

韓國 太白山地域에 分布하는 古生代 石灰岩의 炭素와 酸素 同位元素에 關한 研究

金 奎 漢*

Carbon and Oxygen Isotope Studies of the Paleozoic Limestones from the Taebaegsan Region, South Korea

Kyu Han Kim*

Abstract: $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values were determined for the Paleozoic limestones (Great Limestone Series) from the Taebaegsan region and the age-unknown limestones (Janggun Formation) from the Janggun mine, Korea.

Limestones of the Great Limestone Series exhibit a range of carbon isotopic composition from -4.5 to $+1.3\text{‰}$ with a mean $\delta^{13}\text{C}$ value of -1.1‰ , relative to the PDB standard, and of oxygen isotopic composition from $+8.8$ to $+23.3\text{‰}$ with a mean $\delta^{18}\text{O}$ value of $+16.0\text{‰}$, relative to the SMOW, falling into the normal marine limestone range according to Keith and Weber (1964), and Degens and Epstein (1964).

Carbon isotopic composition of limestones of the Great Limestone Series becomes progressively lighter from Pungchon limestone of middle Cambrian age to mid-Ordovician Maggol limestone, possibly due to change in depositional environment in the Taebaegsan basin.

Variation in isotopic composition of limestones from Hwajeol to Dumugol formation offers the possibility or deposition in shallow sea environment, in which fresh waters were added in several stages.

Janggun limestone of unknown age may be correlated with the Paleozoic limestones of Great Limestone Series as inferred from the isotopic composition ranging from -2.8 to $+0.7\text{‰}$ of $\delta^{13}\text{C}$ and $+13.4$ to $+22.4\text{‰}$ of $\delta^{18}\text{O}$.

1. 序 言

韓國 中東部에 分布된 古生代 石灰岩類(大石灰岩統)의 炭素($\delta^{13}\text{C}$)와 酸素同位元素($\delta^{18}\text{O}$)의 特性을 밝히기 위해 層序가 명확하고 構造變化를 적게 받은 江原道 영월군 증산리(태백선 증산역부근) 부근에서 總 20個의 試料를 체계적으로 채취했다(그림 1). 本地域은 필자가 수차례 걸쳐 層序와 岩相의 變化를 비교적 잘 調査한 지역이기도 하다.

試料는 증산지역에서 풍촌석회암 5개, 화절층의 석회암 5개, 斗務洞層의 石灰岩 6개, 莫洞石灰岩 4개와 慶北奉化郡 將軍鎭山부근의 將軍石灰岩 5개 江原道 영월군 에미리 新禮美鎭山부근의 막골석회암 및 方解石 38개이다. 本研究의 目的은 古生代의 代表的인 石灰岩의 同位元素의 特性을 밝히므로서 古堆積環境解析 및 時代味詳의 石灰岩層들의 層序對比의 可能性여부를 검토하는데 있다. 時代味詳의 石灰岩은 將軍石灰岩을 택했고 新禮美鎭山부근에 分布하는 莫洞石灰岩도

비교검토하였다.

同位元素는 日本 名古屋大學 地化學研究室에서 測定하였다. 本研究를 爲해 여러가지로 指導해주신 名古屋

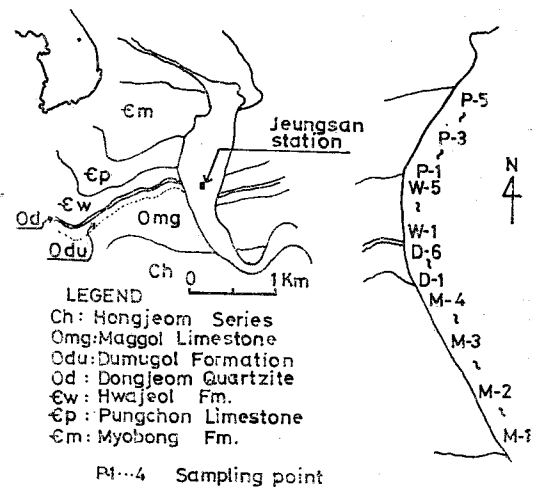


Fig. 1 Schematic map showing geology and sample sites of Jeungsan area (Geologic map is generalized from 1: 50,000 map by Geological Society of Korea, 1969)

* 延世大學校 地質學科

大學 中井信之教授께 사의를 표하며 시료채취에 협조 해주신 延世大學校 金勇俊學兄에게 감사한다. 그리고 本研究에 조언을 준 靜岡大學의 和田秀樹博士와 名古屋大學의 清棲保弘博士에게 사의를 표한다.

2. 實驗方法

石灰岩을 분말로 만들어 McCrea(1950)의 方法에 依해 25°C의 진공중에서 100% H₃PO₄로서 분해하여 CO₂를 만들었다. 試料의 量은 그의 순도에 따라 다르나 豊村石灰岩과 莫洞石灰岩은 50mg, 花折 및 斗務洞層 中の 石灰質세일의 경우는 100~150mg을 使用하였다. H₃PO₄는 30~40ml을 使用하였으며 반응시간은 2시간이다.

준비된 CO₂는 名古屋大學 地球科學科의 質量分析計 (Varian Mat. CH-7)를 사용하여 測定하였다.

測定된 同位元素의 값은 다음式으로 表示했다.

$$\delta(\%) = \left(\frac{R_{\text{試料}}}{R_{\text{표준시료}}} - 1 \right) \times 10^3$$

여기서 R은 試料 또는 標準物質試料의 ¹³C/¹²C, ¹⁸O/¹⁶O의 比이다. 標準物質의 炭素는 PDB(Belemnite from the Pee Dee formation, south Carolina) 酸素는 SMOW (Standard Mean Ocean Water)이다. 測定精密度는 δ¹³C, δ¹⁸O 共히 ±0.2%이다.

3. 地質概程

試料採取地域은 우리나라 古生代地層의 層序가 잘 發達된 江原道 증산地域으로서 本域의 層床는 表1과에서 보는바와 같이 中部캄브리아紀의 豊村石灰岩層을 下部로하여 上部캄브리아紀의 花折層 下部오도뷔스紀의 銅店硅岩層과 斗務洞層 中部오도뷔스紀의 莫洞層順으로 構成되어 있다. 莫洞層上部에 不整合으로 平安系의 紅店統이 놓인다.

이들 地層의 走向은 대체로 N45~70°E 傾斜는 40~70°SE이다. 豊村石灰岩은 白色, 灰色 또는 핑크色の 結晶質乃至 非晶質石灰岩으로 本域에서의 層厚는 約 250m이다. 花折層은 灰色, 綠灰色 石灰岩으로 argillaceous layer와 calcareous layer가 瓦層을 이룬다. 層厚는 120m이다. 銅店硅岩層은 5-8m의 層厚를 이루며 優白色乃至 黑色 硅岩으로 되어있다. 斗務銅層은 岩相은 花折層과 類似하나 銅店硅岩層을 鍵層으로 하여 區分되며 層厚는 60~70m이다. 最上部의 莫洞石灰岩은 灰色乃至 暗灰色의 結晶質石灰岩, 돌로마이트質 石灰岩으로 構成되며 層厚는 300m이다.

4. 測定結果

大石灰岩統의 石灰岩中 方解石의 δ¹³C과 δ¹⁸O의 測

표 1 대석회암층의 층서 (IGCP/CPPIand KIGAM, 1977)

Ordovician	Middle	Caradocian	Actnoceroides, Phragmodus	Joseon Supergroup	Great Limestone Group	Duwibong Ls.	Sangdeog Group	Yemisan Series	Champ-lainan	Mohamkian
		Liandellian	Orthoceroides, Eoplacognathus			Jigunsan Shale				
		Llanvirnian	Clarkella, Polycaulalus			Maggol Ls.				
	Early	Arenigian	Protopliomerops, Oistodus, Scolpodes, Asaphellus, Scandods			Dumugol Shale	Mungog Series	Candian		
Tremadocian		Pseudokainella	Donjeom Quartzite							
Cambrian	Late	Lingula flags	Eoorihis, Chosonodina, Dietyites, Kaolishania, Furnishina, Chuangia, Prochuangia, Procondontus			Yanodug Grop	Sanchong Group	Hwajeol Formation	Homyeong Series	Croixian
	Middle	Menevian	Drepanura, Stephano cam					Sesong Slate		
			Olenoides, Solenoparia, Megagraulos					Daegi Formation	Lyeonnae Series	Albertan
	Early	Harlechian	Bailiella, Mapania, Elrathia, Rodilichia					Myobong Slate		
pre-Cambrian									Taebagsan Series	

Tab. 2 Isotope data for limestone of the Great Limestone Series and Janggun limestone formation, Korea.

stratigraphy		sample	description	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB) ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) ‰	
Series	Maggol Limestone	M-1	light grey limestone	-4.5	21.6	
		M-2	grey limestone	-2.2	23.3	
		M-3	dark grey crystalline limestone	-2.0	14.1	
		M-4	grey crystalline limestone	-1.4	8.8	
	Dumugol Formation	D-1	dark grey limestone	-1.0	16.5	
		D-2	dark grey limestone	-1.0	18.4	
		D-3	dark grey limestone with argillaceous films	-1.0	16.1	
		D-4	dark grey limestone	+0.2	12.7	
		D-5	dark grey crystalline limestone	-0.7	14.2	
		D-6	dark grey limestone interlayered with argillaceous layers	-0.9	15.6	
	Limestone	Hwajeol Formation	W-1	dark grey limestone	+0.9	15.4
			W-2	dark grey limestone	-0.3	15.4
			W-3	greenish calcareous shale	-1.8	21.1
			W-4	dark grey limestone	-1.9	18.1
W-5			dark grey limestone	-4.5	20.9	
Great	Pungchon Limestone	P-1	pink limestone	-1.2	10.6	
		P-2	dark grey limestone	+1.3	13.3	
		P-3	grey crystalline limestone	+0.6	12.4	
		P-4	grey crystalline limestone	+1.0	13.3	
		P-5	grey crystalline limestone	-0.9	18.7	
average				-1.07	16.03	
Janggun limestone formation	Janggun limestone formation	J-1	grey crystalline limestone	-1.1	19.9	
		J-2	light grey crystalline limestone	-2.1	17.4	
		J-3	light grey crystalline limestone	-1.9	15.7	
		J-4	grey crystalline limestone	+0.7	13.4	
		J-5	grey crystalline limestone	-2.8	22.4	

定結果는 表 2 와 같다.

大石灰岩統의 石灰岩의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 $-4.5 \sim +1.3\%$ 이고 $\delta^{18}\text{O}$ 은 $8.8 \sim 23.3\%$ 로서 평균값은 $\delta^{13}\text{C}$ 이 -1.07% , $\delta^{18}\text{O}$ $+16.03\%$ 이다. Keith 와 Weber(1964)의 자료에 의하면 이는 平均 海成 石灰岩보다 $\delta^{13}\text{C}$ 은 1.7% , $\delta^{18}\text{O}$ 은 9% 정도 가벼우며 캄브리아紀—오도비스紀의 石灰岩의 평균 값보다도 $\delta^{13}\text{C}$ 은 1.3% , $\delta^{18}\text{O}$ 은 6.2% 가볍게 나타난다. 各層別로 보면 豊村石灰岩은 $\delta^{13}\text{C}$ $-1.2 \sim +1.3\%$, $\delta^{18}\text{O}$ $10.6 \sim 18.7\%$, 花折層은 $\delta^{13}\text{C}$ $-4.5 \sim +0.9\%$, $\delta^{18}\text{O}$ $15.4 \sim 21.1\%$, 斗務洞層은 $\delta^{13}\text{C}$ $-1.0 \sim +0.2\%$, $\delta^{18}\text{O}$ $12.7 \sim 18.4\%$, 莫洞石灰岩은 $\delta^{13}\text{C}$ $-4.5 \sim -1.4\%$, $\delta^{18}\text{O}$ $8.8 \sim 23.3\%$ 이다 (Fig. 2).

5. 對比의 解析

이들 安定同位元素의 값을 $\delta^{13}\text{C}$ 대 $\delta^{18}\text{O}$ 의 diagram 에 적어보면 (Fig. 3) 거의가 海成石灰岩에 해당된다

(Keith and Weber, 1964; Degens and Epstein, 1964). 連花鑛山地域에 分布하는 豊村石灰岩의 測定結果도 이와 잘 一致한다(Yun, 1978). 또한 海成기원의 석회암의 $\delta^{13}\text{C}$ 의 범위는 Shieth and Taylor (1969), Shepard and Schwarcz (1968)의 研究와도 잘 일치한다. 이와같이 堆積環境研究에 同位元素가 이용되기 시작한 것은 Degens et al(1957, 1958)부터이며 Keith 와 Weber (1964)에 의해 marine limestone 과 fresh-water limestone 의 구별에 유익한 연구결과가 얻어졌다. Keith 와 Weber 에 의하면 marine limestone 의 $\delta^{13}\text{C}$ 의 평균값은 $+0.56\%$, $\delta^{18}\text{O}$ 의 평균값은 24.96% 이고 fresh-water limestone 의 $\delta^{13}\text{C}$ 의 평균값은 -4.93% , $\delta^{18}\text{O}$ 은 21.45% 로 海成석회암과 담수성석회암 사이에 동위원소의 값의 현저한차가 있음을 밝혔다. 이와같이 담수기원의 石灰岩의 同位元素가 海成기원보다 가벼운 것은 陸成腐植土와 陸成植物의 유입에 따른 ^{13}C 의 결

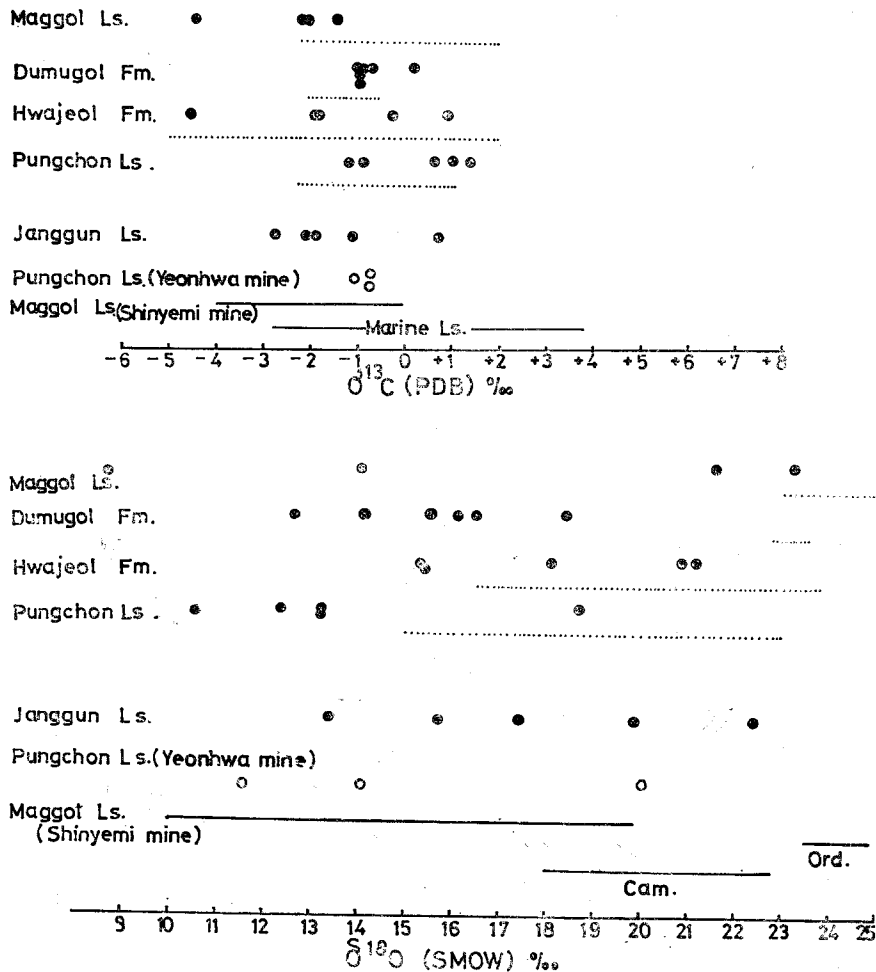


Fig. 2 Distribution of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values for calcite of limestone of the Great Limestone Series from the Taebaegsan region, the Janggun limestone formation from the Janggun mine and Maggol limestone from the Shinyemi mine. Marine limestone data after Shieth and Taylor(1969). Data of Cambrian~Ordovician limestone (dotted line) after Keith and Weber (1964). Data of Pungchon limestone from the Yeonhwa mine after S. Yun (1978).

됨에 기인한 것으로 설명했다.

산소($\delta^{18}\text{O}$)의 동위원소 값은 一般적으로 堆積後의 isotopic fractionation 을 탄소보다 더욱 쉽게 받고 meteoric water, diagenesis, recrystallization 等の 堆積後作用에 의해 $\delta^{18}\text{O}$ 의 값의 變化가 심하다. Fig. 2에서와 같이 大石灰岩統의 石灰岩의 경우도 마찬가지로 $\delta^{18}\text{O}$ 의 값이 變化의 폭이 넓다. 大石灰岩統 石灰岩의 $\delta^{18}\text{O}$ 은 Keith와 Weber(1964)가 측정된 變質을 받지 않은 古生代層의 것보다 4~8% 정도 가볍게 나타난다. 이는 regional metamorphism에 기인한 것으로 고려된다.

時代未詳의 將軍石灰岩은 $\delta^{13}\text{C}$ $-2.8\sim+0.7\%$, $\delta^{18}\text{O}$ $13.4\sim22.4\%$ 이다. 이들 값은 해석기원이고 大石灰岩

統 石灰岩의 값의 범위에 들어간다(Fig. 2). 그리고 新禮美광산부근의 莫洞石灰岩도 大石灰岩統의 값과 대비가 되나 가볍게 나타난다. 왜냐하면 褶曲變成作用을 받았기 때문으로 해석된다.

日本の 古生代 페름紀의 石灰岩의 경우 $\delta^{13}\text{C}$ 은 $0\sim+4\%$, $\delta^{18}\text{O}$ 은 $16\sim28\%$ 이다(Osaki, 1973). 그리고 Kamioka 광산부근에 分布하는 Hida 變成岩內에 埋藏된 石灰岩은 $\delta^{13}\text{C}$ $-0.6\sim+4.6\%$, $\delta^{18}\text{O}$ 은 $9\sim24\%$ 이다(Wada, 1977).

地質時代에 따른 同位元素의 變化에 對해 Veizer and Hoefs(1976)은 古生代와 先캄브리아紀 石灰岩에서 $\delta^{13}\text{C}$ 은 3% 정도 先캄브리아의 것이 무거우며 $\delta^{13}\text{C}$ 대 $\delta^{18}\text{O}$

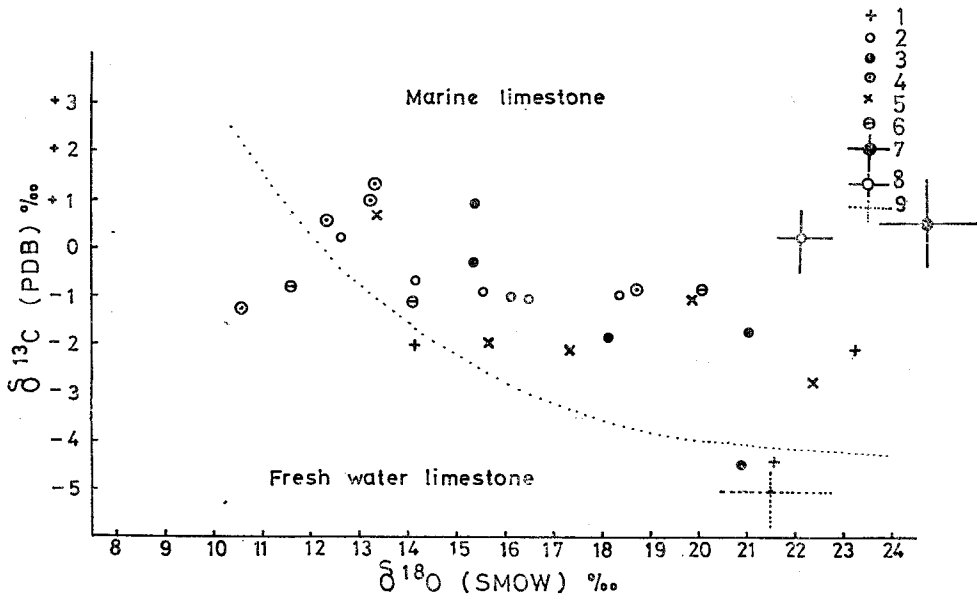


Fig. 3 Carbon and Oxygen isotopic composition of limestone of the Great Limestone Series from the Taebaegsan region.
 1; Maggol limestone 2; Dumugol formation 3; Hwajeol formation 4; Pungchon limestone 5; Janggun limestone 6; Pungchon limestone from the Yeonhwa mine 7, 8, 9; Average values of marine limestone, Cambro-ordovian limestone and fresh water limestone respectively, after Keith and Weber(1964).

에 대하여 plot 한 그림에서도 고생대와 선캄브리아紀 石灰岩에서의 차이를 잘 보여주었다.

6. 同位元素 값의 變化

일반적으로 大石灰岩統의 石灰岩의 $\delta^{13}C$ 은 캄브리아紀의 豊村層에서 오도뷔스紀의 莫洞層으로 감에 따라 가벼워진다(Fig. 4). 이와같은 경향은 Keith와 Weber의 결과와 反對되는 경향이다. $\delta^{13}C$ 의 變化보다, $\delta^{18}O$ 의 變化가 더욱 심하다. 이와같은 $\delta^{13}C$ 이 가벼워지는 變化는 다음과 같은 原因으로 해석된다.

- (1) 堆積時의 fesh-water의 유입의 점차적인 증가,
- (2) 海水기원의 堆積環境에서 기후의 영향에 의해 海水溫의 증가, (3) 유기물의 양의 증가.

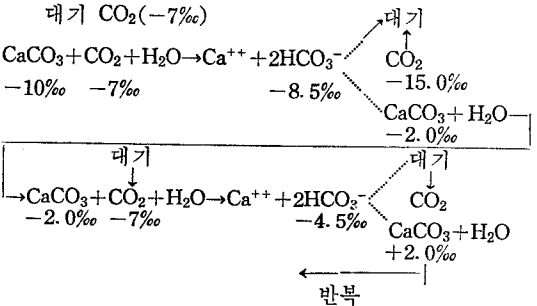
各地層別로 보면 $\delta^{13}C$ 은 花折層에서만 상부로 갈수록 무거워진다. 또한 各層의 境界부에서 일반적으로 同位元素값의 變化가 뚜렷함을 볼 수 있다. 특히 花折層과 斗務洞屬에서 同位元素의 變化가 심한 경향이 있다.

花折層의 堆積環境에 대하여 Yun(1978) 碳酸監補整水準의 深海性 堆積이라했고, 손치무와 정창희(1965)는 平均원에 인접한 淺海性 堆積環境이라 했다.

그러나 $\delta^{13}C$ 과 $\delta^{18}O$ 의 同位元素의 값의 變化를 고

려해보면 花折層과 斗務洞屬의 堆積環境은 太白山 堆積盆地內에 氣溫變化, 造陸運動等에 기인한 海水面의 變化等과 동시에 淡水의 유입이 수차있었던 淺海成堆積環境으로 解析된다. 이와같은 해석의 하나의 근거는 花折層에서 $\delta^{13}C$ 이 상부로 갈수록 무거워지고 $\delta^{18}O$ 은 가벼워지는 경향에서이다. 또한는 화절층과 두무동층의 石灰岩에서 $\delta^{13}C$ 과 $\delta^{18}O$ 의 變化가 심한데 기인한다. 花折層에서 $\delta^{13}C$ 이 무거워지는 것은 太白山堆積盆地內에서 海成의 堆積層이 部分溶解를 반복한데 기인한 것으로 고려된다.

中井信之外 3人(1975)의 부분용해 과정의 실례증의 하나는 다음과 같다.



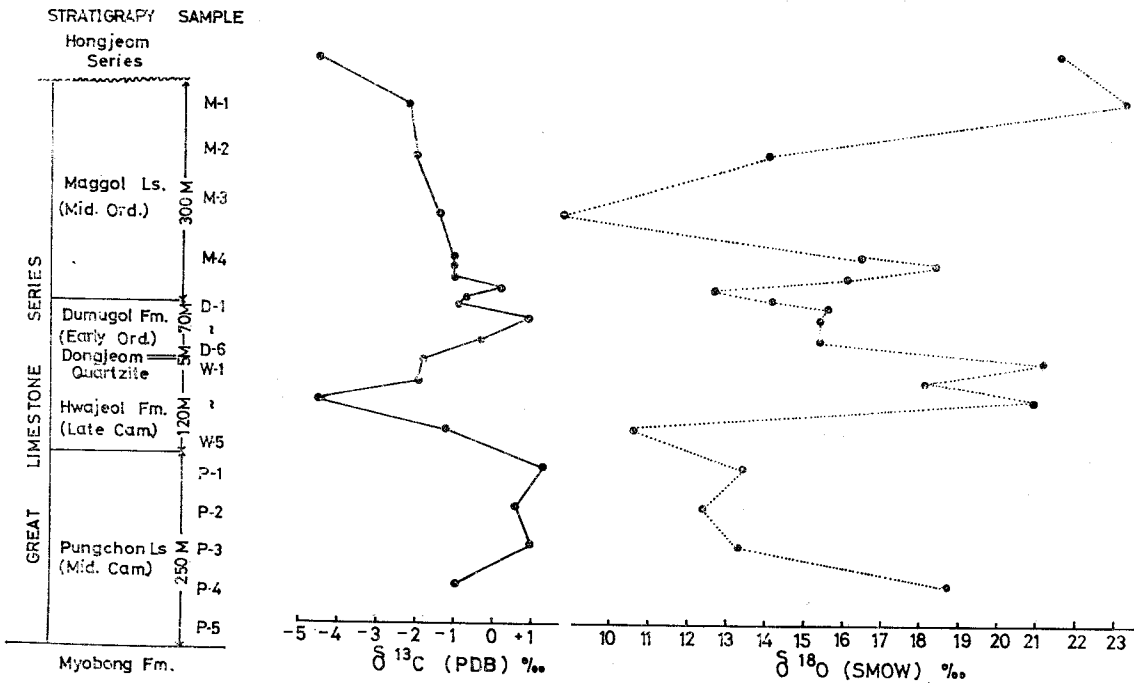


Fig. 4 Variation of $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of calcite of limestone from the Pungchon limestone to Maggol limestone in the Taebaegsan region, Korea.

위와 같은 작용을 반복하므로써 점차 $\delta^{13}C$ 은 무거워진 것으로 解析이 可能하다.

斗務洞層에서 미소한 變化는 부분용해도 여러번 반복되면 $\delta^{13}C$ 變化가 없어지게 됨에 기인한다.

그러나 위와 같은 모든 解析은 堆積後 各地層이 여러가지 地質作用을 거의 동일하게 받았다는 가정하에서 가능하며 diagenesis, recrystallization 등 堆積後의 地質作用에 의해 isotopic fractionation이 일어나므로 이와같은 문제가 安定同位元素로서 古堆積環境解析에 하나의 問題點으로 남아 있다.

7. 結 論

大石灰岩統의 石灰岩의 $\delta^{13}C$ 은 $-4.5 \sim +1.3\text{‰}$ 이고 $\delta^{18}O$ 은 $8.8 \sim 23.3\text{‰}$ 로서 이것이 海成起源임을 가르킨다. 豊村石灰岩은 $\delta^{13}C$ 이 $-1.2 \sim +1.3\text{‰}$, $\delta^{18}O$ 이 $10.6 \sim 18.7\text{‰}$, 花折層은 $\delta^{13}C$ $-4.5 \sim +0.9\text{‰}$, $\delta^{18}O$ $15.4 \sim 21.1\text{‰}$, 斗務洞層은 $\delta^{13}C$ 이 $-1.0 \sim +0.2\text{‰}$, $\delta^{18}O$ 은 $12.7 \sim 18.4\text{‰}$ 이고 莫洞石灰岩은 $\delta^{13}C$ $-4.5 \sim -1.4\text{‰}$,

$\delta^{18}O$ $8.8 \sim 23.3\text{‰}$ 이다. 이들 $\delta^{13}C$ 의 값은 Keith와 Weber(1964)의 古生代의 各時代別 石灰岩의 同位元素의 값의 범위와 잘 一致하나 $\delta^{18}O$ 은 $4 \sim 8\text{‰}$ 가볍게 나타난다. 이는 regional metamorphism時의 oxygen shift에 기인한 것으로 해석된다.

$\delta^{13}C$ 은 中部캄브리아紀의 豊村層에서 中部오도비스紀의 莫洞層으로 감에 따라 가벼워지고 $\delta^{18}O$ 變化가 심하다. 이는 堆積環境의 變化에 기인하는 것으로 해석된다.

同位元素의 特性으로 보면 花折層과 斗務洞層의 堆積環境은 太白山堆積盆地에 氣候變化, 造陸運動等에 기인한 海水面의 變化와 同時에 淡水의 流入이 수차 있는 淺海性環境에서 堆積된 것으로 고려된다.

將軍石灰岩의 $\delta^{13}C$ 은 $-2.8 \sim +0.7\text{‰}$, $\delta^{18}O$ 은 $13.4 \sim 22.4\text{‰}$ 로서 海成起源을 가르키며 大石灰岩統의 石灰岩 값의 영역에 들어간다. 이는 本石灰岩層이 朝鮮系 大石灰岩統의 石灰岩層에 對比될 수 있는 가능성을 제시해준다.

References

- Degens E. T. and Epstein S., 1962, Relationship between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites: Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geol. v. 46, p. 534.
- Kim, K. H., 1979, Carbon and oxygen isotope studies of limestone from the Shinyemi mine: unpublished manuscript.
- Keith, M. L. and Weber, J. N., 1964, Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils: Geoch Cosmoch v. 28, p. 1787-1816.
- McCrea, J. M., 1950, On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale: J. Chem. phys. v. 18, p. 849-857.
- Naki, N., Wada, H., Kiyosu, Y., and Takimoto, M., 1975, Stable isotope studies of the salts and water from lake Vanda, Dry valley, Antarctica -origin of salts and water, and geologic history of the lake: Geoch J. v. 9, p. 37-50.
- OsaKi, 1973, Carbon and oxygen isotopic composition of Tertiary and Permian dolomites in Japan: Geoch. J. v. 6, p. 163-177.
- Shieth, Y. N. and Taylor, H. P. Jr., 1969, Oxygen and carbon isotope studies of contact metamorphism of carbonate rocks: J. petrol. v. 10, part 2, p. 307-331.
- Son, C. M. and Cheong, C. H., 1965, Sedimentary environment and geologic structures of the Taebaegsan region: Seoul Univ. J. (A) 15, p. 1-31.
- Wada, H., 1977, Isotopic studies of graphite in metamorphosed carbonate rocks of Central Japan: Geoch, J. v. 11, p. 183-197.
- Yun, S., 1978, Petrography, chemical composition, and depositional environments of the Cambro-Ordovician sedimentary sequence in the Yeonhwa I mine area, Southeastern Taebaegsan Region, Korea: J. Geol. Soc, Korea v. 14, no. 4, p. 145-174.
- Geological Society of Korea, 1962, Geologic atlas of Taebaegsan Region
- Veizer, J. and Hoefs, J., 1976, The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks: Geoch. Cosmoch, v. 40, p. 1387-1395.