

院洞 Fe-Pb-Zn 스키르광상의 物理化學的 特徵

張浩完* · 張秉郁*

Physicochemical Study of the Wondong Fe-Pb-Zn Skarn Deposit, Korea

Ho Wan Chang* and Byung Uck Chang*

ABSTRACT : The Wondong Fe-Pb-Zn deposit is located in endo and exoskarns formed along the contact between the Makkol limestone interbedding pelitic limestone of Ordovician age and quartz porphyry of Cretaceous age. At the Wondong mine, the endoskarn shows a discontinuous zonal arrangement from quartz porphyry to pelitic limestone as follows: unaltered quartz porphyry, weakly altered quartz porphyry zone, intensively altered pinkish quartz porphyry zone, garnet zone, and greyish white and fine-grained clinopyroxene zone developed at pelitic limestone side.

In terms of chemical mass balance, intensively altered pinkish quartz porphyry relative to unaltered quartz porphyry shows substantial enrichments in K_2O , Na_2O , and HREE and depletions in MgO , CaO , total Fe_2O_3 , and LREE. On the other hand, garnet zone of endoskarn is enriched in CaO , MnO , total Fe_2O_3 , MgO and depleted in K_2O , Na_2O , Al_2O_3 seems to be determining inert component. Thus the behavior of elements indicates that the mobility of elements depends on the equilibration of hydrothermal fluid and minerals and affects on enrichments by fractionation from and depletions by partition to hydrothermal fluid, respectively.

Traversing toward pelitic limestone from a central zone of exoskarn, the exoskarn also shows a zonal arrangement as follows: garnet zone, clinopyroxene zone, and decolored pelitic limestone.

The arrangement of mineral assemblages in skarns of the Wondong mine is the result of an increase in CaO and K_2O toward the pelitic limestone. Skarn and ore minerals were formed in the following sequence: early skarn, late skarn and magnetite, pyrite, sphalerite, galena, and molybdenite.

On the basis of stabilities of mineral assemblages, physicochemical conditions of the late skarn and magnetite mineralization are estimated to be $350^\circ C \leq T \leq 400^\circ C$ at 1 Kb, $-23 \leq \log fO_2 \leq -18$, and $0.005 \leq XCO_2 \leq 0.01$, while those of the early skarn to be $420^\circ C \leq T \leq 550^\circ C$ at 1 Kb.

序 言

院洞 스키르광상을 형성시킨 열수광화용액의 교대 진행 양상을 파악 하여 스키르광상을 형성한 광화용액의 조성 변화와 교대 특징을 밝히기 위하여 院洞地域의 열수변질 대에 있어서의 성분 元素들의 변화와 교대양상에 따른 스키르광물 共生群의 進化와의 관계를 파악하고자 하였다.

院洞 광산은 김수영 외(1983)에 의해 탐광을 목적으로 試錐探査를 병행하여 조사 연구된 바 있으며, 노두 및 시료 상태가 비교적 양호하다. 따라서 院洞 광상을 중점적으로 연구하고 院洞 광상을 연구하는 데 보완적으로 蔚珍 광

상의 특징을 서로 비교 檢討 하였다.

암석의 主成分元素, 副成分元素 및 稀土類元素의 분석은 서울 대학교에서 ICP-ES에 의해 주로 분석하고 일부는 런던 대학교에 의뢰하여 분석하였다. 스키르의 광물 化學組成 分析은 연세 대학교 지질학과 소유의 EPMA에 의해 이루어졌다.

地質 概要

院洞地域은 전술한 바 처럼 김수영외(1983)에 의해 광상 調査 및 試錐探査 報告書를 통해 상세히 언급되어 있으므로 여기에서는 간략히 기술하고자 한다. 이 지역에는 朝鮮系 大石灰岩統의 豊村石灰岩層, 花折層, 銅店珪岩層,

**서울대학교 地質科學科(Department of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

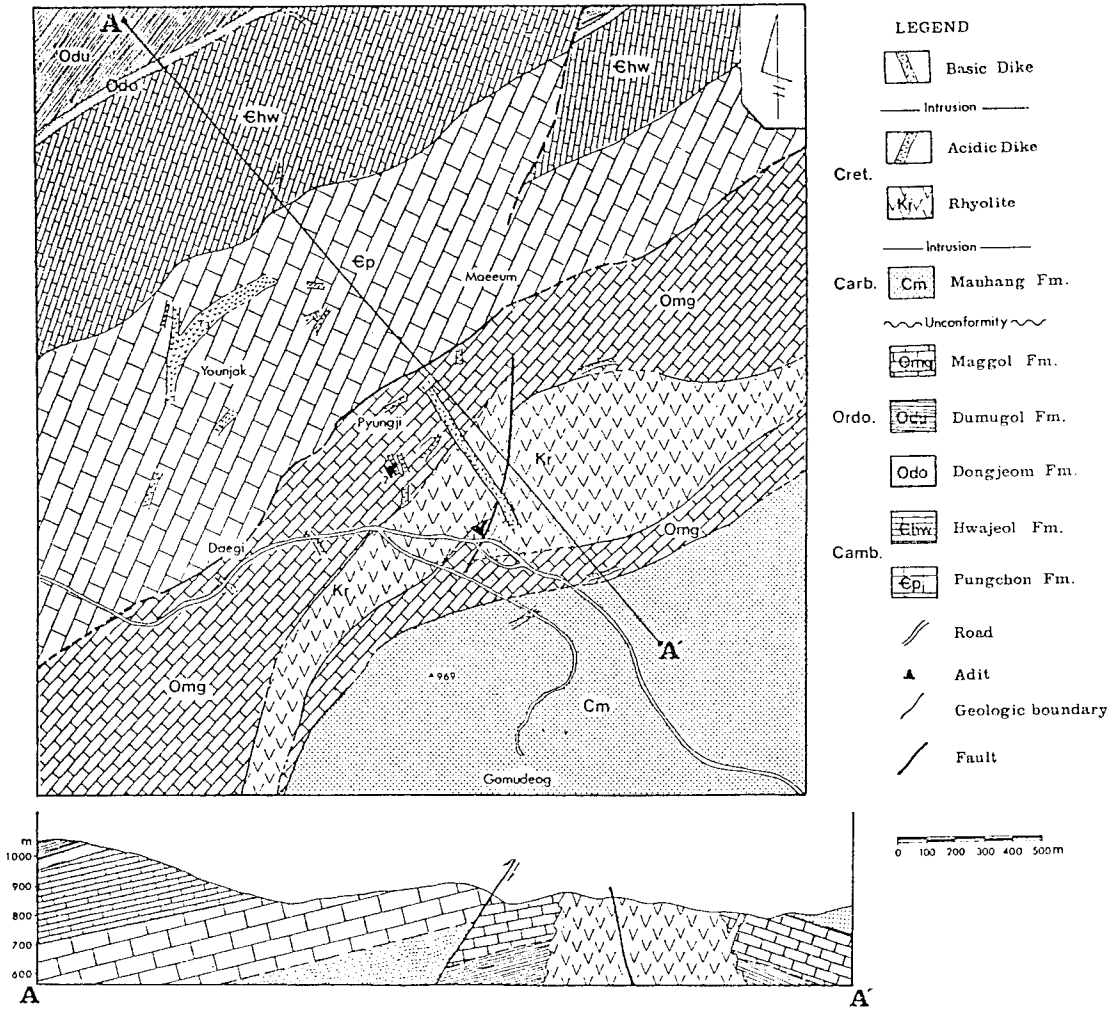


Fig. 1. Geologic map of study area.

斗務洞層 및 막골石灰岩層이 넓게 분포하며 이들 누층군은 드러스트단층에 의해 평안 누층군의 만향층 상위에 있다.

화성암류는 流紋岩質岩의 石英斑岩이 북동-남서 방향의 길쭉한 렌즈 모양의 岩脈狀으로 이 지역의 퇴적암류들을 관입 분포하고 있다. 이외 상기 암석들을 모두 관입한 염기성 岩脈이 이따금 관찰된다(Fig. 1).

院洞地域에 분포하는 石英斑岩은 그 암석학적 특징이 蔚珍地域의 流紋岩과 거의 유사하다. 김수영 외(1983)는 암석의 화학조성의 차와 석영반정의 발달여부에 따라 石英斑岩과 流紋岩으로 분류하였는데, 현미경 관찰에 의하면 석영반정의 발달이 미약하거나 없는 중앙부의 암석은 後期 熱水變質作用에 의해 석영반정이 溶蝕되어 석영의 잔적만

남아있고 綠泥石化되었으며 카리장석과 螢石들이 용식된 반정 주위를 둘러 싸고 있으며, 소량의 녹염석과 方解石이 세맥상으로 발달되어 있다.

따라서 여기서는 화성암의 분류를 하지 않고 동일한 암석 즉 石英斑岩으로 취급하였다. 이 石英斑岩은 동측으로 가면서 장석의 반정이 뚜렷이 발달하고, 鉛, 亞鉛 광체가 부존된 지역의 남서측과 북측에서 막골石灰岩層과 접하는 곳에서는 流狀構造를 보여준다. 여기에서는 유일한 유색광물인 黑雲母가 綠泥石化 되어있다.

蔚珍광산 부근의 지질에 관해서는 김규봉과 윤용덕(1972)에 의해 상세히 기술된 바 있기때문에, 여기에서는 스카른과 관련된 사항만을 간략히 기술하면 다음과 같다.

선 캄브리아기의 울리통을 기저로 하여 이를 貫入한 화강편마암과 이를 부정합으로 피복한 朝鮮系의 묘봉층과 대석회암통이 분포하고 있으며 이를 관입한 우백질화강암과 이를 다시 관입한 流紋岩質岩 및 시대미상의 황반암맥이 분포하고 있다. 우백질 화강암 및 流紋岩質岩과 묘봉층의 슬레이트, 사암, 그리고 일부 석회암이 서로 접촉해 있는 접촉대를 따라 스카른帶가 발달되어 있다. 스카른의 관계화성암은 流紋岩質岩으로 시료 채취는 광화작용이 부분적으로 수반된 스카른 대에서만 국한하여 채취할 수 있었고 일부 스카른 광물과 광석광물의 시료는 전효택 교수로부터 제공 받았다.

스카른의 광물학적 特徵

蔚珍地域에서 流紋岩이 交代를 받았을 경우에는 초기에 장석의 變質에 의한 미립의 녹염석, 白雲母(white mica), 綠泥石 및 方解石이 광물 共生群을 이루며, 점차 角閃石이 미립의 輝石과 함께 산출되고 그 다음에는 각섬석과 輝石으로만 구성된 스카른帶가 나타나고, 다음에는 석류석과 녹염석 및 輝石으로 구성된 스카른帶가 나타난다. 이 녹염석은 方解石과 石英으로 구성된 세맥내에 발달되어 있는 경우가 많다. 스피넬은 輝石 또는 석류석과 共存하여 산출되는데 金紅石으로 變質된 경우는 觀察되지 않았다. 葡萄石은 斜長石의 變質광물로서 이따끔 수반되며 녹염석과 더불어 二次 變質광물로 분류되어 진다.

석류석의 경우는 단일광물 내에서도 化學組成의 變化가 광물의 색에 의해 뚜렷이 구분 되어진다. 方鉛石 또는 閃亞鉛石으로 反應緣처럼 둘러싸인 무색의 석류석은 光學的 등방성을 보여 주는데 조직적 특징으로 보아 석류석을 형성한 후 잔류 溶液으로부터 외곽부에 침전 형성된 것으로 보인다. 이와 같은 석류석은 $X_{\text{Fe}} = 70 \text{ mol.}\%$ 정도로 안드라다이트 성분이 比較的 낮은 편이다(시료 OIB-5 in Table 1). 그러나 황색 또는 갈색을 띠며 등방성을 보여주는 석류석은 比較的 안드라다이트 성분이 높으며(시료 37-4 in Table 1), 외곽부에는 언제나 안드라다이트 성분이 낮은 이방성의 석류석이 發達되어 있다(시료 37-2 in Table 1). 한편 輝石은 헤덴버자이트 성분이 매우 높으며 국부적으로는 요한세나이트 (sample 8605-1,3 in Table 1.)와 버스트마이트가 石英 및 方解石과 함께 산출되기도 한다.

院洞地域 스카른의 帶狀構造의 발달이나 스카른의 형성 특징은 蔚珍地域의 스카른과 유사하지만 다음의 세가지

점에서 큰 차이를 보이고 있다. 첫째, 광물共生群에서 큰 차이를 보인다. 즉 이지역에서는 초기 스카른 형성시기에 서부터 반응에 의한 카리장석의 형성이 항상 觀察 되고 스카른 말기 즉 광화작용의 時期에는 금운모의 發達이 특징적이다. 둘째, 베수비아나이트와 菱鐵石이 輝石 및 석류석과 共生群을 이루면서 산출된다. 셋째, 스카른 광물의 化學組成과 變化방향이 蔚珍 스카른 광물과 큰 차이를 들어내고 있다. 즉 輝石의 경우 일부시료를 제외한 거의 대부분의 輝石이 순수한 다이옵사이드에 가깝고, 이는 鉛 亞鉛 광체의 輝石이나 磁鐵石 광체에서 산출되는 輝石이나 化學組成에서 큰 차이를 보이지 않는 반면, 蔚珍地域의 輝石은 조성의 변화가 광범위한 편이다. 蔚珍地域의 석류석의 化學組成 역시 동일 광물내에서도 넓은 범위에 걸쳐 변하지만 院洞地域의 석류석은 동일 광물 내에서는 化學組成의 변화가 별로 觀察되지 않는다.

석류석

석류석들은 흔히 化學組成에서의 변화를 뜻하는 累帶構造를 보여주는데 이들 각 帶의 경계는 광물색의 차이에 의해 뚜렷이 구분될 정도로 이들을 형성시킨 交代熱水溶液의 物理化學的 變化가 급격했음을 나타낸다. 院洞地域에서 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al})$ 이 보다 풍부한 부분은 光學的 등방성(isotropic)을 보여주고, 적은 부분은 이방성(anisotropic)을 보여 주었다. 蔚珍地域의 석류석은 단일 광물내에서도 組成의 변화가 심한편으로 예를 들면 $\text{Gr}_{73}\text{Ad}_{24}\text{Sp}_3$ 로 부터 $\text{Gr}_6\text{Ad}_{93}\text{Sp}_1$ 까지 組成의 변화가 급격히 변하며 浸透交代作用의 전형적 양상을 보여준다. 한편 院洞地域의 석류석은 단일 광물 내에서는 組成변화가 거의 없는 편으로 蔚珍의 석류석과 비교된다. 그러나 광물 共生群의 종류와 母岩에 따른 뚜렷한 組成變化는 관찰 된다 (Fig. 2).

휘석

輝石은 交代된 모암의 종류와 交代溶液의 특징에 따라 化學組成의 변화가 매우 심한 편이다(Table 2). 院洞地域의 경우 막골石灰岩層내에 협재된 泥質岩 또는 石灰岩을 母岩으로 한 경우에는 거의 대부분 순수한 다이옵사이드로부터 사라이트에 해당되는 넓은 領域의 化學組成을 갖고 있다. 그러나 광화시기에는 이들이 모두 철과 망간의 성

Table 1. Electron microprobe analyses of garnets from Wondong and Wooljin mines.

Wondong	PJ70B	PJ70C	GA03	E14A	E14B	WC25C	WC25F	0120A	0120B	B12C	B12D
SiO ₂	37.18	36.98	36.51	36.37	36.81	34.69	35.15	35.61	36.61	34.88	35.21
TiO ₂	0.17	0.18	0.02	0.03	0.09	0.04	0.05	0.01	0.03	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	13.24	13.21	8.94	3.47	5.88	0.56	1.26	0.81	2.94	0.72	1.49
Fe ₂ O ₃ *	13.31	13.69	20.21	27.24	24.47	31.63	30.07	31.81	26.75	29.16	30.27
MnO	0.93	0.88	0.18	0.25	0.27	0.54	0.51	0.18	0.24	0.16	0.15
MgO	0.02	0.02	0.19	0.05	0.05	0.12	0.16	0.13	0.06	0.21	0.14
CaO	34.74	35.70	35.69	34.48	35.27	33.21	34.12	33.60	34.10	34.53	33.51
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00
K ₂ O	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.08	0.03	0.00	0.01
Total	99.59	100.68	101.79	101.89	102.84	100.81	101.33	102.23	100.78	99.68	100.78
Numbers of ions on the basis of 24 oxygens											
Si	5.906	5.836	5.828	5.942	5.940	5.848	5.868	5.893	6.038	5.831	5.890
Al	2.460	2.458	1.682	0.668	1.103	0.111	0.249	0.159	0.571	0.143	0.294
Ti	0.020	0.021	0.030	0.004	0.011	0.005	0.006	0.000	0.003	0.000	0.000
Fe ³⁺	1.590	1.626	2.427	3.350	2.924	4.014	3.777	3.955	3.320	3.668	3.810
Mn	0.125	0.118	0.024	0.034	0.036	0.077	0.072	0.030	0.034	0.023	0.021
Mg	0.005	0.005	0.045	0.012	0.011	0.030	0.040	0.030	0.015	0.052	0.035
Ca	5.913	6.037	6.101	6.036	6.010	5.997	6.102	5.953	6.026	6.184	6.006
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.003	0.000
K	0.004	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.002	0.000	0.009	0.003	0.000	0.001
Total	16.023	16.105	16.145	16.046	16.035	16.084	16.118	16.029	16.012	15.904	16.057
X _{py}	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
X _{sp}	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
X _{gr}	0.57	0.58	0.40	0.16	0.26	0.01	0.07	0.00	0.17	0.11	0.05
X _{ad}	0.40	0.40	0.59	0.83	0.73	0.98	0.91	0.98	0.82	0.88	0.94
Wooljin	37-1	37-2	37-3	37-4	37-5	37-6	01B-5	01B-6	15-5	21-3	21-4
SiO ₂	34.83	36.14	35.65	34.98	36.13	38.27	36.95	35.43	40.30	34.78	35.53
TiO ₂	0.03	0.06	1.11	0.20	0.00	0.18	0.89	0.02	0.31	1.06	0.97
Al ₂ O ₃	0.60	8.91	6.03	1.50	8.66	16.55	14.28	0.86	2.07	3.39	3.49
Fe ₂ O ₃ *	30.97	18.54	21.61	29.43	17.59	7.86	10.35	27.92	26.37	24.76	24.81
MnO	0.12	0.23	0.15	0.50	0.29	1.41	1.39	0.31	1.64	0.28	0.18
MgO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.32	0.08	0.04	0.00
CaO	33.51	35.29	33.65	33.20	35.17	34.95	35.05	34.21	29.65	34.21	34.87
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.28	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	100.06	99.19	98.20	99.83	97.84	99.22	99.02	99.08	101.72	98.52	99.85
Numbers of ions of the basis of 24 oxygens											
Si	5.899	5.899	5.993	5.896	5.966	5.980	5.918	6.014	6.490	5.876	5.920
Al	0.122	1.708	1.182	0.304	1.687	3.049	2.696	0.171	0.393	0.676	0.681
Ti	0.003	0.008	0.278	0.030	0.000	0.022	0.107	0.003	0.038	0.135	0.120
Fe ³⁺	3.946	2.277	2.707	3.728	2.185	0.924	1.123	3.566	3.195	3.147	3.130
Mn	0.020	0.029	0.021	0.071	0.041	0.178	0.189	0.045	0.224	0.040	0.030
Mg	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.026	0.081	0.019	0.010	0.000
Ca	6.082	6.174	6.001	5.997	6.221	5.851	6.013	6.222	5.116	6.193	6.226
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.041	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.004	0.000	0.000
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	16.072	16.100	16.182	16.030	16.100	16.004	16.072	16.103	15.880	16.077	16.080
X _{py}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
X _{sp}	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.04	0.01	0.00
X _{gr}	0.03	0.44	0.25	0.06	0.47	0.73	0.67	0.14	0.05	0.20	0.23
X _{ad}	0.97	0.55	0.74	0.93	0.52	0.24	0.30	0.84	0.90	0.79	0.77

*Total iron was recalculated as ferrous or ferric iron.

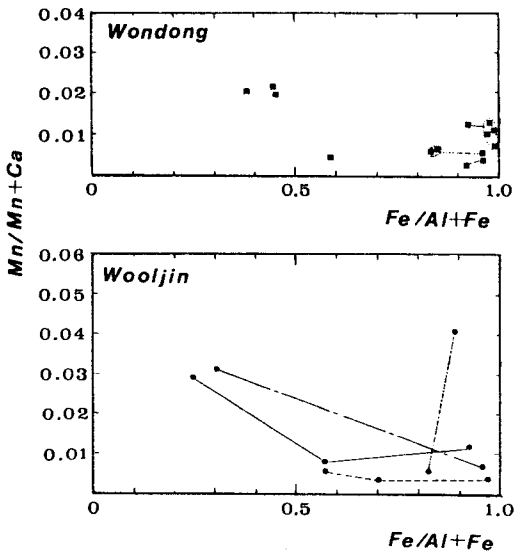


Fig. 2. Compositional variation of garnets from Wondong and Wooljin skarn deposits.

분이 보다 풍부한 헤덴버자이트 영역에 해당되는 組成을 갖고 있는 輝石으로 변한다. 蔚珍地域에서는 이들 輝石들이 망간이 보다 풍부한 요한세나이트로 交代되는 양상을 보여준다(Fig. 3). 結晶의 중앙부와 연변부의 각부분에서는 組成이 거의 일정하지만 이 두부분에서 급격한 化學組成의 변화를 보여주고 점이적인 변화를 보여주지 않는 것은 초기에 형성된 中央部の 輝石 부분이 殘留交代溶液과 급격히 非平衡關係에 있게됨에 따라 일어난 현상으로 석류석과 더불어 浸透交代作用의 특징을 반영한 것이다. 院洞地域의 남이향에서 채취된 輝石 E15B와 E15C는 PJ70 ($Di_{67}Hd_{32}Jo_1$)이 後期에 交代되어 형성된 애지린 輝石으로 알카리 熱水溶液의 作用이 국부적으로 있었음을 의미한다. 이와같은 輝石은 남이향에서만 觀察되는 것으로 남이향은 院洞의 主 개발대상지역에서 남쪽에 위치하는 곳으로 主 개발지역의 스카른광상과의 공간적 관계를 알기 어렵다.

베수비아나이트

蔚珍地域의 스카른에서는 觀察되지 않고 院洞의 스카른에서만 觀察되는데 주로 석류석과 輝石 결정의 사이를 충전하는 광물로 方解石과 함께 흔히 산출된다.

분석결과에 의하면 Al이 풍부한 베수비아나이트로서 院洞에서 산출되는 대부분의 석류석이나 공존하는 석류석의 化學組成에 비해 Fe成分의 함량이 相對的으로 낮다.

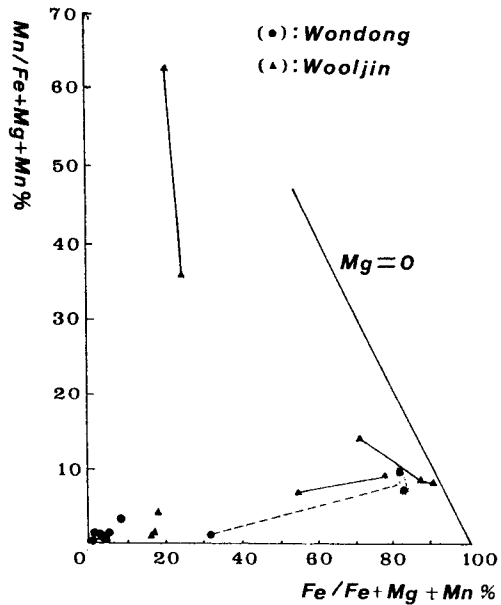


Fig. 3. Fe-Mn-Mg triangle diagram showing compositional variation of pyroxenes from Wondong and Wooljin skarn deposits.

즉 이 광물은 석류석의 變質광물이 아니라 석류석과 함께 또는 석류석이 형성된 後 생성된 初生광물임을 뜻한다.

녹염석

蔚珍地域의 스카른帶에서 흔히 관찰되는데, 그 분석결과를 Table 3과 같다. $X_{pistatite}$ 는 24-33%로서 Al이 보다 풍부한 녹염석이다. 이 녹염석은 석류석의 變質광물로서 方解石 및 石英과 함께 산출된다.

금운모

이 광물은 院洞地域에서만 관찰된다. 석류석, 輝石 및 螢石과 함께 산출되는 금운모와 자철석 광체내에서 자철석, 方解石과 공존하는 금운모들이 있는데, 이들 금운모들은 모두 금운모의 理想的인 化學組成領域에 속하며(Table 3) 이들 사이에 化學組成의 차이는 거의 없다.

석류석암에서 금운모는 석류석내 자형의 결정으로 발달되어 있는 타입과 미립의 집합체로서 螢石과 더불어 석류석을 溶蝕하는 타입이 있는데 이 두 타입의 化學組成은 모두 같았다.

院洞地域에서 鉛, 亞鉛 광화작용은 풍전향과 천이향에서

Table 2. Analyses of clinopyroxenes from Wondong and Wooljin mines.

Wondong	C25A	C25B	E15A	E15B	E15C	PJ70	GB12A	GB12B	GB12D	GB10A	GB10B
SiO ₂	56.04	54.39	55.57	51.32	51.52	53.18	55.81	55.82	55.71	55.13	55.11
TiO ₂	0.00	0.02	0.01	0.04	0.01	0.03	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.36	0.29	0.11	0.33	0.28	0.03	0.11	0.14	0.04
FeO*	1.14	2.34	0.91	24.67	25.05	10.22	0.52	0.38	0.44	0.61	0.72
MnO	0.36	0.99	0.35	2.82	2.17	0.41	0.25	0.23	0.25	0.15	0.26
MgO	17.44	16.31	17.75	1.56	1.71	12.14	18.29	18.51	18.12	18.12	18.56
CaO	25.82	26.85	26.20	11.43	12.19	24.73	25.40	25.89	25.99	26.21	26.89
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	7.11	6.23	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.80	100.92	101.15	99.24	99.01	101.14	100.60	100.88	100.63	100.37	101.58
Numbers of ions on the basis of 6 oxygens											
Si	2.014	1.981	1.992	2.085	2.093	1.987	2.020	1.998	2.001	1.998	1.973
Al	0.000	0.000	0.015	0.014	0.005	0.014	0.012	0.001	0.005	0.006	0.002
Ti	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.035	0.071	0.027	0.838	0.851	0.319	0.016	0.001	0.013	0.018	0.022
Mn	0.011	0.031	0.011	0.097	0.075	0.013	0.008	0.007	0.008	0.005	0.008
Mg	0.934	0.886	0.949	0.095	0.104	0.676	0.978	0.988	0.970	0.978	0.991
Ca	0.994	1.048	1.006	0.497	0.530	0.990	0.976	0.993	1.000	1.013	1.031
Na	0.000	0.000	0.000	0.560	0.491	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	3.988	4.019	4.000	4.187	4.150	4.007	4.011	3.998	3.907	4.018	4.027
X _{py}	0.011	0.031	0.001	0.094	0.073	0.013	0.008	0.007	0.008	0.005	0.008
X _{sp}	0.036	0.072	0.027	0.814	0.826	0.316	0.016	0.011	0.013	0.018	0.022
X _{gr}	0.953	0.897	0.962	0.092	0.101	0.671	0.976	0.982	0.979	0.977	0.970
Wooljin	15-1	15-2	15-3	8605-1	8605-3	21-1	21-2	01B-1	01B-2	01B-2	01B-4
SiO ₂	48.13	47.47	48.16	51.21	49.86	49.53	51.51	53.94	53.05	53.86	51.32
TiO ₂	0.11	0.13	0.07	0.08	0.22	0.02	0.00	0.04	0.22	0.19	0.00
Al ₂ O ₃	0.39	0.40	0.37	0.44	0.22	0.10	0.10	0.41	2.17	1.46	1.40
FeO*	25.05	25.56	22.59	7.79	6.04	21.68	15.92	5.93	5.25	5.03	10.12
MnO	2.37	2.31	3.91	11.36	18.58	2.47	1.94	1.29	0.48	0.33	1.19
MgO	0.73	0.19	0.72	7.22	2.91	2.06	6.43	13.76	14.95	14.80	11.11
CaO	22.93	22.63	22.15	23.20	23.57	23.14	23.77	25.27	23.13	25.58	23.40
Na ₂ O	0.08	0.09	0.42	0.03	0.00	0.06	0.05	0.00	0.07	0.11	0.11
K ₂ O	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.59	0.01	0.20
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.79	98.78	98.41	101.33	101.22	99.08	99.72	100.64	99.91	101.37	98.67
Numbers of ions on the basis of 6 oxygens											
Si	1.980	1.979	1.999	1.981	1.987	2.016	2.010	1.994	1.958	1.963	1.969
Al	0.020	0.020	0.020	0.020	0.010	0.005	0.004	0.018	0.095	0.063	0.063
Ti	0.003	0.005	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.006	0.006	0.000
Fe	0.863	0.891	0.783	0.252	0.201	0.738	0.525	0.183	0.162	0.153	0.325
Mn	0.082	0.083	0.137	0.372	0.627	0.085	0.065	0.040	0.014	0.010	0.039
Mg	0.045	0.013	0.045	0.417	0.173	0.125	0.378	0.753	0.822	0.804	0.636
Ca	1.011	1.011	0.985	0.962	1.007	1.009	1.004	1.001	0.915	0.999	0.962
Na	0.006	0.010	0.035	0.002	0.000	0.005	0.004	0.000	0.005	0.008	0.008
K	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.028	0.001	0.001
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total	4.010	4.012	4.007	4.008	4.007	3.985	3.990	3.990	4.005	4.007	4.003
X _{py}	0.083	0.084	0.142	0.357	0.626	0.090	0.067	0.041	0.014	0.010	0.039
X _{sp}	0.872	0.093	0.881	0.242	0.201	0.778	0.542	0.188	0.162	0.158	0.325
X _{gr}	0.045	0.013	0.047	0.401	0.173	0.132	0.391	0.771	0.824	0.832	0.636

*Total iron was recalculated as ferrous or ferric iron.

Table 3. Analyses of phlogopites, chondroites, and vesuvianites from Wondong mine and epidote, and bustamite from Wooljin mine.

	phlogopites				chondroites				vesuvianites			epidotes		bustamite	
	E14A	E14B	CH03A	CH03	CH03	2801A	2801B	2801C	GA03-3	2808-3B	2808-3g	15-4	01B-7	8605-2	8605-2
SiO ₂	42.54	41.46	42.18	43.37	42.54	34.94	35.74	35.41	35.20	37.22	36.97	36.88	37.70	SiO ₂	47.95
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03	0.09	TiO ₂	0.03
Al ₂ O ₃	11.44	13.40	13.50	12.55	13.18	0.00	0.00	0.01	16.20	17.66	16.35	19.25	22.56	Al ₂ O ₃	0.02
FeO*	6.07	5.32	2.63	1.19	2.84	1.50	1.53	1.35	4.03	3.42	5.94	15.09	11.29	FeO*	4.32
MnO	0.40	0.17	0.11	0.05	0.11	2.73	2.70	1.92	0.35	0.61	0.72	1.33	1.64	MnO	37.58
MgO	24.26	23.92	26.33	27.29	26.02	54.88	55.08	55.59	2.82	2.52	1.46	0.02	0.09	MgO	0.42
CaO	0.08	0.00	0.11	0.12	0.09	0.11	0.11	0.12	36.30	36.31	35.59	21.53	22.33	CaO	11.09
Na ₂ O	0.11	0.11	0.15	0.07	0.11	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.16	0.03	0.00	Na ₂ O	0.00
K ₂ O	6.25	6.23	6.62	6.89	6.14	0.03	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00	K ₂ O	0.00
Cr ₂ O ₃	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.59	0.61	0.60	3.73	3.84	Cr ₂ O ₃	0.00
Total	91.16	90.61	91.63	91.55	91.06	94.21	95.16	94.40	95.59	98.42	97.80	97.89	99.54	Total	101.41

	basis of 20 oxygens				basis of 8 oxygens				basis of 76O, OH				basis 13 O, O				basis 1 18 O																					
	Si	Al	Ti	Fe ²⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Cr	Total	Si	Al	Ti	Fe ²⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Cr	Total	Si	Al	Ti	Fe ²⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	Cr	Total					
Si	5.665	5.520	5.480	5.600	5.500	1.801	1.820	1.810	1.810	1.810	16.322	16.571	16.695	2.966	2.944	Si	5.997																					
Al	1.790	2.096	2.061	1.907	2.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	8.854	9.262	8.686	1.825	2.077	Al	0.002																					
Ti	0.000	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.005	Ti	0.003																					
Fe ²⁺	0.607	0.536	0.258	0.116	0.280	0.059	0.058	0.052	0.052	0.052	1.265	1.125	2.009	0.913	0.664	Fe ²⁺	0.452																					
Mn	0.048	0.016	0.012	0.000	0.012	0.118	0.117	0.083	0.083	0.083	0.137	0.241	0.271	0.090	0.108	Mn	3.981																					
Mg	4.810	4.744	5.097	5.247	5.026	4.215	4.189	4.236	4.236	4.236	1.948	1.687	0.977	0.002	0.010	Mg	0.079																					
Ca	0.014	0.000	0.016	0.016	0.012	0.006	0.008	0.006	0.006	0.006	18.035	17.320	17.238	1.855	1.869	Ca	1.486																					
Na	0.032	0.027	0.031	0.016	0.026	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.053	0.163	0.005	0.000	Na	0.000																					
K	0.960	1.056	1.093	1.132	1.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	K	0.000																					
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	8.000	8.000	8.000	1.000	1.000	Cr	0.000																					
Total	13.926	13.996	14.048	14.036	13.875	6.199	6.192	6.187	6.187	6.187	54.606	54.259	54.039	8.658	8.677	Total	12.000																					

*Total iron was recalculated as ferrous or ferric iron.

**H₂O⁺ was recalculated from formula unit of vesuvianite (OH=8) and epidote (OH=1)

Xpista 0.333 0.242

주로 觀察되며 스카른화 작용시기와 뚜렷이 구분될 정도로 후기에 일어났다. 광석광물을 形成順序로 나열하면 黃鐵石, 閃亞鉛石, 方鉛石 및 黃銅石인데 이 중 황철석은 다른 황화광물보다 後期에 형성된 경우도 있는데 形成順序는 광물상호간에 조직적인 특징에 따라 구분된다.

輝水鉛 광화작용은 磁鐵石 광화작용보다는 後期에 일어난 것이 확실하나 鉛, 亞鉛 광화작용과의 전후관계는 명확한 구분이 어렵다. 그러나 輝水鉛 광화작용이 미약하고 주로 石英斑岩의 질리와 미립의 광염상으로 분포되는 것으로 보아 輝水鉛, 광화작용을 수반한 광화용액의 압력(P)이 다른 광화작용에 비하여 比較되지 않을 정도로 무척 낮았음을 알 수 있다. 이와 같은 용액의 압력이 낮은 시기는 스카른時期 또는 鉛 亞鉛의 대규모 광화시기보다 늦은 시기에 해당되므로 다른 광화작용에 비해 後期에 일어난 것으로 여겨진다.

磁鐵石과 공존하는 금운모들의 생성년령을 K-Ar 방법에 의해 측정한 결과는 51.97 ± 1.8 Ma 이었다. 즉 院洞地域의 광화작용의 시기는 대략 제 3기의 Eocene 初期에 해당된다(박희인 외, 1988).

스카른帶의 地球化學的 特徵

母岩의 變質現象에 따른 元素의 移動 狀況을 파악하기 위해 院洞地域의 石英斑岩을 대상으로 연구 하였다. 蔚珍地域은 시료의 공간적 관계를 알기 어려워 분석대상에 이용하지 않았다.

Table 4의 시료 GB20은 신선한 石英斑岩의 특징이 뚜렷하며 斑晶으로 산출되는 石英은 3~5 mm의 크기를 갖고 있다. 카리 장석이 이따금 斑晶으로 산출되기도 한다. 미립의 石英과 斜長石 및 카리장석이 석기를 구성하며 이따금 관찰되는 黑雲母는 白雲母와 不透明 광물로 변질되었다.

시료 GB39는 GB20이 매우 미약한 變質을 받은 시료로 石英의 斑晶은 거의 관찰되지 않고 카리장석과 螢石에 의해 잔적으로 나타난다. 카리장석과 螢石의 양이 GB20에 비해 많아 졌다.

시료 GA02는 GB39보다 더 변질된 岩石으로 흔히 현장에서 처트질 또는 liparite라고 부르는 회백색 또는 담회색을 띠며 치밀건고한 조직적 特徵을 보여주는 岩石이다. 미립의 輝石이 드물지 않게 觀察되고, 長石은 거의 대부분이 카리장석으로 구성되어 있으며 소량의 斜長石이 觀察된다. 方解石의 細脈이 많이 觀察되고 細脈과 變質된

母岩사이에는 타형의 세립질 석류석들이 細脈의 方向을 따라 發達되어 있다. 또한 方解石의 일부는 능철석화 되어 있다.

시료 GA03은 石英斑岩(GB20)이 交代된 內成스카른인 석류석암으로 석류석의 색은 연녹색이나 顯微鏡下에서는 미립의 불투명광물이 많이 散在하는 무색의 광물이다. 석류석 結晶들 사이에는 자형의 베수비아나이트들이 충전하고 있으며 베수비아나이트들의 結晶사이에는 方解石으로 충전되었다. 소량의 珪灰石 結晶도 觀察된다.

試料 GB41은 분홍색의 變質岩으로서 스카른帶의 變質帶에 포함되지 않는 試料이다. 개발항에서 채취된 이 岩石은 대부분 카리장석화 되어 있고 석기를 구성하는 대부분의 石英과 다른 장석류도 카리장석화 되어 있다. 휴마이트그룹의 광물이 흔히 觀察되며(김수진 외, 1988) XRD 分析 결과 세니딘(sanidine)의 존재가 확인된다. 스카른變質帶와는 時,空間的으로 달리 일어난 變質岩으로 稀土類元素의 變化에 관한 연구에만 이용하였다.

試料 B25는 막골 石灰岩層으로부터 形成된 外成스카른인 석류석암으로 GB03과의 비교를 위해 分析을 하였다. 主成分의 含量은 서로 유사하며 微量元素에서 차이가 있다.

主成分元素

Fig. 4는 元素 含量의 相對的 증감상태를 百分率로 나타낸 그림이다. 이 그림에서 元素들의 移動과 광물의 形成관계의 기여도를 파악할 수 있는데, 變質初期에는 K_2O , CaO , MgO , MnO 및 total Fe_2O_3 (또는 FeO)가 熱水溶液 내에서 유동성을 갖는 원소들로 作用함을 알 수 있고, 變質이 진척됨에 따라 形成되는 광물共生群의 特徵에 의해 元素들의 流動性이 규제를 받게됨을 이 그림에서 파악할 수 있다. Al_2O_3 는 거의 非流動的이고 固定的(inert)이며 含量의 큰 變化를 보여 주지 않는다. 즉 固定成分으로 고려된다. Fe_2O_3 로 계산된 全鐵成分은 이 그림의 變化양상으로 보면 FeO 의 Fe^{2+} 상태로 熱水 溶液內的 流動成分으로 존재했으며 산소 fugacity 증가에 의해 Fe^{3+} 化되면서 석류석의 構成成分으로 된 것을 알 수 있다. 變質初期에 流動的이었던 Na_2O 는 초기에 長石類를 形成하며 變質時期에는 溶液내 成分의 농도가 급격히 떨어짐을 보여준다. K_2O 는 카리長石을 形成할 뿐만 아니라 스카른 末期에까지 流動性을 계속 갖고 있다. 이로 인해 磁鐵石 광상 形成時까지 카리장석이 형성될 수 있었던 것으로

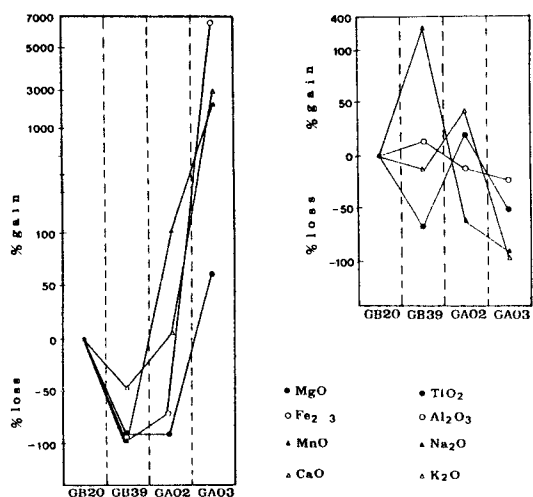


Fig. 4. Oxide content profiles from unaltered quartz porphyry(GB20) to garnetite of endoskarn(GA03) through altered quartz porphyries (GB39 & GA02).

여겨진다. TiO₂의 量的 變化原因은 잘 파악할 수 없었다.

微量元素

主成分元素에 의해 드러나지 않는 특징이라도 微量元素에 의해 交代作用時의 替代 特征을 반영할 수 있기때문에 이 微量元素들의 분포 또는 分配의 特徵 把握도 중요하다. 이들에 관한 분석자료(Table 4)를 Fig. 5에 표시하였는데 전이 元素들인 Ni, Co, Cr의 地球化學의 거동은 극히 유사하게 변하는 양상을 보여주는데 流動性 및 固定性은 total Fe₂O₃(또는 FeO)와 동일하다.

V과 Zn의 變化機相도 上記의 전이 元素들과 같음을 觀察할 수 있다. Y는 熱水溶液에 의해 운반된 元素임을 뚜렷이 보여줌과 동시에 석류석 組成 內에 쉽사리 포함되는데 Y의 광물에 대한 相對的 親和性은 석류석>黑雲母>카리장석의 순서이다. V의 分配計數는 磁鐵石에 대해 10 이상이며, Cr은 輝石과 磁鐵石에 관해 12 15, Ni은 輝石과 磁鐵石에 관해 6~10 이상임을 고려할때 이들 元素의 熱水溶液내 流動性과 固定性을 쉽사리 이해할 수 있다.

Ba, Li, Sc 및 Sr은 서로 유사한 變化양상을 보여주는데 熱水 溶液내에서 침전의 마지막 단계까지 流動性을 계속 갖고 있던 원소임을 Fig. 5에서 觀察할 수 있다. Rb의 分配計數는 黑雲母>카리장석>斜長石의 순서임을 고려할

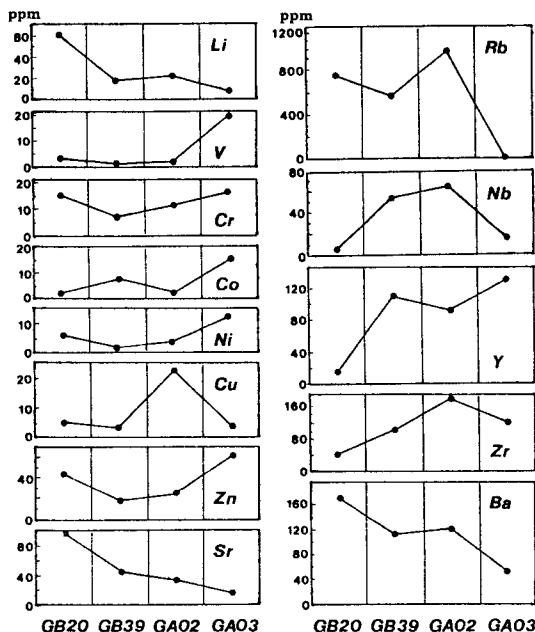


Fig. 5. Trace element profiles from unaltered quartz porphyry (GB20) to garnetite of endoskarn (GA03) through altered quartz porphyries (GB39 & GA02).

때 Fig. 4의 K₂O의 組成變化와 동일한 양상을 보여줌을 알 수 있다.

稀土類元素

試料 5個의 分析결과를 Fig.6에 표시하였다. Table 4의 시료 GB20-1은 GB20과 동일한 試料로서 이온 交換反應 方法을 사용한 후 ICP로 分析한 결과인데, 이 方法에 의해 未分析된 元素 (Pr, Gd, Ho, Er, Lu)들의 含量을 알 수 있었고, GB20과 變化양상이 거의 유사함을 확인할 수 있었다. 신선한 岩石의 稀土類元素들의 분포양상과 變질된 암석들은 거의 유사한 變化양상을 보여주므로 이들이 同一起源의 岩石일 뿐만 아니라 變質을 초래한 熱水溶液 역시 同一 마그마起源임을 보여준다. 石英斑岩의 分布범위 및 試錐探査에서 드러난 石英斑岩 암체의 크기와 광화작용의 범위 및 다양성을 고려할때 이 熱水溶液은 보다 심부에서 상승한 동일 기원의 熱水溶液임을 미루어 짐작할 수 있다.

신선한 石英斑岩(GB20-1)은 부의 Eu 異常帶를 보여주었으며, Eu/Eu* = -0.24로서 酸化도가 무척 낮은 환원적 마그마로 부터 고결된 岩石이거나 晶出分化의 마지막 단

Table 4. Major element oxides (wt.%), trace and rare earth elements (ppm) analyses of unaltered quartz porphyry, altered quartz porphyries and Garnetites in Wondong.

	GB20	GB39	GA02	GA03	GB41	B25
TiO ₂	0.06	0.02	0.07	0.03	0.01	0.25
Al ₂ O ₃	12.76	14.54	11.56	9.58	17.76	8.92
Fe ₂ O ₃ *	0.23	0.01	0.07	15.65	0.06	15.41
MnO	0.01	0.00	0.02	0.22	0.00	0.72
MgO	0.39	0.03	0.03	0.63	0.16	0.85
CaO	1.30	0.67	1.36	38.78	4.58	36.27
Na ₂ O	1.40	5.12	0.53	0.08	0.01	0.05
K ₂ O	6.16	5.28	8.55	0.01	6.02	0.01
P ₂ O ₅	0.30	0.10	0.01	0.06	0.03	0.10
Li	60	18	22	8	12	8
Sc	3	0	0	1	0	6
V	3	1	2	20	2	41
Cr	15	7	11	16	8	44
Co	2	7	2	15	5	34
Ni	6	2	4	12	8	48
Cu	5	3	22	4	2	4
Zn	43	18	24	60	10	174
Rb	749	572	965	10	660	<10
Sr	97	45	34	15	53	21
Y	14	108	91	128	46	20
Zr	43	101	176	123	92	41
Nb	6	54	64	17	57	0
Ba	173	114	122	53	234	53
	GB20-1	GB20	GB39	GA02	GB41	
La	29.2	28	6	7	9	
Ce	52.87	51	17	18	9	
Pr	5.38	—	—	—	—	
Nd	20.2	24	14	16	8	
Sm	3.57	5.5	4.7	6.1	2.3	
Eu	0.28	0.4	0.2	0.3	0.1	
Gd	3.33	—	—	—	—	
Dy	3.17	2.8	9.3	10	5.3	
Ho	0.61	—	—	—	—	
Er	1.95	—	—	—	—	
Yb	2.31	1.7	16	8.2	9.9	
Lu	0.37	—	—	—	—	

*GB20: unaltered quartz porphyry,

*GA02: altered quartz porphyry

*GB41: altered pinkish quartz porphyry

Fe₂O₃*: total iron

*GB39: weakly altered quartz porphyry

*GA03: garnetite from endoskarn

*B25: garnetite from exoskarn

계의 마그마로부터 고결된 岩石이며, 이들을 變質 시킨 熱水溶液 역시 매우 낮은 還元狀態로서 熱水溶液 역시 同一起源으로 판단된다. 熱水溶液에 의해 變質될 때 石英斑岩內的 가벼운 稀土類元素 (LREE)들은 용해되며 流動性을 갖게 되었으며, 한편 무거운 稀土類元素들 (HREE)은 熱水溶液으로부터 固定成分化 되면서 變質된 모암內的 광물形成에 포함된 양상을 보여준다.

스카른화 作用의 物理化學的 特徵

광물共生群의 相平衡과 完全流動成分

스카른에서 觀察되는 帶狀構造와 光물共生群의 변화 및

이들의 化學組成의 變化가 어떻게 일어났는가를 고찰하고 이와 같은 變化 또는 進化를 주도한 原因이 무엇인가를 파악하기 위하여 多相系에 있어서의 光물共生群의 變化를 고찰할 필요가 있다. 多相系에 대한 이와 같은 고찰은 여러 학자들 (Schreinemaker, 1915~1925; Korzhinskii, 1970; Zen E-An, 1966)에 의하여 기하학적 도형의 개념과 응용에 관해 설명된 바 있다.

光物相平衡圖에서 多相系는 數個의 不變點(invariant point)들이 서로 연결된 상태로 배열되는데 각각의 不變點들은 각각 不變系(invariant system)를 나타내며 이들은 單變界(univariant system) 또는 二變界(divariant system)로 서로 연결된다.

연구대상지역의 스카른광물을 구성하는 주요성분은

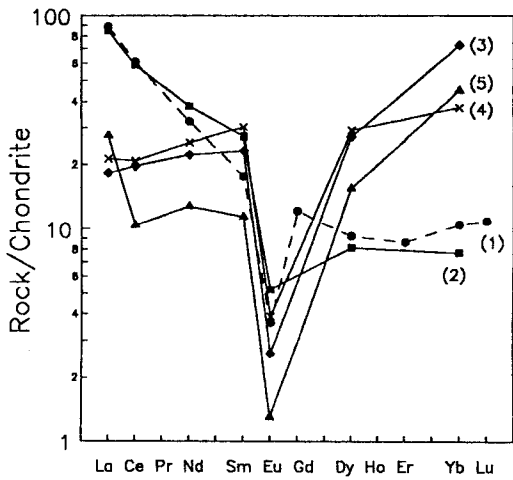


Fig. 6. Chondrite normalized plots of REE patterns for unaltered quartz porphyries (1: GB20-1, 2: GB20) and altered quartz porphyries (3: GB39, 4: GA02, 5: GB41).

SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-FeO-MnO-MgO-CaO-K₂O-Na₂O-TiO₂-P₂O₅-H₂O의 12개이다. 그러나 광물 또는 광물상들의 化學組成에 포함되기는 하지만 主構成광물의 산출여부에 결정적으로 작용할 수 없는 성분들을 제외하면 系의 성분數는 감소하게 된다. 즉, 연구대상지역의 스키른광물과 그 化學組成의 特徵으로 보아 trace component, isomorphous component, indifferent component 및 excess component를 제외하면 交代反應은 6개 成分의 반응에 따라 이루어지게 된다: Al₂O₃-MgO-SiO₂-K₂O-CaO-H₂O.

그런데 앞에서 언급한 광물 및 광물共生群들과 이들의 化學組成 및 帶狀 構造를 보여주는 스키른의 化學組成上 特徵으로 보아 上記 6개의 成分 중 液相으로 항상 존재하는 H₂O를 제외하면, Al₂O₃, SiO₂ 및 MgO는 固定成分으로 고려되고, CaO와 K₂O는 完全流動成分으로 고려되어질 수 있다. 따라서 Al₂O₃-MgO-SiO₂-K₂O-CaO로 구성된 系에서 Al₂O₃-MgO-SiO₂에 대해서는 열역학적으로 폐쇄되어 있고, K₂O-CaO에 대해서는 개방되어 있는 상태이다. 그러므로 CaO成分과 K₂O成分의 化學的 포텐셜에 따라 어떤 광물相이 새로이 形成되거나 또는 없어지기도 한다는 것을 알 수 있다.

광물共生群의 相互反應에 따른 成分의 化學포텐셜 變化率, 즉 각 單變反應線의 기울기는 反應式으로부터 쉽사리 구할 수 있다. 각 反應式에 대해서 다음 식이 성립한다.

$$dG = -sdT + vdP + \sum \mu_i dn_i \quad (\mu: \text{chemical potential})$$

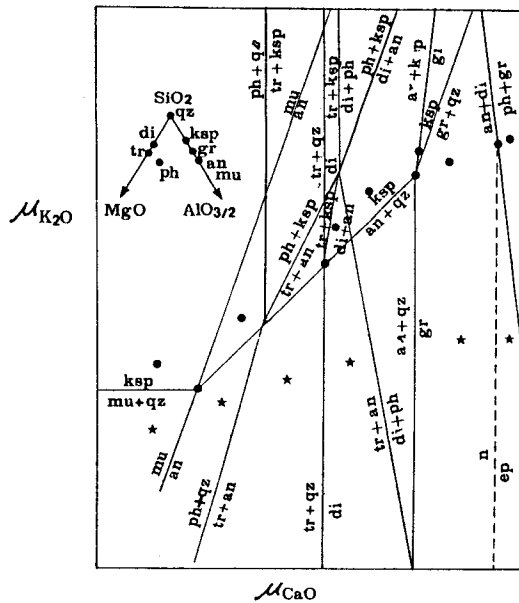


Fig. 7. μK_2O - μCaO diagram in the Al₂O₃-MgO-SiO₂-K₂O-CaO-H₂O system.

● Mineral assemblage in Wondong mine.
 * Mineral assemblage in Wooljin mine.
 Abb.: qz: quartz, di: diopside, tr: tremolite, Ksp: K-feldspar, gr: grossularite, an: anorthite, mu: muscovite, ph: prehnite.

좁은 地域에서 일어나는 각 平衡反應들은 거의 일정한 溫度와 壓力下에서 이루어지므로

$$dG = \sum \mu_i dn_i, \quad \sum \mu_i dn_i = 0$$

따라서

$$\mu K_2O dn K_2O + \mu CaO dn CaO = 0$$

$$\frac{\mu K_2O}{\mu CaO} = - \frac{dn CaO}{dn K_2O}$$

이와 같이 광물共生群을 形成하는 각 單變反應에 關係 적용하게 되면 de Lumen and VerKaern(1986)가 작도한 K₂O-CaO 化學포텐셜圖(Fig. 7)와 같다. 完全流動成分으로 作用하는 CaO가 증가 함에 따라 카리長石은 點角閃石을 거쳐 輝石化되고, 석류석을 形成하게 되는 과정을 觀察할 수 있을 뿐만 아니라, 스키른에서의 帶狀 構造의 형성 메카니즘을 파악할 수 있다.

고용체를 形成하는 광물, 즉 Fe 成分을 다량 포함하는 광물은 fO₂ 變化 개념에서 고찰되어야 한다. 이들 광물들이 모두 순수한 다이옵사이드, 그로슬라라이트라고 假定하면

地域에서의 녹염석 形成 反應時 보다 낮을 것으로 추정된다.

反應 (2)는 蔚珍地域의 스킨에서, 反應 (1)이 일어난 곳에서 輝石이 있을 경우 흔히 함께 관찰되어지는데 석류석의 변질보다 後期에 일어난 輝石의 角閃石化 현상이다. Walther와 Helgeson(1980)의 실험결과에 의하면 475°C일 경우 $X_{CO_2} > 0.1$ 이어야 하고 400°C일 경우 $X_{CO_2} > 0.01$ 되어야만 이 반응이 일어났다. 따라서 輝石의 角閃石化 변질현상은 X_{CO_2} 의 수치를 고려할 때 475°C 이상에서는 불가능하다. 그러므로 反應 (1)의 X_{CO_2} 를 고려하여 輝石의 角閃石化는 $0.01 < X_{CO_2} < 0.06$, 즉 약 400°C 정도에서 흔히 일어나는 것으로 여겨진다. 角閃石의 化學組成이 철분을 다량 포함한다면 fO_2 가 다시 중요한 변수로 될 수 있을 것이다.

葡萄石(prehnite)를 形成하는 反應 (3)은 X_{CO_2} 가 낮은 상태에서 일어나는데 平衡狀態에서는 400°C 일때 $X_{CO_2} = 0.01$ 이고 350°C 일때는 $X_{CO_2} = 0.005$ 이다. 즉 葡萄石은 X_{CO_2} 가 보다 낮은 상태에서 안정하게 있을 수 있다 (Kerrick, 1974).

스카른帶에는 거의 언제나 스피넬(sphene)이 觀察되는데 金紅石(rutile)으로 變質된 것이 관찰된 바 없다. 스피넬의 平衡反應에 관한 T- X_{CO_2} 관계는 Hunt와 Kerrick(1977)에 의해 조사 연구된 바 있다. 平衡反應 (3)은 蔚珍 및 院洞地域에서도 흔히 觀察되는데 이처럼 자철석과 더불어 葡萄石을 形成하며 反應 (1)과 反應 (2)가 함께 일어날 수 있는 상황은 T=400°C일때 $X_{CO_2} < 0.01$ 이고 =350°C일때 $X_{CO_2} \geq 0.005$ 로 추정된다.

酸素 퓨가시티(fO_2)

녹염석의 안정영역에 관한 실험적 研究는 Holdaway (1972)에 의해 수행된 바 있는데 녹염석의 化學組成 $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Al)$ 즉 pistasite의 몰분율(Xps)은 온도와 酸素의 퓨가시티(fO_2)에 따라 변하고 있으며 압력의 영향을 무시할 정도이다. 酸素의 퓨가시티가 높으면 높을수록 Xps는 증가하게 된다.

蔚珍地域의 녹염석의 Xps는 24-33으로 평균 Xps=30에 해당되는데 이는 HM과 NNO buffer사이의 중간에 해당된다. 석류석이 녹염석으로 變質交代될 때의 酸素 퓨가시티는 다음과 같이 추정된다.

$$\log fO_2 = -21 \text{ at } 500^\circ\text{C}, \log fO_2 = -26 \text{ at } 400^\circ\text{C}$$

한편 院洞地域은 석류석, 녹염석, 자철석과 共存하는

소량의 赤鐵石의 산출로 보아 광화시기 또는 變質 交代 時期에는 HM buffer를 넘지 않았는 것으로 보인다.

$$\log fO_2 = -18 \text{ at } 500^\circ\text{C}, \log fO_2 = -23 \text{ at } 400^\circ\text{C}$$

溫度

이 지역의 스킨 형성에 관한 압력조건은 규명되어 있지 않으므로 石英斑岩의 관입심도에 따른 조직적 특징과 일반적으로 스킨이 형성되는 壓力條件을 고려할 때 이들 地域의 스킨 形成시의 壓力을 1 Kb로 추정하며 溫度 領域을 考察하고자 한다.

스카른광물 중 初生광물에 해당하는 석류석은 初期 生 광물과 後期 광물로 다시 구분되어질 수 있는데, 蔚珍地域의 석류석의 初期 化學組成은 평균 $X_{gr} = 70 \text{ mol.}\%$ (시료 37-6, 01B-5)이며 이 석류석이 점차 안드라다이트화 되어간다. 한편 院洞地域에서는 初期 化學組成이 평균 약 $X_{gr} = 60 \text{ mol.}\%$ (시료 PJ70B, PJ70C)이며, 광화작용이 일어나 자철광체를 형성하고 磁鐵石과 共生하는 後期生成의 석류석은 거의 순수한 안드라다이트에 가깝다. 박노영과 박성원(1974)은 鉛, 亞鉛 광화대의 것은 $X_{gr} = 70 \text{ mol.}\%$ 이 상이고, 자철광체에 수반된 석류석은 거의 순수한 안드라다이트에 가까운 조성을 갖고 있다고 하였다. 鉛, 亞鉛 광화대의 광물共生群의 특징을 관찰한 바, 석류석들은 鉛 亞鉛 광화작용이 있기 전에 형성된 것으로 分類되어진다. 석류석은 순수한 그로슬러라이트일 경우 溫度의 최고 안정영역은 압력 2 kb일 때, 600°C로서 $X_{CO_2} = 0.2$ 이다 (Kerrick, 1977). 따라서 압력의 영향은 1 kb의 차이에 따라 35°C 정도 변하므로 무시할 수 있다.

석류석내에 철분의 함량이 점차 증가하여 순수한 안드라다이트로 된다면 溫度의 最高 및 最低安定領域은 더욱 확장하게 된다. 따라서 광물共生群의 특징과 석류석의 化學組成의 變化를 고려하여 Kerrick(1977)의 실험적 결과를 적용시키면 蔚珍地域의 初生스카른 形成溫度는 약 550°C~480°C이며, 院洞地域의 경우는 약 550°C~470°C에 해당된다.

그러나 최고 및 최저 영역은 輝石의 존재와 $X_{CO_2} < 0.1$ 및 珪灰石의 形成反應이 없는 점을 고려한 溫度이다. 두 地域에서 최고 溫度가 같은 점은 석류석만을 대상으로 온도를 推定하였기 때문인데, 다른 자료를 補完하고 압력을 보정한다면 두 지역에서의 最高溫度領域은 서로 다를 것이다.

위에서 觀察한 것 처럼 광물 및 相平衡에서 압력의 영

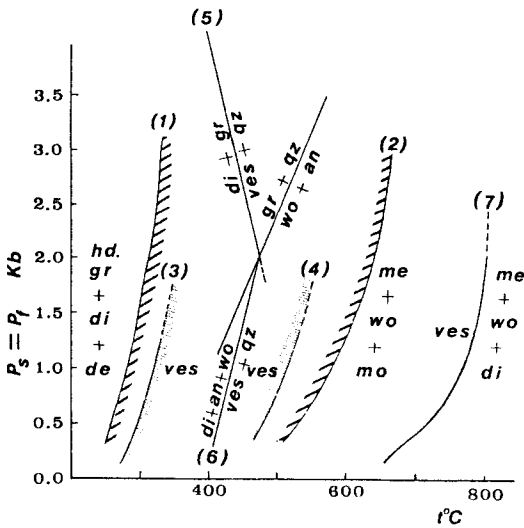


Fig. 8. Stability relations of vesuvianite. Lines (1) and (2) after Ito and Arem (1970), lines (3) and (4) after Shoji (1975) and lines (5), (6) and after Olesch (1978).

Abb.: gr: grossularite, hd.gr: hydro-grossularite, de: dehlenite, an: anorthite, qz: quartz, me: melilite, ph: prehnite, an: anorthite, wo: wollastonite, ves: vesuvianite, mo: monticellite.

향을 거의 무시할 수 있는 T-fO₂에서의 광물共生群에 의한 추정 또는 T-XCO₂에서의 平衡關係에 의하면 蔚珍 및 院洞地域의 二次 交代作用 또는 變質 현상은 400°C~350°C에서 일어난 것으로 여겨진다. 變質作用이 어느 특정한 溫度에서 일어나는 것이라고 보기보다는 溫度의 일정범위내에서 연속적으로 일어난 것으로 여겨진다.

베수비아나이트의 안정영역에 관한 실험적 결과들을 Fig.8에 표시하였는데, 이 그림에서 單變反應 (5),(6) 및 (7)은 Olesch(1978)의 실험결과로서 베수비아나이트와 石英이 공존하는 最下限線은 反應 (5)와 (6)이고 反應 (7)은 베수비아나이트만이 공존할 수 있는 最上限線이다. Olesch가 실험에 이용한 베수비아나이트는 Mg가 풍부한 광물이었다. 反應 (1)과 (2)는 Ito와 Arem(1970)의 실험 결과이며 反應 (3)과 (4)는 Shoji(1975)의 실험결과로서 안정영역이 보다 축소된 장점이 있다.

院洞地域의 베수비아나이트는 Al이 풍부하기때문에 Olesch의 실험 결과를 적용할 수가 없고 Shoji에 의한 실험결과를 받아 들이면, 압력 1 kb에서 420°C~610°C가 베수비아나이트의 안정영역이 된다. 그런데 석류석의 최대안정영역이 550°C정도이므로 베수비아나이트의 최고온도는 550°C이하가 될 것이다. 즉, 初生 스카른의 형성은

도는 420°C ≤ T ≤ 550°C로 추정된다.

考察 및 結論

(1) 院洞 및 蔚珍 스카른광상은 모두 流紋岩質岩의 石英斑岩을 關係 火成岩으로 갖는 Fe-Pb-Zn 스카른광상으로 院洞광상의 광화시기는 제 3기초(52 Ma)이지만 蔚珍광상의 광화시기는 불명이다. 즉, 蔚珍의 우백질화강암의 관입시기(880 Ma)와 광화시기는 岩石學的 特徵으로 보아 일치되지 않는다. 石英斑岩狀이 後期 變質의 정도에 따라 斑晶의 石英이 溶蝕되어지는 정도와 외부로부터 成分導入의 정도에 따라 다양한 構造와 化學組成을 갖은 岩石으로 변하며 소위 liparite는 이와 같은 초기 變質岩이다.

(2) 신선한 石英斑岩과 스카른帶에서 變質된 岩石 사이에는 主成分元素, 微量元素 및 稀土類元素 등의 증감 변화가 뚜렷이 관찰되었다. 變質帶에서 K₂O, CaO, MgO, MnO 및 total Fe₂O₃는 流動成分으로 作用하고 광물共生群의 형성과정에 따라 元素들의 流動性이 영향과 규제를 받고 있다. 한편 Al₂O₃는 恒狀 固定成分으로 존재하였다.

14種의 微量元素들 역시 각 元素들의 固相과 液相에서의 分配計數와 變質帶의 광물共生群의 形成에 따라 그 流動性과 固定性이 뚜렷이 구분되었다. 院洞 石英斑岩은 Eu/Eu* = -0.24로 酸化도가 무척 낮은 환원 상태에 있었다. 變質帶에서 가벼운 稀土類元素(LREE)는 流動性을 갖고 있음이 확인되었으며, 무거운 稀土類元素(HREE)는 熱水溶液으로부터 固定 成分化되면서 광물共生群形成에 포함된다. 熱水溶液內 稀土類元素들의 분포 및 변화향상은 이 熱水溶液이 石英斑岩과 同一 마그마 기원이긴 하지만 石英斑岩과는 다른 보다 심부에서 상승한 熱水溶液임을 알려 주었다.

(3) 院洞地域에서는 初期 스카른 形成時期에서부터 反應에 의한 카리 장석의 형성이 있고 거의 대부분의 스카른 광물共生群에서 觀察된다. 또한 광화작용의 시기에는 금운모의 發達이 특징적이다. 즉 熱水溶液의 강열한 카리교대작용과 母岩의 化學組成의 특징이 蔚珍地域에 비해 보다 뚜렷이 반영되었다. 院洞地域의 광물共生群은 스카른 末期로 가면서 K₂O의 化學 포텐살과 CaO의 化學포텐살이 모두 증가하는 방향으로 배열되지만 蔚珍 스카른의 광물共生群은 CaO의 化學포텐살만이 증가하는 방향으로 형성되어 간다.

(4) 院洞에서는 광물組成이 단일 광물내에서는 큰 변화를 보이지 않으나 蔚珍地域에서는 단일광물 내에서도

광물組成이 급격히 변한다. 즉 熱水溶液과 母岩과의 局部的 平衡現象이 院洞에서는 比較的 오랫동안 유지되지만 蔚珍地域에서는 相對的으로 局部的 平衡現象이 매우 짧은 시간에 일어났다. 이는 熱水溶液의 化學的 特長을 의미하는 것으로 院洞地域에서는 카리熱水溶液이 상승하면서 지하 하부의 석회질 모암을 다량 용해 시키면서 상승하여 그 상부의 모암과 반응을 하였기 때문에 모암과의 化學組成상의 차이가 적어 국부적 평형을 比較的 오랫동안 유지시킬 수 있었던 것으로 여겨진다.

(5) 스카른時期와 光化作用時期를 비교할때 두 지역 모두 스카른의 末期에 光化作用이 일어 났으며 磁鐵石光化作用은 鉛 亞鉛 光化作用 보다 먼저 일어났다. 院洞에서 觀察되는 微弱한 輝水鉛光化作用을 일으킨 熱水溶液의 유압(P)은 이 지역의 암력(P_{total})보다 낮아 強열한 光化作用을 일으키지 못한 것으로 여겨진다. 이는 構造的 特長으로 부터 쉽사리 인지된다.

(6) 院洞地域은 蔚珍地域의 스카른에 비해 熱水溶液의 酸素부가시티 (fO₂)가 높아 거의 순수한 다이옵사이드 및 금운모의 형성이 가능하였다. 蔚珍地域의 스카른이 變質交代될 때의 酸素부가시티는 -26 ≤ log fO₂ ≤ -21이고, 院洞地域의 後期 變質 鑛物 磁鐵石光化作用시의 酸素부가시티는 -23 ≤ log fO₂ ≤ -18에 해당된다.

XCO₂은 두 지역에서 모두 매우 낮았다. 變質광물 즉 자철석과 함께 흔히 수반되는 녹염석, 角閃石 및 葡萄石의 生成반응으로 보아 흔히 함께 일어나는 이들의 生成반응을 만족시킬 수 있는 0.005 ≤ XCO₂ ≤ 0.01이다.

(7) 석류석組成과 베수비아나이트의 安定領域으로 미루어 본 두 지역에서의 初生스카른 形成溫度는 蔚珍地域에서는 480°C < T < 550°C at 1 Kb이고 院洞地域에서는 420°C ≤ T ≤ 520°C 로 거의 같았다. 이는 석류석만을 대상으로 溫度를 推定하였기 때문인데 다른 자료를 보완하고 壓力을 보정하면 이 溫度領域은 달라질 것이다. 交代作用時的 二次 變質現象은 350°C ≤ T ≤ 400°C에서 연속적으로 일어난 것으로 여겨진다. 스카른 광물共生群에 대한 모델링과 上記의 物理化學的 조건은 太白山 光化帶에서 중요한 위치를 점하는 스카른광상의 特長이 된다고 여겨진다.

謝 辭

이 연구는 韓國 科學財團의 目的基礎研究 과제인 “太白山 鑛化帶 研究(細部 課題 : 스카른광상의 物理化學的

特徵)”의 一部이며 연구비를 지원해준 當 財團에 感謝를 드린다.

參考文獻

김규봉, 윤용덕 (1972) 지질광상조사 연구보고 제 14호. p. 381-420, 국립지질조사소
 김수영, 김진익, 임무택, 조동행, 구성분, 최중호 (1983) 태백산 지역 원동 광화대 Pb-Zn-Fe-Mo 광화작용에 대한 지질 광상조사 연구. 한국 동력자원연구소, 82-광물자원, 2-12, p. 201-258.
 김수진, 노진환, 이양락 (1988) 원동광산의 철광석에 수반되는 콘드로다이트에 대한 광물학적 연구. 한국 광물 학회지, 1권, p. 63-69.
 박노영, 박성원 (1984) 백운산 향사대 북연부의 스카른 광상의 성인 연구. 한국동력자원연구소, 83-광물자원 4-22, 60p.
 박희인, 장호완, 진명식 (1988) 태백산 지역내 광상의 생성년령. 광산지질, 21권, p. 57-67.
 de Limmen, G. van Marcke and VerKaern J. (1986) Physico-chemical study of skarn formation in pelitic rock, Costabonne peak area, eastern Pyrenees. Frances. Contrib. Mineral. Petrol, v. 93, p. 77-88.
 Ernst W. G. (1966) Synthesis and stability relations of ferrotremolite. Am. J. Sci., v. 264, p. 37-65.
 Eugster H. P. and Wones D. R. (1962) Stability relations of ferruginous biotite annite. J. Petrol., v. 3, p. 82-125.
 Gustafson W. (1974) The stability of andradite-hedenbergite and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H. J. Petrol., v. 15, p. 455-496.
 Hofmann A. (1972) Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its application to feldspars. Am. J. Sci., v. 272, p. 69-90.
 Holdaway M. J. (1972) Thermal stability of Al-Fe epidote as a function at fO₂ and Fe content. Contrib. Min. Petrol., v. 37, p. 307-340.
 Hunt J. A. and Kerrick D. M. (1977) The stability of sphene experimental redetermination and geologic implications. Geoch. et Cosm. Acta. v. 41, p. 279-288.
 Ito J. and Arem J. E. (1970) Idocrase : synthesis, phase relations and crystal chemistry. Am. Mineral., v. 55, p. 880-912.
 Kerrick D. M. (1974) Review of metamorphic mixed-volatile (H₂O-CO₂) equilibria. Am. Miner., v. 59, p. 729-762.
 Kerrick D. M. (1977) The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California. J. Petrol., v.18, p. 144-181.
 Korzhinskii D. S. (1970) Theory of metasomatic zoning. Oxford Univ. Press., New York, London, 162p.
 Olesch M. (1978) Obere thermische Stabilität von Vesuvian (Idocras) bis 2 kbar und Vesuvian + Quartz = bis 5 kbar im System CaO- MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. Fortsch. -Mineral., v. 56, 99p.
 Schreinemaker F. A. H. (1915-1925) In-, mono- and divariant equilibria. Koninkl. Akad. Wetenschappen Amsterdam-Proc., ed. anglaise, v. 18~28(29 articles).
 Shoji (1975) Role of temperature and CO₂ pressure in the formation of skarn and its bearing on mineralization. Eco. Geol., v. 70, p. 739-749.

Walther J. V. and Helgeson H. C. (1980) Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures : 1 equilibrium activities in non-ideal mixtures of CO_2 and H_2O . Am. J. Sci., v. 280, p. 275-606.

Zen E-An. (1966) Construction of pressure-temperature

diagrams for multicomponent systems after the method of Schreinemaker. A geometric approach. J. S. Geol. Survey. Bulletin, v. 1225, 56p.

1991년 12월 21일 원고접수