

懷南地域의 沃川累層群에 分布하는 炭質 變成泥質岩의 微量 및 稀土類元素 地化學

李鉉具* · 李讚熙*

Geochemistry of Trace and Rare Earth Elements from Coal-bearing Metapelites of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam Area, Korea

Hyun Koo Lee* and Chan Hee Lee*

ABSTRACT: The coal-bearing metapelites from the Hoenam area are interbedded within the Ogcheon Supergroup, which are composed mainly of graphite, quartz, muscovite and associated with trace amount of biotite, chlorite, pyrite, rutile and barite. Although the formation was mined for coal, and the contents of V, U and Mo are a higher grade in coal formations than the host metapelites. The ratios of Al/Na and K/Na in coal formation are very heterogeneous and wide range from 10.28 to 90.91 and from 3.73 to 36.60, respectively. The V content increase with increasing Al and Ba contents, but the U and Mo are not related with other elements. Those are suggested that controlled of mineral compositions in coaly metapelites due to substitution, migration and reequilibrium of elements by regional metamorphism. These coal formation were deposited in basin of marine environments and the REE of these rocks are not influenced with metamorphism and hydrothermal alterations on the basis of Al content versus La, La against Ce, the ratios of La/Ce (0.23 to 0.73) and Th/U (0.03 to 16.6). These rocks also show much variation in La_N/Yb_N (0.53 to 14.19), Th/Yb (0.51 to 6.00) and La/Th (0.15 to 18.92), and their origin is explained by derivation from a mixture of sedimentary and metasedimentary rocks. The wide range in trace and REE element characteristics as Co/Th (0.07 to 3.00), La/Sc (0.04 to 23.48), Sc/Th (0.06 to 7.57), V/Ni (2 to 3319), Cr/V (0.03 to 1.06) and Ni/Co (1.00 to 79.85) of these coaly metapelites argues for inefficient mixing of the various source lithologies during sedimentation.

序 言

碎屑性 變成堆積岩의 化學組成은 根源岩의 組成, 風化 및 運搬過程, 變性 및 變成作用 등 복잡한 地質環境에 따라 多様な 特徵을 가지고 있으며, 世界的으로 넓리 分布되어 있는 셰일에는 地質時代와 關係없이 微量元素의 平均含量이 地殼構成物質의 수백배 이상 濃集되어 있다 (Vine, Tourtelot, 1970). 이 중에 알카리 또는 알카리 土類元素들과 같이 堆積 및 變性作用 동안 이온상태로 쉽게 빠져나가는 元素들은 根源岩의 特徵을 반영하지 못하나, 大部分의 碎屑性 堆積岩은 근원암의 化學組成과 밀접한 關係를 갖는다 (McLennan *et al.*, 1980). 또한

海水 및 淡水中에 存在하는 稀土類元素는 극미량 일 뿐 아니라 바로 沈澱하며 (Piper, 1974), 堆積岩內에 존재하는 稀土類元素들은 堆積, 變性 및 變成作用 동안 組成의 變化가 거의 없기 때문에 (Goldberg *et al.*, 1963; McLennan *et al.*, 1980; Gromet *et al.*, 1984), 堆積岩內 稀土類元素의 分布는 根源岩의 組成, 堆積作用, 地構造的位置 및 地殼의 地化學的 進化를 推定할 수 있는 중요한 資料를 提供한다 (Gao, Zhang, 1991; Taylor, McLennan, 1985).

一般的으로 黑色 셰일에는 有機物의 含量이 아주 높고 상당량의 金屬元素가 濃集되어 있으나, 일부 바나듐 및 우라늄 鑛末을 제외하고 鑛山으로서 經濟的인 價値를 가지고 있는 경우는 드물다 (Hansley, Spirakis, 1992). 懷南地域의 沃川累層群에는 低品位 炭層이 變成泥質岩內에 狹在되어 있으며 이를 대상으로 開發한 韓道炭鑛, 三星第一炭鑛,

* 忠南大學校 地質學科 (Department of Geology, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea)

富國炭鑛 및 報恩第一炭鑛이 있다. 이 炭層에는 바나듐의 에 우라늄과 몰리브데늄도 産出되는 것으로 알려져 있다 (李讚熙 等, 1996). 또한 이 層準의 탄질물을 顯微鏡下에서 관찰하면 黑鉛質 물질외에 白雲母와 石英이 대부분을 차지하고 있으며, 白雲母에는 상당량의 V 및 Ba이 포함되어 있는 바나듐-오엘라체라이트 (oellacherite)임이 確認된 바 있다 (李讚熙 等, 1997).

沃川累層群에 分布하는 우라늄과 바나듐을 包含한 炭層에 관한 地質學的 및 地球化學的 研究는 다수 발표되어 있으나 (金玉培, 田溶元, 1980; 朴奉淳, 蘇七燮, 1980; 李政成, 全孝澤, 1980; 蘇七燮, 崔青松, 1984), 이 탄층에 함유되어 있는 微量 또는 稀土類元素의 分布와 特徵 등은 아직 많은 研究를 필요로 하고 있다. 따라서 이 研究는 懷南地域의 沃川累層群內에 협재하는 炭質 變成泥質岩을 대상으로 主成分, 微量 및 稀土類元素의 含量과 변화 및 地球化學的 特徵을 밝혀, 이들의 根源岩과 地球化學的 特徵을 考察한 것이다.

地質概要

이 地域의 地質에 관하여는 이미 報告 (李讚熙 等, 1996, 1997)한 바 있기 때문에 여기에서는 概要만을 記述하고자 한다. 研究地域의 地質은 沃川累層群의 變成堆積岩에 해당하는 文周里層을 기저로, 倉里層이 整合的으로 분포하며 이를 黃江里層이 不整合的으로 覆被한다. 이들은 平安累層群에 속하는 것으로 보이는 國師峰層의 암석에 의하여 不整合 및 斷層으로 文周里層과 접하고 있다 (金玉準 等, 1977). 그러나 전체적인 岩相과 層序의 特征으로 보아 이 地域의 文周里層은 黃江里-槐山 일대의 雲橋里層에 對比될 것으로 推定되며, 실제 文周里層의 암석은 國師峰層으로 명명된 지층일것으로 추정된다. 한편 國師峰層은 원래 沃川累層群의 倉里層이나 文周里層의 일부로 解析함이 適當할 것으로 보인다 (李讚熙 等, 1996). 위의 變成堆積岩類들은 주라기의 黑雲母 花崗岩과 橄欖石을 함유한 時代未詳의 알카리 玄武岩質岩에 의하여 貫入되어 있다 (金玉準 等, 1977; 金允圭 等, 1988).

이 地域의 國師峰層은 주로 黑色 점판암 내지 千枚岩으로 구성되어 있으며 박층의 石灰質岩과 黑鉛質 셰일 및 炭層이 협재한다. 이 層의 片理는 N5-45°E의 走向과 45-

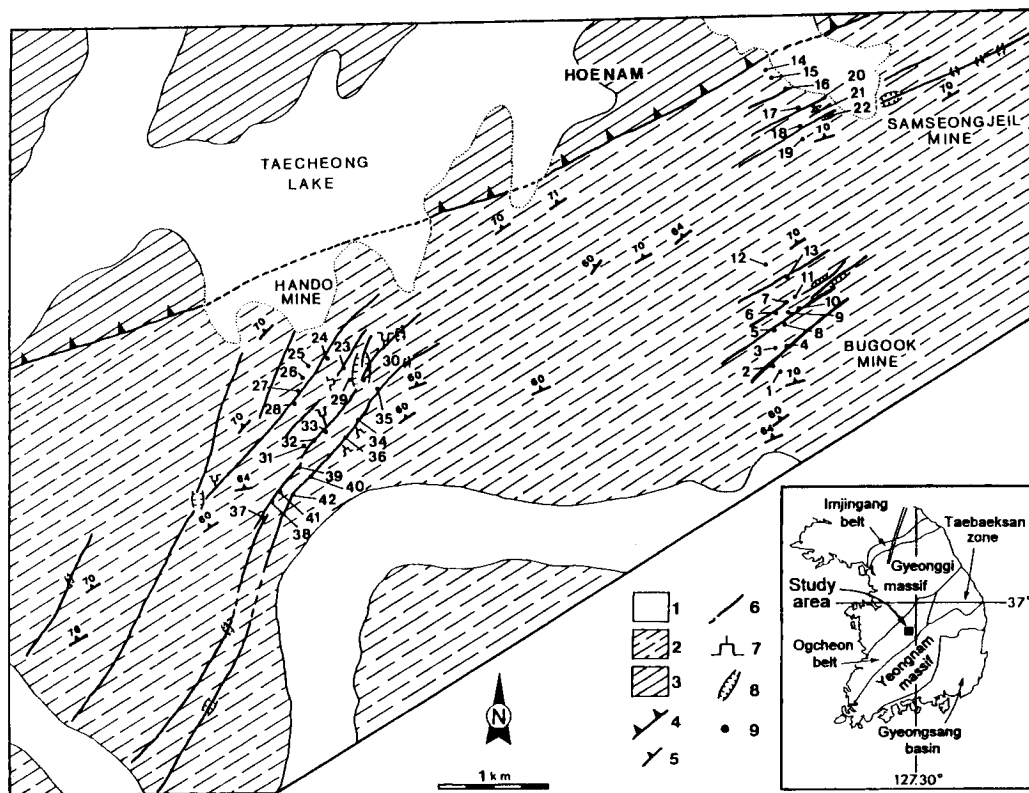


Fig. 1. Geology and sample locations of the study area. 1; alluvium, 2; Koogsabong Formation, 3; Munjuri Formation, 4; thrust fault, 5; foliation, 6; coal formation, 7; adit, 8; trench, 9; sampling locations.

78°NW의 傾斜를 갖고 있으나, 地層이 상당히 교란되어 수많은 小褶曲 및 劈開가 발달되어 있다. 國師峰層內에는 石炭으로 開發되었던 6枚의 炭層이 분포되어 이 탄층을 대상으로 韓道炭鑛, 富國炭鑛, 三星第一炭鑛이 개발되었으며, 炭層의 走向 및 傾斜를 따라 노두의 여러 處에서 坑道와 地表探掘跡이 개설되어 있으나 현재는 모두 崩落되어 있다. 이 탄층은 膨縮이 심하여 10~300 cm의 폭을 가지고 있으며, 走向延長도 단속적으로 발달하여 수십~수백 m를 보이거나 길게는 약 3 km 정도가 추적된다.

이 炭層에서 産出되는 石炭은 反射度와 硬度가 높고, (002) 面의 底面間隔이 3.359-3.363Å을 갖는 黑鉛質 無煙炭이다. 또한 黑鉛과 함께 造岩鑛物로 産出되는 白雲母는 바나듐 (V_2O_5 ; 5.68 wt.%)과 바륨 (BaO; 7.20 wt.%)의 含量이 높은 바나듐-오엘라체라이트이다 (李讚熙 等, 1997).

結果 및 討議

試料 및 分析

이 研究의 對象試料인 炭質 變成堆積岩은 Fig. 1과 같이, 富國炭鑛에는 4枚의 炭層이 노출되어 있으나 膨縮이 심하며 連續性이 불량하다. 三星第一鑛山에는 3枚의 炭層이 개발되어 있으며 주로 한 層을 대상으로 地表와 坑道에서 探掘한 광산이다. 韓道炭鑛에는 6枚의 炭層이 鑛體에 있어 상당히 활발하게 무연탄을 採掘하였던 處이다. 이 地域의 變成堆積岩에 대한 溫度와 壓力 條件을 推定한 研究는 없으나, 懷南地域과 인접한 報恩 및 괴반령 地構造 單位 (Cluzel *et al.*, 1990)에 대하여는 金賢哲 等 (1995)의 研究가 있다. 이에 따르면 위 地域은 각각 490~540°C와 4.2~8.2 kb 및 520~630°C와 5.4~9.4 kb의 조건에서 變成作用이 있었다고 한다.

이 溫度와 壓力은 變成相, 鑛物組合 및 化學組成, 熱力學的 資料를 근거로 産出한 것으로서, 위 地域의 構成岩石, 變成度 및 造岩鑛物 등은 懷南地域의 沃川累層群과 비슷한 것으로 보아 兩者의 變成條件은 거의 비슷할 것으로 推定된다. 이 變成泥質岩에 수반되는 炭層에 함유된 主元素, 微量 및 稀土類元素의 含量과 炭層의 地球化學的 組成을 檢討하기 위하여, Fig. 1에 표시된 바와 같이 42個 (富國炭鑛; 13, 三星第一炭鑛; 9개, 韓道炭鑛; 20개)의 炭質 變成泥質岩을 대상으로, 캐나다의 ACTLABS에서 ICP (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) 와 INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis)를 이용하여 定量分析하였다.

主成分元素

이 炭層을 구성하는 主成分元素들은 位置 및 鑛床에 관계없이 상당히 不均質하여 일정한 傾向을 보이지 않는다. 이 중 Ti (0.01~0.45 wt.%), Ca (0.01~1.32 wt.%), Na (0.04~1.81 wt.%), P (0.00~0.46 wt.%) 등의 含量은 比較的 낮으며 組成의 變化幅도 낮다. 그러나 Al (0.81~10.98 wt.%), Fe (0.38~7.24 wt.%), Mg (0.05~3.43 wt.%), K (0.31~5.04 wt.%), Ba (0.13~4.60 wt.%)의 含量은 비교적 넓은 範圍의 變化를 보인다 (李讚熙 等, 1996). 顯微鏡觀察에 의하면 Al과 K의 含量이 높은 試料에서는 다른 試料에 비하여 비교적 많은 양의 白雲母가 産出되며, Fe와 Mg 및 Ba의 양이 많은 시료에서는 炭質物質이 많이 觀察되는 특징이 있다.

主成分元素의 組成을 Al의 含量變化에 따라 變化傾向을 檢討한 結果, Al의 含量이 增加함에 따라 Ti와 K의 含量도 增加하는 傾向을 잘 보여주며, Ba와 V는 미약한 正의 相關關係를 갖는다. 그러나 Al의 增加에 따라 Fe와 Mg의 含量은 미약한 負의 相關關係를 보일 뿐이다. 한편 Al을 基準로 할 때 Ca, Na 및 P의 含量은 아무런 傾向을 갖지 않았으며, 堆積起源 岩石의 指示元素인 Ba를 기준으로 하여 元素들의 相關圖를 작성하여 보아도 規則적인 傾向을 찾을 수 없었다.

一般的으로 炭層에 포함되어 있는 微量元素는 炭素의 含量과 關係가 있으며, 主成分元素인 Al 및 Ba의 含量에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다 (Fix, 1958; Northrop *et al.*, 1990a, 1990b). 懷南地域의 國師峰層에 분포하는 炭層에는 V, U 및 Mo가 多量 含有되어 있으며, V은 Al, Ba 및 炭素의 含量과 밀접한 관계가 있으나, U과 Mo은 炭素의 含量變化와 무관함을 보인다. 이 Al, K, Ba, C 및 V는 炭層에 含有되어 있는 白雲母 및 黑鉛의 含量과 관계가 있는 것으로서 白雲母의 含量이 높을 수록 Al, K, Ba 및 V의 含量이 높고, 炭素의 含量이 높으면 黑鉛의 양이 많을 뿐, 다른 元素들과는 일정한 傾向을 보이지 않는다.

이 炭層의 일부 試料를 제외한 主成分 元素中에 Al/Na 및 K/Na의 比는 각각 10.28~90.91 (平均 51.57)와 3.73~36.60 (平均 20.52)의 範圍로서 상당히 넓은 組成變化를 가지며 또한 상당히 不均質하다. 이는 炭層 및 變成泥質岩이 높은 壓力變成作用을 받았기 때문이며, 불균질한 組成變化를 보이는 것은 兩者의 變成度가 조금씩 다른데도 原因이 있는 것으로 보인다 (Inazumi, 1975; Yoshii *et al.*, 1990).

微量元素

Table 1. Contents (ppm) of selected minor elements from coaly metapelites in the Koogsabong Formation of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area.

Sample No.	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	Mn	Mo	Ni	Sb	Sc	Se	Th	U	V
HN9542-1	6500	12	56	4	110	108	77	354	18.0	10	<3	5.3	66	1497
-2	1300	6	57	2	50	65	150	76	1.3	2	7	2.0	62	631
-3	23000	2	510	9	183	9	200	12	1.7	22	16	18.0	25	7771
-4	21000	11	170	4	149	9	140	97	2.1	17	14	14.0	33	1869
-5	11000	8	82	3	134	73	86	71	2.0	13	<3	12.0	32	834
-6	15000	3	65	3	31	28	66	32	1.2	16	5	13.0	35	786
-7	14000	13	190	6	246	624	440	1038	2.9	11	<3	11.0	170	3266
-8	8600	13	190	3	154	57	690	231	7.3	8	16	8.6	280	4280
-9	11000	7	100	2	96	99	120	168	1.4	13	<3	14.0	50	788
-10	16000	2	85	2	24	41	7	28	0.7	14	<3	16.0	7	207
-11	17000	5	93	2	50	125	50	33	1.9	14	<3	17.0	41	266
-12	11000	3	110	3	40	15	200	107	1.7	11	7	11.0	26	1367
-13	10000	2	170	8	18	5	7	18	2.1	34	<3	8.0	4	1366
-14	3500	4	130	5	17	122	8	9	0.7	26	<3	7.3	3	123
-15	34000	<1	140	7	8	10	7	2	1.1	25	<3	6.9	3	300
-16	23000	4	230	7	356	21	870	8	4.3	18	23	6.5	44	4200
-17	24000	2	260	9	42	15	210	2	2.8	17	<3	8.7	18	5765
-18	29000	<1	460	9	17	13	29	2	3.1	17	<3	7.1	10	6637
-19	27000	1	110	8	39	5	23	3	1.6	23	7	5.2	3	232
-20	45000	2	150	5	3	5	370	7	3.5	11	44	14.0	16	1123
-21	9900	22	520	12	326	56	310	73	3.3	16	65	12.0	22	7823
-22	7400	2	380	11	2	7	220	2	3.9	17	11	6.8	5	4734
-23	46000	<1	720	5	173	9	790	6	3.5	22	56	16.0	150	8112
-24	21000	<1	290	6	14	47	70	2	4.7	18	<3	5.7	6	2223
-25	26000	1	130	6	31	38	10	2	1.5	23	28	8.3	<0.5	280
-26	13000	<1	110	6	20	23	<1	2	3.6	20	22	4.8	<0.5	134
-27	15000	<1	140	7	11	19	20	3	0.8	28	4	3.7	3	628
-28	22000	2	130	5	213	30	23	20	1.5	25	37	5.4	9	261
-29	18000	2	160	4	57	11	110	9	1.4	13	10	9.7	47	834
-30	17000	2	230	5	49	63	280	24	3.1	14	17	10.0	38	1568
-31	14000	3	140	3	38	11	260	39	1.3	19	9	13.0	160	2551
-32	61000	3	190	4	241	42	970	22	2.2	24	10	35.0	150	5867
-33	12000	6	97	4	223	108	1400	111	4.8	7	<3	10.0	460	2744
-34	2900	18	130	17	31	344	25	54	0.7	21	<3	19.0	6	156
-35	3900	27	120	15	37	273	17	49	0.6	29	<3	15.0	14	135
-36	18000	15	71	3	87	214	68	99	4.9	13	3	12.0	36	174
-37	5200	1	200	4	23	62	3	2	0.6	29	4	15.0	4	827
-38	10000	2	150	4	15	25	150	7	0.9	15	<3	4.8	6	2487
-39	14000	2	210	7	79	34	<1	15	0.5	30	11	16.0	4	290
-40	19000	11	140	3	54	65	250	114	2.5	20	<3	16.0	120	1681
-41	16000	1	130	4	30	23	69	12	0.9	13	<3	10.0	25	1344
-42	26000	4	150	3	114	49	180	67	2.8	14	<3	13.0	140	1066

炭層의 微量元素을 檢討하기 위하여 分析된 試料에서 주요 微量元素의 含量은 Table 1과 같다. 이 중에 U (<0.5~280 ppm), V (123~8112 ppm), Mo (<1~870 ppm), Mn (5~624 ppm) 및 Ni (2~1038 ppm) 등을 除外한 Cs (2~17 ppm), Pb (5~97 ppm), Sc (1.8~34 ppm), Se (3~65 ppm), Th (2.0~18.0 ppm), W (<1~20 ppm), Rb (33~260 ppm) 및 Sr (35~233 ppm) 들의 含量은 비교적 낮으며 組成의 變化幅도 낮음을 보여준다 (Fig. 2). 한편 後生

鑛化作用의 徵候를 判別하는데 많이 이용되고 있는 As (<0.5~49.0 ppm), Cr (56~520 ppm), Cu (2~356 ppm), Sb (0.6~18 ppm) 및 Zn (8~2661 ppm)의 含量은 炭層에서 월등히 높음을 보여준다.

이 炭層에 포함되어 있는 바륨, 마나듐, 우라늄 및 몰리브데늄의 含量變化와 平均組成은 Ba: 0.28~6.10 (平均 1.77) wt.%, V; 123~8112 (平均 2124) ppm, U; 0.5~460 (平均 56) ppm, Mo; 1~1400 (平均 214) ppm 으로

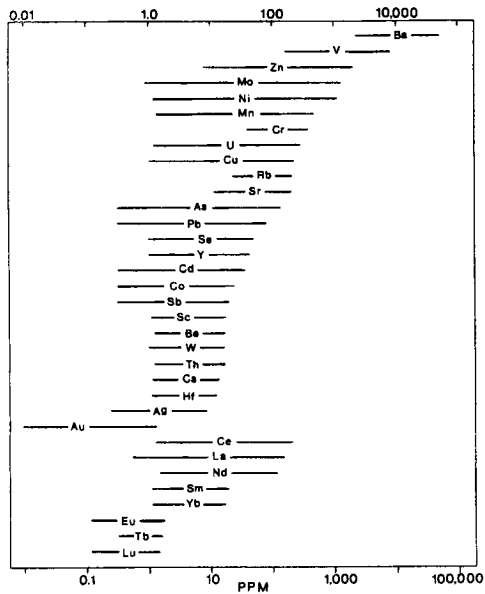


Fig. 2. Concentration range of minor, trace and rare earth elements from coaly metapelites in the Koogsabong Formation of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area.

비교적 높은 함량을 갖는다. 바나듐, 우라늄 및 몰리브데늄의 組成을 炭層 및 變成泥質岩의 分포와 관련지어 보면, 變成泥質岩에서는 모두 낮은 함량을 가지며 炭層에서 상대적으로 높은 함량을 갖는다. 각각을 鑛床에 따라 세분하면 우리나라의 함량은 富國炭鑛(4~280, 平均 64 ppm)과 韓道炭鑛(0.5~460, 平均 69 ppm)에서 특히 높으며 三星第一炭鑛에서는 아주 微量만(3~44, 平均 14 ppm) 檢出되었다. 몰리브데늄은 함량변화가 상당히 심하여 일반적인 경향은 보이지 않으나, 三星第一炭鑛에서 높게(7~870, 平均 227 ppm) 검출된다. 바나듐의 함량은 전반적으로 비슷한 경향을 보이나 三星第一炭鑛에서 다소 높은 含量을 갖는다.

全岩 分析置의 Al 함량을 基準으로 각 원소의 含量變化를 檢討한 結果 Al의 함량이 增加함에 따라 Ba와 V의 함량도 增加하는 傾向을 보여준다, Al의 增加에 따라 U, Mo, As, Cu의 함량은 특별한 關係를 보이지 않는다. 또한 Ba를 기준으로 하여 각 元素의 相關圖를 작성하여 보아도 아무런 傾向을 찾을 수 없었다. 한편 V의 含量에 따른 U, Mo, Ba, Fe의 함량도 어떠한 傾向을 보여주지 않으며 As

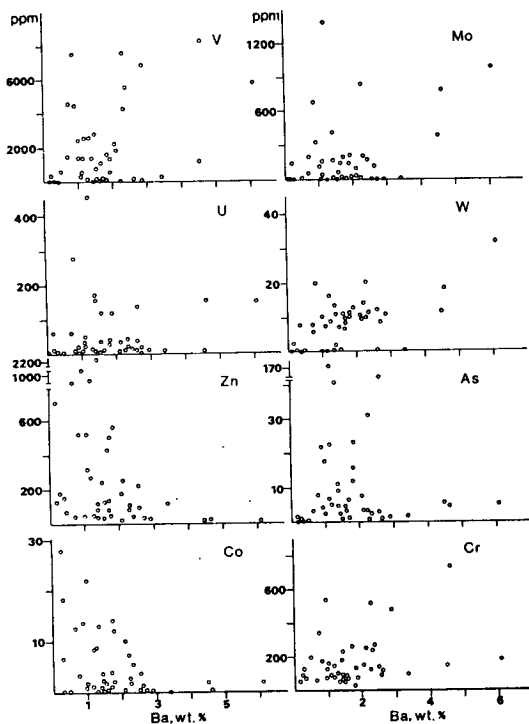


Fig. 3. Plotted diagrams of correlation between Ba and V, Mo, U, W, Zn, As, Co and Cr from coaly metapelites in the Koogsabong Formation of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area.

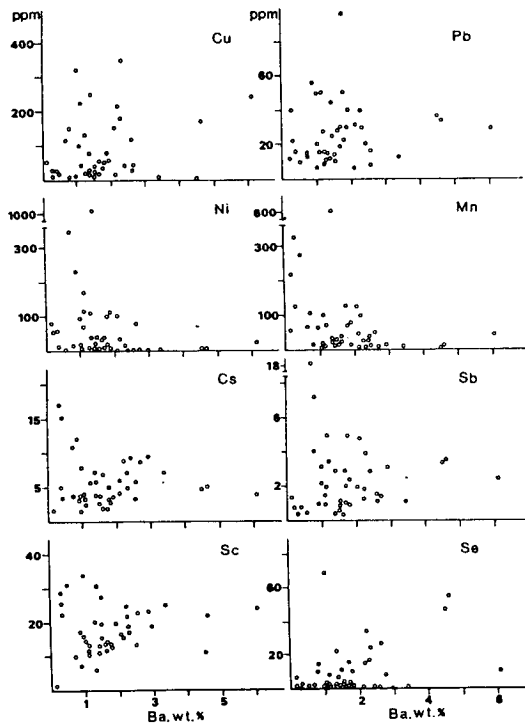


Fig. 4. Plotted diagrams of correlation between Ba and Cu, Pb, Ni, Mn, Cs, Sb, Sc and Se from coaly metapelites in the Koogsabong Formation of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area.

와 Cu의 함량에도 특별한 影響을 미치지 않은 것으로 보인다. 일반적으로 堆積岩內의 V는 U, Mo, Ba, Al 등의 堆積起源 岩石에서 相對的으로 높은 元素들과 舉動特性을 같이 하고 있으며 (Breger, 1958), As, Cu, Ni, Zn 등과는 負의 相關關係를 보여야 한다 (Bell, 1978; Szilagy: 1971). 그러나 Ba의 含量에 따른 微量元素의 變化圖를 보면, 일부 炭質의 含量이 높은 試料에서는 위와 같은 傾向을 보이거나 全體的으로는 아무런 傾向이 없었다 (Fig. 3, 4).

이 炭層의 일부 微量元素의 比는 V/Ni; 2~3319 (平均 349), Cr/V; 0.03~1.06 (平均 0.22), Ni/Co; 1.00~79.85

(平均 9.99) 로서 V와 Ni의 含量이 아주 불균질하고 비교적 높은 含量을 가지고 있으며, Cr와 Co의 含量이 아주 낮은 것으로 볼때 McLennan *et al.* (1984) 및 Yoshii *et al.* (1990)의 報告와 같이, 이 岩石의 根源岩에 該當하는 堆積物의 大部分은 堆積岩 또는 變成堆積岩 이었을 可能性이 높다. 보통 海水起源 堆積物의 Th/U 比는 0.1 미만으로 상당히 낮으나 (Vine, Tourtelot, 1970; Vassiliou, 1980), 이 地域의 炭層內에 함유되어 있는 Th/U의 比는 0.03~16.6 (平均 1.47) 으로 변화폭이 상당히 넓고 높은 含量비를 갖는다. 위의 結果들은 炭質堆積物이 炭化 및

Table 2. Contents (ppm) of selected rare earth elements from coaly metapelites in the koogsabong Formation of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area.

Sample No.	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
HN9542-1	22.3	47	29	5.9	1.6	0.9	2.3	0.39
-2	18.0	36	19	3.6	0.7	<0.5	2.3	0.38
-3	51.8	80	50	10.0	2.0	1.7	7.5	1.18
-4	42.9	74	41	7.6	2.0	1.4	4.9	0.82
-5	30.1	72	32	5.9	1.1	<0.5	4.1	0.69
-6	15.7	31	18	4.0	1.0	1.0	4.0	0.55
-7	86.6	124	69	14.0	3.3	3.7	17.1	2.57
-8	108.0	154	88	17.0	3.2	2.8	10.6	1.63
-9	56.6	119	49	10.0	1.9	1.5	7.1	1.07
-10	55.5	120	50	11.0	2.5	2.1	8.9	1.32
-11	36.9	81	31	7.2	1.7	1.1	7.3	1.12
-12	40.4	76	34	6.6	1.2	1.2	4.7	0.90
-13	20.2	45	19	3.6	0.9	0.7	3.4	0.52
-14	28.9	67	22	4.5	0.9	<0.5	2.3	0.42
-15	47.3	84	39	7.1	1.6	0.8	4.4	0.80
-16	123.0	169	101	14.0	2.7	2.1	10.0	1.66
-17	57.5	90	56	9.0	1.8	1.2	5.9	0.93
-18	51.3	86	43	8.5	1.8	1.5	6.7	1.13
-19	33.7	57	32	5.6	1.1	<0.5	2.6	0.48
-20	55.1	105	52	8.6	1.5	1.2	4.0	0.64
-21	65.9	91	73	14.0	2.8	3.7	21.1	3.37
-22	58.6	88	50	10.0	1.7	1.0	7.5	1.21
-23	104.0	172	111	18.0	4.4	<0.5	6.0	0.80
-24	63.4	110	59	10.0	2.2	1.4	6.1	0.88
-25	32.7	61	24	5.0	0.9	0.7	2.8	0.44
-26	0.7	<3	<5	0.2	<0.2	<0.5	0.9	0.17
-27	16.9	32	19	3.5	0.9	0.8	4.7	0.75
-28	25.9	53	30	4.5	1.0	0.6	3.5	0.61
-29	41.9	73	37	7.0	1.5	0.9	3.4	0.63
-30	12.4	28	22	3.3	1.4	<0.5	2.3	0.43
-31	54.6	88	50	10.0	1.6	0.9	2.6	0.40
-32	116.0	209	118	19.0	4.4	2.4	11.2	1.68
-33	98.3	185	104	20.0	2.5	2.8	15.5	0.75
-34	47.0	101	39	7.2	1.4	0.9	3.1	0.52
-35	35.1	83	31	5.4	1.0	<0.5	2.6	0.42
-36	38.5	80	40	7.3	1.7	1.0	4.5	0.77
-37	10.7	22	11	1.8	0.7	<0.5	2.5	0.48
-38	52.4	86	44	10.0	1.5	1.9	9.4	1.46
-39	36.8	70	35	5.9	1.1	<0.5	3.1	0.49
-40	93.0	172	93	15.0	4.3	<0.5	7.8	1.13
-41	44.2	86	42	7.2	1.3	1.4	5.0	0.78
-42	56.7	117	62	11.0	3.0	1.5	5.8	0.05

廣域變成作用 동안의 溫度와 壓力으로 인하여 일부 主成分 및 微量元素의 移動과 置換이 있었던 것으로 解析할 수 있다 (Northrop *et al.*, 1990a; 1990b; Wanty *et al.*, 1990).

稀土類元素

一般的인 變成堆積岩類의 REE 含量변화는 重鑛物의 含量과 관계없이 Al_2O_3 및 K_2O 의 含量이 높은 粘土鑛物의 特徵 및 含量과 밀접한 관계 있으며, 보통 Al_2O_3 의 含量이 增加하면 REE 含量도 증가하는 正比例 關係를 갖는다 (Condie, 1991; Gao, Zhang, 1991). 선캄브리아기 變成堆積岩의 La/Th 비는 보통 3.6 ± 0.4 로서 캄브리아기 이후의 堆積岩類의 값 (2.7 ± 0.2) 보다 큰 것이 일반적이다. 이는 變成作用의 영향이 아니라 堆積作用 (風化, 運搬, 續性)의 차이로 解析되며, 콘드라이트 (chondrite)로 標準化한 細粒質 變成堆積岩의 REE 변화도는 거의 平行한 樣相을 보인다 (McLennan *et al.*, 1980). 變成堆積岩에서 La와 Ce의 관계는 正比例 關係를 갖고, 특히 海洋性 堆積物의 La/Ce 비는 0.25~2.80 範圍를 보이며, 熱水溶液의 영향을 받을수록 높아진다 (Wang *et al.*, 1986). 또한 Th 含量은 LREE (특히 La)의 含量과 密接한 關係가 있고, Th/Yb 비는 1.5~6.0의 範圍를 가지며, La/Th의 비는 0.0~5.5의 範圍內에 包含된다 (McLennan *et al.*, 1980; 1983). 이는 堆積物이 堆積될 當時의 風化 및 運搬에 의한 特定鑛物의 含量과 關係가 있는 것이라 하였다.

이 研究地域의 炭層에서 分析된 稀土類元素의 組成은 Table 2와 같다. 炭層의 主成分元素인 Al_2O_3 의 含量과 LREE중 La와의 關係를 圖示하여 본 結果 일정한 傾向을

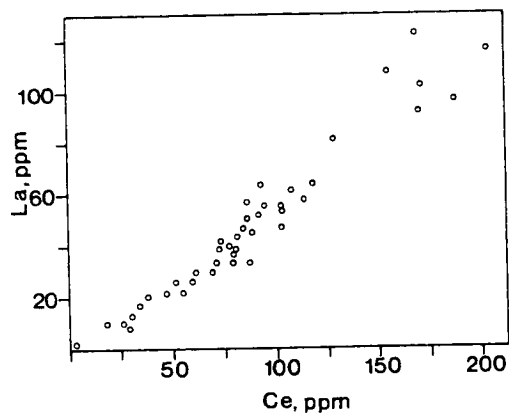


Fig. 5. Plotted diagram of correlation between La and Ce from coaly metapelites in the Koogsabong Formation of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area.

보이지 않으나, La/Ce 비는 0.23-0.73 (平均 0.54)로서 아주 좁은 範圍內에 포함되며 兩者는 명확한 正比例關係를 갖는다 (Fig. 5). 分析值의 平均 값과 標準偏差를 가지고 標準化한 稀土類元素의 變化圖는 Fig. 6과 같이 거의 平行한 傾向을 보이며 Th와 La의 관계는 一定한 傾向이 없다. 또한 Th/Yb의 비는 0.51-6.00 (平均 1.50), La/Th의 비는 0.15-18.92 (平均 5.12)의 範圍를 보인다 (Fig. 7). 따라서 懷南地域의 炭質 變成泥質岩은 비교적 堆積環境의 變化가 없는 一定한 條件의 盆地內에서 堆積 및 續性作用이 進行되었으며, 稀土類元素는 續性 및 變成作用과 熱水變質에 따른 地化學的 影響을 거의 받지 않은 것으로 解析할 수 있다 (Taylor *et al.*, 1986; Wronkiewicz, 1987).

또한 La는 風化 및 堆積作用에 안정하며 海水中에 滯留하는 기간도 相對的으로 짧아 Th와 함께 變成堆積岩類의 起源을 指示하는 元素로 利用되어 왔다 (McLennan, Taylor, 1980; Nance, Taylor, 1976, 1977; Sholkovitz, 1990). McLennan *et al.* (1980)은 泥質 變成堆積岩에서 Th/Yb의 관계는 의미가 없고 La/Th의 비가 效果的이며, $(La/Yb)_N$ 과 U 및 Th는 모두 正比例關係를 보이는 것이 一般的이라 하였다. 이는 REE (La 및 Yb)와는 다르게 Th, V, U 등은 變成作用을 받으면서 많이 消失되기 때문이다 (McLennan *et al.*, 1984). 이 研究地域의 炭層에서 分析된 $(La/Yb)_N$ 은 0.53~14.19 (平均 6.09)로 비교적 넓은 範圍를 가지나, 一部試料를 除外하면 아주 좁은 範圍에 局限하는 것으로 보아, 이 炭層의 生成當時에 分布하

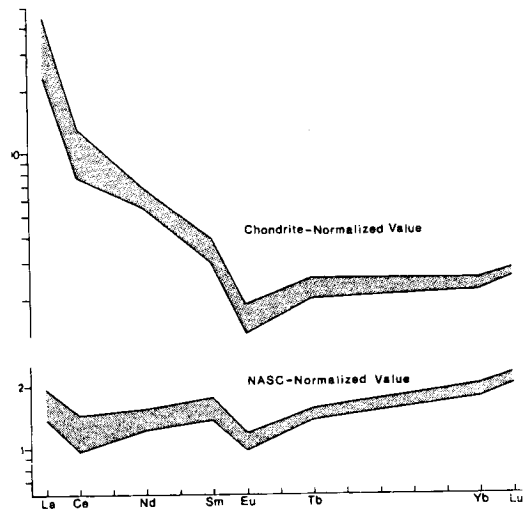


Fig. 6. Chondrite and North American Shale Composite (NASC) normalized rare earth elements distributions from coaly metapelites in the Koogsabong Formation of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area.

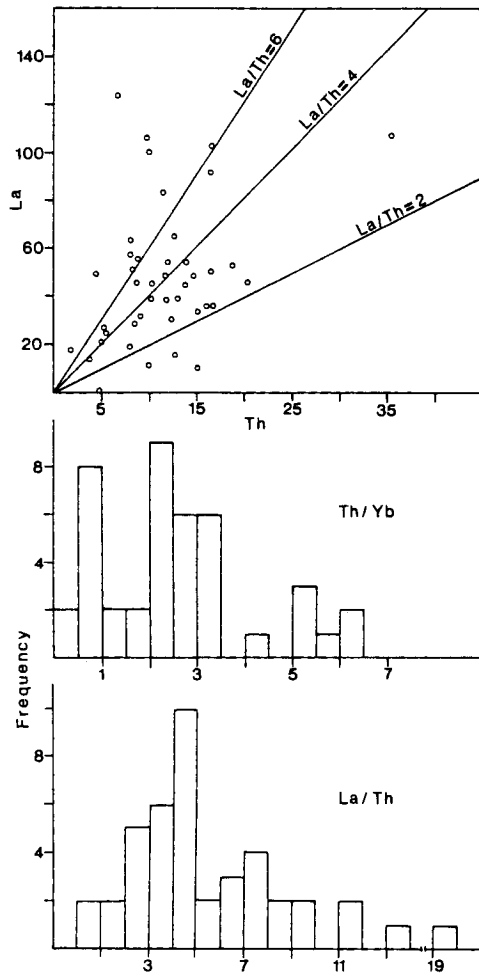


Fig. 7. Histograms of Th/Yb, La/Th and plotted diagram of correlation between La and Th from coaly metapelites in the Koogsabong Formation of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area.

던 堆積物은 비교적 分化가 이루어 지지 않은 鹽基性 火成岩 또는 單純한 組成의 堆積岩을 起源岩으로 하였을 可能性이 높다. 또한 $(La/Yb)_N$ 와 U 및 Th와 아무런 相關關係를 갖지 않는 것으로 보아 (Fig. 8), 微量元素인 U와 Th가 稀土類元素인 La 및 Yb에 비하여 變成作用時에 민감하게 移動한 것으로 推定된다.

變成堆積岩의 La, Th 및 Sc 含量은 根源岩을 유추하는 좋은 指示元素이며 Co, Ni 및 Cr은 특히 始生代의 堆積岩에 농집되어 있어 岩石의 起源을 해석하는데 이용된다. 일반적으로 鹽基性 火成岩 起源의 堆積岩은 Co/Th 비가 높고 La/Sc 비가 낮으며, 酸性 火成岩에서 유래한 堆積岩은 前者와 反對의 경우를 갖기 때문에 火成起源 堆積岩에

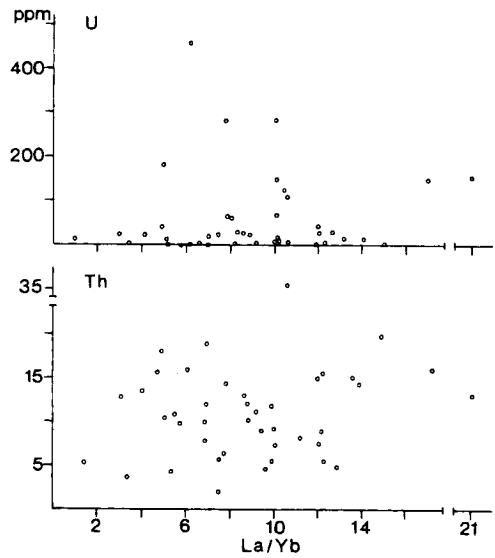


Fig. 8. Plotted diagram of correlation between U, Th and La/Yb from coaly metapelites in the Koogsabong Formation of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area.

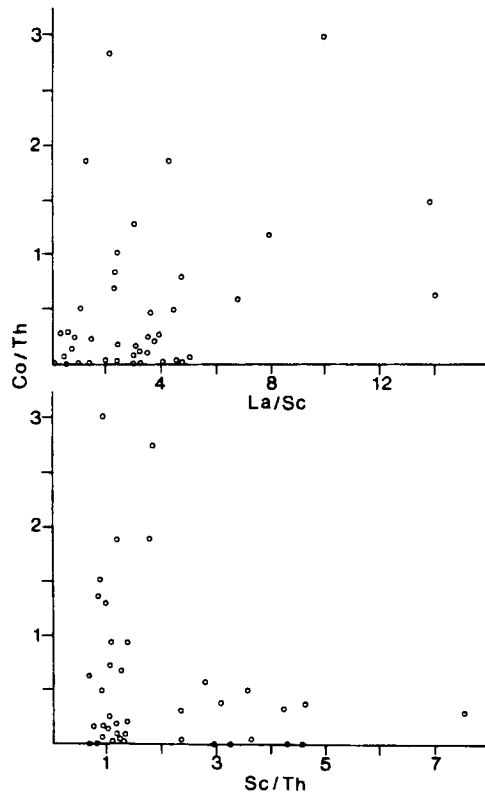


Fig. 9. Plotted diagram of correlation between Co/Th versus La/Sc and Sc/Th from coaly metapelites in the Koogsabong Formation of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area.

서 보여지는 Co/Th와 La/Sc의 관계는 극명한 反比例關係를 보여주며 Co/Th와 Sc/Th는 正比例關係를 보여준다. 또한 堆積岩 및 堆積起源 變成堆積岩은 不均質하나 Co/Th와 Sc/Th는 反比例하는 경향을 갖는다 (McLennan *et al.*, 1980). 懷南地域의 變成堆積岩은 Co/Th의 비 (0.07~3.00, 平均 0.56)와 La/Sc 비 (0.04~23.08, 平均 3.76)의 關係는 상당히 규칙적이며, Co/Th 비와 Sc/Th 비 (0.06~7.57, 平均 1.99)는 反比例 傾向이 뚜렷한 것으로 보아 (Fig. 9), 이 地域의 根源堆積物은 堆積岩 또는 堆積起源 變成岩인 것으로 解析할 수 있다.

위의 結果를 綜合하면, 懷南地域에 分布하는 沃川累層群의 炭質 變成泥質岩은 비교적 環境의 變化가 없었던 沿近 海底에서 堆積되었으며, 堆積物의 根源岩은 堆積岩類가 主류를 이루고 있었을 것으로 解析되나, 일부 鹽基性 火成岩類의 起源도 排除할 수는 없다. 또한 이 層을 構成하는 主成分元素와 일부 微量元素는 續性 및 變成作用 동안 元素의 置換과 在平衡이 있었으나, 稀土類元素는 續性, 變成 및 變質作用에 따라 큰 變化는 없었던 것으로 推定된다.

結 言

1. 懷南地域 沃川累層群에 含ま는 炭質 變成堆積岩은 石英, 黑鉛, 白雲母 및 微量의 黑雲母, 綠泥石, 金紅石, 黃鐵石, 重晶石으로 構成되어 있으며, 특히 白雲母는 바나듐과 바륨을 동시에 함유한 氧價라체라이트이다. 이 層의 主成分 元素인 Al/Na의 비는 10.28~90.91 이고, K/Na는 3.37~36.60으로 상당히 不均質하며 넓은 範圍를 갖는다.

2. 이 炭層에는 Ba, V, U 및 Mo가 多量 包含되어 있으며, V은 Al 및 Ba와 密接한 關係가 있으나, U과 Mo의 含量變化와는 무관함을 보인다. 이는 炭層에 함유되어 있는 白雲母 및 黑鉛의 含量과 關係가 있으며, 主成分 및 微量元素의 일부는 廣域變成作用時에 置換 및 在平衡이 있었던 것으로 보인다.

3. 이 岩石의 Al 含量과 La는 일정한 傾向을 보이지 않으나, La와 Ce는 正比例關係를 가지며, Th/Yb (0.51~6.00), La/Th (0.15~18.92), (La/Yb)_N (0.53~14.19), La/Ce (0.23~0.73) 및 Th/U (0.03~16.6)의 比로 보아 전형적인 海洋性堆積物의 特徵을 가지며 稀土類元素는 續性, 變成作用 및 熱水變質의 影響을 받지 않은 것으로 보인다.

4. 이 炭層에 含有되어 있는 Co/Th (0.07~3.00), La/Sc (0.04~23.08), Sc/Th (0.06~7.57) 및 V/Ni (2~3319), Cr/V (0.03~1.06), Ni/Co (1.00~79.85) 등으로 보아, 이 層의 堆積環境은 變化가 거의 없는 盆地였을 것으로 보이며, 이 層을 構成하는 堆積物의 根源岩은 堆積

岩이 主流를 이루고 있었을 것으로 推定된다.

謝 辭

이 研究는 韓國科學財團 後援 戰略鑛物資源研究센터와 韓國科學財團의 1996년도 前半期 研修支援 研究費에 의하여 完成되었음을 銘記하며 이에 感謝한다. 또한 原稿의 부족한 부분에 관하여 忠告와 批評을 하여주신 高麗大學校의 崔善奎 教授께 깊이 感謝하며, 野外調査 및 試料採取에 도움을 준 忠南大學校 地質學科의 申美愛 碩士에게도 謝意를 표한다.

參考文獻

金玉培, 全溶元 (1980) 沃川系 含 烏라늄 炭層中에 存在하는 烏라늄의 成因에 관한 研究. 大韓鑛山學會誌, v. 17, p. 57-66.

金玉準, 李大聲, 李河榮 (1977) 韓國地質圖, 報恩圖幅 (1:50,000) 및 說明書. 資源開發研究所, 35p.

金允圭, 李大聲, 宋允九, 金善億 (1988) 報恩地域 烏谷里 玄武岩에 含有된 超鹽基性 胞獲岩의 岩石學. 地質學會誌, v. 24, 特別號, p. 57-66.

金賢哲, 趙文燮, 高喜在 (1995) 曾平-德平 地域에 分布하는 中部 沃川 變成帶의 變成 地構造의 進化. 地質學會誌, v. 31, p. 299-314.

朴奉淳, 蘇七燮 (1980) 韓半島 沃川帶에 分布하는 含烏라늄 층의 地質構造規制 및 組成鑛物과 烏라늄 分布와의 相關關係 研究. 鑛山地質, v. 13, p. 215-227.

蘇七燮, 崔青松 (1984) 韓半島 沃川帶 炭質泥岩層中의 低品位 烏라늄광의 賦存狀態 및 烏라늄, 바나듐 回收工程開發 研究 (I). 鑛山地質, v. 17, p. 35-47.

李政成, 全孝澤 (1980) 沃川系 含烏라늄 地層中의 烏라늄과 他成分의 相關關係. 鑛山地質, v. 13, p. 241-246.

李讚熙, 李鉉具, 申美愛 (1996) 懷南地域 沃川累層群의 變成 泥質岩內에 分布하는 바나듐을 含有한 炭層의 地球化學의 特徵. 資源環境地質, v. 29, p. 471-481.

李讚熙, 李鉉具, 申美愛 (1997) 懷南地域 沃川累層群의 炭質 變成泥質岩에 產出되는 바나듐-바륨 白雲母의 產出狀態와 鑛物學的 및 地化學的 特徵. 地質學會誌. (심사중)

Bell, R.T. (1978) Uranium in black shale (a review) in uranium deposits, their mineralogy and origin. Univ. of Toronto Press, Toronto, p. 307-329.

Breger, I.A. (1958) Geochemistry of coal. Econ. Geol., v. 53, p. 923-941.

Cluzel, D., Cadet, J.P. and Lapierre, H. (1990) Geodynamics of the Ogcheon belt (South Korea). Tectonophysics, v. 183, p. 41-56.

Condie, K.C. (1991) Another look at rare earth elements in shales. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 55, p. 2527-2531.

Fix, C.E. (1958) Selected annotated bibliography of the geology and occurrence of uranium-bearing marine black shales in the United State. U.S.G.S., Bull., 1059-F, p. 263-325.

Gao, S. and Zhang, B. (1991) Al₂O₃-REE correlations in sedimentary rocks. Geochem. Jour. v. 25, p. 147-161.

Goldberg, E.D., Koide, M., Schmitt, R.A. and Smith, R.H. (1963) Rare-earth distributions in the marine en-

- vironment. *Jour. Geophys. Res.*, v. 68, p. 4209-4217.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. and Korotev, R.L. (1984) The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 2462-2482.
- Hansley, P.L., and Spirakis, C.S. (1992) Organic matter diagenesis as the key to a unifying theory for the genesis of tabular uranium-vanadium deposits in the Morrison Formation, Colorado Plateau. *Econ. Geol.*, v. 87, p. 352-365.
- Inazumi, A. (1975) Chemical composition of Paleozoic pelitic rocks in Chugoku, Southwest Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, v. 81, p. 513-520. (Japanese with English abstract).
- McLennan, S.M., Nance, W.B. and Taylor, S.R. (1980) Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 1833-1839.
- McLennan, S.M. and Taylor, S.R. (1980) Th and U in metasedimentary rock: Crustal evolution and sedimentary recycling. *Nature*, v. 285, p. 621-624.
- McLennan, S.M., Taylor, S.R. and Eriksson, K.A. (1983) Geochemistry of Archean shales from the Pilbara Supergroup, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 1211-1222.
- McLennan, S.M., Taylor, S.R. and McGregor, V.R. (1984) Geochemistry of Archean metasedimentary rocks West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 1-13.
- Nance, W.B. and Taylor, S.R. (1976) Rare earth patterns and crustal evolution I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 40, p. 1539-1551.
- Nance, W.B. and Taylor, S.R. (1977) Rare earth elements and crustal evolution II. Archean sedimentary rocks from Kalgoorlie, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 41, p. 225-231.
- Northrop, H.R., Goldhaber, M.B., Landis, G.P., and Unruh, J.W. (1990a) Genesis of the tabular-type vanadium-uranium deposits of the Henry basin, Utah. Part I, Geochemical and mineralogical evidence for the sources of the ore-forming fluids. *Econ. Geol.*, v. 85, p. 216-236.
- Northrop, H.R., Goldhaber, M.B., Whitney, G., Landis, G.P., and Rye, R.O. (1990b) Genesis of the tabular-type vanadium-uranium deposits of the Henry basin, Utah. Part III, Evidence from the mineralogy and geochemistry of clay minerals. *Econ. Geol.*, v. 85, p. 250-269.
- Piper, D.Z. (1974) Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chem. Geol.*, v. 14, p. 285-304.
- Sholkovitz, E.R. (1990) Rare-earth elements in marine sediments and geochemical standards. *Chem. Geol.*, v. 88, p. 333-347.
- Szilagy, M. (1971) The role of organic material in the distribution of Mo, V and Cr in coal fields. *Econ. Geol.*, v. 66, p. 1075-1078.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell, Oxford, 312p.
- Taylor, S.R., Rudnick, R.L., McLennan, S.M. and Eriksson, K.A. (1986) Rare earth element patterns in Archean high-grade metasediments and their tectonic significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 50, p. 2267-2279.
- Vassiliou, A.H. (1980) The form of occurrence of uranium in deposits associated with organic matter. *Econ. Geol.*, v. 75, p. 609-617.
- Vine, J.D. and Tourtelot, E.B. (1970) Geochemistry of black shale deposits, A summary report. *Econ. Geol.*, v. 65, p. 253-272.
- Wang, Y.L., Liu, Y.-G. and Schmitt, R.A. (1986) Rare earth element geochemistry of South Atlantic deep-sea sediments: Ce anomaly change at 54 My. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 50, p. 1337-1355.
- Wanty, R.B., Goldhaber, M.B. and Northrop, H.R. (1990) Geochemistry of vanadium in an epigenetic sandstone-hosted vanadium-uranium deposits, Henry Basin, Utah. *Econ. Geol.*, v. 85, p. 270-284.
- Wronkiewicz, D.J. and Condie, K.C. (1987) Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: Source-area weathering and provenance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 51, p. 2401-2416.
- Yoshii, M., Goto, H. and Katada, M. (1990) Minor elements of the Paleozoic-Mesozoic sandstone and mudstone in the Kitakami Mountains, Northeastern Japan. *Jour. Japan Assoc. Petr. Econ. Geol.*, v. 85, p. 442-454. (Japanese with English abstract).