.3	19.3~ 0.1	7.6~12.9*
δD(‰)	-73~-85	-80~-87	-

Sl; sphalerite, Asp; arsenopyrite, *; data from Kim (1986).

의 특징과 현저하게 다르다. 이는 母岩의 組成과 鑛化深度의 차이에 따른 鑛石의 累代分布로 인하여 深部에서는 磁鐵鑛床이 보다 淺部에서는 鉛-亞鉛-銀鑛床의 발달이 있었던 것으로 解析할 수 있으나, 兩者의 鑛化作用은 각각 전혀 다른 과정을 갖고 있었을 가능성이 크다. 이 鑛化作用의 物理化學的 조건과 鑛化流體의 進化 경향은 아래에서 考察하여 보았다.

物理化學的 條件

이 鑛床에서 산출되는 스키르나이트의 共生群과 化學組成 및 熱力學的 자료로 부터 Mg-스키르나이트가 生成되는 反應式을 근거로 MgO-CaO-SiO₂-H₂O-CO₂ 계의 相關圖에 (Harris, Einaudi, 1982)에 적용하여 스키르나이트 生成期의 온도와 CO₂ 몰분율을 구하면 각각 395~433°C, 0.06~0.09의 범위가 된다 (李讚熙 等, 1966). 스키르나이트와 공존하는 鑛石鑛物의 鑛物組合을 化學組成 및 熱力學的 자료를 근거로 鑛化作用時의 溫度와 黃分壓 (-logf_{s2})을 추정하면 345~382°C, 8.1~9.7 atm의 범위이며, 이때의 pH와 酸素分壓 (-logf_{o2})은 6.5~7.2와 30.5~31.2 atm 이다. 熱水期의 溫度와 黃分壓은 225~378°C와 10.6~15.8 atm 으로 추정된 바 있다 (李鉉具 等, 1996).

이미 檢討된바 있었던 자료를 근거로 스키르나이트의 溫度를 350°C로 熱水期의 溫度를 300°C로 限定하여 대표적인 鑛石鑛物의 共生群과 化學組成을 가지고 Robie et al. (1978), Helgeson (1969), Ohmoto (1972), Barton, Skinner (1979)의 자료를 종합하여 f_{o2}와 f_{s2}의 관계를 고찰하여 보았다. Fig. 2는 양자의 관계를 단순화 하여 模式的으로 표현한 것으로서, 代表的인 鑛石鑛物의 精출과 관계있는 -logf_{s2}와 -logf_{o2}는 스키르나이트 (350°C); 8.8~9.9, 29.4~

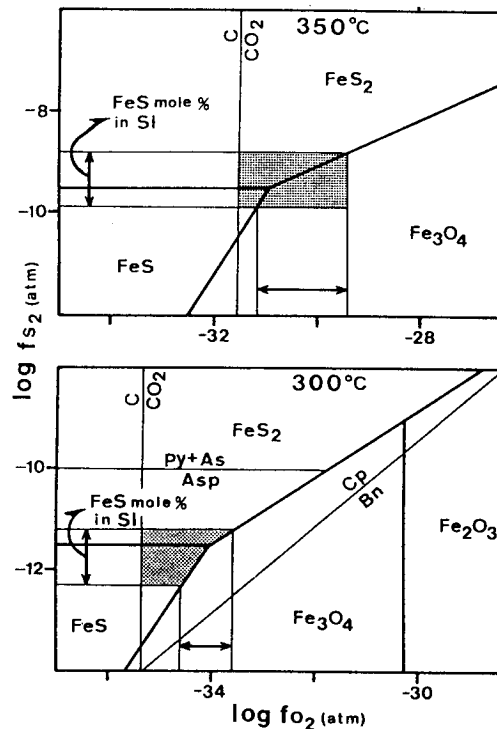


Fig. 2. Simplified diagram of logfo₂ versus logf_{s2} at 350°C and 300°C showing stability fields (shaded area) of mineral assemblages from magnetite deposits of the Janggung mine. Equilibrium constants used for constraining reactions are from Robie et al. (1968) and Helgeson (1969).

31.6 atm, 熱水期 (300°C); 11.2~12.3, 33.6~35.4 atm 이다. 또한 위의 자료를 근거로 스키르나이트 (350°C)와 熱水期 (300°C)의 대표적인 鑛石鑛物의 共生群과 化學組成 및 安定同位元素 값을 가지고, Hemley (1959), Ohmoto (1972)의 자료를 종합하여 f_{o2}와 pH의 관계를 圖示하면

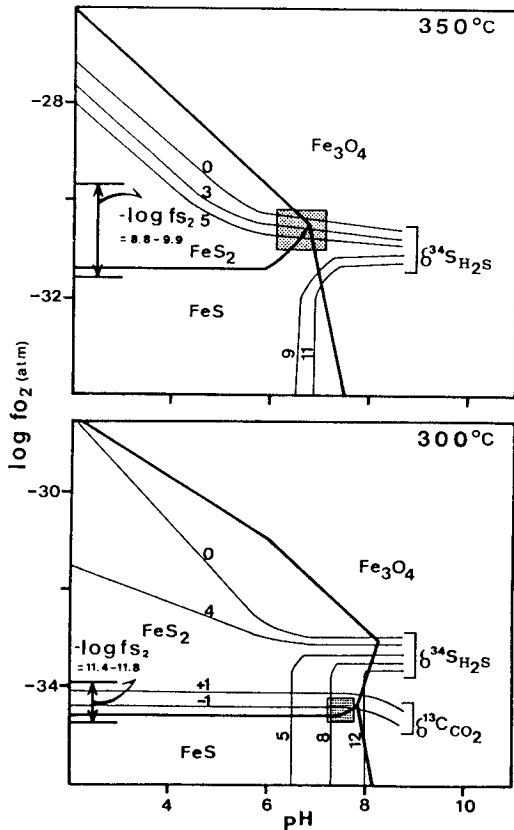


Fig. 3. Simplified diagram of $\log f_{O_2}$ versus pH at 350°C and 300°C showing depositional environments (shaded area) of mineral assemblages from magnetite deposits of the Janggun mine. Equilibrium constants used for constraining reactions are from Ohmoto (1972).

Fig. 3과 같이 pH는 鑛化初期의 6.1~7.2 (스카른기)에서 末期로 가며 7.3~7.8 (열수기)로 증가하였음을 보여준다.

일반적으로 熱水溶液內의 K^+ 농도는 0.001~0.1 moles/kg · H₂O로서, 350~300°C 條件下에서 母岩變質 산물로 絹雲母가 산출될 수 있는 수소이온농도는 거의 중성에 가깝다 (Ohmoto, 1970). 이 磁鐵鑛床의 스카른기 수소이온농도는 磁鐵石-赤鐵石-黃鐵石-閃亞鉛石이 정출될 당시의 값 보다 약간 낮았을 가능성이 있으며, 熱水期의 수소이온농도는 鑛石鑛物의 沈澱, 母岩과의 反應 또는 循環水의 流入으로 인하여 다소 증가한 것으로 보인다. 한편 絹雲母와 共生하는 鑛物群의 $\delta^{34}S_{H_2S}$ 값과 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 값의 變化傾向을 보면, 스카른기의 $\delta^{34}S_{H_2S}$ 는 3~5% 이나 熱水期 ($\delta^{34}S_{H_2S}$ 9~14%)로 가며 상당히 富化되어 있고, 스카른기의 $\delta^{13}C_{CO_2}$ (-0.7%)는 熱水期 (-1.3~2.6%)에 비하여 $\delta^{13}C_{fluid}$ 값이 약간 가변된 것으로도 증명된다.

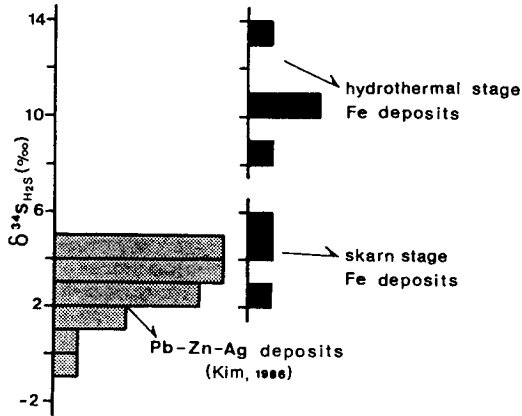


Fig. 4. Variation diagram of $\delta^{34}S_{H_2S}$ showing comparison between lead-zinc-silver deposits (Kim, 1986) and iron deposits of the Janggun mine.

同位元素 地化學

이 鑛山의 기존 鉛-亞鉛-銀鑛床에서 산출되는 黃化鑛物 (方鉛石, 閃亞鉛石, 黃鐵石, 硫砒鐵石, 黃銅石, 磁硫鐵石), 광석을 수반하는 능망간석을 대상으로 安定同位元素 組成이 연구되어 있다 (金奎漢과 中井信之, 1980; Kim, 1986). 이에 따르면 $\delta^{34}S$ 는 -0.3~4.8% 로서 鑛物의 種類, 共生關係 및 深度에 관계없이 일정한 범위를 갖는 것으로 보아 火成起源의 黃으로 해석하였으며, 黃同位元素 地質溫度計로 추정된 鉛-亞鉛-銀鑛床의 生成溫度는 288~343°C 범위로 제시하였다. 그러나 Fig. 4와 같이 $\delta^{34}S_{H_2S}$ 의 값은 스카른기; 2.9~5.4%, 熱水期; 8.7~13.5% 로서 스카른화 작용에 관여한 黃에 비하여 熱水期의 황은 상당히 富化되어 있다. 이것으로 보아 鑛化流體의 $\delta^{34}S_{H_2S}$ 는 마그마 기원의 유체에 의한 스카른화 작용이 있었으며 鑛化作用의 후기로 가며 循環水 또는 堆積岩과의 反應에 의하여 점진적으로 무거워진 것으로 解析할 수 있다.

한편 成因의 논란의 대상이 되어왔던 능망간석의 沈澱環境을 밝히기 위하여 將軍石灰岩層의 돌로마이트질 炭酸鹽岩, 광석을 수반하는 능망간석 및 망간광상에서 산출되는 酸化망간광물을 대상으로 실시된 $\delta^{13}C$ 와 ^{18}O 값은 炭酸鹽岩; -2.6~0.1, 10.9~21.9%, 능망간석; -4.2~-6.3, 7.6~12.9%, 산화망간광물; -7.7~-8.6, 20.5~22.8% 로서 同位元素 값의 큰 차이를 보이고 있다. 이를 근거로 Kim (1986)은 능망간광석을 침전시킨 鑛化溶液의 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 는 6.6~10.6% 이며 $\delta^{13}C_{CO_2}$ 는 -4.0~-5.1% 로서 마그마기원의 열수로 解析하였으며, 산화망간광물의 생성은 능망간광석의 二次的인 表成酸化에 의하여 부화된 것이라

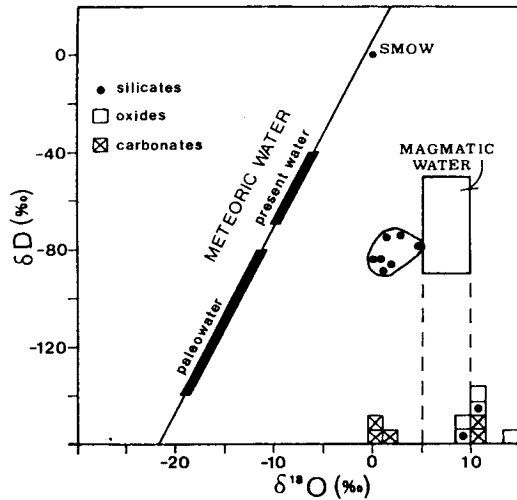


Fig. 5. Diagram of $\delta^{18}\text{O}$ versus δD showing O and H isotope evolution from magnetite deposits of the Janggum mine. The range of present and paleometeoric waters is from Kim and Nakai (1981; 1988) and Shelton *et al.* (1990).

하였다.

일반적으로 마그마 起源의 流體에서 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 5.5~10.0 %의 값을 가지며, 循環水의 流入이나 母岩과의 반응에 따라 그 값은 가벼운 쪽으로 변한다. 이 광상의 일부 碳酸鹽礦物의 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 17.8~19.3 %로서 상당히 무거운 값을 가지나 이는 母岩의 影響 (Taylor, 1979)으로 解析할 수 있다. 한편 絹雲母와 綠泥石에서 측정된 δD 의 同位元素비는 平衡條件을 가정한 鑛化作用 당시의 값으로 換算하기에는 分別式의 기술기가 너무 크기 때문에 비교적 低溫에서 생성된 鑛物의 分析置는 거의 平衡을 이룬 상태에서 정출이 이루어진 것으로 가정하여 測定置 자체를 사용하는 것이 일반적이라 한다 (Suzuki, Epstein, 1976). 이 鑛床에서 측정된 絹雲母와 綠泥石의 결과를 δD 값과 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 의 관계로 도시한 결과 Fig. 5와 같이 이 鑛床의 鑛化流體中에 水素와 酸素는 마그마 起源의 것이 주류를 이루고 있었으며 소량의 循環水가 혼입된 특징을 보여준다.

結 言

- 將軍鑛山의 磁鐵鑛床은 캄브리아기의 將軍石灰岩을 모암으로 하여 렌즈상으로 발달하는 Mg-스카른형 鑛床이다. 磁鐵石을 수반하는 母岩變質帶의 絹雲母를 대상으로 측정된 K-Ar 年齡은 107~70 Ma의 범위를 갖는다.
- 이 磁鐵鑛床의 鑛化作用은 조기의 스카른 鑛化期와

후기의 熱水交代期로 나누어 진다. 스카른기 (107 Ma)에는 磁鐵石과 赤鐵石 이외에 base-metal 黃化鑛物, Mg-Fe 碳酸鹽鑛物, Mg-, Ca-스카른 광물의 침전이 있었으며, 熱水期에는 base-metal 및 Bi-黃化鑛物, Sb-, Sn-黃鹽鑛物, 自然 Bi 등의 晶出이 있었다.

3. 鑛物組合, 化學組成 및 熱力學的 자료를 근거로 할 때 이 鑛床의 生成溫度, 黃分壓 ($-\log f_{\text{S}_2}$), 酸素分壓 ($-\log f_{\text{O}_2}$), pH는 스카른기 (433~345°C, 8.8~9.9 atm, 29.4~31.6 atm, 6.1~7.2)에서 熱水期 (245~315°C, 11.2~12.3 atm, 33.6~35.4 atm, 7.3~7.8)로 감에 따라 漸進的으로 변한다.

4. 黃化鑛物의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 3.2~11.6 % 이나, $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ 로 계산된 값은 스카른기; 2.9~5.4 %, 熱水期; 8.7~13.5 %로서, 鑛化作用의 후기로 가며 酸化된 循環水 및 母岩과의 反應에 의하여 富化된 값을 갖는다. 碳酸鹽鑛物의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 -4.6~-2.5 %이다.

5. 珪酸鹽, 碳酸鹽 및 酸化鑛物에서 측정된 酸素와 水素의 同位元素 조성을 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 과 δD 값으로 표현하면 각각 스카른기; 14.7~-1.8, -85~-73 %, 熱水期; 11.1~-0.2, -87~-80%로서, 스카른기에는 마그마 起源의 熱水에 의한 鑛化作用이 있었으나 熱水期에서는 循環水와 空隙水의 混入으로 인하여 酸化條件下에서 鑛化作用이 있었던 것으로 보인다.

謝 辭

이 研究는 韓國科學財團 後援 戰略鑛物資源研究센터의 支援으로 수행되었다. 일부 試料의 K-Ar 年代測定을 도와주신 日本 岡山理科學大學의 板谷徹丸 教授와, 安定同位元素 分析에 도움을 주신 中國地質大學(武漢)의 趙永鑫 教授 및 基礎科學支援研究所의 李仁盛 博士께 깊이 感謝드린다. 이 論文의 原稿에 대하여 세심한 지적과 유익한 批評을 하여주신 梨花女子大學校의 金奎漢 教授께도 감사드리며, 일부 鑛物의 定量分析과 野外調査 및 試料처리를 도와준 忠南大學校 地質學科의 庾鳳哲 碩士, 郭昌根 學士, 李鍾昌 學士에게 감사한다.

參考文獻

- 金奎漢, 中井信之 (1980) 韓國의 일부 金屬鑛床의 硫黃安定同位元素 成分 및 同位元素 地質溫度에 관한 研究. 地質學會誌, 16권, p. 124-134.
- 金玉準 (1971) 南韓의 新期花崗岩類의 貫入時期와 地殼變動. 鑛山地質, 4권, p. 1-9.
- 金玉準, 洪萬燮, 金起泰, 朴喜寅 (1962) 1/50,000 三斤里 地質圖幅. 國立地質調查所.
- 安建尙, 李鉉具 (1995) 慶北 奉化郡에 分布하는 壯山珪岩層의

- 岩石學的 및 地化學的 研究. 資源環境地質, 28권, p.43-51.
- 李大聲 (1967) 將軍 망간광상의 地質과 鑛床. 地質學會誌, 3권, p.51-59.
- 李鉉具 (1980) 韓國 將軍鑛山 複雜硫化物, 硫鹽鑛石의 鑛床學的 및 鑛物學的 研究. 日本 早稻田大學, 博士學位論文 (日語), 329p.
- 李鉉具, 今井直哉 (1986) 將軍鑛山에서 產出되는 黃錫石에 관하여, -將軍 鉛-亞鉛-銀 鑛石鑛物 智識에의 寄與 (3). 鑛山地質, 19권 特別號, p. 121-130.
- 李鉉具, 高錫濂, 今井直哉 (1990) 將軍鑛山의 鉛, 亞鉛, 銀 및 鐵鑛床의 成因과 地質構造와의 關係, 鑛床生成의 地質構造 規制와 母岩의 變質. 鑛山地質, 23권, p. 161-181.
- 李鉉具, 李讚熙, 宋錫煥 (1996) 將軍鑛山 磁鐵石鑛床에서 產出되는 鑛石鑛物과 生成條件. 資源環境地質, 29권, p. 1-9.
- 李讚熙, 宋錫煥, 李鉉具 (1996) 將軍鑛山 磁鐵石鑛床에서 產出되는 Mg-스카른 鑛物. 資源環境地質, 29권, p. 11-19.
- 黃仁典 (1968) 三韓將軍鑛山 調查報文. 鑛山地質, 1권, p. 9-30.
- Barton, P.B. and Skinner, B.J. (1979) Sulfide mineral stabilities. In Barnes, H.L. (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2nd ed., New York, Wiley Intersci., p. 278-403.
- Bottinga, J. and Javoy, M. (1973) Comments of oxygen isotope geothermometry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 20, p. 250-265.
- Field, C.W. and Fifarek, R.H. (1986) Light stable-isotope systematics in the epithermal environment. *Rev. Econ. Geol.*, v. 2, p. 99-128.
- Friedman, I. and O'Neil, J.R. (1977) Compositional of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. U.S.G.S. Prof. Paper 440-KK, p. KK1-KK12.
- Harris, N.B. and Einaudi, M.T. (1982) Skarn deposits in the Yerington district, Nevada: Metasomatic skarn zinc evolution near Ludwig. *Econ. Geol.*, v. 77, p. 877-898.
- 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 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Am. Jour. Sci.*, v. 257, p. 241-270.
- Imai, N., Lee, H.K. and Machida, M. (1980) Vanadium-bearing mica from the Jangsan quartzite in the Janggun mine area, Republic of Korea. *Clay Sci.*, v. 5, p. 221-236.
- Imai, N., Lee, H.K. and Sakai, T. and Park, N.Y. (1982) Bournonite from the Janggun mine, Republic of Korea, -Contributions to the knowledge of ore-forming minerals in the Janggun lead-zinc-silver ores (1). *Jour. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol.*, v. 77, p. 310-321.
- Kim, K.H. (1986) Origin of manganese carbonates in the Janggun mine, South Korea. *Jour. Kor. Inst. Mining Geol.*, v. 19, p. 109-122.
- Kim, K.H. and Nakai, N. (1981) A study on hydrogen, oxygen and sulfur isotopic ratios of the hot spring waters in South Korea. *Geochem. Jour.*, v. 15, p. 6-16.
- Kim, K.H. and Nakai, N. (1988) Isotopic compositions of precipitations and ground waters in South Korea. *Jour. Geol. Soc. Kor.*, v. 24, p. 37-46.
- Kim, S.J. (1970) Mineralogy and genesis of the manganese ores from Janggun mine, Korea. *Jour. Geol. Soc. Kor.*, v. 6, p. 135-186.
- Kim, S.J. (1979) The stratabound manganese carbonate deposits of the Janggun mine area, Korea. *Monograph Series on Mineral Deposits*, No.18, 78p.
- Lee, H.K. and Imai, N. (1993) Boulangerite from the Janggun mine, Republic of Korea, -Contributions to the knowledge of ore-forming minerals in the Janggun lead-zinc-silver ores (2). *Jour. Kor. Inst. Mining Geol.*, v. 26, p. 129-134.
- 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. 551-578.
- Ohmoto, H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, v. 67, p. 557-578.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon. In Barnes, H.L. (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2nd ed., New York, Wiley Intersci., p. 509-567.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S. and Fisher, J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S.G.S. Bull.*, v. 1452, 456p.
- Shelton, K.L., So, C.S., Haeussler, G.T. Chi, S.J. and Lee, K.Y. (1990) Geochemical studies of the Tongyoung gold-silver deposits, Republic of Korea: Evidence of meteoric water dominance in a Te-bearing epithermal system. *Econ. Geol.*, v. 85, p. 1114-1132.
- Suzuoki, T. and Epstein, S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 40, p. 1229-1240.
- Taylor, H.P. Jr., (1979) Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. In Barnes, H.L. (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2nd ed., New York, Wiley Intersci., p. 236-277.