

上東鑛床의 同位元素研究

文 建 柱*

Stable Isotope Study on the Sangdong Deposit

Kun Joo Moon

Abstract: Representative sulphide samples from the Sangdong skarn orebody and quartz veins show relatively narrow ranges of sulphur isotope values ranging from +5.5 to +6.9 permil and average +5.0 permil with a standard deviation of 0.77 permil. Much higher temperature isotopic temperatures than homogenization temperatures may indicate even minerals in contact did not form together in isotopic equilibrium. Under conditions of formation of the skarn and quartz veins, $\delta^{34} \text{S}$ ranges from +4.5 to +5.3 permil, suggesting a magmatic origin for the sulphur.

Carbon and oxygen isotope values seem to show some of the spread of increasing $\delta^{13}\text{C}$ values of the interbedded limestone with distance from the central zone of the Sangdong mineralization. Negative values of $\delta^{13}\text{C}$ fluids appear to be typical of many ore deposits including those of magmatic origin.

Calculated $\delta^{18}\text{O}$ values of the fluids are typical of those derived from magmatic sources.

序 言

地質鑛床研究에 安定同位元素(stable Isotope)를 導入 摘用시킴으로써 70年代初부터 地化學의 次元에서의 鑛床研究는 새로운 角度로 再檢討되어졌으며, 進一步하는 鑛床學 발전의 기틀을 구축한 바 있다. 우리 國內 현 실로서는 아직 우리가 직접 분석해 볼 수 있는 시설을 갖추지 못하고 있으나, 기초과학에서 지질학의 발전을 갈구하는 우리로서는 지질학의 한국적 낙후성을 탈피 하는 뜻에서도 지질학도의 관심을 몰아 既 조사된 자료에 대한 동위원소적 연구를 시도해 봄으로써 획기적 발전의 터전을 구축할 수 있으리라는 信念에서 既作成 報告된 본인의 학위논문(Tasmania University, 1983)의 일부가 된 동위원소 연구결과를 재정리하여 소개하고자 한다.

본 연구의 목적은 상동광상을 생성케한 광화용액의 동위원소적 성질을 밝혀냄으로써 광상성인의 기초근거를 얻어 보기위함이 주목적이고 부수적으로는 좀더 정량적으로 광상성인에 대한 연구를 다루는 데 큰 意義를 두었다. 황, 탄소 및 산소동위원소 분석결과가 거의

동일한 근원으로 부터 유래한 것임을 다 같이 입증해 줌으로써 본 동위원소의 연구결과는 상동광상의 근원이 마그마에 근원을 두었음을 확증시키는데 크게 기여하고 있다.

試料準備

試料採取

上東 중석광상의 鑛體는 Skarn 鑛體와 石英脈으로 大別되지만(Moon, 1983), 모든 황화물과 方解石 및 石英은 兩者에 모두 胚胎되고 있는만큼 黃, 炭素, 酸素 등의 동위원소의 相異如否를 규명하기 위해 Table, 1, 3, 5에 기재된 것처럼 Skarn과 石英脈 兩者에 대해 各各의 시료를 취하였다.

分析用 가스 抽出方法

황동위원소

(가) 所要黃化物量(Cu₂O 0.15g 병행사용)

황 철 석 12.0mg 황 동 석 16.0mg

방 연 석 50.0mg 섬 아연 석 20.0mg

취수연석 17.0mg 창 연 석 34.0mg

(나) 원 리

계량된 황화물을 950°C에서 Cu₂O와 함께 태워 나오는 SO₂, CO₂, H₂O를 포집하였다가 불필요한 CO₂와

* 韓國動力資源研究所

Table 1 $\delta^{34}\text{S}$ values of sulphide minerals from the Sangdong deposit. (in permil.)

| Sulphides | Sample No. (field no.) | Host Rock | $\delta^{34}\text{S}$ | Mean | Standard Deviation |
|--------------|------------------------|-------------------|-----------------------|------|--------------------|
| Pyrite | 106154(B-1-2) | quartz vein | +4.9 | +5.4 | 0.74 |
| | 106155(B-1-6) | quartz vein | +5.0 | | |
| | 106157(Sang) | quartz vein | +4.6 | | |
| | 106158(3-21) | quartz vein | +5.3 | | |
| | 103208(G-1-4) | quartz vein | +5.4 | | |
| | 103214(M-2-4) | quartz vein | +4.9 | | |
| | 103216(N-1-7) | quartz vein | +6.7 | | |
| | 103222(p-1-5) | quartz vein | +6.6 | | |
| Molybdenite | 103125(0217) | quartz-mica skarn | +5.8 | +5.5 | 0.68 |
| | 103156(0138) | calcite vein | +6.2 | | |
| | 103203(F-3-2) | quartz vein | +6.3 | | |
| | 103200(F-2-2) | quartz vein | +5.4 | | |
| | 103151(0185) | quartz vein | +4.9 | | |
| | 103152(0208) | Jangsan Quartzite | +4.4 | | |
| Pyrrhotite | 103153(0168) | quartz vein | +4.9 | +4.9 | 0.66 |
| | 106159(0128) | quartz vein | +4.4 | | |
| | 106160(Po-0) | Pyroxene skarn-0 | +4.6 | | |
| | 106161(Po-5) | pyroxene skarn-5 | +4.2 | | |
| | 106162(Po-7) | pyroxene skarn-7 | +5.0 | | |
| | 103150(Bt-1) | quartz-mica skarn | +4.3 | | |
| | 106163(Po-15) | pyroxene skarn-15 | +6.1 | | |
| | 106164(Po-17) | pyroxene skarn-17 | +5.8 | | |
| Sphalerite | 103208(G-1-4) | quartz vein | +5.3 | +4.9 | 0.4 |
| | 103216(N-1-6) | quartz vein | +4.5 | | |
| Chalcopyrite | 106157(Sang) | quartz vein | +4.8 | +4.8 | 0.24 |
| | 106158(3-21) | quartz vein | +5.1 | | |
| | 106165(005) | quartz vein | +4.7 | | |
| | 106166(0056) | quartz vein | +4.4 | | |
| | 106167(0035) | quartz vein | +5.0 | | |
| Bismuthinite | 106168(0119) | quartz vein | +4.7 | +4.3 | 0.4 |
| | 106169(SK) | total skarn | +3.9 | | |
| Galena | 103208(G-1-4) | quartz vein | +3.7 | +3.6 | 0.1 |
| | 103214(M-2-4) | quartz vein | +3.7 | | |
| | 103216(N-1-6) | quartz vein | +3.5 | | |

** Key: field no. indicates levels; B=Baegun lv. Sang=0 lv. 3=3rd lv. G=5th lv. M=9th lv. N=10th lv. P=12th lv. Po-5=5th lv. Po-17=17th lv.

H₂O는 냉각상태에서 갖는 특성의 差를 이용하여, SO₂로 부터 분리제거시킨다. H₂O는 acetone-dry ice 혼합물을 사용하여 냉각시킴으로써 분리시키며, CO₂는 n-pentane(-131°C)의 冷却溫度에서 SO₂의 400배나 되는 증기압을 가짐으로써 CO₂를 배출케하여 SO₂만을 최종적으로 채집한다.

탄소동위원소

30mg 이상의 方解石을 phosphoric acid와 반응시켜 CO₂ 가스를 포집한다. 액체질소와 acetone-dry ice 혼합물을 사용하여 黃의 경우와 유사한 방법을 이용해 H₂O를 제거하고 CO₂만을 최종적으로 채집한다.

황 동위원소 연구

스카른광체와 석영맥에서 채취된 대표적인 황화물에 대한 분석결과는 Table 1과 같다. δ³⁴S permil 값은 Canon Diablo troilite에서 표준화하였고 분석결과의 정확도는 약 ±0.1 permil이다.

上東鑛床 황화물이 보이는 황의 동위원소값은 +3.5로부터 +6.7 permil의 범주에 놓이며 평균치는 +5.0 permil이며 표준편차는 0.77 permil로 대체로 좁은 범위의 변화를 갖는 결과를 보여, 黃의 기원이 거의 同一起源의 것임을 暗示해 주고 있다. 휘수연석, 황철석, 자류철석, 섬아연석, 황동석, 창연석, 방연석의 평균 δ³⁴S 값이 점차 감소하고 있는 순서는 Bachinski (1969)의 분석결과와 一致하고 있어 대체적으로 上東鑛床의 黃化鑛物사이에 황의 동위원소는 평형상태에 이르렀음을 암시해 준다. 황철석과 자류철석의 경우, 深度에 따라 δ³⁴S 값이 증가하는 경향을 보여준다. (예 황철석의 경우 상부에서 δ³⁴S는 +5.4이하이나 심부에서는 δ³⁴S가 +6.6 permil 이상이 된다. 자류철석의 경우 상위부에서 +5.0 permil이나 심부에서 +5.8 permil 이상이 된다.)

공존하는 5雙의 황화광물이 지질온도계로 이용될 수 있을 가능성을 찾아 분석되었다. 그렇지만 황철석을

포함하는 황화광물의 雙은 그 분류작용(fractionation)에서 一貫性이 결여됨으로써 通常 황철석에 관계된 産狀이 보이고 있듯이 (Ohmoto et al., 1979) 평형상태에 이르지 못하였음을 암시해 주고 있다. Ohmoto와 Rye (1979)의 공식에 대입되어 계산된 황철석-방연석 雙의 온도는 471°C로부터 686°C의 범위를 보이며 섬아연석-방연석의 경우는 547°C에서 607°C까지의 변화를 갖는다. 이들 동위원소 지질온도계로부터의 온도는 황화광물을 수반하는 石英의 流體包有物로부터 얻은 充填溫度보다 훨씬 높게 나타나고 있는 바, 동위원소의 온도는 분명 이들 雙의 광물들이 동위원소적 평형에서 형성되지 않았기때문에 엄청난 差의 온도를 보인 것이라고 추정치 않을 수 없다. 열역학적 실험결과 (Burton et al., 1982, Gamble, 1982)에 의하더라도 스카른에서의 황철석의 안정온도가 376°C(1Kb)이하이었으리라는 사실을 근거로해서도 동위원소적 불평형을 공존하는 두 황화물에서도 찾아볼 수 있음을 입증해 보이고 있다.

스카른에서 산출되는 황화물보다 더 많은 황화물이 石英脈으로부터 채취된 것이었으나 황화광물의 δ³⁴S의 값들이 스카른광체나 石英脈에서 모두 유사한 값을 보이고 있으므로 해서 스카른에서 산출되는 것에 대해서는 더 많은 시료를 다룰필요가 없음을 확인하였다 (Table 1).

스카른 광물과 석영맥은 酸性(pH≈4)의 환원환경 (자철석, 자류철석, 황철석 共生)에서 형성되었다고 추정되고 있으므로 (Moon, 1983) 이러한 환경조건에서 H₂S(수성)는 아마도 가장 우세한 황족이었을 것임으로 광화용액의 δ³⁴S 값은 섬아연석의 δ³⁴S 값과 유사하고 황철석의 것 보다는 약간 낮은 값이었을 것으로 추정된다 (Ohmoto and Rye, 1979).

비교적 후기에 해당하는 스카른 광체의 자류철석과 石英-雲母 스카른의 황화광물의 생성온도를 350°C 또는 400°C로 가정하고 석영맥의 경우는 350°C로 가정하

Table 2 δ³⁴S values of coexisting pairs.

| Sample No. | δ ³⁴ S _{py} | δ ³⁴ S _{cp} | δ ³⁴ S _{sp} | δ ³⁴ S _{gn} | Δ | Temperature (T _h) °C |
|------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------|-------------------------------------|
| 106157 | 4.6 | 3.8 | | | -0.2 | |
| 106158 | 5.3 | 5.1 | | | +0.2 | |
| 103208 | 5.4 | | 5.3 | | +0.1 | |
| | | | | 3.7 | +1.7 | 471-502(*280) |
| 103214 | 4.9 | | | 3.7 | +1.2 | 612-686(*350) |
| 103216 | | | 4.5 | 3.5 | +1.0 | 547-607(*300) |

(*) Corrected T_h values, from T_h data of coexisting quartz

였을때 유체의 황 성분이 Ohmoto와 Rye(1979)의 data를 이용하여 계산된 바 있다. 그 결과는 스키르과 석영맥 모두, $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ 는 +4.5로부터 +5.3 permil에 이르므로 이는 황의 기원이 마그마로부터 공급 되어진 것임을 암시해주고 있다.

황철석과 자류철석의 $\delta^{34}\text{S}$ 값이 점차 상부로 가며 감소하는 경향은 폐쇄계에서 자류철석과 황철석이 정출하는 동안 점차적으로 ^{34}S 의 감소로 인한 결과로 추정된다.

탄산염(方解石)의 탄소와 산소 동위원소

탄소와 산소의 동위원소 분석은 上東 本鑛體에 해당하는 ① 未鑛化된 石灰岩層, ② 스키르광체중 드물게 발견되는 잔류 석회암, ③ 石英-雲母 스키르中 巨晶의 방해석, ④ 휘수연석을 배태한 방해석脈으로부터 채취한 시료를 대상으로 하였다. 후연은 이 鑛床에서 발견된 바 없다. 탄소 동위원소($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 분석결과는 PDB를 표준으로 삼고 산소 동위원소($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) 분석결과는 SMOW를 표준으로 삼아 계산되었다. (Ohmoto와 Rye, 1979). 분석치의 정확도는 ± 0.1 permil이다.

Table 3과 Fig. 1과 Fig. 2에서 보이고 있듯이, 未鑛化된 石灰岩의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 +1.25로부터 -1.64 permil이고 $\delta^{18}\text{O}$ 의 값은 +10.9부터 +15.4 permil까지의 범

주내의 변화를 보인다. Kim(1980)은 풍촌석회암으로부터 -1.2에서 +1.3 permil에 이르는 $\delta^{13}\text{C}$ 값과 +10.6에서 +18.7 permil의 $\delta^{18}\text{O}$ 값을 발표하였는 바 이들 값은 거의 유사하여 전형적인 海洋性 石灰岩임을 밝혀주고 있다(Ohmoto and Rye, 1979). 그렇지만, 上東鑛床으로부터 점차 거리가 멀어짐에 따라 석회암 협층이 보이는 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 점차 증가해 가는 추세를 보이고 있는바 이는 재결정작용의 영향을 반영하면서 더우기 ^{12}C 가 많은 유체에 의한 변질작용의 결과로 나타나는 현상으로 해석되고 있다. 달리 말하면, $\delta^{13}\text{C}$ 의 값이 광체내에서 음수로 절대값이 큰 수치를 보이고 있음은 광화용액중 ^{13}C 가 증가하고 있음을 시사해 준다.

方解石은 직접 流體包有物을 보이지 않고 있어 그와 共存하는 石英 또는 螢石의 流體包有物 溫度(Table 3.)를 이용하여 유체의 탄소와 산소 동위원소의 성분을 추정할 수 있다. 사용된 분류작용요소(fractionation factors)는 $\delta^{13}\text{C}$ 은 Bottinga(1968)로부터, $\delta^{18}\text{O}$ 에 대한 것은 O'Neil et al.(1964)로부터 얻어진 것이다(Table 4). $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 의 계산상의 변화는 부적절한 온도를 적용시켰음에 基因된다.

$\delta^{18}\text{O}$ 결과는 유체中の 물(H_2O)이 마그마 기원임을 암시해주고 있다. (왜냐하면, 물의 계산된 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 초기의 마그마水의 범주내에 있기 때문이다($\delta^{18}\text{H}_2\text{O} =$

Table 3 Carbon and Oxygen isotope analyses of calcite from the Sangdong deposit.

| Sample (field) No. | Host Rock | $\delta^{13}\text{C}$ | $\delta^{18}\text{P}_{\text{PDB}}$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ | T_h (°C) |
|---|--|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 106075(ls-5) | limestone at Eopyeong | +0.86 | -14.97 | +15.43 | 281 375-385 302 378 |
| 103145(ls-7) | limestone | +1.25 | -18.4 | +11.89 | |
| 106076(ls-11) | limestone | -0.75 | -16.34 | +14.01 | |
| 106077(ls-12) | limestone | -1.03 | -15.17 | +15.22 | |
| 106078(ls-13) | limestone | -1.36 | -16.87 | +13.47 | |
| 106079(ls-14) | limestone | -1.09 | -18.79 | +12.01 | |
| 106080(ls-17) | limestone at-17th lv. | +0.18 | -19.33 | +10.93 | |
| 106181(K-38-1) | relict of limestone at-7th lv, | -1.59 | -16.56 | +13.79 | |
| 106182(K-38-2) | same as above | -1.64 | -17.52 | +12.80 | |
| 103182(J-1-3) | MoS ₂ -bearing calcite vein | -1.87 | -19.21 | +11.05 | |
| 103300(F-2-2) | MoS ₂ -bearing calcite vein | -4.64 | -14.97 | +15.61 | 243 376(fluo) 342(sch) |
| 103157(0049) | Barren calcite vein | -2.16 | -18.03 | +12.27 | |
| 103105(007) | calcite vein | -2.02 | -18.88 | +11.39 | |
| 103156(0138) | MoS ₂ calcite vein | -4.75 | -19.35 | +10.91 | |
| 103120(0212) | quartz-mica (biotite) skarn | -8.09 | -18.49 | +11.80 | |
| Average value of limestone | | -0.57±1.7 | | +13.3±1.4 | |
| Average value of calcite in the skarn orebody | | -3.92±2.2 | | +12.2±1.6 | |

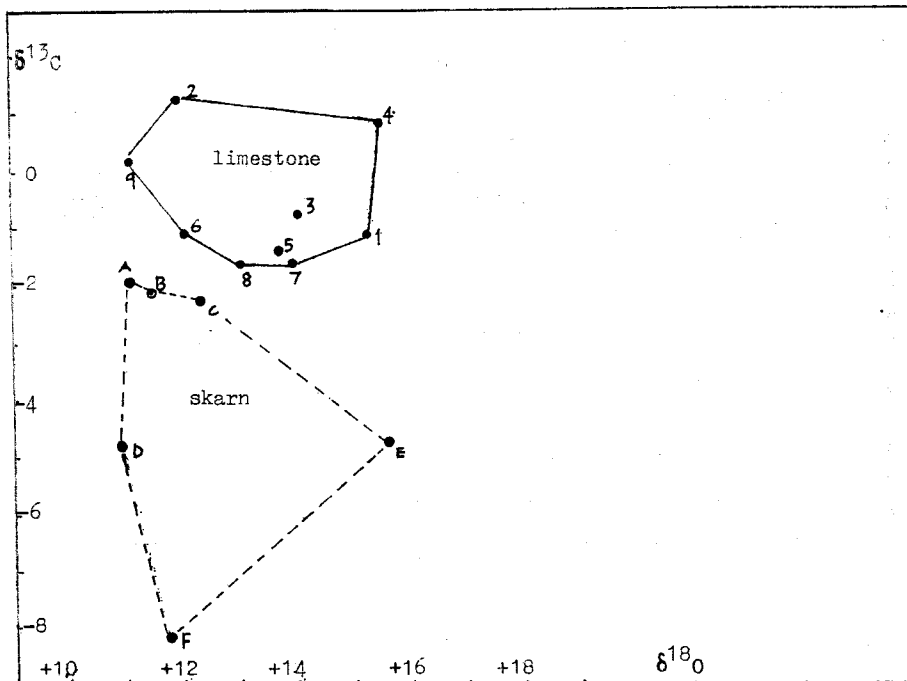


Fig. 1 Comparison of $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ of calcite from the interbedded limestone and the skarn ore body at the Sangdong mine.

Table 4 Calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$ from $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of calcite T_h values.

| Sample No. | Types of Occurrence | $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ | $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ | T_h ($^{\circ}\text{C}$) | |
|------------|--------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------------|-------------|
| | | | | approx. | (corrected) |
| 103182 | MoS ₂ -calcite vein | 7.6 (9.3)* | 0.83 (0.93)* | 380 | 470 |
| 103200 | MoS ₂ -calcite vein | 12.1(13.4)* | -1.94(-1.84)* | 380 | 470 |
| 103156 | MoS ₂ -calcite vein | 3.1 (3.2)* | -3.13(-2.75)* | 240 | 300 |
| 103120 | calcite in skarn | 8.3(10.2)* | -5.39(-5.29)* | 380 | 480 |

*Values in bracket are calculated using corrected T_h for pressure.

+5.5~+9.0 permil, Taylor 1978). $\delta^{13}\text{C}$ 값은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 에 대한 부(-) 값을 변화시키며 갖는 유체와의 반응을 나타내 준다. 鑛體내에 흑연이 존재치 않는점, 유체中 CH₄가 결여된점(유체포유물 연구결과, Moon 1983), 그리고 용액조건에 대한 지식 등은 광화용액중의 우세한 탄소족이 H₂CO₃이었으리라는 추정을 가능케 한다.

350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 $\log f_{\text{O}_2} \approx -32$ (MOON, 1983)인 조건에서 유체의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 방해석의 $\delta^{13}\text{C}$ 값에 의해 나타내어진다(Ohmoto & Rye 1979). 이러한 가정하에서 마그마로부터 유래한 유체의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 약 -5 permil이었다. 유체의 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 부(-)값을 갖는 것은 마그마 起源의 유체를 포함하는 많은 鑛床에서 보여주는 전형적인 값

이라고 본다(Patterson et al, 1981, Collins, 1981). Table 4에서 脈이 보이는 값은 보다 낮은 陰數值로 적절치 못한 온도를 적용시킴으로써도 아주 달라질수는 없으며 그 陰數值는 더욱 산화조건임을 반영해 준다.

石英의 酸素 同位元素

石英으로부터의 동위원소 분석은 뉴질랜드 지질조사국의 Peter Blattner의 호의로 그의 분석 방법에 따라 스카르나 石英脈에서 채취된 石英으로부터 $\delta^{18}\text{O}$ 이 분석되어졌는 바 그 결과는 Table 5와 같다. 流體包有物 溫度(壓力補正의 경우도 포함)를 이용해서 Clayton et al. (1972)에 의한 분류작용요소(fractionation factors)를 사용하면 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 를 계산해 낼 수 있다. 4개의 결과는 아

Table 5 Calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$ from $\delta^{18}\text{O}$ values of quartz.

| Sample No. | Types of Occurrence | $\delta^{18}\text{O}$ of quartz | T_h ($^{\circ}\text{C}$) | 1000 ln | $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ |
|------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--------------|--|
| 103068 | quartz in skarn | 10.8 ± 0.3 | 374 @ (464) | 4.67 *(3.7) | 6.13 *(7.1) |
| 103190 | quartz vein | 10.8 ± 0.3 | | | |
| 103154 | quartz vein | 11.56 ± 0.2 | 350 @ (428) | 5.31 *(4.25) | 6.25 *(7.31) |
| 103156 | quartz in calcite vein | 11.14 ± 0.2 | 243 @ (305) | 9.29 *(7.05) | 1.85 *(4.1) |
| 103159 | quartz vein in Jangsan Formation | $10.59 \pm$ | 371 @ (461) | 4.79 *(4.0) | 5.84 *(6.59) |
| 106156 | wolframite-scheelite quartz vein | 11.53 | | | |
| 103209 | MoS ₂ -quartz vein | 11.5 ± 0.5 | 380 @ (470) | 4.53 *(3.65) | 6.97 *(7.85) |

@ (): Corrected T_h for pressure

* Values in bracket are calculated $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ using the corrected T_h .

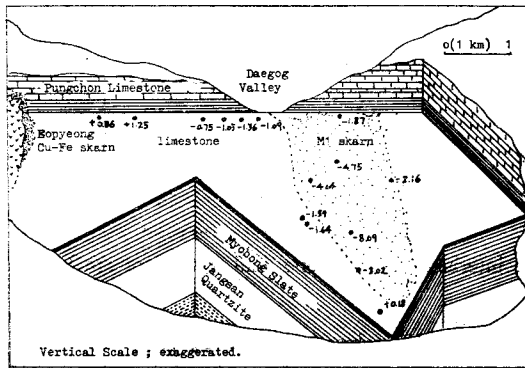


Fig. 2 A schematic diagram showing variation of $\delta^{13}\text{C}$ values for non-mineralized limestone and mineralized zone at the Sangdong Area.

주 一致하고 있으나 한 시료(103156)의 결과는 낮은 流體包有物 溫度에 기인된 잘못된 것으로 의아심을 갖게 한다. 그렇지만 이 계산된 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 는 방해석 脈中の 石英결정 이 서로 다른 同位元素의 特徵으로, 보다 冷却된 유체로부터 유래하였음을 나타내며 유효한 것이라고 믿고 있다. 유체의 계산된 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 103156(Table 4)을 제외 하고선 모두 마그마 근원으로 부터 유래한 전형적인 $\delta^{18}\text{O}$ 값을 보인다(Table 4).

結 言

同位元素만의 결과로 결론적인 추정을 내리기 어렵다는 사실을 인정하면서 이들 자료는 반드시 鑛物의 共生관계 및 유체 포유물을 통한 生成溫度와 함께 인용 해석 되어져야만 된다는 것을 재삼 강조한다. 이러한 구비조건을 갖춘 상태에서 안정동위원소 분석결과는 광상生成起源의 定量的인 解析을 가능케 한다는 점에서 速히 우리에게도 분석시설이 갖추어 질수 있기를 기대한다. 上東鑛床의 生成은 분명 magma에 근원 하

였음을 同位元素는 다른 지질학적 근거와 함께 그 증거를 定量的으로 提示해 주고 있다.

參 考 文 獻

Bachinski, D.J. (1969) Bond strength and sulfur isotope fractionation in coexisting sulfides. *Econ. Geol.*, v. 64, p.56-65.

Bottinga, Y. (1968) Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide water. *J. Phys. Chem.* v. 72, p.800-808.

Burton, J.C. Taylor, L.A. and Chou, I.M. (1982) Determination of the f_0 -T stability relations of hedenbergite and hedenbergite-johannsenite solid solutions by the hydrogen fugacity sensor technique. *Econ. Geol.*, v. 77, p.764-783.

Clayton, R.N. O'Neil, J.R. and Mayeda, T. (1972) Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.*, v. 77, p.3057-3067.

Collins, P.L. (1981) The geology and genesis of the Cleveland tin deposit, Western Tasmania; Fluid inclusion and Stable isotope studies. *Econ. Geol.*, v. p.365-392.

Gamble, R.P. (1982) An experimental study of sulfidation reactions involving andradite and hedenbergite. *Econ. Geol.*, v. 77, p.784-797.

Kim, K.H. (1980) Carbon and oxygen isotope studies of the Paleozoic limestones from the Taebaegsan region, South Korea. *J. Korean Inst. Mining Geol.*, v. 13, p.21-27.

Moon, K.J. (1983) The genesis of the Sangdong tungsten deposit, the republic of Korea. *Unpub.*

- Phd thesis, Tasmania University, Australia.
- Ohmoto, H. and Rye, R.O. (1979) Isotope of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L., (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2nd ed., New York, John Wiley and Sons Press., p.509-567.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N., and Mayeda, T.K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, v. 51, p.5547-5558.
- Patterson, D.J., Ohmoto H., and Solomon, M., (1981) Geologic setting and genesis of cassiteritesulfide mineralization at Renison Bell, western Tasmania. *Econ. Geol.*, v. 76, p.393-438.
- Taylor, H.P. Jr. (1979) Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal deposits. In: H.L. Barnes (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2nd ed., John Wiley & Sons, p.236-277.