

## 동화-황학산광산의 동광화작용

이현구\* · 김상중\* · 김문영\*\*

### Copper Mineralization of the Donghwa and Hwanghagsan Mine

Hyun Koo Lee\*, Sang Jung Kim\* and Mun Young Kim\*\*

**ABSTRACT** : Copper mineralization of the Donghwa and Hwanghagsan mines was deposited in hydrothermal quartz veins which filled fissures in Cretaceous sedimentary rocks. Ore minerals are pyrite, sphalerite, chalcocopyrite, bornite, galeana, wittichenite and unidentified Cu-Bi-Pb-Sb-S mineral. On the basis of salinities and homogenization temperatures for fluid inclusions, the Donghwa deposit was deposited from 300°C to 220°C with 2.5 to 0.2 wt.% eq. NaCl, and the Hwanghagsan deposits was deposited from 330°C to 160°C with 4.0 to 0.0 wt.% eq. NaCl. Evidence of boiling suggests pressure of 170 to 60 bar, these pressures correspond to 1700 m to 600 m. The  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  values of the Donghwa deposit (4.8~7.4‰) are higher than those of the Hwanghagsan deposit (3.5~4.5‰), sulfur isotope compositions indicate that ore fluids partially reacted with meteoric water and wall-rock. Equilibrium thermodynamic interpretation indicates that the temperature versus  $f_{\text{S}_2}$  of the Donghwa deposit ( $>420^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3.2}\text{atm}$ ) is higher condition than that of the Hwanghagsan deposit ( $>290^\circ\text{C}$ ,  $10^{-7.0}\text{atm}$ ). K-Ar ages for biotite granite and quartz porphyry in the study area are 64.7 Ma, and 60.9 Ma, respectively. Mineralization age using sericite in the Donghwa deposits is 59.8 Ma. Therefore, Copper mineralization in the study area was associated with acidic igneous activity such as biotite granite or quartz porphyry.

## 서 론

경상분지에 분포하는 맥상광상들은 백악기 경상누층군에 발달된 남북, 북동(북동동), 서북서 및 환상단층대에 수반된 파쇄대에 규제되어 발달되어 있고, 이들 광상들은 백악기말-제3기초의 화성활동과 시 공간적으로 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다 (Fletcher, 1976; Sillitoe, 1980; Shimazaki *et al.*, 1981; 민경덕 등, 1982; 이상만 등, 1987).

황재하 (1994)에 의하면 이지역 단층대는 생성순서에 따라 남북, 서북서 및 북동단층으로 나뉘고 있고, 금성산, 선암산 및 화산칼데라에서 나타나는 방사상단층은 서북서 단층에 의해 절단되고 있다. 이현구 등 (1993b)은 금성산 칼데라의 북단에 위치하는 오토 및 토현광상은 화산합물과 관련된 방사상단층에 의해 규제된 광상이고, 이 광상의

광화작용은 금성산칼데라의 화산활동과 관련된 것으로 보고하고 있다. 연구대상인 황학산 및 동화광상의 주변에 배태되는 감계광상, 금학광상, 전홍광상, 옥산광상 및 동척옥산광상등은 서북서단층과 관련된 파쇄대에 형성된 광상으로 생성환경 및 일부 광상의 광화시기가 밝혀져 있다 (Chi *et al.*, 1989; 지세정 등, 1991; So and Choi, 1992; Choi *et al.*, 1992a; 1992b; 이현구 등, 1993a; 이현구, 김상중, 1995). 열수변질광물을 이용하여 얻어진 연구지역의 광화시기는 77.6~62.3 Ma (So, Choi, 1992; Choi *et al.*, 1992; 이현구, 김상중, 1995)로서 주변에 분포하는 흑운모 화강암 (72 Ma) 또는 석영반암 (65 Ma)과 관련된 것으로 보고되었다 (이현구, 김상중, 1995). 연구지역의 광화시기는 방사상단층대와 관련된 오토 및 토현광상의 광화시기 (71~66 Ma)보다는 감계 및 금학광상 (73~78 Ma)을 제외한 대부분의 광상들이 약 10 Ma정도 젊은 시기를 보인다. 이처럼 구조대에 따른 광화시기의 차이를 보이고 있어서 광상을 형성시킨 광화유체의 차이가 있을 것으로 추정된다.

필자들은 의성 및 청송일대에 배태되는 광상들을 대상으로 방사상단층대 및 서북서단층대와 관련된 광상들의

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

\*\* 한국자원연구소 광상연구부 (Korea Institute of Geology, Mining and Material, Taejon 305-350, Korea)

생성환경 및 광화시기의 차이를 규명하는 연구를 수행하고 있는바, 이 연구에서는 동화 및 황학산광상에 대한 연구결과를 보고하고자 한다. 두광상에 대한 야외조사와 실내실험을 통하여 광물의 산출상태, 공생관계 및 화학조성, 유체포유물, 황안정동위원소, 모암변질물 및 주변의 흑운모화강암과 석영반암에 대한 K-Ar 연대측정등을 실시하였다. 이러한 결과를 토대로 두 광상에 대한 광화작용의 특징 및 시기를 고찰하고, 주변의 화성암류와의 상호관련성을 검토하고자 하였다.

## 지질개요

동화 및 황학산광상의 주변지질은 장기홍 등 (1977)에 의해 조사되었으며, 북동쪽에 소규모로 분포하는 선캄브리아기의 편마암을 부정합으로 덮고 있는 백악기 경상누층군의 퇴적암류와 이들을 백악기말에 관입한 흑운모화강암 및 석영반암으로 구성된다 (Fig. 1). 이 지역의 경상계 퇴적암류들은 하양층군에 속하는 일직층, 후평동층, 점곡층 및 사곡층으로 구성되며, 이들 퇴적암류들은 대부분 사암, 흑색, 회색 및 적색세일이지만 부분적으로 혼펠스화되어 있는 부분도 있다. 흑운모화강암은 장기홍 등 (1977)에 의해 류라기의 암체로 분류하여 영덕 및 청송지역의 화강암체와 대비시켰으나 이현구와 김상중 (1995)은 이 암체

에 대한 K-Ar 전암연대에서 72 Ma로 백악기말의 화성활동으로 보고하였다. 이 화강암은 주로 석영, 사장석, 미사장석, 정장석, 흑운모등으로 구성되고 소량의 녹니석, 백운모, 인회석등이 함유된다. 석영반암은 주로 석영과 정장석 및 사장석의 반정을 가지며, 기질로 석영, 장석류 및 소량의 백운모 및 흑운모가 관찰되고, 이 암체에 대한 K-Ar 전암연대는 65 Ma 이다 (이현구, 김상중, 1995).

## 광 상

### 광상개요

동화광산은 경상북도 안동군 길안면 백자리에 위치하고, 백악기 퇴적암류에 발달된 파쇄대에 충전한 맥상광상이다. 광상이 위치하는 백자리에는 수개의 갱도가 확인되나 조사가 가능한 갱도는 2~3개에 불과하다. 맥의 방향은 N10~30°W 및 75~85°E의 주향과 경사를 갖고, 수개조의 평행한 맥이 발달되어 있다. 산출광물로는 황철석, 적철석, 자철석, 섬아연석, 황동석, 반동석 및 방연석이고, 천성광물로는 코벨라이트, 휘동석 및 크리소콜라 (chrysocolla)가 산출된다. 맥석광물로는 석영이 주를 이루고 소량으로 방해석이 산출되며, 모암변질은 건운모화 및 녹니석화작용이 관찰된다.

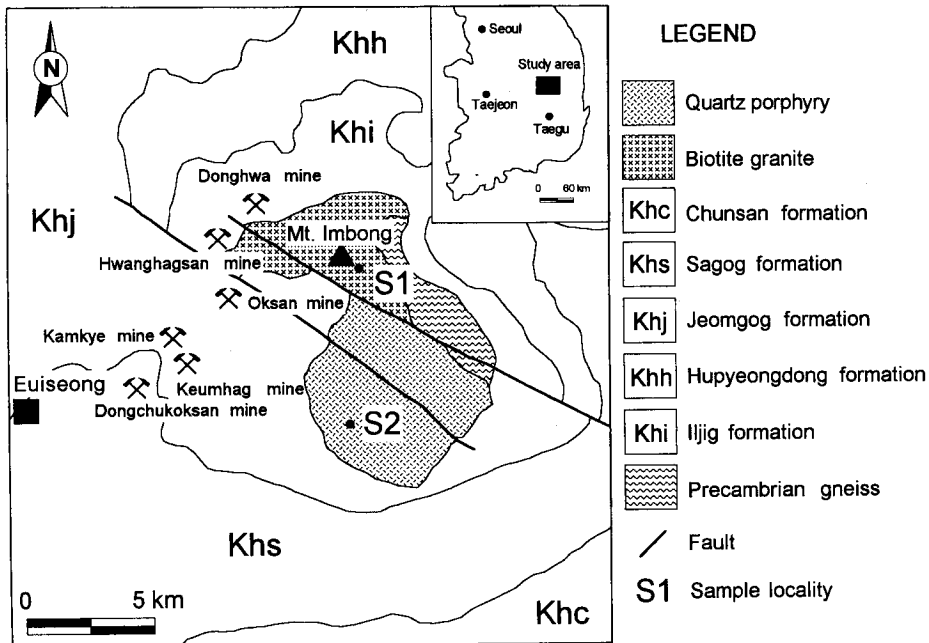


Fig. 1. Geologic map and sample localities of the Donghwa and Hwanghagsan mine area.. 1 and 2; sample site for age dating.

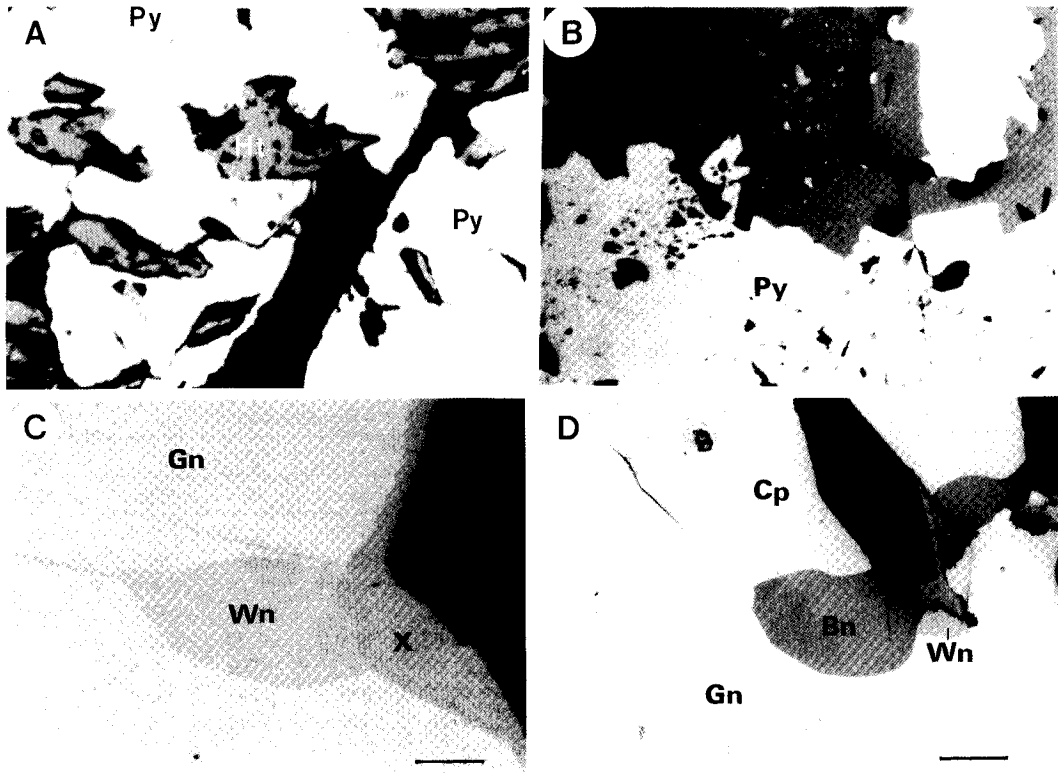
황학산광산은 경상북도 의성군 옥산면 입암리에 위치하며, 광상을 구성하는 광맥은 퇴적암류내에 발달된 파쇄대를 충전한 맥상광상이다. 맥의 방향은 N50~60°W의 주향에 70~80°E의 경사를 갖는다. 현재 조사가 가능한 갭은 두 개로서 맥의 주향방향으로 약 500 m 정도이고, 맥 폭은 20~120 cm로서 팽창이 심하다. 산출되는 광석광물은 황철석, 적철석, 섬아연석, 황동석, 반동석, 방연석, 위티케나이트(wittichenite) 및 미확인 Cu-Bi-Pb-Sb-S계 광물 등이고 천성광물로 휘동석, 코벨라이트 및 공작석 등이 산출된다. 맥석광물로는 석영, 방해석 및 형석이 산출되고 모암변질로는 견운모화, 녹니석화와 점토화작용이 관찰된다. 이들 맥의 품위는 165 g/t Ag, 2.44 wt.% Pb, 4.40 wt.% Zn, 2.10 wt.% Cu 이다.

#### 광석광물의 산출상태와 공생관계

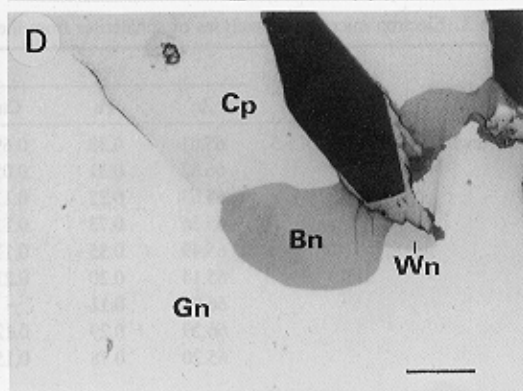
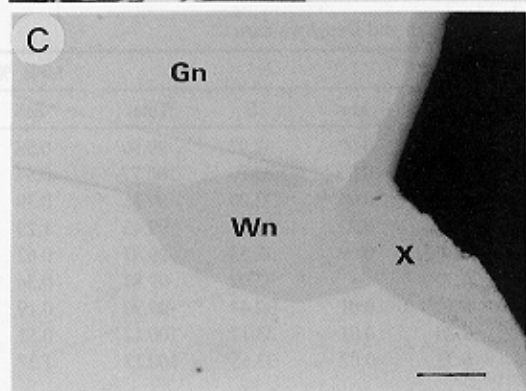
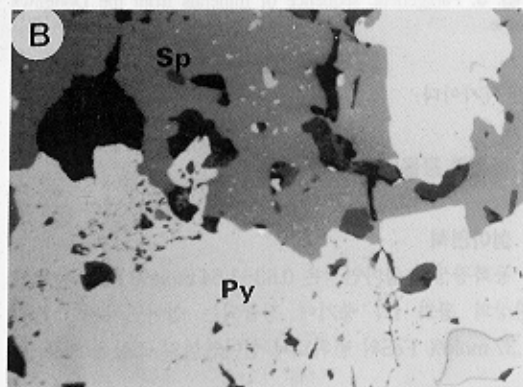
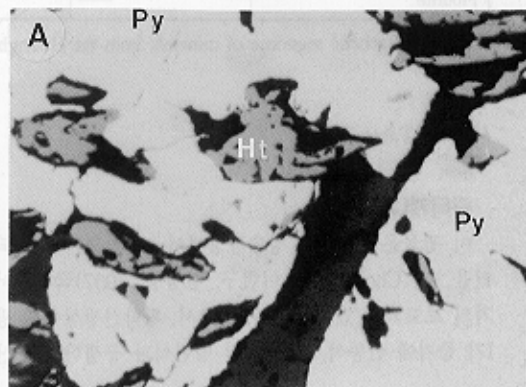
동화광산의 광화시기는 광물의 공생관계 및 조직을 토대로 두 개의 시기로 나뉜다 (Fig. 3). 광화 I기 초에는 투

명한 석영과 공존하는 황철석, 적철석의 정출기이고 (Fig. 2A), I기 말기에는 유백색 석영과 공존하면서 초기의 정출광물을 교대하거나 입자사이를 충전하면서 섬아연석, 황동석, 반동석, 방연석 등이 정출한 시기이다 (Fig. 2B). 천성광화기에는 코벨라이트, 휘동석, 크리소콜라, 공작석 등이 산출된다.

황학산광산의 광화작용은 광맥의 상호관계, 광물의 조직과 공생관계를 근거로 동화광상과 맞찬가지로 두 개의 시기로 나눌 수 있다 (Fig. 4). 광화 I기 초기는 투명 석영과 공존하는 황철석과 적철석의 정출기이고 광화 I기 중기에 정출되는 광물들에 의해 교대 또는 입자경계가 충전되어 있다. I기 중기에는 유백색 석영과 밀접하게 공존하면서 섬아연석, 반동석, 황동석, 방연석 등이 정출되는 시기이다. 이 시기의 반동석, 황동석, 위티케나이트 및 미확인 Cu-Bi-Pb-Sb-S계 광물이 밀접한 공생관계를 갖고 산출되며 (Fig. 2C, D), I기 후기에는 형석과 공존하면서 무색 섬아연석 및 방연석이 정출된 시기이다. 천성광화기에는 휘동석, 코벨라이트 및 공작석 등이 정출



**Fig. 2.** Photomicrographs showing the occurrences of ore minerals from the Donghwa and Hwanghagsan mine. A; Pyrite (Py) coexisting with hematite (Ht), B; Pyrite replaced by sphalerite (Sp), C; Wittichenite (Wn) and unidentified Cu-Bi-Pb-Sb-S mineral (X) coexisting with galena (Gn), D; Bornite (Bn) and wittichenite coexisting with chalcopyrite (Cp). Scale bars are 50  $\mu$ m.



**Fig. 2.** Photomicrographs showing the occurrences of ore minerals from the Donghwa and Hwanghagsan mine. A; Pyrite (Py) coexisting with hematite (Ht), B; Pyrite replaced by sphalerite (Sp), C; Wittichenite (Wn) and unidentified Cu-Bi-Pb-Sb-S mineral (X) coexisting with galena (Gn), D; Bornite (Bn) and wittichenite coexisting with chalcopyrite (Cp). Scale bars are 50  $\mu\text{m}$ .

	Stage I			Supergene
	Early	Middle	Late	
Sericite	—			
Chlorite	—			
Magnetite	—			
Hematite	—			
Pyrite	—			
Sphalerite		—		
Chalcocopyrite		—		
Bornite		—		
Galena		—		
Covellite				—
Chalcocite				—
Malachite				—
Chrysocolla				—
Quartz	—			
Calcite		—		

Fig. 3. Paragenetic sequence of minerals from the Donghwa mine.

된 시기이다.

### 광석의 광물화학

#### 섬아연석

동화광상의 섬아연석은 0.63~1.54 mole% FeS, 황학산 광상의 광화 I기 중기에 정출되는 섬아연석은 0.19~1.37 mole% FeS의 범위로서 섬아연석의 조성은 서로 유

	Stage I			Supergene
	Early	Middle	Late	
Sericite	—			
Chlorite	—			
Hematite		—		
Pyrite		—		
Sphalerite		—		
Chalcocopyrite		—		
Bornite		—		
Galena		—		
Wittichenite		—		
Cu-Bi-Pb-Sb-S mineral			—	
Covellite				—
Chalcocite				—
Malachite				—
Quartz	—			
Calcite			—	
Flourite			—	

Fig. 4. Paragenetic sequence of minerals from the Hwanghagsan mine.

사하다 (Table 1).

#### 위티케나이트

이 광물은 울산 및 청송광상에서 그 산출이 보고되어 있을 뿐 (Choi, 1985; 이현구, 김상중, 1997) 국내에서는 거의 보고되어 있지 않은 광물로서, 황학산광상에서 광화 I기 중기에 반동석, 황동석 및 방연석과 공생하며 산출

Table 1. Electron microprobe analyses of sphalerites from the Hwanghagsan and Donghwa mine.

Deposits	Sample No.	Weight %							Mole %	
		Zn	Fe	Cu	Cd	Mn	S	Total	FeS	
Hwanghagsan	JH921015-3	65.01	0.33	0.69	0.43	0.07	32.97	99.50	0.58	
		66.32	0.31	0.05	0.33	0.06	33.70	100.77	0.54	
		65.63	0.22	0.11	0.31	0.04	33.00	99.31	0.39	
		65.36	0.73	0.11	0.26	0.02	32.97	99.45	1.29	
		65.49	0.35	0.11	0.30	0.09	33.53	99.87	0.62	
	JH13	65.14	0.20	0.21	0.30	—	33.02	99.87	0.36	
		66.91	0.11	—	0.43	0.01	32.44	99.90	0.19	
		66.29	0.29	0.12	0.26	0.01	33.17	100.12	0.51	
		65.20	0.78	0.15	0.33	0.02	33.65	100.13	1.37	
Donghwa	DH94428-23	62.88	0.46	2.46	0.38	—	33.93	100.11	0.81	
		62.60	0.87	2.35	0.33	—	33.84	99.99	1.54	
		62.42	0.35	2.40	0.38	—	33.75	99.30	0.63	

**Table 2.** Electron microprobe analyses of wittichenites from the Hwanghagsan mine.

Sample No.	Weight %				Structural formulae S=3
	Cu	Bi	S	Total	
JH92-1	37.45	43.12	18.23	98.80	Cu <sub>3.11</sub> Bi <sub>1.06</sub> S <sub>3</sub>
	37.85	42.55	18.73	99.13	Cu <sub>3.06</sub> Bi <sub>1.04</sub> S <sub>3</sub>
	37.29	43.59	18.77	99.65	Cu <sub>3.01</sub> Bi <sub>1.06</sub> S <sub>3</sub>
	37.18	43.54	18.24	98.96	Cu <sub>3.08</sub> Bi <sub>1.05</sub> S <sub>3</sub>
	37.96	42.66	19.00	99.62	Cu <sub>3.02</sub> Bi <sub>1.03</sub> S <sub>3</sub>
	37.02	41.90	19.75	98.67	Cu <sub>2.84</sub> Bi <sub>1.07</sub> S <sub>3</sub>
	36.81	42.88	19.15	99.84	Cu <sub>2.91</sub> Bi <sub>1.03</sub> S <sub>3</sub>
	36.91	42.05	20.50	99.46	Cu <sub>2.72</sub> Bi <sub>1.04</sub> S <sub>3</sub>
	37.71	42.22	20.07	100.00	Cu <sub>2.84</sub> Bi <sub>1.06</sub> S <sub>3</sub>
	36.63	43.26	19.33	99.22	Cu <sub>2.87</sub> Bi <sub>1.03</sub> S <sub>3</sub>

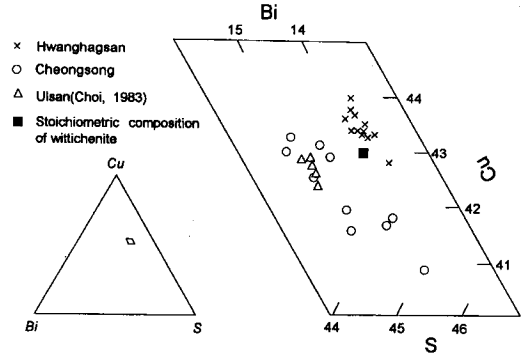
된다. 이에 대한 EPMA 분석결과는 Table 2와 같이 Cu; 36.63~37.96 wt.%, Bi; 41.90~43.59 wt.%, S; 18.23~20.50 wt.%의 범위를 가지며 이들 분석치는 대체적으로 이상적 위티케나이트의 화학식인 Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>과 잘 부합된다. 황학산광상에서 산출되는 위티케나이트를 울산 및 청송광상에서 산출되는 것과 비교해 보면 (Fig. 5), 황학산광상의 위티케나이트는 울산 및 청송광산 위티케나이트보다 Bi 및 Cu 성분에서 부화된 양상을 보이고 있으며, 이상적인 화학식분보다도 다소 높은 조성값을 보인다.

**미확인 Cu-Bi-Pb-Sb-S계 광물**

황학산광상의 광화 I기 중기에 방연석, 황동석, 위티케나이트등과 밀접한 공생관계를 가지며 산출되고, 이 광물에 대한 EPMA 분석결과는 Table 3과 같고, 화학조성은 Cu; 34.41~35.89 wt.%, Zn; 6.55~7.01 wt.%, Bi; 11.82~17.00 wt.%, Pb; 6.60~9.29 wt.%, Sb; 12.34~16.60 wt.%, As; 1.80~3.31 wt.%, S; 17.94~21.04 wt.%의 범위를 갖는다.

**유체포유물**

유체포유물연구는 주광화기의 석영, 형석 및 섬아연석에 대해서 실시하였다. 연구에 사용된 기기는 U.S.G.S.



**Fig. 5.** Enlarged parallelogram of the triangle diagram for the (Cu+Fe)-Bi-S system, showing the chemical composition of wittichenite from the Hwanghagsan, Cheongsong and Ulsan mine.

gas flow 가열 및 냉각장치를 이용하였으며, 냉각실험에 의한 염농도는 H<sub>2</sub>O-NaCl 계 (Potter *et al.*, 1978)에 의해서 구하였다.

유체포유물의 크기는 30~50 μm가 우세하고 간혹 100 μm이상인 것도 관찰되는 데, 상온에서 관찰되는 유체포유물의 종류는 크게 세 종류로 분류된다. 즉, 1)액상포유물: 액상과 기상으로 이루어지고 액상의 부피가 50% 이상인 것으로 가열시 액상으로 충전되는 것, 2)기상포유물: 액상과 기상으로 이루어지고 기상의 부피가 50% 이상인 것으로 가열시 기상으로 충전되는 것, 3)고상포유물: 액상, 기상 및 운모류로 구성되며 액상충진도가 50~80%로 액상으로 균질화되는 것으로 분류된다 (Fig. 6).

**염농도 및 균일화온도**

동화광상의 염농도는 적철석 및 황철석과 공존하는 광화 I기 초기의 석영내 포유물의 염농도가 0.2~2.5 wt.% eq. NaCl의 범위이다 (Fig. 7). 황학산광상의 염농도는 I기 초기의 석영내 포유물에 대한 염농도가 0.4~3.5 wt.% eq. NaCl의 범위를 보이고, I기 중기의 석영내 포유물의

**Table 3.** Electron microprobe analyses of unidentified Cu-Bi-Pb-Sb-S minerals from the Hwanghagsan mine.

Sample No.	Weight %								Atomic %						
	Cu	Zn	Bi	Pb	Sb	As	S	Total	Cu	Zn	Bi	Pb	Sb	As	S
JH921015-3	35.87	6.90	13.22	6.66	16.00	1.80	19.84	100.29	36.67	6.86	4.09	2.09	8.54	1.56	40.20
	35.89	6.94	11.82	6.83	16.60	2.25	22.04	101.37	35.68	6.71	3.56	2.08	8.61	1.90	41.46
	35.00	7.01	16.76	6.60	13.64	1.95	18.98	99.94	36.72	7.15	5.32	2.12	7.47	1.74	39.47
	35.08	6.82	14.76	8.77	12.69	3.20	18.59	99.91	36.91	6.98	4.70	2.83	6.97	2.86	38.77
	34.41	6.84	17.00	7.51	12.34	2.46	17.94	98.50	37.16	7.18	5.56	2.49	6.96	2.25	38.40

**Table 2.** Electron microprobe analyses of wittichenites from the Hwanghagsan mine.

Sample No.	Weight %				Structural formulae S=3
	Cu	Bi	S	Total	
JH92-1	37.45	43.12	18.23	98.80	Cu <sub>3.11</sub> Bi <sub>1.08</sub> S <sub>3</sub>
	37.85	42.55	18.73	99.13	Cu <sub>3.06</sub> Bi <sub>1.04</sub> S <sub>3</sub>
	37.29	43.59	18.77	99.65	Cu <sub>3.01</sub> Bi <sub>1.06</sub> S <sub>3</sub>
	37.18	43.54	18.24	98.96	Cu <sub>3.08</sub> Bi <sub>1.09</sub> S <sub>3</sub>
	37.96	42.66	19.00	99.62	Cu <sub>3.02</sub> Bi <sub>1.03</sub> S <sub>3</sub>
	37.02	41.90	19.75	98.67	Cu <sub>2.84</sub> Bi <sub>0.97</sub> S <sub>3</sub>
	36.81	42.88	19.15	99.84	Cu <sub>2.91</sub> Bi <sub>1.03</sub> S <sub>3</sub>
	36.91	42.05	20.50	99.46	Cu <sub>2.72</sub> Bi <sub>0.94</sub> S <sub>3</sub>
	37.71	42.22	20.07	100.00	Cu <sub>2.84</sub> Bi <sub>0.96</sub> S <sub>3</sub>
	36.63	43.26	19.33	99.22	Cu <sub>2.87</sub> Bi <sub>1.03</sub> S <sub>3</sub>

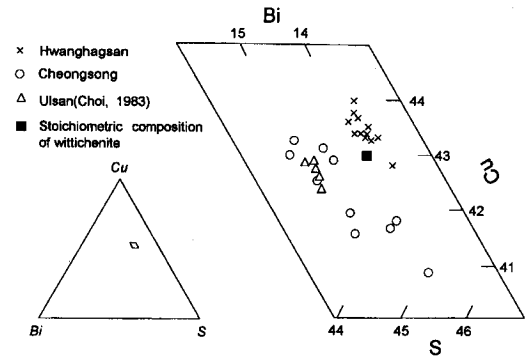
된다. 이에 대한 EPMA 분석결과는 Table 2와 같이 Cu; 36.63~37.96 wt.%, Bi; 41.90~43.59 wt.%, S; 18.23~20.50 wt.%의 범위를 가지며 이들 분석치는 대체적으로 이상적 위티케나이트의 화학식인 Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>과 잘 부합된다. 황학산광상에서 산출되는 위티케나이트를 울산 및 청송광상에서 산출되는 것과 비교해 보면 (Fig. 5), 황학산광상의 위티케나이트는 울산 및 청송광상산 위티케나이트보다 Bi 및 Cu 성분에 있어서 부화된 양상을 보이고 있으며, 이상적인 화학성분보다도 다소 높은 조성값을 보인다.

**미확인 Cu-Bi-Pb-Sb-S계 광물**

황학산광상의 광화 I기 중기에 방연석, 황동석, 위티케나이트등과 밀접한 공생관계를 가지며 산출되고, 이 광물에 대한 EPMA 분석결과는 Table 3과 같고, 화학조성은 Cu; 34.41~35.89 wt.%, Zn; 6.55~7.01 wt.%, Bi; 11.82~17.00 wt.%, Pb; 6.60~9.29 wt.%, Sb; 12.34~16.60 wt.%, As; 1.80~3.31 wt.%, S; 17.94~21.04 wt.%의 범위를 갖는다.

**유체포유물**

유체포유물연구는 주광화기의 석영, 형석 및 섬아연석에 대해서 실시하였다. 연구에 사용된 기기는 U.S.G.S.



**Fig. 5.** Enlarged parallelogram of the triangle diagram for the (Cu+Fe)-Bi-S system, showing the chemical composition of wittichenite from the Hwanghagsan, Cheongsong and Ulsan mine.

gas flow 가열 및 냉각장치를 이용하였으며, 냉각실험에 의한 염농도는 H<sub>2</sub>O-NaCl 계 (Potter *et al.*, 1978)에 의해서 구하였다.

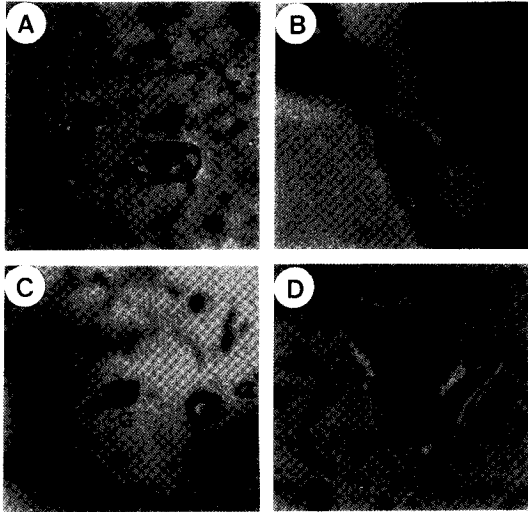
유체포유물의 크기는 30~50 μm가 우세하고 간혹 100 μm이상인 것도 관찰되는 데, 상온에서 관찰되는 유체포유물의 종류는 크게 세 종류로 분류된다. 즉, 1)액상포유물 : 액상과 기상으로 이루어지고 액상의 부피가 50% 이상인 것으로 가열시 액상으로 충전되는 것, 2)기상포유물 : 액상과 기상으로 이루어지고 기상의 부피가 50% 이상인 것으로 가열시 기상으로 충전되는 것, 3)고상포유물 : 액상, 기상 및 운모류로 구성되며 액상충진도가 50~80%로 액상으로 균질화되는 것으로 분류된다 (Fig. 6).

**염농도 및 균일화온도**

동화광상의 염농도는 적철석 및 황철석과 공존하는 광화 I기 초기의 석영내 포유물의 염농도가 0.2~2.5 wt.% eq. NaCl의 범위이다 (Fig. 7). 황학산광상의 염농도는 I기 초기의 석영내 포유물에 대한 염농도가 0.4~3.5 wt.% eq. NaCl의 범위를 보이고, I기 중기의 석영내 포유물의

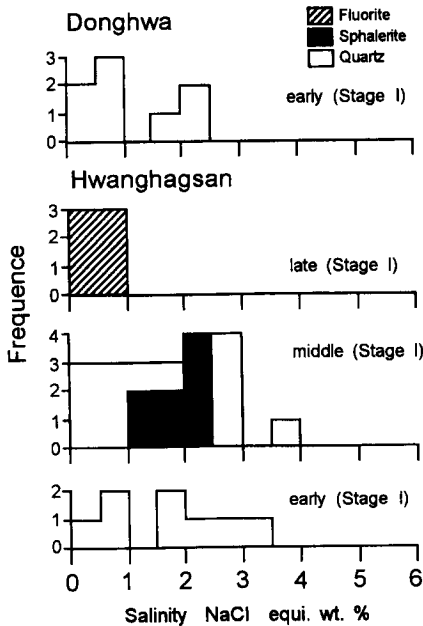
**Table 3.** Electron microprobe analyses of unidentified Cu-Bi-Pb-Sb-S minerals from the Hwanghagsan mine.

Sample No.	Weight %								Atomic %							
	Cu	Zn	Bi	Pb	Sb	As	S	Total	Cu	Zn	Bi	Pb	Sb	As	S	
JH921015-3	35.87	6.90	13.22	6.66	16.00	1.80	19.84	100.29	36.67	6.86	4.09	2.09	8.54	1.56	40.20	
	35.89	6.94	11.82	6.83	16.60	2.25	22.04	101.37	35.68	6.71	3.56	2.08	8.61	1.90	41.46	
	35.00	7.01	16.76	6.60	13.64	1.95	18.98	99.94	36.72	7.15	5.32	2.12	7.47	1.74	39.47	
	35.08	6.82	14.76	8.77	12.69	3.20	18.59	99.91	36.91	6.98	4.70	2.83	6.97	2.86	38.77	
	34.41	6.84	17.00	7.51	12.34	2.46	17.94	98.50	37.16	7.18	5.56	2.49	6.96	2.25	38.40	

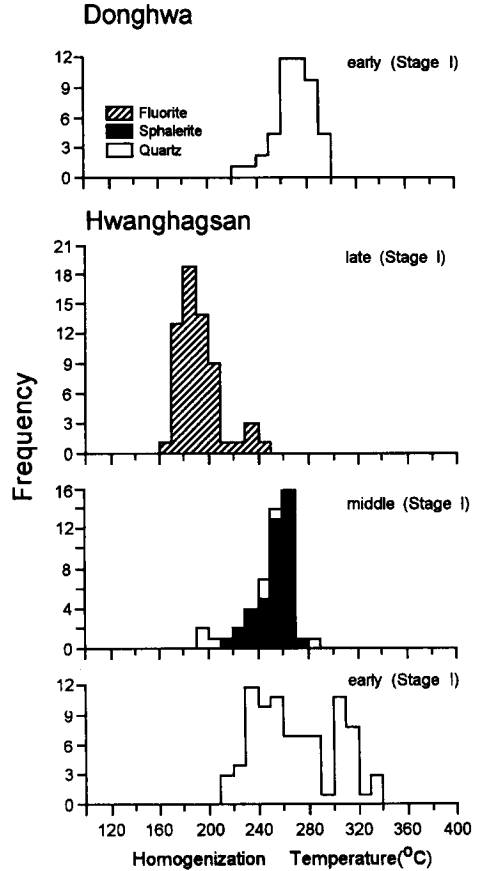


**Fig. 6.** Photomicrographs showing various type of fluid inclusions from the Donghwa and Hwanghagsan mine. A) type I inclusion, B) type I inclusion, C) type II inclusion, D) type III inclusion, G; gas, L; liquid, M; mica. Scale bar is 100  $\mu\text{m}$ .

염농도는 0.4~4.0 wt.% eq. NaCl, 섬아연석내에서 관찰되는 포유물은 1.0~2.5 wt.% eq. NaCl, I기 후기의 형석에서는 0.0~1.0 wt.%의 범위를 보이고 있다 (Fig. 7).



**Fig. 7.** Histograms of NaCl eq. wt.% of salinities of fluid inclusions from the Donghwa and Hwanghagsan mine.



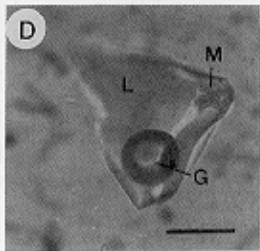
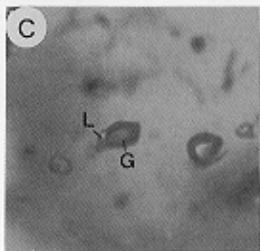
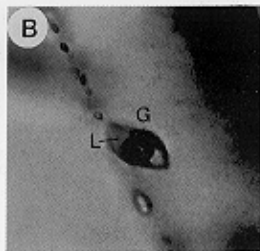
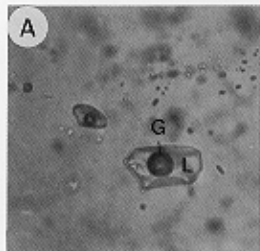
**Fig. 8.** Histograms of homogenization temperatures of fluid inclusions from the Donghwa and Hwanghagsan mine.

동화광상의 균일화온도는 광화 I기 초기에 황철석 및 적철석과 공생하는 석영내의 포유물의 균일화온도가 220~300°C 범위이다. 황학산광상의 균일화온도는 I기 초기에 황철석 및 적철석과 공생하는 석영내에서 관찰되는 포유물의 균일화온도가 210~330°C 범위, I기 중기의 광석광물과 공존하는 석영내에서 관찰되는 포유물의 균일화온도가 190~290°C, 섬아연석에서 관찰되는 포유물의 균일화온도가 210~280°C 범위를 보이고, I기 후기의 형석내에서 관찰되는 포유물의 균일화온도가 160~250°C 범위를 보인다 (Fig. 8). 이처럼 광화가 진행됨에 따라 온도가 낮아지는 경향을 갖는다. 동화광상의 I기 초기의 균일화온도는 황학산광상의 광화 I기 초기와 비슷하다.

**염농도-균일화온도와 관계**

동화광상은 균일화온도와는 관계없이 염농도만 감소하





**Fig. 6.** Photomicrographs showing various type of fluid inclusions from the Donghwa and Hwanghagsan mine. A) type I inclusion, B) type I inclusion, C) type II inclusion, D) type III inclusion, G; gas, L; liquid, M; mica. Scale bar is 100  $\mu\text{m}$ .

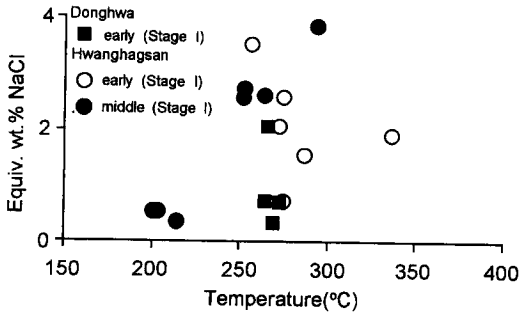


Fig. 9. Homogenization temperature versus salinity diagram for fluid inclusion in vein minerals from the Donghwa and Hwanghagsan mine.

는 경향을 보여주고 있다. 황학산광상은 염농도-균일화온도의 상관도에서 보는 바와 같이 분산형을 보이고 있고, 광화 I기 초기에는 온도가 하강함에 따라 염농도도 낮아지다가 280°C 지점에서 다시 염농도가 증가하고 있고, 중기에는 온도가 하강함에 따라서 염농도도 같이 낮아지는 경향을 보인다 (Fig. 9). 두 광장에서 미약하게나마 비등의 증거가 관찰되고 있으며, 이처럼 온도의 하강에 따라 염농도의 감소를 보여주는 것은 순환수의 유입에 따른 희석작용과 냉각작용에 의한 것으로 생각되고, 이때 황화광물이 침전된 것으로 보인다.

### 유형 안정동위원소

동화광상과 황학산광상의 동광화시 침전된 황화광물과 관련된 유황종의 근원과 광화작용시의 지화학적 환경구명을 위하여 황철석 1개, 섬아연석 3개, 방연석 3개 및 황동석 1개의 시료에 대해서 분석을 실시하였다. 동화광상의  $\delta^{34}\text{S}$  값은 6.1~7.2‰ (황철석, 6.1‰; 황동석, 7.2‰), 황학산광상의  $\delta^{34}\text{S}$  값은 2.5~4.6‰ (섬아연석, 4.2~4.6‰; 방연석, 2.52~3.5‰)의 범위를 보이며 (Table 4), 동화광

상의  $\delta^{34}\text{S}$  값이 황학산광상보다 다소 높은 값을 갖는다. 이들 황화광물과 공생관계에 있는 석영 및 섬아연석내 초생포유물 균일화온도를 활용하여, Ohmoto and Rye (1979)가 제시한 동위원소 분별식을 이용하여 계산된  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  값은 동화광상이 4.8~7.4‰, 황학산광상이 3.5~4.5‰이다. 이러한 결과는 산성화성암과 관련된 경상분지내의 금속광상과 비슷한 조성의 영역에 해당된다 (이현구 등, 1993, 1995, 1995; 이현구, 김상중; 1995, 1997; So, Choi, 1992; Choi *et al.*, 1993; 지세정 등, 1991; Chi *et al.*, 1989; Sato *et al.*, 1981; 김규찬, 中井信之, 1980). 일반적으로 마그마 기원의  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  값이 0‰ 부근의 좁은 영역에 해당되는 것으로 알려져 있으며 (Ohmoto, 1972), 동화 및 황학산광상의 유화광물의  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  값이 마그마기원의  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  값보다는 다소 높다는 것은 두 광상의 광화 유체가 광화가 진행되면서 마그마 기원의 유황과 함께 다소 주변 모암으로부터 산화유황종의 유입이 있었던 것으로 생각된다.

### K-Ar 연대측정

#### 시료준비 및 분석

연대측정시료는 흑운모화강암 1개, 석영반암 1개 및 모암변질광물에서 분리한 견운모시료 1개에 대해서 K-Ar 연대측정을 실시하였고 이들 시료 및 광상의 위치는 Fig. 1과 같다.

흑운모화강암 및 석영반암의 시료는 구성광물의 입도에 따라 60~80 메쉬로 분쇄하고, 분쇄하는 동안에 흡착된 이물질들을 제거하기 위하여 증류수로 세척하고 건조기에서 50°C로 건조하였다. 이렇게 준비된 시료를 가지고 K-장석과 흑운모를 비중액과 자력분리기를 이용하여 분리하였다. 모암변질물로부터 견운모의 분리는 수비법을 이

Table 4. Sulfur isotopic composition (permil) of sulfide minerals from the Hwanghagsan and Donghwa mine.

Deposits	Sample No.	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$	T(°C) <sup>1</sup>	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$	T(°C) <sup>2</sup>
Hwanghagsan	JH920429-17	Sphalerite	4.2	270	4.1	
		Galena	3.5	270	4.4	
	JH921015-1	Sphaerite	4.5	270	4.4	335±22
		Galena	2.7	270	3.5	
	JH921015-2	Sphaerite	4.6	250	4.5	317±24
		Galena	2.5	250	3.5	
Donghwa	DH96-1	Pyrite	6.1	280	4.8	
	DH93428-15	Chalcopyrite	7.2	280	7.4	

<sup>1</sup> Homogenization etperature of fluid inclusion, <sup>2</sup> Isotopic temperature is calculatedfrom fractionation factors of Ohmoto, Rye (1979).

**Table 5.** K-Ar age for igneous rocks and altered minerals in the study area.

Location No.	Sample No.	Rock name (analyzed mineral)	K (wt.%)	Rad. <sup>40</sup> Ar (10 <sup>-8</sup> ccSTP/g)	Age (Ma)	Non-Rad. <sup>40</sup> Ar (%)
1	ES951031-3	Biotite granite (bt)	4.20±0.08	1073.3±14.8	64.7±1.5	20.3
2	ES951031-4	Quartz porphyry (k-f)	7.16±0.14	1719.2±25.3	60.9±1.5	7.4
3	DH1	Sericite	4.97±0.10	1173.8±12.8	59.8±1.3	7.4

bt; biotite, k-f; K-feldspar

용하여 분리하였다. 이렇게 분리하여 준비된 시료는 K 및 Ar 분석에 사용하였다.

분말화된 시료는 테프론 용기에서 불산과 질산으로 용해시키고, K 분석은 2000 ppm Cs buffer를 사용하여 원자흡광분석기에 의해 분석하였다 (長尾 등, 1984). 이러한 분석 방법은 화학 표준시료에 대한 실험결과 오차는 2% 미만이었다. 시료에 대해서는 2회 분석을 실시하여 오차가 2% 미만인 경우에 한해서 연대측정에 사용하였다. 아르곤 분석은 일본 오카야마 이과대학 자연과학연구소에 설치된 <sup>38</sup>Ar 스파이크를 이용한 질량분석기에 의해 분석하였다 (長尾, 板谷, 1988; 板谷, 長尾, 1988; Itaya *et al.*, 1991). K-Ar 연령측정에 사용된 물리적 조건은  $\lambda_e=0.581 \times 10^{-10}/y$ ,  $\lambda_\beta=4.962 \times 10^{-10}/y$  및  $^{40}K/K=0.0001167$  이다 (Steiger, Jager, 1977).

### 측정결과

흑운모화강암과 석영반암으로부터 분리한 광물과 광상으로부터 채취한 견운모에 대한 K-Ar 연령은 Table 1과 같다. 입방산에 분포하는 흑운모화강암에서 분리한 흑운모의 K-Ar 연령은  $64.7 \pm 1.5$  Ma 이고, 주변의 석영반암의 K-장석의 연령은  $60.9 \pm 1.5$  Ma 이다. 동화광상에서 채취한 견운모의 K-Ar 연령은  $59.8 \pm 1.3$  Ma 이다. 흑운모화강암과 석영반암에 대해 이현구, 김상중 (1995)이 보고한 K-Ar 전암연령 (72 Ma와 65 Ma)은 본연구에서 흑운모 및 K-장석으로부터 얻어진 연령과는 약 5~7 Ma의 차이를 보인다.

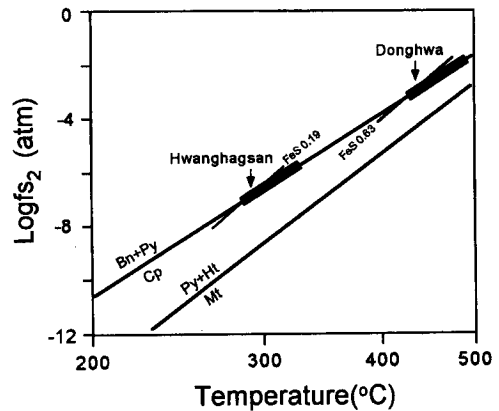
## 토 론

### 생성온도-황분압의 조건

광상에서 산출되는 광석광물의 광물공생관계 및 화학조성을 열역학적 자료에 적용하면 광물정출시의 물리 화학적 생성환경 및 변화과정을 추정할 수 있다. 따라서 동화광상과 황학산광상에서는 황동석-반동석-황철석-섬아연석의

공생관계가 관찰되고 Scott, Barnes (1971), Schneeberg (1973)등의 열역학적 자료를 가지고 검토하였다.

황동석-반동석-황철석-섬아연석의 공생군이 동화광상과 황학산광상의 광화 I기 중기에 관찰되고 있다. 이때의 FeS 함량은 동화광상이 최소 0.61 mole %, 황학산광상이 최소 0.17 mole %를 각각 보이고 있다. 황동석-반동석의 열역학적 자료 (Schneeberg, 1973)를 이용하여 그려진 평형곡선과 섬아연석의 FeS mole %의 변화도 (Scott, Barnes, 1971)를 중첩하여 구한 온도는 동화광상이 최소 420°C 이상으로, 황분압은  $10^{-3.2}$  atm이고, 석영에서 구한 유체포유물의 균일화온도 (220~300°C)보다는 상당히 높은 값을 보인다. 황학산광상은 최소 290°C 이상으로, 황분압은  $10^{-7.0}$  atm이고, 석영과 섬아연석에서 구한 유체포유물의 균일화온도 (190~290°C)와 유사한 범위이고, 동시기의 섬아연석-방연석쌍을 이용한 안정동위원소 평형온도 (317~335°C)와도 큰 온도차이를 보이지 않는다. 이처럼 광물공생, 유체포유물연구 및 안정동위원소 등을 토대로 고찰해본 결과, 동화광상과 황학산광상은 황철석-적철석의 공존관계가 초기에 관찰되고 있는 것으로 보아 초기에는 상당히 높은 산소분압 및 유황분압의 조건에서, 주



**Fig. 10.** Fugacity of S<sub>2</sub>-temperature diagram showing the possible range of depositional conditions by mineral assemblages from the Donghwa and Hwanghagsan mine. FeS; FeS mole % of sphalerite, Bn; bornite, Py; pyrite, Cp; chalcopyrite, Ht; hematite, Mt; magnetite.

광화기에는 동화광상은  $10^{-3.2}$  atm과  $300^{\circ}\text{C}$  이상, 황학산 광상은  $10^{-7.0}$  atm과  $330^{\circ}\text{C}$  이상의 황분압 및 온도조건에서 광물이 정출되었다고 생각된다 (Fig. 10).

### 광상의 생성심도

동화광상의 광화 초기에 I, II형 포유물이 공존하는 비등증거가 있고 이때의 온도와 염농도는  $272^{\circ}\text{C}$ , 0.7 wt.% eq NaCl를 보이고, 황학산광산은 광화 I기 초에 비등의 증거가 관찰되며 이때의 온도와 염농도는  $337^{\circ}\text{C}$ , 1.9 wt.% eq NaCl를 보인다. 이를 근거로 Sourirajan, Kennedy (1962)와 Hass (1971)의 자료를 이용하여 구한 압력은 동화광상이 약 60 bar에 열수계의 생성심도는 약 650 m이다. 황학산광상은 약 170 bar의 압력에 열수계 심도는 약 1700 m이다. 따라서 이 지역의 광화작용과 관계된 압력은 170~60 bar 범위이고, 광화심도는 1700~650 m 사이인 것으로 추정된다.

### 광화유체의 기원

동화광상과 황학산광상의 황화광물로부터 구한  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  값은 각각 4.8~7.4 ‰과 3.5~4.5 ‰의 범위를 보이고 있고, 이는 경상분지내의 일부 맥상광상에서 얻어진 결과들과 유사한 값들을 보이고 있으나 마그마기원의 값 ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} \approx 0$ ) 보다는 부화된 값이다. 특히 동화광상은 황학산광산보다도 약 3%정도가 더 부화되어 있다. 이는 동화광상이 황학산광상보다 광화작용이 진행되면서 초기의 마그마기원인 광화유체가 천수나 주변의 모암과의 반응이 더 심하였다고 생각되고, 이런 과정에서 동, 연, 아연 광물의 침전을 야기시킨 것으로 생각된다.

### 화성활동과 광화작용과의 관계

최근, 지질연대학적 연구는 광화작용과 관계화성활동을 규명하는데 사용되어지고 있다 (Arribas *et al.*, 1994; Hendquist, Lowenstern, 1994; Ravenhurst *et al.*, 1995). 이 연구에서 화강암류와 견운모의 K-Ar 연령을 토대로 광화작용과 관련 화성활동을 추정할 수 있다. 이현구 등 (1993b)은 오토 및 토현광상이 금성산 칼데라지역을 형성한 화산활동과 관계되었다고 보고하였으며, 또한 감계광상은 광상의 북동쪽에 나타나는 화강암체와 시간적으로 관련되었다고 보고하였다 (이현구, 김상중, 1995). 동화광상에서 모암변질물로부터 분리된 견운모에 대한 K-Ar 연령이 59.8 Ma로 주변의 석영반암 (60.9 Ma)의 연령과 유사하다.

따라서 광상 및 화성암체의 연령이 비슷하다는 것은 이지역의 광화작용이 시간적으로 산성마그마활동 (화강암-석영반암)의 분화과정에 수반된 것임을 암시한다.

## 결 론

1. 동화광상과 황학산광상은 백악기 퇴적암류중에 발달된 N 30~60° W의 주향과 60~85°CE의 경사를 갖는파쇄대를 충진한 열극충진열수광상이다.
2. 유체포유물, 유황안정동위원소 및 광물공생군을 갖고 추정된 광상생성온도는 동화광상이 220~300°C, 광화유체의 NaCl 상당염농도는 0.2~2.5 wt.%이다. 황학산광상의 광화 I기 초기는 210~330°C, I기 중기가 190~290°C이고, I기 후기가 160~250°C범위를 보이고, 광화유체의 NaCl 상당염농도는 광화 I기 초기가 0.4~3.5 wt.%, I기 중기가 0.4~4.0 wt.%, I기 후기가 0.0~1.0 wt.%로 광화시기가 진행되면서 감소하는 경향을 보인다.
3. 동화광상의 주광화시기의 황분압은  $10^{-3.2}$  atm, 황학산광상은  $10^{-7.0}$  atm이다.
5. 동화광상의 황화광물로 부터 구한  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  값은 4.8~7.4‰, 황학산광상은 3.5~4.5‰의 좁은 범위를 보이고 있고, 이러한 결과는 이 광상의 광화유체가 열수계동안 주변의 모암 또는 천수와 상당한 반응이 있었음을 시사한다.
6. 동화광상의 광화시기는 59.8 Ma로 주변의 석영반암 (60.9 Ma)의 연령과 유사하며, 이지역의 광화작용은 산성마그마활동 (화강암-석영반암)의 분화과정에 수반된 것으로 생각된다.

## 사 사

이 연구는 한국과학재단 후원 전략광물자원연구센터의 연구비에 의하여 이루어졌으며, 일부는 교육부 기초과학연구소 육성지원사업 (BSRI-96-5419)의 지원을 받았으며 이에 감사드린다. 또한 연대측정을 할 수 있도록 허락하여 주신 일본 오카야마 이과대학 자연과학연구소의 板谷徹丸 교수께도 감사드립니다.

## 참고문헌

- 김규한, 中井信之 (1980) 한국의 일부 금속광상의 유황동위원소성분 및 동위원소지질온도에 관한 연구. 지질학회지, 16권, p. 124-134.
- 민경덕, 김옥준, 윤석규, 이대성, 주승환 (1982) 한국남부의 백악기말 이후의 화성활동과 광화작용에 대한 판구조론의 적용성 연구 (I). 광산지질, 15권, p. 123-154.

- 이상만, 김상욱, 진명식 (1987) 남한의 백악기-제3기 화성활동과 지구조적 의의. *지질학회지*, 23권, p. 338-359.
- 이현구, 김상중, 윤희수, 송영수, 김인수 (1993a) 경북 의성 동남부 오토산 주변의 동광화시기, 광산지질, 26권, p. 311-325.
- 이현구, 김상중, 윤희수, 최위찬, 송연수, 板谷徹丸 (1993b) 경북 의성 동남부에 분포하는 금성산 화산암류의 K-Ar연대와 그 주변의 광화시기. *광산지질*, 26권, p. 445-454.
- 이현구, 김상중 (1995) 감계 동-연-아연-금-은광상의 광석광물과 유체포유물 연구. *자원환경지질*, 28권, p. 9-17.
- 이현구, 김상중 (1997) 청송광산의 동-연-아연 광화작용. *자원환경지질*, 30권, p. 197-207.
- 장기홍, 고인석, 이영재, 김상욱 (1977) 한국지질도 구산동도폭 및 설명서 (1:50000). *자원연구소*, p. 1-20.
- 지세정, 최선규, 조성재, 고용권 (1991) 의성지역의 금-은 광화작용. *광산지질*, 24권, p. 151-165.
- 황재하 (1994) 백악기초 이후 한반도 남동부에 작용한 고음력 복원. *지질학회지*, 30권, p. 27-34.
- Arribas, Jr. A., Hedenquist, J.W., Itaya, T., Okada, T., Concepcion, R.A. and Garcia, Jr. J.S. (1995) Contemporaneous formation of adjacent porphyry and epithermal Cu-Au deposits over 300 ka in northern Luzon, Philippines. *Geology*, v. 23, p. 337-340.
- Chi, S.J., Doh, S.J., Choi, S.G. and Lee, J.H. (1989) Geochemistry of Cu-Pb-Zn-Ag eposits from the Euseong mineralized area. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, v. 22, p. 253-266.
- Choi, S.G. (1983) Skarn evolution, and iron-tungsten mineralization and the associated polymetallic mineralization at the Ulsan mine, Republic of Korea. Waseda University, Graduated School, 271p.
- Choi, S.G., Choi, S.H., Yun, S.T., Lee, J.H. and So, C.S. (1992a) Genetic environments of hydrothermal copper deposits in Ogsan mineralized area, Gyeongsangbukdo Province. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, v. 25, p. 233-243.
- Choi, S.G., Lee, J.H., Yun, S.T. and So, C.S. (1992b) Mineralogy and geochemistry of the Jeonheung and Oksan Pb-Zn-Cu Deposits, Euseong Area. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, v. 25, p. 417-433.
- Fletcher, C.J.N. (1976) Mineralization within the Gyeongsang Basin, Republic of Korea; KIGAM, Anglo-Korea Min. Explo. Group.
- Hass, R.W. (1971) The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure. *Econ. Geol.*, v. 66, p. 940-946.
- Hedenquist, J.W. and Lowenstern, J.B. (1994) The role of magma in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, v. 370, p. 519-527.
- Itaya, T., Nagao, K., Inoue, K. Honjou, Y., Okada, T. and Ogata, T. (1991) Argon isotope analysis by a newly developed mass spectrometric system for K-Ar dating. *Mineral Journal*, v. 15, p. 203-221.
- 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, Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd ed. New York, John Wiley and Sons.
- Potter, R.W., III. Clynnne, M.A. and Brown, D.L. (1978) Freezing point depression of aqueous sodium chloride solution. *Econ. Geol.*, v. 73, p. 284-285.
- Ravenhust, C.E., Reynolds, P.H. and Zentilli, M. (1995) High-Precision  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of K-feldspar, biotite and sericite from Successive Magmatic-Hydrothermal events in a Tertiary porphyry copper system. AGU spring meeting abst., 76, S287.
- Sato, K., Shimazaki, K. and Chon, H.T. (1981) Sulfur isotopes of the ore deposits related to felsic magmatism in the southern Korean peninsula. *Mining Geol.*, v. 31, p. 321-326.
- Schneeberg, E.P (1973) Sulfur fugacity measurements with the electrochemical cell  $\text{Ag} | \text{Ag} | \text{Ag}_{2+x}\text{S}$ ,  $f_{\text{S}_2}$ . *Econ. Geol.*, v. 68, p. 507-517.
- Scott, S.D. and Barnes, H.L. (1971) Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.*, v. 66, p. 653-669.
- Shimazaki, H., Sato, K. and Chon, H.T. (1981) Mineralization associated with Mesozoic felsic magmatism in Japan and Korea. *Mining Geol.*, v. 31, p. 297-310.
- Sillitoe, R.H. (1980) Evidence for porphyry-type mineralization in southern Korea. *Mining Geol. Spec. Issu*, Japan, No. 8, p. 205-214.
- So, C.S., Chi, S.J. and Shelton, K.L. (1985) Cu-bearing hydrothermal vein deposits in the Gyeongsang Basin, Republic of Korea. *Econ. Geol.*, v. 80, p. 43-56.
- So, C.S. and Choi, S.H. (1992) Genetic Environments of the Keumhak Copper Deposits, Korea. 1st International Symposium, Proceedings of Modern Research on Ore Grnrnsis, Center for Mineral Resources Research, p. 27-34.
- Sourirajan, S. and Kennedy, G.C. (1962) The system  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  at elevated temperature and pressure. *Am. Jour. Sci.*, v. 260, p. 115-141.
- Steiger, G. and Jager, E. (1977) Subcommision on geochronology convension on the use of decay constants in geo- and cosmo-chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 36, p. 359-362.
- 長尾敬介, 西戸裕嗣, 板谷徹丸, 緒方惟一 (1984) K-Ar法による年代測定. 岡山理科大学赤山研究所研究報告, 9권, p. 19-38.
- 長尾敬介, 板谷徹丸 (1988) K-Ar法による年代測定. *地質學論集*, 29권, p. 5-21.
- 板谷徹丸, 長尾敬介 (1988) 100万年より若い火山岩のK-Ar年代測定. *地質學論集*, 29권, p. 143-161.