

## 울산철광산 지역의 사문암의 사문석화 작용에 관한 연구

김규한\* · 박재경\* · 양종민\*\* · 佐竹 洋\*\*\*

### A Study on Serpentinization of Serpentinities from the Ulsan Iron Mine

Kyu Han Kim\*, Jae Kyung Park\*, Jong Mann Yang\*\* and Hiroshi Satake\*\*\*

**ABSTRACT:** Serpentine rocks which are composed mainly of olivine, serpentine and clinopyroxene, cropped out in the anorogenic Kyongsang sedimentary basin of South Korea.

The serpentinites contain high content of MgO (36.87~41.99%) and 47~67 ppm Co, 1185~2042 ppm Ni and 979~3582 ppm Cr, which are quite similar to those of ultrabasic rocks such as peridotite and dunite.

Isotopic compositions of serpentinites range from -95.5 to -105.7‰ in  $\delta D$  and +1.7 to 7.1‰ in  $\delta^{18}O$  corresponding to the continental antigorite type. A wide variation of oxygen isotopic values and  $H_2O^+$  content of serpentinites reflect the different water/rock ratios during serpentinization processes.

Formation temperature of serpentine minerals are estimated to be unusually high temperature of 488~646°C by serpentine-magnetite isotopic fractionation, which belong to continental antigorite type.

Calculated  $\delta^{18}O$  value of serpentinized fluid during serpentinization is suggested that the hydrothermal fluid responsible for serpentinization be originated from the magmatic fluid with a minor influx of paleo-meteoritic water in this area.

## 서 론

경상퇴적분지 남동부인 울산철광산은 경상남도 울주군 농소면 달천리 (북위 35°37'30" 동경 129°20'00")에 위치하고 있으며 자철석과 사문석을 주로 생산하여 왔으며 그 외에 회중석, 유비철석 등도 소량 채광되었다.

철광상은 화강암류와 탄산염암류의 접촉부에 발달하며 탄산염암을 모암으로 한 스카른이 수반되고 있다. 철광체와 인접하여 사문암 암체가 발달하고 있으며 철광체와 직접적인 관계는 알 수 없다. 사문암 암체는 백악기 퇴적암류로 구성된 울산층과 제 3 기초의 불국사 화강암체의 경계부에서 산출되며 울산층을 관입한 사문암은 불국사 화강암에 의해 관입당하고 있어 사문암의 관입시기는 후기 백악기로 추정된다. 이들 사문암 암체의 사문암화 작용과 광물학적 연구가 김정진, 최수용 (1986), 이효민 (1988),

최수용 등 (1990)에 의해 이루어진 바 있고 철광상에 관한 연구는 박기화, 박희인 (1980), 최선규 (1983)와 Choi and Imai (1985) 등에 의해 이루어졌다.

사문암은 주변의 화강암체의 관입에 의하여 초염기성암의 열수변질작용으로 형성되었다는 해석 (백남현, 1978; 김정호, 1981; 김정진 외, 1987; 이효민, 1988)과 돌로마이트질 석회암의 변질작용으로 사문암화된 해석 (中村, 1939; 황인진, 1963; 박양대, 윤형대, 1968)이 보고된 바 있다.

또한 사문암과 밀접하게 분포하고 있는 울산 철광상의 모암인 탄산염암에 대한 기원해석을 화성기원의 carbonate (김옥준, 1985; 김정진 외, 1987; 최수용, 1988)와 조 선계 대석회암통에 대비되는 석회암 (박양대, 윤형대, 1968; 박기화, 박희인, 1980; Choi and Imai, 1985; 김규한 외, 1990)으로 그 성인을 달리 해석하고 있다.

일반적으로 사문암은 변성암대내에서 산출되며 주로 초염기성암류의 변질 또는 변성작용에 의해 사문석화가 된다. 사문석화 시기도 변성작용시에 형성되거나 현재의 저온에서 일어난 사문석화 작용과 중앙해령에서 초염기성암의 사문석화 작용이 보고되어 있다 (Cannat et al., 1992).

\* 이화여자대학교 과학교육과 (Dept. Science Education, Ewha Womans Univ., Seoul 120-750, Korea)

\*\* 이화여자대학교 물리학과 (Dept. Physics, Ewha Womans Univ., Seoul 120-750, Korea)

\*\*\* 日本 富山大學 地球科學科 (Dept. Earth Science, Toyama University, Toyama 930 Japan)

특히 Alpine ultramafic 암체의 사문석화 작용, ophiolite complex에서의 사문석화 작용, 해양환경에서의 사문석화 작용 등에 대하여 수소 및 산소안정동위원소비 분석연구로 사문석-물간의 동위원소분별, 사문석화 작용시의 물의 기원, 물/암석 비 등의 해석에 관한 연구가 수행되었다 (Wenner and Taylor, 1971, 1973, 1974; Margaritz and Taylor, 1974; Sakai and Tsutsumi, 1978; Ikin and Harmon, 1983; Dorothee et al., 1988; Sakai et al., 1990; Cannat et al., 1992).

중생대 경상퇴적분지 동남부에 분포하는 사문암과 탄산염암은 그의 성인 해석 뿐만아니라 경상퇴적분지의 구조발달사와 화성활동사의 관련이 있어 흥미있는 연구대상이 되고 있다.

본 연구는 이와 같이 암석의 성인해석을 달리하는 울산철광산의 사문암의 성인을 규명하기 위하여 광산 부근 지역 일대의 야외지질조사를 실시하고 사문암의 시추코어와 노두시료 (22개 시료)를 채취하여 주성분원소와 미량성분 분석을 실시하였다.

특히 사문암에 대하여 함수광물인 사문석의 수소동위원소비와 산소동위원소비를 분석하여 사문석화 작용시의 온도와 사문석화 작용시에 기여한 열수의 기원을 해석하였다.

## 지질개요

울산철광산 부근의 지질은 고생대 조선누층군의 대석회암통에 대비될 가능성이 높은 석회암층과 이를 부정합으로 덮고 있는 중생대 경상누층군 퇴적암층인 울산층과 이들 지층을 편입하고 있는 화산암류, 사문암 그리고 화강암류 등으로 구성되어 있다 (Fig. 1).

층서와 지질시대의 검토에서 탄산염암의 성인을 carbonatite로 해석하여 (최수용, 1988; 최수용 외, 1990), 탄산염암의 형성시기를 이 지역의 화강암류보다 후기로 추정하였다.

그러나 야외지질조사와 김규한 외 (1990)에 의한 탄산염암의 안정동위원소비 분석과 지화학적 연구에서 탄산염암이 해성석회암 기원으로 밝혀져 탄산염암은 육성층인 경상계 지층과는 다른 조선누층군의 캄브로오도뷔스기의 석회암에 대비될 가능성이 높다. 그리고 남부 지구 사문암 체석장 노두에서 사문암이 인접 백악기 불국사 화강암에 의해 관입당함이 관찰되어 사문암의 지질시대가 이 화강암보다 고기로 확인 조사되었다.

## 석회암층

본 층은 울산철광산의 모암으로서 북부 사문암체와 접하여 분포하며 지표 노두의 분포면적은 약 0.1 km<sup>2</sup>이고 층후도 300 M 내외로 타원상으로 분포하고 있다.

본 층은 주로 백색의 결정질 석회암과 담회색의 결정질 석회암으로 구성되어 있으며 거정질 방해석 세맥이 다수 발달하고 있으며 층리구조가 뚜렷하지 못하다. 광체주위의 석회암은 스카른화되어 있으며 재결정에 의한 방해석이 거정질 결정형으로 나타난다. 본 층이 조선 누층군 석회암의 주분포지와 멀리 떨어진 경상퇴적분지 내에 소규모로 독립 분포하고 있는 산출상태와 재결정 작용으로 백색 결정질 암상을 나타내는 특징이 있다.

## 울산층

본 층은 석회암층 상부에 부정합으로 놓여 있으며 울산도폭 및 방어진도폭 (박양대, 윤형대, 1968)에서 명명된 지층으로 언양도폭 및 모량도폭의 대구층과 대비되는 지층으로 주로 적색 및 회색 세일 그리고 사암으로 구성되어 있다. 본 층의 주향은 N 10°E 경사는 65°NW이다. 화강암의 관입으로 접촉부는 광범위하게 호온펠스화 되어 있다.

## 화산암류

본 암류는 광체의 북서쪽으로 길게 대상으로 분포하고 있으며 울산도폭에서는 울산층의 호온펠스로 기재되었고, 박희화, 박희인 (1980)에 의하면 석영-페타이트-안산암에 해당되는 화산 쇄설암으로 그리고 최선규 (1983)에 의해서는 조면안산암으로 기재되었다. 야외조사시 채취한 시료는 각력을 포함하지 않는 화산암류로 현미경 관찰에 의하여 석영 안산암 내지 조면 안산암으로 확인되었다.

## 사문암

사문암 암체는 철광산의 모암인 석회암과 접해 있는 북부 사문암 암체와 남서방향으로 1 km쯤 떨어진 규모가 작은 남부 사문암 암체로 분리되어 분포하고 있으며 타원형으로 석회암을 관입한 형태로 산출되고 있다.

김정호 (1981)에 의하면 사문암체내에 울산층의 포획암이 존재하고 화강암이 이를 관입한 것으로 보아 사문

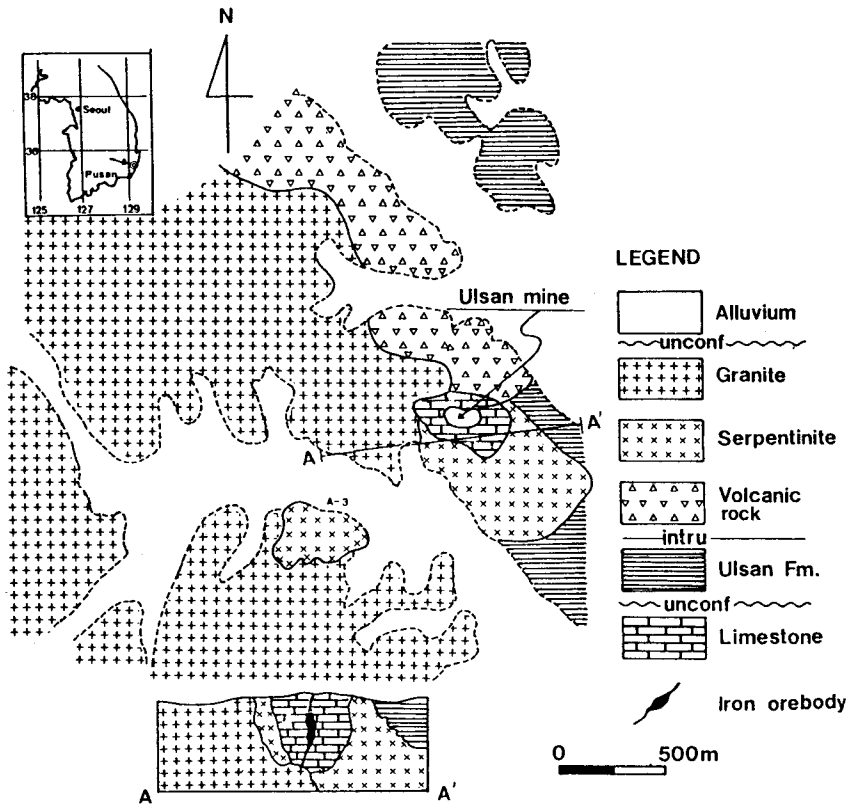


Fig. 1. Geologic map in the vicinity of the Ulsan iron mine (Kim et al., 1990).



Fig. 2. Serpentinite outcrop showing the intrusive contact of granite (Gr) in the southern serpentinite ore-body (Ser).



Fig. 3. Three type of serpentinite: olivine rich massive serpentinite (A), veinlet type serpentinite (B), and brecciated type of serpentinite (C).

암의 원암인 초염기성암의 관입시기를 백악기말과 신제 3기 사이로 해석하였다.

야외조사시 본 암과 화강암의 경계부에서 백악기 화강암의 암맥이 사문암을 관입하고 있음이 남부 사문암체

채석장에서 관찰되었다 (Fig. 2).

따라서 사문암의 원암의 관입시기는 백악기 화강암 관입시기 이전 울산층 퇴적이후로 확인되었다. 사문암화 작용의 시기의 추정은 어려우나 이같은 산출상태의 특징에서

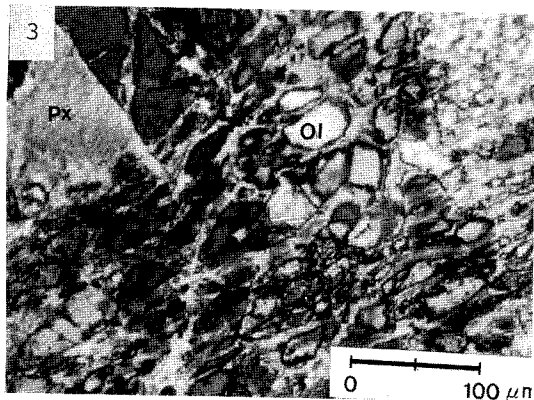


Fig. 4. Microphotograph of serpentinized rock showing relicts olivine (Ol) and pyroxene (Px) grains.

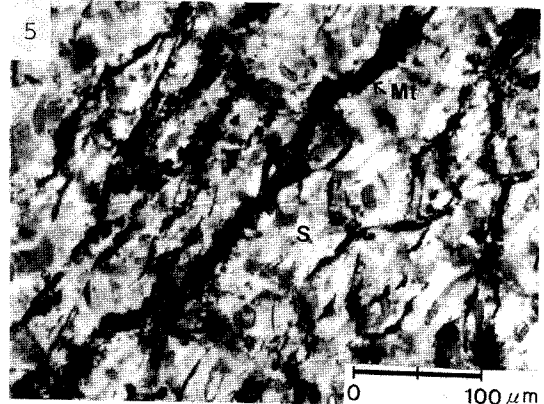


Fig. 6. Coexisted serpentine (S) and magnetite (Mt).

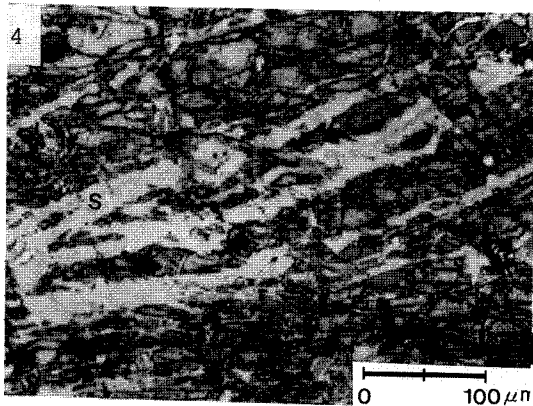


Fig. 5. Microphotograph of highly serpentinized rock. S; Serpentine and Ol; Olivine.

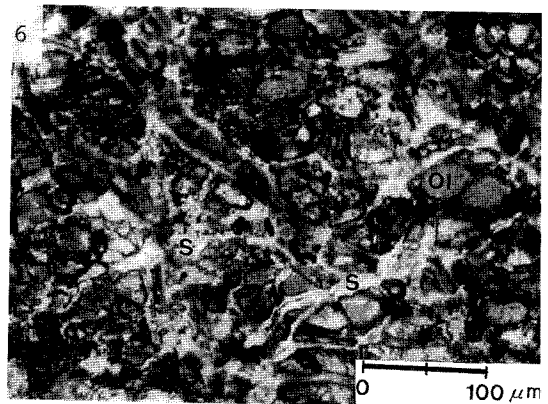


Fig. 7. Olivine rich serpentinite rocks.

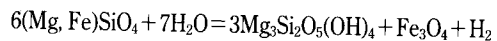
사문암화 작용의 시기는 화강암의 관입과 동시기 또는 그 이후의 열수변질작용에 기인한 것으로 추정될 수 있다.

사문암은 암상에 의해 괴상 사문암, 세맥상 사문암 및 각력상 사문암으로 구분된다 (Fig. 3).

(1) 괴상 사문암은 감람석이 다량 잔존하고 있는 사문석화 정도가 가장 낮은 것으로 암석 표면은 수지광택을 나타내고 드물게 맥상의 석면이 산출되기도 한다. 0.5~5 mm 내외 크기인 감람석과 단사휘석 광물의 집합이 타원형을 이루고 있어 외관상 작은 크기의 안구상 구조를 나타내고 있다. 사문석화가 진전됨에 따라 이같은 안구상 구조는 없어지고 망상 구조 및 세맥상 구조의 사문암으로 변화된다. 구성광물은 주로 감람석-사휘석-사문석-자철석으로 구성되어 있으며 감람석이 70~80%, 사문석이 10~15%, 사휘석이 0.5 ~ 1%, 자철석이 0.5~1% 내외로 구성되어 있다. 사휘석은 변형되어 있으며 감람석은 심하게 파쇄되어 있으며 파쇄된 감람석 결정 군집에 의해 사휘

석이 포획되어 있기도 하다. 감람석 광물입자들 사이에는 사문석으로 충전되어 있으며 사문석은 감람석 광물입자 및 기타 광물의 입자 사이를 충전하고 있으나 감람석 광물입자들을 횡단하는 유동구조를 나타내며 (Fig. 4), 세맥상으로 나타나기도 한다 (Fig. 5). 특히 감람석과 감람석의 결정 경계면에 형성된 사문석 세맥의 중심부에 사문석화 과정에 의하여 자철석피를 이루고 있다.

이같은 현미경 특징에서 사휘석과 감람석이 사문석화 되었으며 사문석 성분의 열수유체 중에서 유리된 철성분은 자철석으로 침전되어 사문석과 자철석이 감람석 결정의 경계부에 대상구조를 이루고 있음을 알 수 있다. 이는 사문석화 과정에서 수소가 발생하는 brucite가 안정할 수 없는 400°C 이상의 고온에서



(Ramdohr, 1967)

의 사문석화 과정을 적용할 수 있을 것 같다. 그리고 사문석의 유동구조와 세맥의 특징은 사문석화 과정에서 상당량의 열수용액의 유입에 의한 열수변질 작용을 추정하게 해준다. 본 사문암내에 잔존하는 감람석은 Mg-감람석이 주이며 사회석도 소량 관찰되고 있다. 이같은 광물 조성으로 보아 기원암이 페리도타이트(peridotite)임을 지시해 주고 있다. 후에 설명할 지구화학적 특징도 이를 뒷받침하여 주고 있다.

(2) 세맥상 사문암은 방해석 세맥, 연녹색 사문석과 흑색 사문석이 호층을 이루며 트레모라이트, 활석 등도 관찰된다. 본 암은 외관상으로 호파와 같은 모습을 나타낸다. 이는 사문암화 과정에 형성된 자철석과 사문석 밴드가 사교하고 소량의 감람석이 잔존하기 때문이다 (Fig. 6).

(3) 각력상 사문암은 다양한 크기의 사문석 각력들을 포함하고 있으며 각력들 사이는 방해석과 석영 등이 충전되어 있다. 이는 후기 구조운동(단층운동)시에 형성된 것으로 국부적으로 산출되고 있다.

이상에서와 같이 본 지역의 사문암은 주로 감람석, 사방회석, 사문석, 투회석, 각섬석 등으로 구성되어 있으며 활석, 녹니석, 자철석 등도 관찰된다. 사문석화 정도와 구성광물의 함량비에 따라 암색이 뚜렷하게 구분되어 지며 사문석화가 상당히 진행된 것은 연녹색을 띠며 대부분이 사문석으로 구성되어 있으며 소량의 자철석과 활석이 수반된다. 사문석화 진행정도가 낮은 것은 감람석 결정이 80% 이상 잔존하고 있으며 감람석 결정의 벽계면이나 결정 경계면을 따라 사문석 광물이 충전되어 있어 감람석 광물에서 사문석화 진행과정을 잘 나타내 주고 있다 (Fig. 7).

### 화강암류

본 역에 분포하는 화강암류는 경상분지내에 넓게 분포하는 진동 화강암류, 불국사화강암류 및 마산암류로서 화강 섬록암, 각섬석 화강암, 흑운모화강암, 화강반암 등의 암상을 가지며 일반적으로 세립질이고 담홍색을 띠며 미문상 조직을 갖는 것이 특징이다.

본 암은 북북동 방향의 구조선을 따라 관입 분포하는데 이 선을 경계로 흑운모 화강암과 흑운모-각섬석화강암이 분리되어 나타난다 (박양대, 유형대, 1968; 박기화, 박희인, 1980). 남부 사문암 광체 노두에서 본 암과 사문암의 접촉부는 심하게 파쇄된 단층 접촉을 이루고 있으며, 화강암의 암맥이 사문암을 관입하고 있다.

### 시료채취 및 분석방법

울산철광산 지역 사문암의 연구대상 시료는 북부 사문암체와 남부 사문암체의 노두 시료와 지추코어 시료이다.

사문암의 수소안정동위원소 분석을 위하여 사문암 전암 시료를 이용하여 Suzuoki and Epstein (1976)가 실시한 방법으로 다음과 같이 함유광물에서 수소를 추출하였다. 흡착수 제거를 위하여 진공상태에서 2시간 (200°C) 전처리를 실시한 후 1300°C에서 함유광물 중의 물을 추출하였다. 탈수소반응 중에 발생하는 수소가스는 CuO와 400°C에서 물로 바꾸고 추출 포집된 물은 650°C에서 금속우라늄으로 환원시켜 수소가스로 변환시켜 질량분석계로 D/H 비를 분석하였다. 그리고 산소동위원소비는 진공장치인 니켈반응관에서 시료와 BrF<sub>5</sub>를 550°C에서 반응시켜 추출된 산소를 CO<sub>2</sub>로 변환시켜 질량분석을 실시하였다. 사문암의 산소동위원소비는 전암시료를 사용하였고 일부 시료는 200 mesh로 분쇄 후 중액(methylene iodide) 처리로 사문석을 분리하였다. 그리고 자철석은 자석으로 자선선별을 하였다.

분석된 산소 및 수소동위원소비는 SMOW 표준시료에 대한 값으로 표현하였다.

그리고 주성분 및 미량성분의 화학분석은 ICP 분석법으로 실시하였다.

수소 및 산소 안정동위원소비는 일본 도야마대학 지구과학과에서 실시하였으며 ICP법 화학분석은 영국 런던대학 킹스칼리지에 의뢰하여 분석되었다.

### 분석결과

#### 사문암의 화학분석 결과

울산철광산 지역의 북부 사문암 암체와 남부 사문암 암체에서 채취된 코어시료 (88-6, 89-3, 89-7)와 노두시료에 대해 주성분, 미량성분, 희토류 원소 분석을 실시하였다. 화학분석 결과는 Table 1과 같다.

사문암의 MgO 함량은 35.87~41.99 wt% (평균 39.50 wt%)로 대단히 높게 나타나며 이는 원암의 감람석이 고토감람석(forsterite) 계열임을 가리켜 주고 있다. 일반적으로 초염기성암류인 페리도타이트를 구성하는 감람석도 일반적으로 고토감람석(Fe<sub>0.60-0.95</sub>)임이 알려져 있어 (Park, 1984; Lugovic et al., 1990) 울산사문암내의 감람석의 조성과 조화적이다. MgO의 함량 차이는 원암내의 감람석의

Table 1. Chemical composition of serpentinites from the Ulsan iron mine.

Sam. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	0.46	0.64	0.81	1.15	1.52	0.74	0.97	0.70	0.70	0.85	1.17	1.46	13.22	1.61	0.79	0.99	1.88	1.82	4.23	7.16
FeO*	5.06	5.87	5.41	7.31	6.77	8.38	7.71	8.45	8.21	8.19	7.92	8.42	5.76	43.63	7.12	7.34	8.32	12.97	10.09	11.45
MgO	40.90	40.21	30.39	38.24	35.97	41.99	40.39	37.89	39.91	36.87	38.62	41.05	5.50	26.87	27.42	40.57	39.90	37.94	31.24	16.04
CaO	0.31	0.58	2.02	1.51	3.12	0.09	0.90	0.45	1.23	2.43	1.29	0.91	12.19	0.29	2.36	0.71	1.20	1.01	5.05	14.08
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.06	0.06	0.01	0.01	0.04	0.06	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	5.21	0.01	0.03	0.06	0.07	0.20	0.49	0.92
K <sub>2</sub> O	0.05	0.10	0.12	0.51	0.13	0.10	0.30	0.18	0.16	0.01	0.01	0.01	0.63	0.02	0.04	0.19	0.01	0.08	0.34	0.64
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.52	0.16	0.02	0.02	0.04	0.09	0.63	1.47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.04	0.05	0.05	0.06	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.19	0.04	0.03	0.02	0.03	0.20	0.10	0.38
MnO	0.10	0.11	0.14	0.22	0.32	0.10	0.10	0.15	0.15	0.13	0.11	0.11	0.15	1.22	0.42	0.09	0.11	0.71	0.41	0.16
Ba (ppm)	5	21	601	41	11	4	8	6	5	20	4	6	369	3	7	9	8			
Co	47	59	56	62	57	58	56	58	67	60	64	66	17	107	55	67	66			
Cr	676	1471	3087	1291	3582	2306	2260	2565	2127	1830	601	2321	61	2062	1654	1560	1430			
Cu	3	3	3	4	4	3	3	4	3	3	8	4	4	107	4	2	5			
Li	30	19	11	8	8	56	47	24	19	8	8	13	19	20	25	35	34			
Nb	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	8	1	2	2	2			
Ni	1185	2026	1981	2227	1765	1878	1833	1903	2012	1782	960	2042	35	2244	1638	2040	1901			
Sc	5	6	7	5	6	9	8	8	5	9	8	9	13	9	5	8	10			
Sr	1	2	9	1	6	2	3	7	5	29	7	14	2181	2	4	5	14			
V	36	34	50	33	55	45	44	46	40	53	45	51	91	261	27	41	53			
Y	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1	1	23	1	1	0	1			
Zn	27	43	101	92	620	49	63	78	59	44	41	48	61	918	231	35	47			
Zr	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	3	42	9	2	2	3			

FeO\*; total FeO, No. 1-5 (89-3) and No. 6-9 (88-7); core samples, and No. 10-12; outcrop samples, and nd; not determined. No. 13; altered sample from the contact between serpentinite and granite. No. 15~16 (88-6); core samples, No. 17; outcrop sample (Kim et al., 1990), No. 18; dunite, No. 19; peridotite, and No. 20; pyroxenite (Loney et al., 1971).

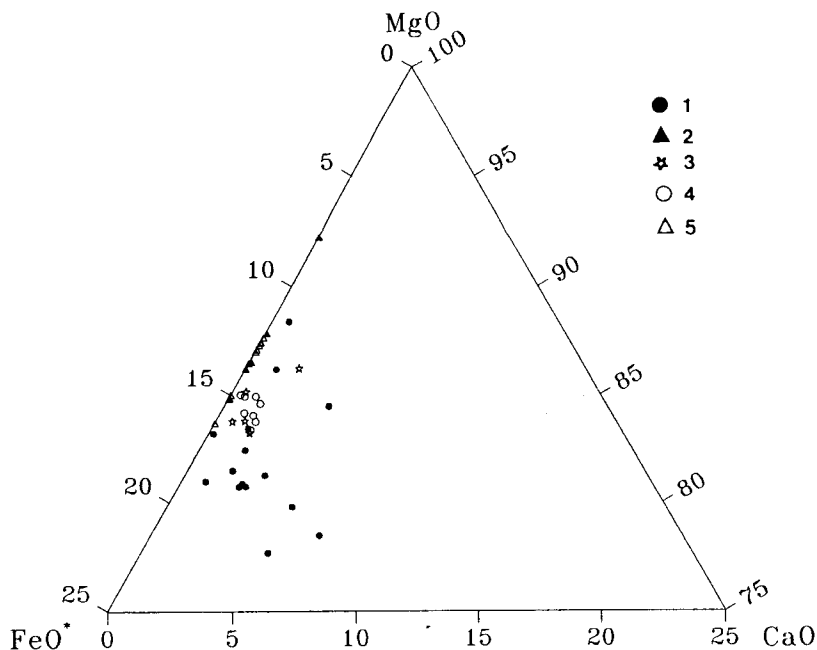


Fig. 8. MgO-FeO\*-CaO diagram of the serpentinites from the Ulsan iron mine. 1; Serpentinite from the Ulsan iron mine, 2; Serpentinized dunites, 3; Serpentinized harzburgite, 4; Harzburgite, and 5; Dunite from the Burro Mountain, California (Coleman and Keith, 1971; Loney et al., 1971).

양적 차이로 볼 수 있다.  $Al_2O_3$  함량은 0.46~1.52 wt%이고 total FeO의 함량은 5.06~8.45 wt%로 이 변화 경향은 사문암화 과정의 산물인 자철석의 양에 크게 좌우되므로 사문암화 과정에서 자철석 생성량을 반영하여 주고 있다. MgO-FeO\*-CaO 다이어그램 (Fig. 8)에서 울산철산의 사문암은 대체로 페리도타이트 (Harzburgite)와 Dunite 등의 초염기성암의 화학조성 영역에 포함 도시된다. 그러나 CaO 함량이 높으며 이로 인해 대단히 분산 도시되는 경향이 있다. 이는 사문암화과정에서 광산 주위에 분포하고 있는 탄산염암의 영향 또는 단사휘석이 많은 원암의 영향을 크게 받아 일어난 성분변화로 생각된다. 그림 2에서 보면 사문암화가 진행되지 않은 캘리포니아의 Burro Mountain의 Dunite와 Harzburgite의 화학성분은 균질함에도 불구하고 사문석화가 진행된 Dunite나 Harzburgite의 화학성분중 FeO, MgO성분이 분산 도시되고 있다 (Fig. 8). 표 1에서처럼 그외의 화학성분들도 페리도타이트의 화학조성에 근사함을 보이므로 본 사문암의 기원암은 초염기성암 중에서도 페리도타이트임을 추정하게 하고 있다.

사문암의 MgO 성분에 대한  $Al_2O_3$ , CaO,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$  성분변화 그림에서 California의 Burro Mountain의 Harzburgite, Dunite, 사문암화된 Dunite와 Harzburgite 간의 비교에서 사문암화된 시료는 원암에 비하여 MgO의 함

량이 낮고 MgO함량의 변화폭이 큰 특징을 나타내고 있다 (Fig. 9). MgO의 함량은 사문석화 되지 않은 초염기성암에서 사문석화된 초염기성암으로 감에 따라 감소하고 있다. 울산지역 사문암은 사문암화된 암석의 화학조성에 도시되며 MgO함량의 변화폭이 크며 초염기성암인 원암보다 그 함량이 대단히 낮다. 그리고 울산지역의 사문암은 MgO가 감소함에 따라 CaO가 증가하고 있다. 이는 인접하게 분포하고 있는 석회암이 사문암화에 영향을 준 것으로 해석된다.

미량성분 분석결과도 초염기성암에서 나타나는 일반적인 화학조성과 잘 부합된다. 보편적으로 초염기성암 중에는 Ni, Co, Cr 함량이 높게 나타난다. 예를 들면 유고슬라비아의 Central Dinaric Ophiolite belt산의 페리도타이트는 Cr (2210~2850 ppm), Ni (1700~2300 ppm)의 함량을 나타낸다 (Lugovic et al., 1990). 울산지역 사문암은 Ni 함량이 1185~2042 ppm, Cr 함량이 979~3582 ppm, Co 함량이 42~67 ppm 등으로 상기의 초염기성암 (페리도타이트)의 조성에 근사함을 보인다.

앞에서 설명한 바와 같이 Ni, Cr, Co, Cu 등의 미량원소의 함량이 초염기성암의 특징을 잘 나타내 주고 있다. 그림 4에서 사문암화되지 않은 초염기성암에서 사문암화된 염기성암으로 감에 따라 Cr, Ni, Cu 등의 함량이 감

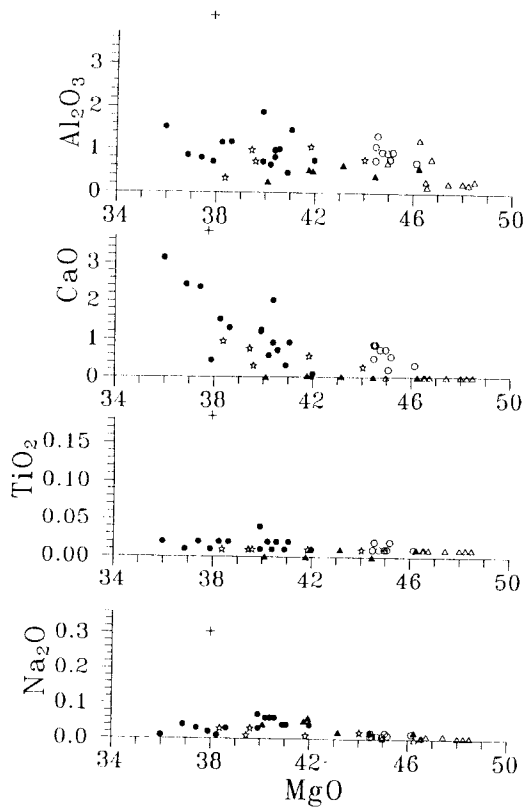


Fig. 9. MgO variation diagram for several oxide elements in the serpentinite and ultramafic rocks. Symbols are the same as Fig. 2. Plus marks indicate the primitive mantle estimates by Hart and Zindler (1986) and Hofmann (1988).

소하는 경향이 현저히 나타나 사문암화 과정에서 호정 원소 (compatible elements)가 빠져나가고 있음을 보인다. 울산 사문암은 Burro Mt.의 초염기성암에 비하여 Cu, Ni, Cr 함량이 모두 낮으며 (Fig. 10), 울산지역 사문암은 사문암화 과정 동안에 이들 호정 원소들이 우선적으로 빠져나가 그 함량이 대단히 낮게 나타나고 있다. 그리고 이들 호정 원소의 함량은 Burro Mountain의 사문석화된 초염기성암들의 Cr, Ni, Cu 함량과 유사한 경향성을 나타내고 있다.

사문암내의 각 원소들의 상관관계를 알아보기 위해 12개 시료에 대해 군집분석 (cluster analysis)을 실시한 결과 상관계수 +0.7 이상의 좋은 상관관계를 보이는 원소군은 Nb-Zn-MnO-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr-V, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y-TiO<sub>2</sub>, FeO-Zr, Co-Ni이며 특히 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Zn-Nb는 상관계수 0.9 이상의 상당히 좋은 상관관계를 나타냈다.

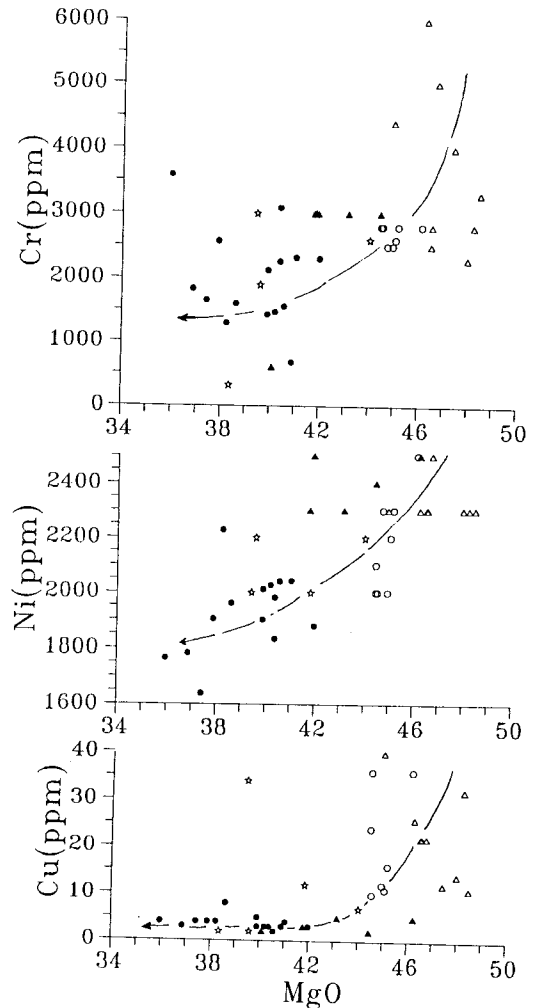


Fig. 10. MgO versus several trace elements in the serpentinite and ultramafic rocks. Symbols are the same as Fig. 2.

#### 사문암의 산소 및 수소동위원소비

울산철광산의 사문암의 수소 및 산소동위원소비 분석 결과는 Table 2와 같다.

사문암의 전암의 수소동위원소비 ( $\delta D$ )는  $-95.5 \sim -105.7\%$ 로 비교적 균일한 값을 가진다. 그리고 사문암의 전암의 산소동위원소비는  $\delta^{18}O$ 가  $+1.7 \sim +6.8\%$ 로 변화 폭이 크다. 그리고 울산지역에 분포하는 중립질 흑운모화강암은  $+7.2 \sim +8.3\%$ , 밀양지역 안산암은  $+8.7\%$ , 대구 지역의 경상누층군 퇴적암 중 흑색 셰일은  $+13.3\%$ , 적색



Table 2. Water contents, and hydrogen and oxygen isotopic compositions of serpentinites from the Ulsan iron mine

Sample No.	Description	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (wt%)	δD(‰)	δ <sup>18</sup> O(‰)		Isotopic composition of ore fluid	
				serpentinite	magnetite	δD	δ <sup>18</sup> O
1	Light greenish layered serpentinite (DH.89-3, 22 m)	8.17	-99.6	+4.4	-	-44.1	+6.4
3	Fine grained light grey serpentinite (DH.89-3, 68 m)	8.94	-95.5	+4.5	-	-40.0	+6.5
5	Black serpentinite (DH.89-3, 96.5 m)	9.16	-101.2	+4.2	-	-45.7	+6.2
6	Dark grey fine grained serpentinite (DH.89-7, 51 m)	3.76	-104.3	+5.4	-	-48.8	+7.4
8	Black serpentinite (DH.89-7, 89 m)	11.04	-	+2.7	-	-	+4.7
9	Black serpentinite (DH.89-7, 100 m)	7.78	-100.0	+3.3	-	-45.5	+5.4
P-5	Black serpentinite	9.26	-101.7	+1.7	-0.6	-46.2	+3.7
P-7	Black serpentinite	6.20	-105.7	(+1.3)*	-	-	(+3.3)*
S-3	Highly serpentinized rock with much magnetite veinlets	6.72	-102.7	(+7.1)*	+2.5	-47.2	+9.1
S-6	Olivine rich serpentinite with much magnetite	5.35	-101.0	(+3.7)*	+1.7	-45.5	+5.7
C-3	Serpentinite (DH.88-6, 109 m)	-	-	+5.4	-	-	+5.4
C-6	Serpentinite (DH.88-6, 150 m)	-	-	+3.4	-	-	+5.4
A-1	Serpentinite (Southern orebody)	-	-	+6.8	-	-	+8.8

Isotopic data of C-3, C-6 and A-1 samples after Kim et al. (1991). (\*) indicate isotopic data of serpentine minerals.

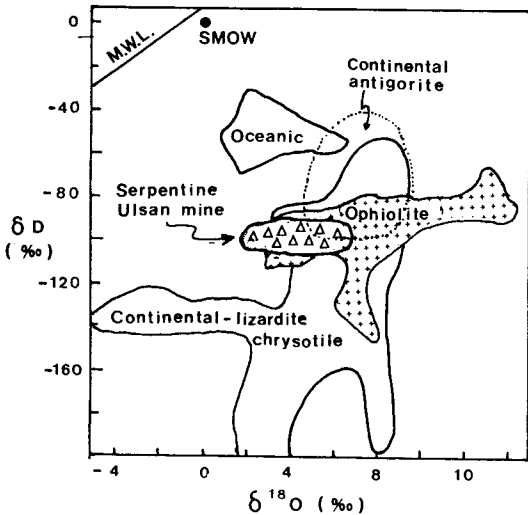


Fig. 11. δD-δ<sup>18</sup>O diagram of the serpentines from various geological provinces. The isotopic ranges of oceanic serpentines (Wenner and Taylor, 1973), continental serpentines (Wenner and Taylor, 1974), and terrestrial ophiolitic serpentines (Wenner and Taylor, 1973; Magaritz and Taylor, 1974) are shown for comparison.

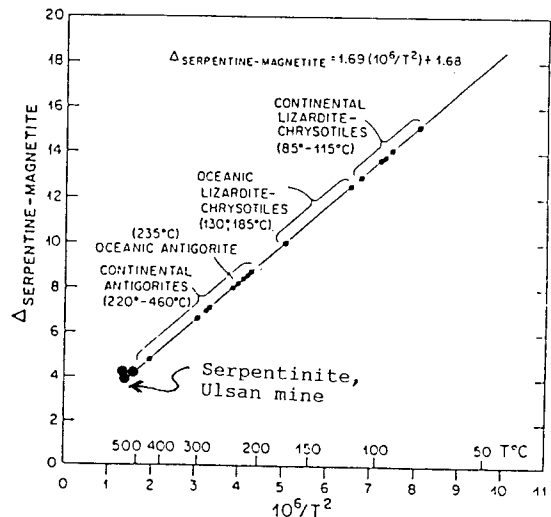


Fig. 12. Oxygen isotope temperatures for serpentine-magnetite mineral pairs (Wenner and Taylor, 1971).

사문암은 +12.6%이다 (김규한 외, 1990; Kim et al., 1992). 울산철광산의 자철석은 δ<sup>18</sup>O가 +7.3%이다. 일반적으로

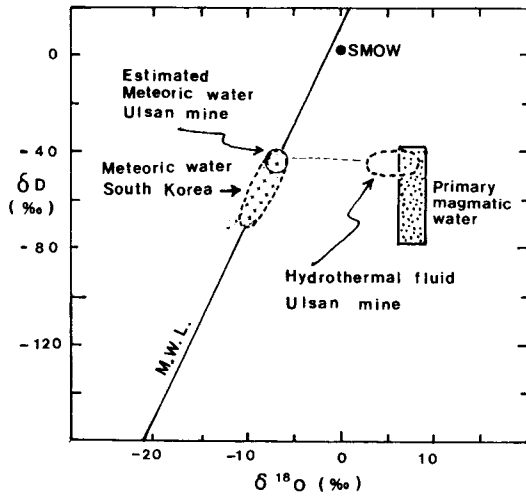


Fig. 13. Isotopic compositional values of waters of hydrothermal system in the Ulsan mine area. Data of meteoric waters after Kim and Nakai, 1981, 1988).

초염기성암의 산소동위원소비는 +5.0 ~ +7.0‰로 대단히 균일한 값을 가진다 (Taylor, 1974). 울산철광산의 사문암도 감람석, 페리도타이트 등과 같은 초염기성암이 열수변질에 의하여 사문암화된 것으로서 산소동위원소 값은 Taylor (1974)의 초염기성암의 값의 범위에 대체로 들어간다. 그러나 사문암화도가 높은 암석은 전암의  $\delta^{18}\text{O}$  값이 1.7‰도 있다. 그러나 울산지역 화강암 및 화산암 (안산암) 과도 동위원소 값이 다르며 경상누층군 퇴적암류에 비하여  $\delta^{18}\text{O}$ 가 현저히 결핍되어 있다.

이들 동위원소비를 비교하여 보면  $^{18}\text{O}$ 가 부화된 경상누층군 퇴적암류가 사문암화 과정에 미친 영향은 나타나지 않는다.

초염기성암이 비교적 균질한 산소동위원소비를 가져야 함에도 불구하고 울산철광산의 사문암은 5% 이상의 산소동위원소비 값의 큰 변화폭을 가지고 있다. 이는 감람암이나 페리도타이트 암석이 화강암의 관입 등으로 인한 열수변질작용에 의해 사문암화가 되는 과정에서 일어난  $\delta^{18}\text{O}$ 이 결핍된 순환수와 동위원소 교환반응 때문이거나 사문암화 과정에 형성된 자철석의 함량과 열수유체의 동위원소성분에 따라  $\delta^{18}\text{O}$ 이 변화하는 것으로 해석된다. 예를 들면 자철석 함유량이 높은 흑색사문암 (시료번호 P-5, 8, 9) 등은  $^{16}\text{O}$ 가 부화되어 있는 특징을 나타내고 있다.

#### 사문암화과정의 물의 기원

수소동위원소비 분석 시료처리과정에서 정량된 사문암

의 물 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ )의 함량은 3.8~11.0 wt%로 사문암내의 사문석 광물의 함량 변화를 반영하고 있다. 울산지역 사문암체처럼 비교적 규모가 작은 사문암체 내에서도 사문암화 정도의 차이가 크게 나타나고 있다.

일반적으로 사문암화 과정에 작용한 물의 기원은 해수, 순환수, 변성수, 판구조론 운동에 의해 베니오프대에서 섭입된 물 등의 다양한 기원의 물이 보고 되어 있다 (Wenner and Taylor, 1971, 1974; Magaritz and Taylor, 1974; Sakai et al., 1990). 사문암은  $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$  다이어그램 (Wenner and Taylor, 1971, 1974; Magaritz and Taylor, 1974; Dorothee et al., 1988)에서 해양형, 오피오라이트형, 대륙 Lizardite-chrysotile형 등으로 구분되고 있다. Izu-Ogasawara-Mariana forearc 해산산의 사문암도 위의 구분에 상응하고 있다 (Sakai et al., 1990).

많은 연구자들의 연구결과에서 (1) continental lizardite-chrysotile형 사문석은 대륙지각의 150°C 내외의 비교적 저온 순환수 기원의 변질 유체에 의해 형성되며 (2) 높은  $\delta\text{D}$  값 (-35~-68‰)과 낮은  $\delta^{18}\text{O}$  값 (0.8~6.7‰)을 가지는 해양형 사문석은 350°C 정도에서 해수가 우세한 환경에서 형성되며 (3) 대륙형 엔티고라이트 (continental antigorite)와 (4) 오피오라이트형 사문석은 전형적인 해양형의 동위원소 특성을 가지지 않으며 대륙형 조건의 저온에서도 형성 가능한 것으로 보고되어 있다.

울산지역의 사문암의 수소 및 산소동위원소비는 각각  $\delta\text{D} = -95.5 \sim -105.7\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +1.7 \sim +7.1\%$ 로 대륙형 antigorite형 (오피오라이트형)과 continental-lizardite chrysotile 영역에 도시된다 (Fig. 11).

그리고 serpentinite-magnetite isotopic fractionation (Wenner and Taylor, 1971)을 이용하여 계산한 온도는 488~646°C이다. 이는 Wenner and Taylor (1973)의 antigorite형의 사문암에 대비되며 사문석화 온도범위는 continental antigorite형의 사문암 형성온도의 최고온도에 해당되는 488°C를 나타낸다 (Fig. 12). 울산 사문암의 형성 온도, 동위원소비, 광물 조합에서 고온형인 continental antigorite형 사문암군으로 해석된다.

Wenner and Taylor (1973)와 Sakai et al. (1978)의 isotopic fractionation을 이용하여 계산된 사문석화 작용시의 열수의  $\delta\text{D}$ 와  $\delta^{18}\text{O}$  값은 각각 -40.0~-50.2‰, +3.7~+9.1‰이다. 사문암화 작용시의 수소동위원소비는 현재의 동래-포항 간의 지하수의  $\delta\text{D}$  값인 -41.7~-50.5‰ (김규한 외, 1990)과 유사한 값의 범위를 나타내고 있다. 이는 사문암화 작용시에 열수의 기원은 마그마 기원이며 이 지역의 순환수가 다소 기여하였음을 의미하여 주고 있다 (Fig. 13). 사문석화 시기의 고순환수와 현생 순환수의 동

위원소비가 유사한 사실에서 백악기 이후 경상분지의 지구조적 위치에 변화가 없는 것으로도 추정할 수 있다.

### 결 론

울산철광산 지역의 사문암의 원암의 기원과 사문암화 작용시의 열수의 기원을 해석하기 위하여 주성분, 미량성분, 화학성분과 수소 및 산소안정동위원소비를 분석하였다. 그 결과는 다음과 같다.

(1) 사문암은 주로 감람석, 사방휘석, 사문석, 자철석 등으로 구성되어 있으며 이들 광물조성은 원암이 초염기성암인 페리도타이트로 추정되며 불국사 화강암류의 관입에 수반된 열수작용에 의해 사문암화된 것으로 추정된다.

(2) 사문암의 화학조성은 MgO 36.87~41.99 wt%, total FeO 5.06~8.45 wt%, MnO 0.11~0.32 wt%이며, 미량성분인 Cc (47~67 ppm), Ni (1185~2042 ppm), Cr (979~3582 ppm)의 함량이 대단히 높다. 사문암의 화학조성은 초염기성암인 페리도타이트의 화학조성과 유사하며 사문암화 과정에서 호정원소의 감소가 현저하며 MgO의 변화가 크며 MgO의 감소에 따라 CaO가 증가하고 있다. 이 현상은 사문암의  $\delta^{18}O$  값이 크지 않은 결과에서 사문암 주위의 탄산염암의 영향보다 단사휘석의 함량이 높은 원암에 더 기인하는 것으로 해석된다.

(3) 사문암의 함수광물의 물의 함량은  $H_2O^+$  3.8~11.0 wt%로 소규모의 사문암체 내에서도 그 변화폭이 커 사문암화 진행 정도의 차이를 잘 반영하여 주고 있다.

(4) 사문암의 수소 및 산소동위원소비는 각각  $\delta D = -95.5 \sim -105.7\%$ ,  $\delta^{18}O = +1.7 \sim +7.1\%$ 로 Wenner and Taylor (1971, 1973)의 continental antigorite형에 대비된다.

(5) Serpentinite-magnetite fractionation을 이용하여 계산된 사문석화시의 온도는 488~646°C로서 대단히 고온형의 사문암체로 해석되며 이 역시 Wenner and Taylor (1973)의 대륙형 Antigonite형 사문암보다도 형성온도가 높다.

(6) 사문암화 작용시의 열수용액의 수소 및 산소동위원소비는  $\delta D = -40.0 \sim -50.2\%$ ,  $\delta^{18}O = +3.7 \sim +9.1\%$ 이다. 이는 마그마 기원임을 지지하며 약간의  $\delta^{18}O$  전이 현상은 이 지역의 고순환수가 다소 기여하였음을 의미하여 주고 있다. 또한 사문석화 작용시의 고순환수와 현재의 순환수의 동위원소비의 값이 유사한 사실에서 백악기 이후 한반도의 지구조적 위치에 변화가 없었음을 시사해 주고 있다.

### 사 사

본 연구수행시 현지조사에 협조하여 주신 울산철산 소장님과 관계자 여러분께 감사하며 안정동위원소 분석시에도 및 협력하여 주신 일본 도야마대학 水谷義彦 교수께 감사드립니다. 본 연구의 원고정리에 수고한 이화여자대학교 교육대학원 이진수양에게 감사한다.

본 연구는 전략광물자원연구센터의 지원과 1993년도 교육부 기초과학육성연구의 지원으로 수행되어 이들 기관에 사의를 표한다.

### 참고문헌

김규한, 박재경, 양종만, 요시다 나오히로 (1990) 울산철광산의 탄산염암과 사문암의 성인. 지질학회지, 26권, p. 407-417.  
 김옥준 (1985) 울산철산의 성인, 제 18차 광산지질학회 학술 발표 요약문, 19p.  
 김정진, 최수용 (1986) 경남 울산광상 주변에 분포하는 남부 사문암체에 관한 연구. 부산대 자연과학 논문집, 42권, p. 259-264.  
 김정진, 최수용, 이효민 (1987) 울산 광산에서 산출되는 탄산염암 복합체에 관한 고찰. 42차 대한지질학회 학술발표 요약, p. 13.  
 김정호 (1981) 경남 울산광상 일대에 분포하는 사문암에 관한 연구. 부산대 대학원 석사학위 논문 (미간행).  
 中村慶三郎 (1939) 경상남도 울주군 농소면의 철광상. 조선광업지, 22권, p. 96-115.  
 박양대, 윤형대 (1968) 한국지질도 울산도폭. 국립지질조사소.  
 박기화, 박희인 (1980) 울산 철·중석광상의 성인. 광산지질, 13권, p. 104-116.  
 백남현 (1978) 울산철광상 부근의 사문암에 관한 연구. 부산대 대학원 석사학위 논문 (미간행).  
 이효민 (1988) 울산사문암의 광물학적 연구. 부산대 대학원 석사학위 논문 (미간행).  
 최선규 (1983) 한국 울산광산에 있어서 스카른 진화 및 철중석 광화작용과 이때 수반되는 다금속 광화작용. 일본 와세다 대학 대학원 박사학위 논문 (미간행).  
 최수용 (1988) 울산광상에서 산출되는 사문암의 성인적 연구. 부산대 대학원 박사학위 논문 (미간행).  
 최수용, 황진연, 김정진, 이윤중 (1990) 울산사문암체의 광물학적, 지구화학적 연구. 지질학회지, 26권, p. 105-118.  
 황인전 (1963) 울산철광 조사보고서. 6권, p. 25-37.  
 Cannat, M., Bideau, D and Bougault, H. (1992) Serpentinized peridotites and gabbros in the Mid-Atlantic Ridge axial valley at 15°37'N and 16°52'N. Earth. Planet. Sci. Lett. v. 109, p. 87-106.  
 Choi, S. K. and Imai, N. (1985) Ni-Fe-Co arsenides and sulpharsenides from the Ulsan mine. Mining Geol., v. 35, p. 1-16.  
 Coleman, R. G. and Keith, T. E. (1971) A chemical study of serpentinization Burro Mountain, California. Jour. Petrol., v. 12, p. 311-328.  
 Dorothee, J. M. Burkland and James R. O'Neil (1988) Contra-

- sting serpentinization processes in the eastern Central Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 99, p. 498-506.
- Ikin, N. P. and Harmon, R. S. (1989) A stable isotope study of serpentinization and metamorphism in the Highland Border Suite, Scotland, U.K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 153-167.
- Kim, K. H., Satake, H. and Mizutani, Y. (1992) Oxygen isotopic compositions of Mesozoic granitic rocks in South Korea. *Mining Geol.*, v. 43, p. 311-322.
- Loney, R. A., Himmelberg, G. R. and Coleman, R. G. (1971) Structure and petrology of the Alpine-type peridotite at Burro Mountain, California, U.S.A. *Jour. Petrol.*, v. 12, p. 245-309.
- Lugovic, B., Altherr, R., Raczek, I., Hofmann, A. W. and Major, V. (1990) Geochemistry of peridotites and mafic igneous rocks from the Central Dinaric Ophiolite belt, Yugoslavia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 106, p. 201-216.
- Margaritz, M. and Taylor, H. P. JR (1974) Oxygen and hydrogen isotope studies of serpentinization in the Troodos ophiolite complex, Cyprus. *Earth. Planet. Sci. Letters*, v. 23, p. 8-14.
- Park, A. F. (1984) Peridotite, In the encyclopedia of igneous and metamorphic petrology. Ed. D. R. Bowes, p. 437-438. Van Nostrand Reinhold.
- Ramdohr, P. (1967) A wide spread mineral association connected with serpentinization. *N. Jb. Miner. Abh.*, v. 107, p. 241-265.
- Sakai, H. and Tsutsumi, M. (1978) D/H fractionation factors between serpentine and water at 1000 to 500°C and 2000 bar water pressure, and the D/H ratios of natural serpentines. *Earth. Planet. Sci. Letters*, v. 40, p. 231-242.
- Sakai, R., Kusakabe, M., Noto, M. and Ishii, T. (1990) Origin waters responsible for serpentinization of the Izu-Ogasawara-Mariana forearc seamounts in view of hydrogen and oxygen isotope ratios. *Earth. Planet. Sci. Letters*, v. 100, p. 291-303.
- Suzuoki, T. and Epstein, S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 40, p. 1229-1240.
- Taylor, H. P. JR (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.*, v. 69, p. 843-883.
- Wenner, D. B. and Taylor, H. P. JR (1971) Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on  $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  fractionation between coexisting serpentine and magnetite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 32, p. 165-185.
- Werner, D. B. and Taylor, H. P. JR (1973) Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complex. *Am. Jour. Sci.*, v. 273, p. 207-239.
- Werner, D. B. and Taylor, H. P. JR (1974) D/H and  $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  studies of serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 38, p. 1255-1286.

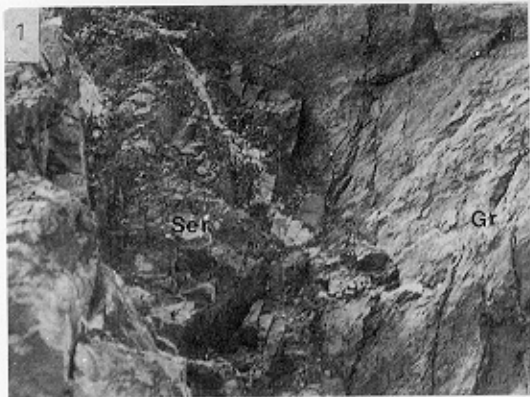


Fig. 2. Serpentinite outcrop showing the intrusive contact

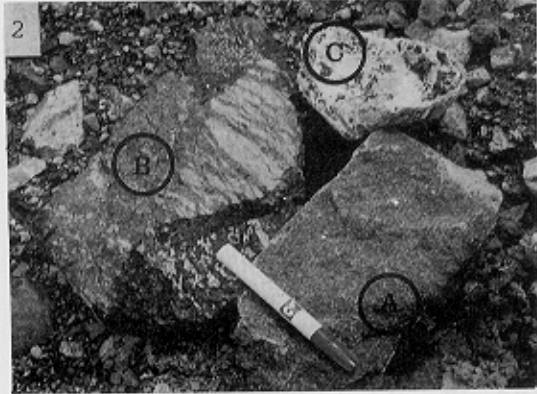


Fig. 3. Three type of serpentinite: olivine rich massive ser-

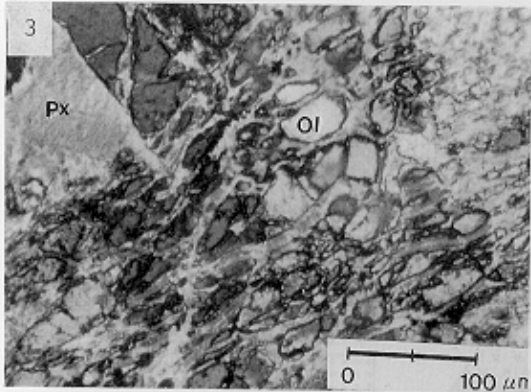


Fig. 4. Microphotograph of a stem cross-section showing vascular bundles.

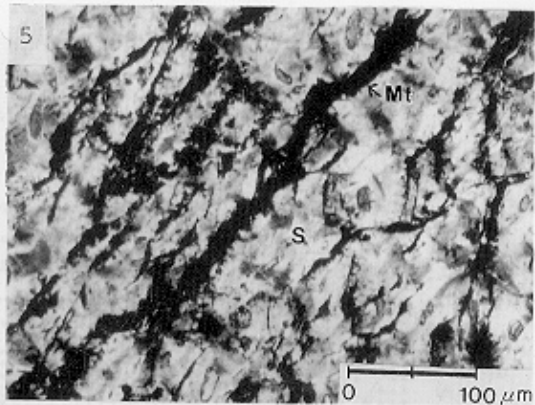


Fig. 6 Coexisted serpentine (S) and magnetite (Mt)

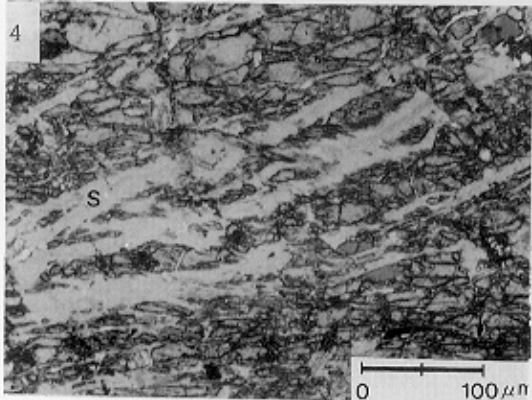


Fig 5 Microphotograph of highly cemented rock. S:



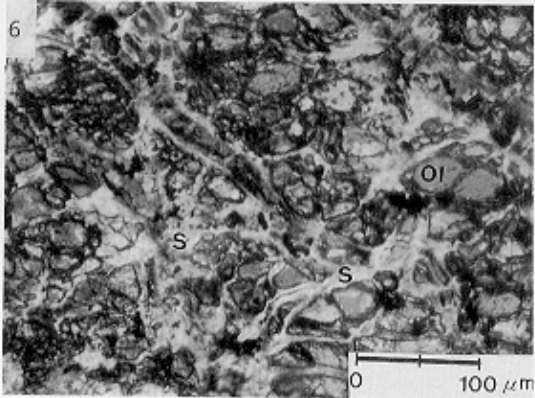


Fig. 7. OI: ... S: ...