

## 덕평리 지역 우라늄광상의 흑색점판암과 탄질점판암의 지구화학적 특성

신동복\* · 김수정

공주대학교 지질환경과학과

### Geochemical Characteristics of Black Slate and Coaly Slate from the Uranium Deposit in Deokpyeong Area

Dongbok Shin\* and Sujeong Kim

Department of Geoenvironmental Sciences, Kongju National University, Korea

Geochemical study was performed on black slates and interbedded U-bearing coaly slates in Deokpyeongri area, the representative uranium mineralized district of the Ogcheon Metamorphic Belt, to discuss the genetic environments of the uranium deposit. REE concentration (254 ppm) of the black slates is higher than that (169 ppm) of the coaly slates and NASC-normalized REE patterns of the coaly slates show remarkable positive Eu anomaly. The redox-sensitive trace elements such as V, Cr, Co, Ni, Mo and U in the coaly slates are highly enriched compared to the black slates, especially for V of 24 times, Mo of 62 times, and U of 60 times. In additions, Pd and Pt are also enriched in the coaly slates. Positive Eu anomaly and the noticeable enrichment of the elements listed above compared to those of NASC indicate that those elements were not derived from common seawater but deposited under high temperature and reducing environment of submarine hydrothermal activities. Wide compositional ranges of major elements ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 3.98~11.88,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ : 25.62~139.06,  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ : 6.80~46.85) also suggest that the source rocks of the sediments are mixtures of sedimentary rocks and igneous rocks. Higher sulfur contents in the coaly slates, 2.6 wt.%, than those in the black slates, 0.6 wt.% also indicates that the former was influenced by hydrothermal activities containing much sulfur. These geochemical characteristics are similar to the genetic environments of South China type PGE deposits (Mo-Ni-Zn-PGE) which is geotectonically correlated with the Ogcheon Metamorphic Belt and is known as sedimentary-exhalative deposits. In conclusions, the uranium and other metallic elements mineralization seems to have occurred in the sedimentary basin that was affected by submarine hydrothermal activities and rich in organic materials under oxygen-poor environments as well.

**Key words** : Deokpyeongri, uranium deposits, black slate, coaly slate, geochemical characteristics

육천변성대의 대표적인 우라늄 광화대인 괴산군 덕평리 일대의 흑색점판암과 이에 협재하는 함우라늄 탄질점판암을 상호 구분하여 이들에 대한 지구화학적 연구를 수행함으로써 우라늄 광상의 생성환경에 대해 고찰하였다. 희토류 원소 함량은 탄질점판암이 평균 254 ppm로서 흑색점판암(169 ppm) 보다 높고, 표준시료로 표준화한 결과 탄질시료의 Eu이 현저히 부화되어 나타난다. 산화-환원지시원소에 해당하는 원소들의 경우 V, Cr, Co, Ni, Mo, 및 U 등이 흑색점판암에 비해 탄질점판암에서 현저히 부화되어 있는데, 특히, V은 흑색점판암에 비해 24배, Mo은 62배, U은 60배 가량 높게 산출된다. 이 밖에 백금족원소의 경우 Pd와 Pt가 탄질점판암에서 높은 함량을 나타낸다. 정미의 Eu 이상을 비롯해 표준 해수기원 세일에 비해 현저히 부화된 상기 원소들의 산출은 이들이 단순한 해수로 부터 침전된 것이 아닌 고온의 환원환경인 해저열수활동과 관련된 퇴적환경에서 생성되었음을 시사한다. 넓은 조성변화를 나타내는 주 성분 원소비( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 3.98~11.88,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ : 25.62~139.06,  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ : 6.80~46.85)도 퇴적물의 근원암이 퇴적암과 화성암이 혼재되었을 가능성을 나타내며, 또한 황의 함량이 흑색점판암에서 평균 0.6 wt.%인 반면, 탄질점판암에서는 2.6 wt.%로 높게 나타나는 것은 탄질점판암이 황을 다량 포함하는 열수환경의 영향을 받았음을 보여준다. 이와 같은 지구화학적 특징은 육천변성대와 지구구조적으로 대비되며 퇴적분기성 기원으로 알려진 남중국형 백금족광상

\*Corresponding author: shin@kongju.ac.kr

(Mo-Ni-Zn-PGE)의 생성환경과도 유사한 특징이다. 이상으로 보아 덕평리 일대 우라늄광화작용은 해저열수활동의 영향을 받고 산소가 결핍된 유기물이 풍부한 퇴적분지에서 형성된 것으로 해석된다.

**주요어** : 덕평리, 우라늄광상, 흑색점판암, 탄질점판암, 지구화학적 특성

## 1. 서 언

옥천변성대 흑색점판암에는 1950년대 후반에 방사능 비이상대가 발견되면서 정부주도로 우라늄 자원의 개발 가능성을 파악하기 위한 목적으로 그 동안 우라늄 부존가능 지역, 산출상태, 우라늄 광물의 유형 및 지구화학적 특성에 대한 많은 조사가 수행되어 왔고, 최근에도 유망광화대를 중심으로 우라늄 광상에 대한 재평가 및 정밀조사가 진행되고 있다(KIGAM, 2010).

그간의 많은 연구를 통해 우라늄 광화대의 층서, 지질구조, 변성작용, 광석광물 및 광화작용 특성 등 다양한 연구결과가 제시되었다. 지구화학적 연구 수행 결과 옥천대 흑색점판암에는 우라늄 외에도 여러 종류의 희유원소들이 우라늄과 높은 상관관계를 가지면서 산출되는 것으로 알려졌으며(Lee and Chon, 1980; Lee et al., 1986), Kim(1989)이 제시한 화학분석자료에 의하면, 흑색점판암의 평균 희유원소함량은 245 ppm U, 360 ppm Mo, 280 ppm Cu, 3200 ppm V, 620 ppm Ni, 1700 ppm Zn, 200 ppm Cr, 1.3 wt% Ba 등에 이른다. 이들 우라늄 및 희유원소의 존재형태를 밝히기 위해 X선 회절분석이나 전자현미경분석 등의 다양한 광물학적 연구가 수행되기도 하였다(Lee and Kim, 1985; Lee, 1986; Lee and Lee, 1997; Jeong and Lee, 2001). 우라늄광상의 생성과 관련하여 화강암질

마그마의 분화산물로 해석한 경우도 있으나(Lee, 1978), 대체로 환원환경의 해저분지에서 퇴적된 것으로 보고 속성작용이나 이차적인 기작에 의해 우라늄의 농집이 일어난 것으로 해석하였다(Lee et al., 1981; Lee et al., 1986).

그 동안의 많은 연구에도 우라늄 광상의 성인, 광화작용 시기, 퇴적환경 및 우라늄 및 기타 금속원소의 기원 등에 대하여 해결해야 할 문제가 여전히 남아있다. 이와 관련 본 연구에서는 옥천변성대의 대표적인 우라늄 광화대로 알려진 괴산군 덕평리 지역에 산출되는 흑색점판암과 흑색점판암에 협재하는 함우라늄 탄질점판암을 상호 구분하여 이들의 지구화학적 특징을 비교함으로써 우라늄 및 희유원소 농집환경에 대해 해석하고 기존의 연구결과를 재검토하였다.

## 2. 지 질

연구지역은 행정구역상으로는 충북 괴산군 청천면 덕평리 일대로서 북위 36°57'40" ~ 36°59'25", 동경 127°46'54" ~ 127°48'54"에 해당하며, 옥천변성대의 중북부에 위치한다(Fig. 1). 연구지역 외곽으로는 동서 양측에 각각 백악기와 쥐라기의 화강암류의 저반이 대규모로 노출되어 있어서 다른 옥천변성대 지역에 비해 변성퇴적암류의 분포폭이 상대적으로 좁은 편이다. 이

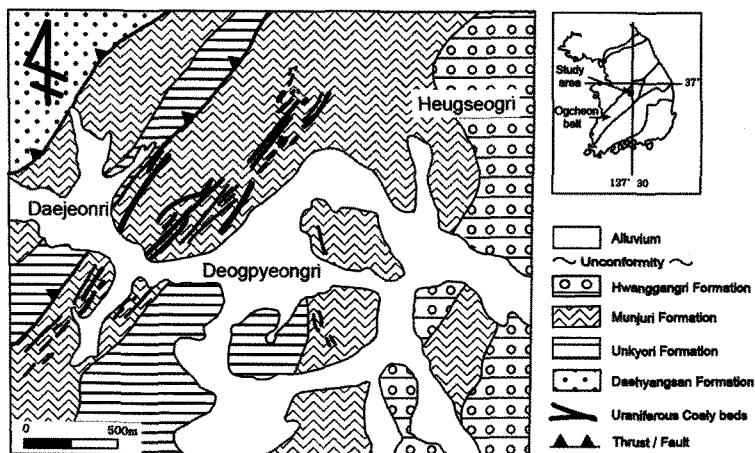


Fig. 1. Geologic map of the Deokpyeongri area (after Lee, 1986).

지역의 층서와 지질은 국내외의 여러 학자들에 의해 심도있는 연구가 이루어져 왔다(Lee and Kim, 1972; Lee et al., 1981; Cluzel et al., 1990; Koh, 1995).

연구지역을 포함하는 괴산일대 변성퇴적암류에 대하여 과거 Lee and Kim(1972)은 하부로부터 미동산층(규질사암), 운교리층(변성사질암), 화전리층(석회질암), 구룡산층(이질암), 미원리층(역질이암), 문주리층(이질암) 및 황강리층(역질암)으로 설정하였고, 이들이 지층의 습곡 및 역전에 의해 교란되어 있는 것으로 해석하였다. 반면 Lee et al.(1981)는 상기 지층을 하부로부터 역질이암층은 미원리층과 황강리층, 이질-사질암층은 화전리층, 구룡산층, 문주리층, 운교리층, 규질사암층은 미동산층, 그리고 사질암층은 운교리층에 해당하는 것으로 여기고 별도의 지층명을 부여하지는 않았다. 이에 반해 Koh(1995)은 이 지역의 지질을 다시 하부로부터 대향산층, 운교리층, 문주리층 및 황강리층으로 통합하여 구분하고 시대는 미상으로 하였으며, 탄층을 함유한 구룡산층은 문주리층의 일부로 해석하였다. 본 연구에서의 지질 및 층서는 Koh(1995) 등을 따르기로 하고 이를 정리하면 다음과 같다.

대향산층은 주로 규암으로 구성되어 있으나 경계부에서는 백운모-석영편암으로 변하는 양상을 보인다. 재결정된 석영들은 대부분 면구조에 평행하게 신장되어 배열하고 있다. 사질암인 운교리층은 연구지역 동쪽과 중앙부에 반복되어 분포하며 암갈색 사질암으로 매우 단순한 암상을 보이나 간혹 담회색의 조립질 사암의 엽리구조가 보여 층리면을 보여준다. 미립의 흑운모가 일정한 방향으로 배열되어 산출되기도 하고 소량의 자철석이 함유되기도 한다. 주구성광물은 석영, 백운모, 녹니석, 흑운모 및 불투명광물로 되어있으며 소량의 석류석과 각섬석이 함유된다.

본역 중앙부를 중심으로 널리 분포하는 문주리층은 흑색이암, 녹회색이암, 사질암 및 석회암 등으로 구성되며, 이 가운데 특히 흑색이암 중에는 수매의 탄층이 협재되어 발달하고 저품위의 우라늄이 함유되어 있어서 이 일대 우라늄 탐사에 주요 대상이 되어왔다. 전반적으로 점판암질 암상이 주를 이루나 일부 천매암질 암상을 보이기도 하며, 주구성광물은 석영, 백운모, 흑운모, 불투명광물 및 유기질 물질로 되어 있다. 이 암층에는 유동습곡구조(flow fold)나 킹크밴드(kink band)와 같은 변형구조가 잘 발달되어 있다. 함우라늄 탄층은 층후가 20~40 m에 달하며, 습곡에 의하여 층의 변화가 심하나 탄층내에서도 괴상을 이루는 부분들이 대체로 우라늄을 함유하고 있으며 다른 부분에 비해

치밀하고 경도가 높은 편이다. 역질이암에 해당하는 황강리층은 연구지역 동편에 넓게 분포하며 습곡에 의해 반복된 지층구조를 보인다. 동단부에서는 백악기 속리산화강암류의 관입에 의해 심한 열변성작용을 받아 유백색의 규화대와 암갈색의 호온펠스가 불규칙하게 교호하고 있다. 구성광물은 기질부에 석영, 백운모, 흑운모, 녹니석, 방해석, 각섬석 및 견운모로 주로 구성되어 있으며, 특히 각섬석과 방해석은 탄질 부분에 잘 나타난다(Lee et al., 1981).

### 3. 흑색점판암과 탄질점판암

흑색점판암은 대체로 판상을 이루며 편리구조가 발달하나 부분적으로 괴상을 이루는 곳도 있다(Fig. 2A, B). 입자는 육안 관찰이 가능한 정도로서 편광현미경 관찰 결과 석영, 방해석, 흑운모, 백운모가 주구성광물로 산출되고, 부구성광물로 투각섬석, 녹니석, 녹염석, 황철석 등이 소량의 정장석과 함께 관찰된다(Fig. 3A-C). 투각섬석은 일정한 방향으로 신장된 모양을 나타내는 흑운모와 더불어 변성작용의 산물로 나타난다. 한편, 황철석은 대부분 반자형 내지 타형으로 1 mm 미만의 크기를 갖고 산점상으로 넓게 분포되어 있기도 하지만 대부분의 시료에서는 변성작용을 받아 신장된 다른 광물들과 같은 방향으로 황철석 세맥을 이루거나, 혹은 광물과 광물 사이 틈을 채우는 형태로 산출된다. 이로 인해 황철석은 변성작용을 받는 도중, 혹은 변성작용이 끝날 무렵 생성된 것으로 해석된다.

다량의 흑연질 성분을 포함하며 세립질의 괴상 혹은

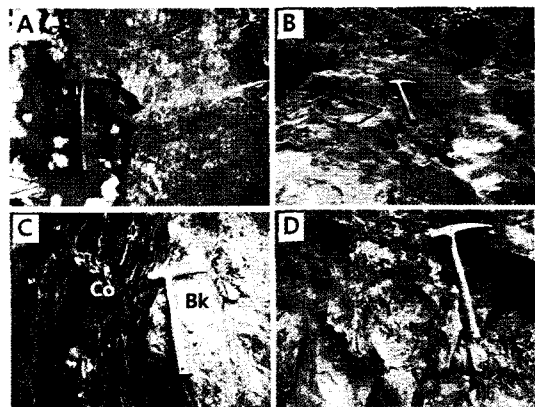
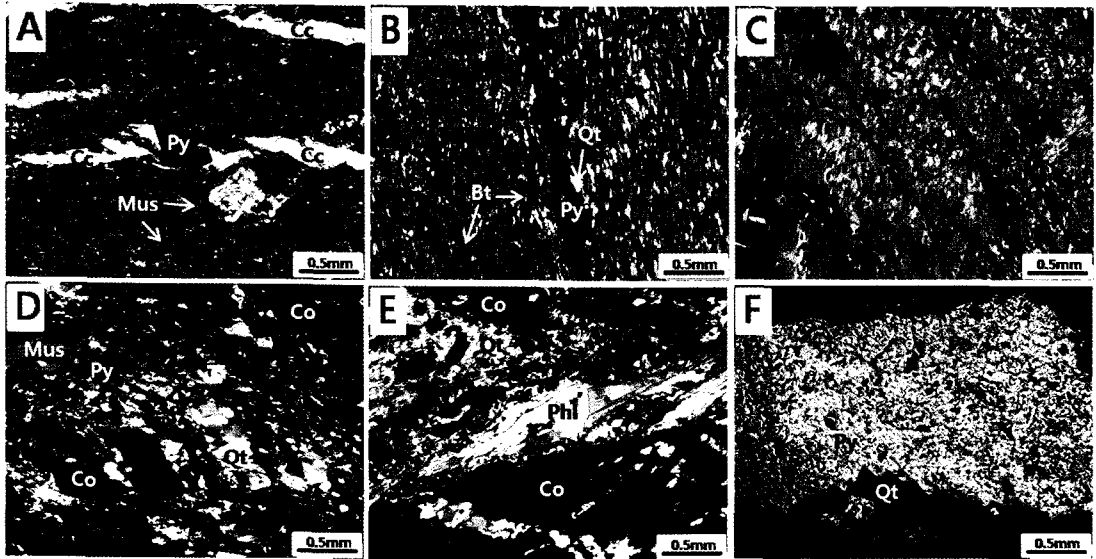


Fig. 2. Outcrop images of black slates and coally slates from the Deokpyeongri area. (A) platy black slate; (B) massive black slate; (C) coally slate (Co) in sharp contact with black slate (Bk); (D) highly deformed coally slate.



**Fig. 3.** Photomicrographs of slate samples from the Deokpyeongri area. Black slates (A~C) consisting mainly of quartz (Qt), calcite (Cc), biotite (Bt), muscovite (Mus), tremolite (Tr) and pyrite (Py), and coaly slates (D~F) showing abundant occurrence of coal materials (Co) with quartz, muscovite, phlogopite (Ph), pyrite and pyrrhotite (Po).

엽편상 형태가 주를 이루는 탄질점판암은 흑색점판암과 비교적 뚜렷한 암상의 경계를 보이며 경계부근에서는 부분적으로 각력화된 곳도 관찰되지만(Fig. 2C, D), 상호 경계가 점이적인 경우도 있다. 탄질점판암에는 1 mm 내외의 석영세맥 뿐 만 방해석세맥도 관찰되며 광염상 또는 세맥상의 황화광물이 함유되는 양상을 보이나, 흑색점판암과는 달리 특징적으로 덩어리 형태의 석영맥이 과상의 황화광물 집합체를 수반하여 단속적으로 산출되고 있어서 흑색점판암과는 성인적으로 차이가 있는 것으로 보인다. 편광현미경 관찰 결과 이들은 주로 탄질물질, 석영, 백운모, 금운모와 황철석 및 자류철석 등으로 구성되어 있다(Fig. 3D-F).

#### 4. 시료 및 분석

본 연구에서는 문주리층을 구성하는 변성이질암 중에 흑색점판암과 그 내부에 협재된 탄질점판암에 대해 지화학적 특성을 알아보기 위해 흑색점판암은 17개, 탄질점판암은 22개 시료를 선별하여 분석하였다. 시료는 덕평리 일대 A, B 지구내 3개소에서 채취하였고 가이거 카운터기를 이용하여 우라늄함량을 추정하고 이를 시료 분류에 활용하였다. 특히 우라늄 함량에 따른 다른 원소들의 변화의 특성을 알아보고자 다양한 범위의 우라늄 함량을 갖도록 시료를 선별하였으며, 이들을 다

시 암상에 따라 분류한 후 암석절편 및 박편관찰을 통해 암석기재학적 특징을 파악한 후 화학분석을 실시하였다.

주원소와 미량 및 희토류원소 분석은 한국기초과학지원연구원의 X선 형광분석기(XRF), 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS)와 유도결합플라즈마 방출분광기(ICP-AES)를 이용하여 실시하였다. ICP 분석을 위한 시료전처리에는 시료를  $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HClO}_4$ 가 4:4:1의 비율로 섞인 혼합산에 녹인 후 다시 왕수와 HF를 첨가하여 반응시키고 마지막으로 전처리가 완료된 시료 안에 남아 있는 탄소 알갱이들은 필터로 제거한 후 분석을 실시하였다. 총황(Total Sulfur)의 함량은 한국지질자원 연구원에 있는 미국 Leco사의 'SC-132'를 이용하여 분석하였으며, 검출한계(detection limit)는 0.001%이다. 이상의 분석결과는 Table 1~4에 제시하였다.

#### 5. 분석결과

##### 5.1. 주원소(Major elements)

흑색점판암과 탄질점판암을 구성하는 주성분원소들은 소량 함유된  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  및  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 제외하고는 상당히 불균질한 조성을 나타낸다. 흑색점판암은  $\text{SiO}_2$ (37.78~74.19 wt.%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (9.74~21.46 wt.%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (0.32~13.01 wt.%),  $\text{MgO}$ (0.60~12.93 wt.%),

**Table 1.** The concentration of major elements in samples (wt.%)

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.I	Total
Black slate												
DP-2	68.71	15.79	0.76	1.74	1.38	1.24	0.43	4.47	0.00	0.14	5.65	100.33
DP-7	44.97	21.46	0.45	2.90	4.85	2.22	1.09	5.43	0.01	0.04	15.97	99.39
DP-8	61.93	19.30	0.95	6.33	1.85	2.48	0.35	5.22	0.05	0.17	2.15	100.78
DP-9	61.63	18.69	0.97	6.91	1.60	1.69	0.50	5.37	0.04	0.16	2.29	99.84
DP-16	74.19	14.20	0.61	1.43	0.60	0.07	0.09	4.69	0.00	0.06	3.77	99.71
DP-17	70.18	14.80	0.61	1.60	1.05	0.72	0.15	5.10	0.01	0.10	5.83	100.15
DP-18	68.80	14.58	0.44	5.28	1.53	2.72	0.98	3.05	0.05	0.11	2.25	99.80
DP-19	62.44	16.96	0.93	7.50	1.72	2.70	0.73	3.71	0.08	0.18	1.94	98.89
DP-23	68.43	17.68	0.95	0.32	1.27	1.90	0.55	4.91	0.01	0.12	3.16	99.30
DP-35	45.50	9.74	0.45	13.01	12.93	9.86	1.33	0.75	0.18	0.21	5.62	99.58
DP-41	63.10	20.06	0.57	0.95	1.09	0.26	0.57	5.60	0.00	0.06	7.40	99.67
DP-42	37.78	10.66	0.58	5.33	1.70	21.64	1.10	1.83	0.07	0.10	17.52	98.33
DP-45	43.52	11.20	0.59	6.16	1.75	19.11	1.21	1.87	0.10	0.10	14.12	99.73
DP-46	46.38	12.61	0.50	4.44	1.60	16.64	0.71	3.78	0.10	0.17	9.94	96.89
DP-47	42.14	11.33	0.63	5.17	1.68	20.77	0.93	2.20	0.07	0.11	15.11	100.15
DP-52-3	62.83	18.68	0.85	3.62	2.30	0.17	0.42	5.21	0.02	0.09	4.93	99.13
Coaly slate												
DP-12	63.64	8.42	0.34	5.69	1.00	1.32	0.12	2.30	0.00	0.48	16.59	99.89
DP-13	45.09	9.93	0.46	10.77	1.27	0.46	0.14	2.73	0.00	0.30	26.67	97.82
DP-14	66.54	7.39	0.34	5.65	0.73	1.05	0.06	2.28	0.00	0.58	15.06	99.69
DP-20	25.79	5.85	0.25	3.70	2.25	5.71	0.13	1.76	0.05	-	42.74	88.24
DP-25	41.27	6.37	0.27	2.75	3.93	5.88	0.07	2.18	0.04	0.60	33.61	96.97
DP-26	48.97	7.01	0.37	2.92	4.37	1.21	0.05	2.51	0.01	0.42	32.28	100.14
DP-27	63.64	5.36	0.15	0.76	0.41	0.31	0.04	1.62	0.00	0.20	27.26	99.74
DP-28	55.39	8.05	0.36	16.03	0.91	0.72	0.28	2.53	0.00	0.50	14.11	98.89
DP-29	59.62	7.38	0.34	13.07	0.83	0.76	0.19	2.22	0.00	0.40	14.97	99.79
DP-30	56.97	9.79	0.62	1.77	1.64	0.97	0.14	2.57	0.00	0.56	18.40	93.43
DP-31	52.83	10.52	0.73	3.59	4.66	1.34	0.11	3.25	0.00	-	21.40	98.44
DP-32	42.07	9.28	0.47	11.34	2.25	7.33	0.11	2.52	0.05	0.53	13.29	89.23
DP-33	48.30	10.47	0.53	2.90	1.52	1.43	0.17	2.25	0.00	0.53	21.39	89.48
DP-34	54.36	11.34	0.72	1.89	5.01	2.08	0.20	2.11	0.01	0.32	15.36	93.40
DP-36	54.59	10.40	0.64	2.36	4.55	2.02	0.18	2.00	0.01	0.46	16.83	94.04
DP-37	62.06	15.59	0.64	1.94	1.16	1.87	0.24	4.56	0.01	0.28	10.39	98.74
DP-38	51.69	9.69	0.62	1.83	4.07	0.83	0.09	3.03	0.01	0.43	24.64	96.92
DP-39	57.22	10.47	0.54	3.44	1.60	2.19	0.17	2.94	0.02	0.65	13.56	92.80
DP-51-6	40.86	7.70	0.46	10.92	4.30	0.67	0.30	2.04	0.02	0.35	28.46	96.09
DP-51-8	52.05	8.94	0.48	6.44	2.12	1.19	0.15	2.78	0.02	0.47	21.89	96.52

- : below detection limit

CaO(0.07~21.64 wt.%), K<sub>2</sub>O(0.75~5.60 wt.%), LOI (1.94~17.52 wt.%)의 범위를 보이고, 탄질점판암의 경우는 SiO<sub>2</sub>(25.79~66.54 wt.%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5.36~15.59 wt.%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.76~16.03 wt.%), MgO(0.41~5.01 wt.%), CaO(0.31~7.33 wt.%), K<sub>2</sub>O(1.62~4.56 wt.%), LOI(10.39~42.74 wt.%)와 같은 넓은 조성범위를 보인다(Table 1). 탄질점판암은 흑색점판암에 비해 특히,

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO가 적게 포함된 반면, LOI는 훨씬 많은 함량을 보여준다.

### 5.2. 희토류원소(Rare earth elements)

모암인 흑색점판암과 함우라늄 탄질점판암에 대한 희토류 분석결과 흑색점판암의 희토류 평균 함량은 169 ppm 인데 반해 탄질시료는 254 ppm으로서 탄질

**Table 2.** The concentration of rare earth elements in samples (ppm)

Sample	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	(La/Yb) <sub>N</sub>	Eu/Eu*	SUM
Black slate																	
DP-2	40.3	75.1	8.5	43.0	5.5	1.2	5.9	0.7	4.2	0.8	2.6	0.3	2.4	0.3	1.7	1.0	191.0
DP-7	28.1	46.3	6.2	30.3	6.6	2.0	7.8	1.1	7.2	1.6	5.0	0.7	5.0	0.8	0.6	1.3	148.6
DP-8	45.2	86.7	9.5	48.8	6.9	1.8	6.8	0.8	4.6	0.9	2.7	0.3	2.4	0.3	1.9	1.2	217.8
DP-9	42.8	82.6	9.1	46.8	6.6	1.7	6.5	0.8	4.6	0.9	2.8	0.4	2.5	0.3	1.7	1.2	208.5
DP-16	26.5	29.1	3.8	16.5	2.1	0.6	1.8	0.1	0.9	0.1	0.5	0.0	0.6	0.1	4.7	1.4	82.8
DP-17	39.5	71.2	8.6	42.7	5.9	1.4	6.1	0.8	4.3	0.8	2.6	0.3	2.2	0.3	1.8	1.0	186.8
DP-18	50.2	121.8	10.9	55.6	7.1	1.2	7.1	0.8	4.3	0.8	2.5	0.3	2.6	0.4	1.9	0.8	265.7
DP-19	46.6	104.0	9.7	50.5	6.6	1.6	6.8	0.8	4.5	0.9	2.7	0.3	2.4	0.3	1.9	1.1	237.9
DP-23	35.8	73.6	8.3	42.6	7.5	2.5	6.1	0.7	4.1	0.8	2.4	0.3	2.2	0.3	1.6	1.7	187.3
DP-35	27.0	53.4	5.9	31.5	5.1	1.3	6.2	0.8	4.3	0.8	2.4	0.3	2.2	0.3	1.2	1.0	141.5
DP-41	40.7	73.3	8.9	44.5	7.6	2.3	6.5	0.8	4.3	0.8	2.7	0.3	2.5	0.3	1.7	1.5	195.6
DP-42	20.6	39.9	4.3	22.6	3.0	0.7	3.5	0.4	2.7	0.5	1.7	0.2	1.6	0.2	1.3	0.9	102.0
DP-45	22.3	42.6	4.5	24.1	3.3	0.9	4.2	0.5	3.1	0.6	1.9	0.2	1.7	0.2	1.3	1.1	110.0
DP-46	22.6	46.8	5.3	27.8	5.3	2.3	4.3	0.5	2.9	0.5	1.6	0.2	1.4	0.2	1.7	2.2	121.7
DP-47	27.3	51.8	5.6	29.3	3.9	0.9	4.5	0.6	3.4	0.7	2.0	0.2	1.7	0.2	1.6	1.0	132.2
Coaly slate																	
DP-12	61.1	124.7	11.1	60.4	10.6	3.5	13.3	1.8	11.2	2.6	8.3	1.1	6.7	1.0	0.9	1.3	317.4
DP-13	57.7	78.7	12.5	59.2	12.4	3.4	19.0	3.1	22.0	5.3	16.7	2.3	13.6	1.8	0.4	1.0	307.8
DP-14	55.5	108.4	10.5	57.2	9.6	3.3	12.1	1.6	10.3	2.4	7.8	1.0	6.3	0.9	0.9	1.4	286.9
DP-20	49.2	70.2	8.4	44.5	12.1	5.7	9.1	1.2	7.6	1.8	5.6	0.8	4.3	0.6	1.1	2.5	221.3
DP-25	27.9	45.3	5.7	29.4	9.5	4.5	6.6	1.0	7.0	1.8	5.9	0.8	5.5	1.0	0.5	2.6	152.0
DP-26	81.2	158.3	16.0	81.2	14.4	4.6	12.0	1.4	7.7	1.8	5.7	0.8	4.7	0.7	1.7	1.6	390.6
DP-27	30.2	51.1	5.3	28.9	5.1	2.1	3.9	0.4	2.2	0.5	1.6	0.2	1.2	0.2	2.5	2.1	132.9
DP-28	88.5	140.6	18.3	88.1	17.5	4.8	20.5	2.7	16.5	3.8	11.9	1.6	10.0	1.5	0.9	1.1	426.4
DP-29	57.4	74.6	12.0	57.7	11.9	3.2	15.1	2.1	14.0	3.3	10.6	1.5	9.0	1.3	0.6	1.1	273.7
DP-30	36.9	69.2	7.7	40.8	20.3	11.8	7.2	1.0	6.4	1.4	4.6	0.6	3.9	0.6	0.9	4.0	212.4
DP-31	57.3	106.3	11.7	62.2	13.2	5.5	11.5	1.7	11.4	2.6	8.0	1.1	6.2	0.8	0.9	2.0	299.5
DP-32	56.8	104.6	13.0	67.0	16.3	6.1	10.5	1.2	6.0	1.2	3.7	0.5	3.2	0.5	1.8	2.1	290.6
DP-33	37.7	69.1	7.6	40.2	21.0	12.5	6.7	0.9	5.9	1.3	4.3	0.6	3.7	0.6	1.0	4.2	212.3
DP-34	37.8	72.9	8.3	43.5	19.7	11.5	9.2	1.4	9.8	2.3	7.1	1.0	5.9	0.9	0.6	3.7	231.3
DP-36	37.8	72.7	8.3	43.7	18.8	10.5	8.3	1.2	7.5	1.7	5.3	0.7	4.6	0.7	0.8	3.6	221.7
DP-37	26.4	46.8	5.8	29.0	10.5	5.4	4.7	0.7	4.2	0.9	3.2	0.5	3.0	0.5	0.9	3.3	141.4
DP-38	45.8	74.8	9.2	47.8	15.9	7.9	9.5	1.3	8.8	2.1	6.7	0.9	5.9	0.8	0.8	2.9	237.5
DP-39	38.7	68.1	7.8	40.0	14.0	7.5	6.8	0.9	5.9	1.3	4.2	0.6	3.8	0.6	1.0	3.3	200.2
DP-51-6	43.0	56.8	9.3	45.8	7.0	1.5	8.9	1.0	6.2	1.3	4.1	0.5	3.3	0.5	1.3	0.8	189.4
DP-51-8	73.9	113.3	15.2	78.0	11.9	3.5	15.6	2.1	14.6	3.5	11.2	1.5	9.0	1.2	0.8	1.2	354.6

점판암 시료가 전반적으로 희토류 함량이 부화된 결과를 보여준다(Fig. 4). 특히, 이들을 NASC(North American Shale Composite: Gromet *et al.*, 1984)로 표준화한 결과 탄질시료에서는 흑색점판암에 비해 Eu가 현저히 부화되어 나타나는데 Eu 이상 값( $Eu_{NASC}/Eu^*_{NASC}$ )이 흑색점판암에서는 0.8~2.2(평균 1.2)이고, 탄질시료에서는 그보다 증가한 0.8~4.2(평균 2.3)에 이른다. 이 밖에도 탄질점판암에서는 La가 증가된 반면, Ce에서는 미약한 부의 이상이 관찰된다.

### 5.3. 산화-환원지시 희유원소(Redox-sensitive trace elements)

흑색점판암과 탄질점판암에 대한 주요 산화-환원지시 원소(V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Th, U)와 더불어 Sc, Ti 및 Zr 원소를 NASC(Degens *et al.*, 1958; Wedepohl, 1974; Gromet *et al.*, 1984)로 표준화한 결과를 Fig. 5에 제시하였다. 먼저 탄질시료에서 두드러진 특징은 V가 상당히 부화되어 있다는 점이다. 흑색점판암에서 평균 177 ppm이던 V 함량은 탄질시료

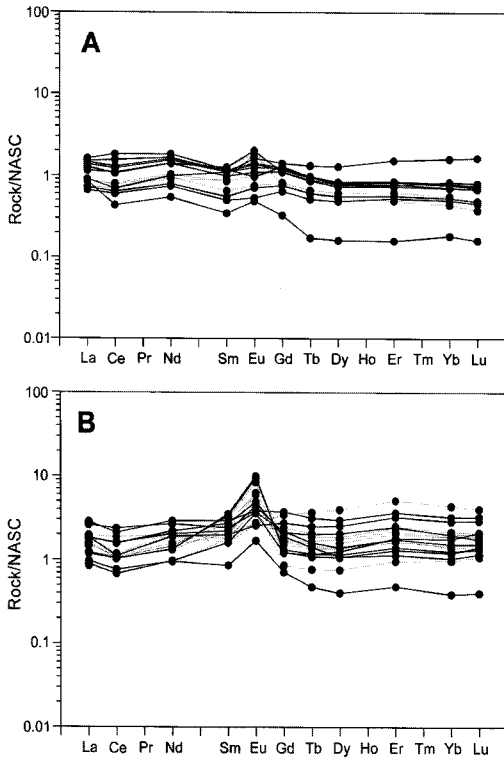


Fig. 4. REE patterns normalized by NASC (North American Shale Composite) for (A) black slates and (B) coaly slates.

에서는 4271 ppm에 이르게 되며 이는 NASC에 비해 각각 약 2배와 44배에 해당하는 값이다. Cr도 대부분의 탄질시료에서 표준시료에 비해 부화된 값을 보이는데 흑색점판암이 92 ppm인 반면 탄질시료는 259 ppm을 나타내었다. 흑색점판암의 Sc는 대체로 표준시료와 유사한 값(16 ppm)을 보이는 반면, 탄질점판암에서는 다소 결핍된 값(9 ppm)을 보여준다.

모든 시료에서 Mn은 표준시료에 비해 결핍된 함량을 보이는데 흑색점판암이 502 ppm인 반면 탄질시료에서는 128 ppm으로 보다 적은 값을 나타낸다. Co와 Ni은 흑색점판암에서는 함량 범위가 넓게 나타나는 반면 탄질시료에서 상대적으로 좁은 범위의 부화된 양상을 보이며 평균 함량은 각각 12 ppm과 336 ppm에 이른다. Mo은 모든 탄질시료에서 표준값보다 높은 함량을 나타내는데 평균 함량이 흑색점판암에서 10 ppm이던 것이 탄질시료에서는 616 ppm을 나타내어 표준시료대비 411배나 높게 나타나고, 최대 3360 ppm에 이른다. U 함량은 흑색점판암에서 1~21 ppm(평균 6 ppm), 탄질점판암에서는 53~1101 ppm(평균 361

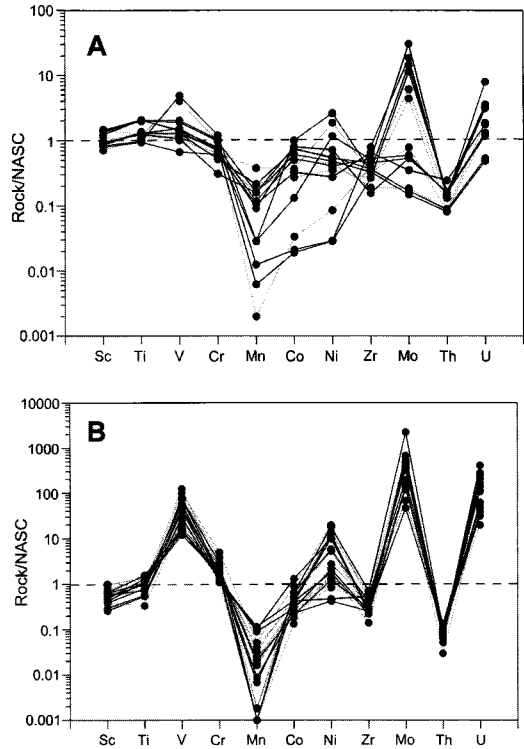


Fig. 5. Concentrations of some redox-sensitive elements (V, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Th, U), as well as Ti, Sc and Zr for (A) black slates and (B) coaly slates. The values were normalized to NASC (Gromet *et al.*, 1984), except V (Degens *et al.*, 1958) and Mo (Wedepohl, 1974).

ppm)으로서 Mo과 마찬가지로 후지에서 현저히 높게 나타난다. 이밖에 황의 함량은 흑색점판암에서 0~5.2 wt.(평균 0.6 wt.)인 반면, 탄질점판암에서는 0.6~7.9 wt.(평균 2.6 wt.)로서 현저히 많은 양을 포함한다(Table 3).

#### 5.4. 백금족원소(Platinum group elements)

백금족 원소들의 경우 팔라듐(Pd)과 백금(Pt)을 제외하고는 검출한계 미만(100 ppb)으로 나타난다(Table 4). 흑색점판암의 경우 Pd는 최고 함량이 6123 ppb(평균 3367 ppb)에 이르고, Pt는 9개 시료에서 검출한계 미만으로 나타나며 최고 1026 ppb를 갖는다. 탄질시료의 경우도 Pd는 최고 9555 ppb(평균 4021 ppb)에 이르고, Pt는 대부분 검출한계 미만이나 일부 시료(DP-14, 36)는 2만 ppb를 넘기도 한다. Au는 한 개의 탄질시료에서만 188 ppb를 보이고 나머지 시료는 모두 검출한계 미만(100 ppb)을 나타냈다. 이 밖에 Re은 흑색점판암시료에서는 모두 검출한계 미만(100 ppb)으로 나

**Table 3.** The concentration of trace elements in samples (ppm)

Sample	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zr	Mo	Th	U	S(wt%)
Black slate												
DP-2	14.4	7644.1	128.7	156.0	8.2	8.7	18.0	85.2	9.7	19.7	6.7	0.3
DP-7	12.5	4540.6	478.0	149.6	134.3	3.4	67.9	102.6	45.9	17.3	21.3	0.2
DP-8	21.2	9493.4	142.2	97.6	548.1	13.7	23.7	106.3	0.9	19.1	3.3	0.5
DP-9	21.4	9692.0	136.6	87.0	429.9	19.4	31.1	91.6	0.8	19.9	3.4	0.7
DP-16	12.8	6090.7	149.2	91.1	28.9	0.5	1.7	53.8	17.3	20.4	9.5	0.0
DP-17	13.5	6131.1	124.8	94.1	131.9	25.7	152.4	68.7	21.8	18.7	9.3	0.4
DP-18	11.9	4408.4	65.9	76.7	498.5	8.4	16.1	131.6	0.5	30.5	4.7	0.1
DP-19	20.3	9284.1	186.4	121.3	754.9	20.6	41.8	31.3	0.8	19.6	3.2	0.3
DP-23	18.5	9507.8	199.0	128.1	58.1	0.5	1.7	158.5	27.7	17.0	8.3	0.1
DP-35	16.9	4510.2	99.8	80.1	1773.9	9.5	108.5	64.4	1.2	10.3	3.5	5.2
DP-41	21.9	5730.2	395.4	120.9	9.3	0.9	5.0	79.2	9.2	16.3	8.7	0.2
DP-42	14.2	5802.1	104.2	38.8	739.6	15.9	28.2	66.5	0.2	10.0	1.3	0.0
DP-45	13.9	5940.4	126.7	64.8	987.2	18.9	32.6	73.8	0.3	10.8	1.4	0.0
DP-46	10.6	5025.5	114.6	68.5	1014.1	7.1	20.5	53.8	6.6	11.0	5.0	1.2
DP-47	14.5	6343.1	116.3	66.6	747.2	12.9	25.8	38.4	0.3	11.0	1.4	0.0
DP-52-3	19.8	8547.0	269.5	36.7	173.0	6.7	35.8	155.5	19.1	14.0	4.8	NA
Coaly slate												
DP-12	7.7	3419.1	4427.9	275.5	8.3	13.5	314.0	52.7	751.5	11.2	670.0	2.6
DP-13	8.0	4553.0	5599.4	183.4	0.0	16.4	1034.3	141.7	3360.9	12.6	589.8	4.9
DP-14	8.9	3353.3	7566.6	214.4	0.0	10.3	592.3	50.7	713.7	8.2	577.6	2.5
DP-20	3.8	2521.6	2908.8	148.3	531.1	11.2	713.0	51.9	996.5	10.1	1101.0	2.0
DP-25	4.4	2652.7	4168.2	160.1	418.2	7.5	124.0	49.3	692.8	12.1	755.4	1.2
DP-26	5.7	3713.4	4491.3	225.2	94.9	5.5	72.1	59.1	830.7	12.2	101.6	1.4
DP-27	5.6	1547.9	2546.1	137.2	0.0	3.4	99.8	27.8	236.3	3.6	164.5	1.7
DP-28	9.5	3643.6	7836.3	484.3	8.6	16.4	335.2	59.5	611.8	9.8	449.9	7.9
DP-29	8.5	3425.4	7220.7	369.3	0.0	16.8	325.5	83.9	547.3	7.9	431.1	7.2
DP-30	7.2	6151.3	1341.8	245.6	40.2	5.8	24.6	50.5	197.0	11.9	163.5	0.9
DP-31	9.9	7309.3	1541.1	203.5	31.3	11.0	27.3	106.5	291.5	16.2	302.8	1.9
DP-32	9.5	4731.7	1499.2	169.5	468.1	33.7	573.8	57.5	70.9	13.1	83.5	4.0
DP-33	6.1	5342.0	1187.8	209.8	0.0	10.7	102.5	44.0	221.1	12.5	133.5	1.8
DP-34	13.6	7202.8	1646.3	285.8	100.3	8.2	59.2	84.0	177.5	11.0	166.2	2.0
DP-36	11.4	6371.5	1708.6	223.5	82.1	8.2	76.5	80.6	222.1	11.5	129.1	1.9
DP-37	14.9	6361.7	1795.4	236.0	116.3	4.6	76.3	99.7	102.6	13.8	53.2	0.6
DP-38	6.9	6205.0	4492.3	301.1	74.6	7.1	48.5	87.1	485.7	11.3	290.3	1.3
DP-39	9.2	5439.1	1370.1	213.7	187.9	9.7	160.2	86.6	205.9	9.1	108.9	1.6
DP-51-6	8.3	4601.0	9824.0	622.9	239.0	23.1	1161.7	88.0	586.3	6.3	379.2	NA
DP-51-8	10.2	4840.0	12250.0	266.4	151.0	12.9	799.5	115.7	1014.3	10.5	566.8	NA

NA: Not Analyzed

타났지만 탄질점판암에서는 검출한계 미만의 1개 시료를 제외한 나머지 시료에서 141~1389 ppb(평균 506 ppb)의 함량을 갖는다.

## 6. 토 의

### 6.1. 회색점판암

연구지역 흑색점판암과 탄질점판암의 회토류 변화양

상을 비교한 결과 나타난 두드러진 특징은 탄질점판암에서의 HREE의 부화와 현저한 정의 Eu 이상을 들 수 있다(Fig. 4). 한편, 부의 Ce 이상은 해성기원 세일에서 흔히 나타나는 특징으로 알려져 있는데(Sotto and Yoshiyuki, 1999), 탄질시료에서만 미약하게 발달한 경향을 보인다. 이러한 Ce 이상은 해수 중의 용해성  $Ce^{3+}$ 가 비용해성  $Ce^{4+}$ 로 산화될 때  $CeO_2$  형태로 퇴적물에 농집되면서 나타난 결과로서 탄질시료의 Ce



**Table 4.** The concentration of platinum group elements, Re and Au in samples (ppb)

Sample	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Re	Au	SUM(Pt-Group)
Black slate								
DP-2	<100	<100	3127.2	<100	<100	<100	<100	3127.2
DP-7	<100	<100	4958.1	<100	<100	<100	<100	4958.1
DP-8	<100	<100	3908.0	<100	<100	<100	<100	3908.0
DP-9	<100	<100	4365.2	<100	<100	<100	<100	4365.2
DP-16	<100	<100	2558.0	<100	194.1	<100	<100	2752.1
DP-17	<100	<100	2761.6	<100	<100	<100	<100	2761.6
DP-18	<100	<100	4518.1	<100	<100	<100	<100	4518.1
DP-19	<100	<100	3931.1	<100	646.5	<100	<100	4577.6
DP-23	<100	<100	4583.3	<100	197.8	<100	<100	4781.1
DP-35	<100	<100	1994.4	<100	<100	<100	<100	1994.4
DP-41	<100	<100	2981.3	<100	<100	<100	<100	2981.3
DP-42	<100	<100	1888.6	<100	644.7	<100	<100	2533.3
DP-45	<100	<100	2073.6	<100	982.3	<100	<100	3055.9
DP-46	<100	<100	2642.8	<100	1026.5	<100	<100	3669.3
DP-47	<100	<100	1451.7	<100	947.5	<100	<100	2399.3
DP-52-3	<100	<100	6122.7	<100	<100	<100	<100	6122.7
Coaly slate								
DP-12	<100	<100	3334.0	<100	<100	306.8	187.6	3334.0
DP-13	<100	<100	6803.9	<100	<100	1389.5	<100	6803.9
DP-14	<100	<100	2788.4	<100	20607.6	537.1	<100	23396.1
DP-20	<100	<100	3332.3	<100	1625.6	311.5	<100	4958.0
DP-25	<100	<100	3965.2	<100	<100	317.0	<100	3965.2
DP-26	<100	<100	1879.0	<100	<100	798.5	<100	1879.0
DP-27	<100	<100	900.3	<100	5018.4	253.5	<100	5918.6
DP-28	<100	<100	6917.6	<100	<100	849.6	<100	6917.6
DP-29	<100	<100	5340.5	<100	<100	765.0	<100	5340.5
DP-30	<100	<100	2045.0	<100	<100	<100	<100	2045.0
DP-31	<100	<100	3858.1	<100	<100	376.9	<100	3858.1
DP-32	<100	<100	3297.9	<100	<100	141.2	<100	3297.9
DP-33	<100	<100	2542.6	<100	<100	236.4	<100	2542.6
DP-34	<100	<100	3985.1	<100	<100	235.5	<100	3985.1
DP-36	<100	<100	3834.8	<100	22715.6	381.2	<100	26550.4
DP-37	<100	<100	3703.7	<100	<100	183.7	<100	3703.7
DP-38	<100	<100	3074.2	<100	<100	617.5	<100	3074.2
DP-39	<100	<100	3281.0	<100	<100	325.9	<100	3281.0
DP-51-6	<100	<100	9554.8	<100	<100	582.3	<100	9554.8
DP-51-8	<100	<100	5982.7	<100	<100	1009.8	<100	5982.7

이상이 해수와 관련되어 있음을 보여준다. 오늘날 금속성 퇴적물에서 희토류 농집이 해수로부터 유래된 것으로 나타나 이러한 해석을 뒷받침한다(Ruhlín and Owen, 1986).

Eu의 유동성은 산화환원 및 온도 조건에 큰 영향을 받게 되는데, Eu의 부화는 고온 (>250°C)의 환원환경에서 발달하고, 부의 Eu 이상은 저온의 산화환경에서 두드러진다(Parr, 1992). 또한, 희토류원소 중 유일하게

Eu는 열수환경에서 유동성이 큰 것으로 알려져 있으며 (Michard *et al.*, 1983), 실제로 오늘날 해저 열수분화구에서는 Eu의 부화가 두드러진 특징으로 나타난다 (Manikyamba *et al.*, 1993). 반면, 조산대 및 대륙환경 열수의 경우 Eu가 결핍되어 나타나는 것으로 알려져 있다(Michard and Albarede, 1986). 이러한 특징으로 보아 연구지역 탄질점판암에서 나타나는 현저한 정의 Eu 이상은 해저의 고온의 환원환경하에서의 열

수작용의 영향을 받은 것으로 해석된다.

## 6.2. 산화-환원지시 희유원소

연구지역 탄질점판암 대부분에서 V, Cr, Ni, Mo 및 U 등이 표준시료(NASC) 뿐 아니라 흑색점판암에 비해 부화된 값을 보여주는데(Fig. 5), 일반적으로 흑색 셰일에서는 상기 원소외에도 Cd, Zn 및 Ag 등의 농집이 비교적 흔하게 나타난다. 그리고 환원환경과 많은 유기물들의 존재가 이들 원소들의 부화의 주된 원인인 것으로 알려져 있다(Brumsak, 1986; Thomson *et al.*, 1993). 특히, V 함량이 높게 나타나는 것은 이 지역 V이 함유된 백운모의 산출과 관련이 있으며(Lee and Lee, 1997), V은 산화환경에서는 용해도가 증가하는데 퇴적물에 V이 농집된 것은 혐기성 퇴적환경이었음을 시사한다(Francois, 1988). 한편, 연구지역과 마찬가지로 홍해의 함유속 퇴적물에서도  $V_2O_3$  함량이 1.3 wt.%에 이른 것으로 알려져 있고(Jedwab *et al.*, 1989), 중국의 해저분기성 광상을 배태하는 셰일에서도  $V_2O_3$  함량이 5 wt.% 가까이 이르는 것으로 보고된 바 있다(Coveney and Nanseng, 1991).

Mn은 해저열수분출작용과도 밀접한 관련이 있으나(Klinkhammer *et al.*, 1983), 연구지역 시료에서는 모두 결핍되어 나타난다. 이렇게 낮은 Mn 함량은 혐기성 환경하에서 환원작용으로 보다 용해도가 높은  $Mn^{2+}$ 로 변환되면서 Mn이 퇴적물에 침전될 수 없었기 때문으로 해석된다(Libes, 1992).

한편, 전세계적으로 많은 흑색 셰일에서는 Ni와 더불어 Co가 표준시료인 NASC에 비해 부화된 것으로 알려져 있으나(Shearman *et al.*, 1983) 연구지역에서는 대부분의 시료에서 Co 함량은 표준시료에 미치지 못하는 것으로 나타난다(Fig. 5). 그러나, 흑색 셰일을 모암으로 하는 Ni-Mo 퇴적분기성광상이 캐나다와 중국 등지에서 보고된 바 있어서(Lott *et al.*, 1999; Steiner *et al.*, 2001) 연구지역 시료조성과 유사성을 보여준다. 연구지역 흑색점판암에서 Mo 함량이 최대 3360 ppm에 이른 것은 휘수연석의 산출과 부합하는 사실이며, 이들 휘수연석은 대부분 두께 1-2  $\mu\text{m}$ 의 극미립 엽상 형태로 탄질기질에 혼재되어 널리 분포하는 것으로 밝혀졌다(Jeong and Lee, 2001).

탄질점판암에서 우라늄은 평균 360 ppm 함량을 보이는데 옥천대 우라늄 광물은 우라니나이트(uraninite)가 주를 이루며 이 밖에 브래너라이트(brannerite), 오토나이트(autonite), 메타토버나이트(metatorbernite), 튜야무나이트(metatuyamunite) 등이 수반되는 것으로

보고된 바 있다(Lee *et al.*, 1981; Lee, 1986; Jeong, 2006; Kang *et al.*, 2010). 혐기성 환경하에서  $U^{6+}$ (용해성) 이온은  $U^{4+}$ (불용성) 이온으로 환원되고 이로 인해 퇴적물에  $UO_2$  형태로 침전되는데, 이러한 우라늄 광물은 해수나 박테리아 활동의 영향, 혹은 황화광물입자에 흡착되면서 침전될 수 있는 것으로 알려져 있다(Mills *et al.*, 1994; Butler and Nesbitt, 1999). 이와 관련 Lee(1986)은 탄질점판암에서의 우라늄 광물이 세립의 황철석과 밀접한 관계를 보이며 산출하고 있음을 밝히고 이들을 퇴적작용의 산물로 해석한 바 있다. 한편, 흑색점판암에서의 U 함량이 평균 6 ppm인 반면, 탄질점판암에서는 53~1101 ppm의 넓은 범위를 갖고 후자의 경우 표준시료(NASC)에 비해 평균 약 136배 가량 부화된 것은 연구지역 우라늄이 일반적인 해수로부터의 퇴적산물이 아닌 다른 기작의 영향을 받았음을 시사한다.

V, Cr, Mo, Ni 등의 희유원소들의 함량변화를 U에 대비시켜 도시한 결과 모두 탄질점판암에서의 함량이 높게 나타난다(Fig. 6). 또한 흑색점판암은 탄질점판암보다 상대적으로 좋은 상관관계를 보이고 있어서 후자의 경우 전자와는 다른 환경에서 퇴적되었거나 혹은 생성이후 이차적인 원소들의 재분배 작용을 거쳤을 것으로 해석된다.

## 6.3. 백금족원소

전세계적으로 퇴적암에 백금족원소들이 농집된 사례는 여러 곳에서 보고되어 왔으며, 이들 대부분은 흑색 셰일과 밀접한 관련이 있다(Hulbert *et al.*, 1992; Whitehead *et al.*, 1992). 여러 학자들이 이러한 백금족원소의 기원을 열수에 의한 것으로 여기고 있으며(Pasava, 1993; Distler *et al.*, 2004), 특히 층상의 분기성 황화광상의 경우 대부분 Pd와 Pt 함량이 높은 특징이 있다(Sawlowicz, 1993). 상기한 바와 같이 백금족원소의 함량은 주변암에 해당하는 흑색점판암과 탄질점판암에서 상호 차이를 나타내는데 회토류원소와 마찬가지로 탄질점판암이 흑색점판암에 비해 높은 함량을 보인다. Pt은 흑색점판암에 비해 탄질점판암에서 현저히 높은 반면, Pd은 비슷하거나 약간 높은 결과를 보여준다. 이로 인해 Pt/Pd 비는 흑색점판암에서 평균 0.20(0.04~0.65)이던 것이, 탄질시료에서는 3.11(0.49~7.39)로 높은 값을 보여준다. 이 밖에 Re 함량도 탄질점판암에서 현저히 높게 나타난다.

흑색셰일형 백금족광상은 수반되는 원소에 따라 다음과 같이 크게 네 가지로 분류된다; Mo-Ni-Zn-PGE(남

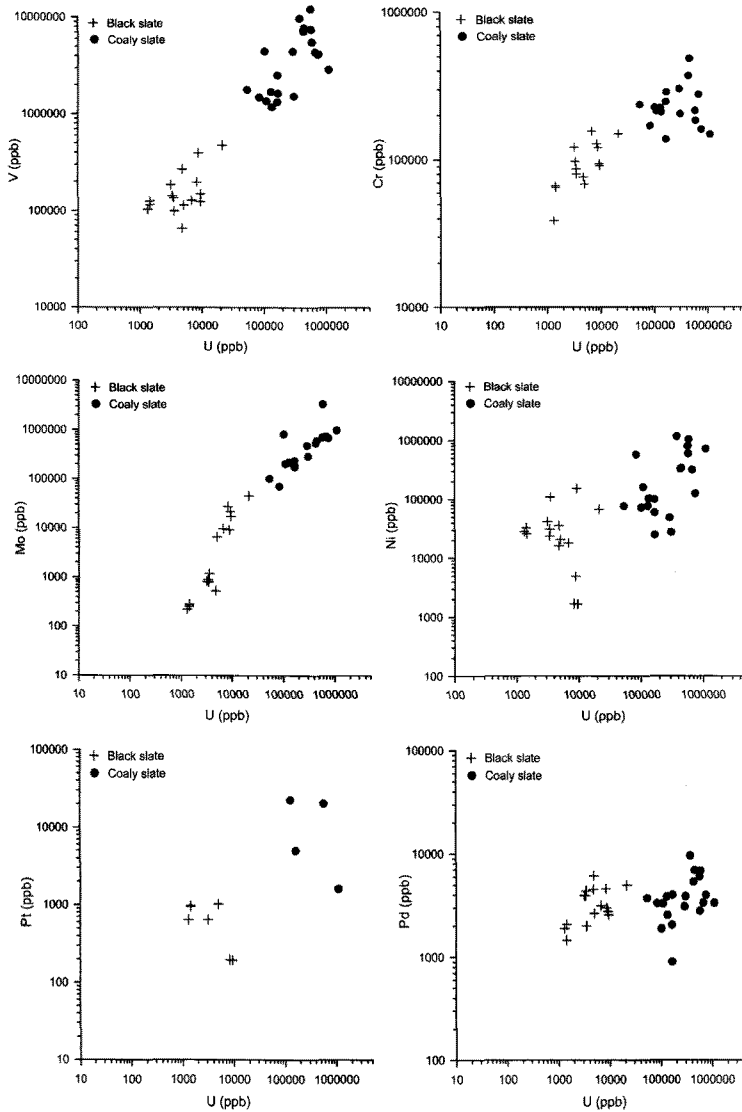


Fig. 6. Correlation diagram of U and other metallic elements for black slates and coaly slates.

중국형), Mo-U-V-(Au)-PGE(오네츠키(Onezhsky)형), Au-PGE(중앙아시아형), Cu-PGE(발트(Baltic)형/쾨스타인(Zechstein)형, 폴란드)(Green and Peck, 2005). 옥천변성대 탄질점판암의 경우 그 동안 많은 연구자들에 의해 제시된 주요 금속원소 성분을 고려할 때 상기 네 그룹중에 Mo-U-V-(Au)-PGE 형과 유사한 것으로 보이며, 오네츠키형 광상의 경우 열수유체 유입에 따른 후생성광상에 해당하는 것으로 알려져 있다. 또한, 옥천변성대와 지구조적으로 유사성을 띠는 남중국형의 경우 동시기성 혹은 퇴적분기성 광상에 해당하는데 U 함량이 옥천변성대에 비해 적은 편이나 상당량 포함되어

있어서 상호 유사성을 보인다(Coveney and Nansheng, 1991; Lott *et al.*, 1999; Jeong, 2006). 연구지역 탄질점판암은 우라늄 광화작용과 관련된 시료로서 백금족 원소들과 우라늄원소와의 관계를 살펴본 결과 U 함량이 높은 탄질점판암에서 Pt 또한 현저히 높게 나타나며, Pd도 약간 증가한 값을 보여줌으로써(Fig. 6) 연구지역 백금족원소의 농집이 우라늄 광화작용과 어느 정도 연관성이 있음을 알 수 있다.

한편, 백금족원소는 흔히 Ir-군(Os, Ir, Ru)과 Pd-군(Rh, Pd, Pt, Au)으로 구분되며 마그마분화과정에서 서로 다른 거동양상을 나타냄으로 이들을 포함하는 원암

의 성인과 나아가 당시 퇴적환경을 해석하는데 활용되기도 하는데, 본 연구에서는 검출한계에 따라 극미량의 주요 원소의 함량을 파악하지 못하였으나 향후 추가적인 정밀분석을 통해 연구지역 백금족원소 농집 특성을 해석할 필요가 있다.

## 7. 생성환경 및 결론

상기한 바와 같이 우라늄함량은 탄질점판암에서 현저히 높게 나타나며, 과거의 연구결과에서 제시된 바와 마찬가지로 흑연층 자체가 우라늄 광층으로 볼 수 있다. 옥천대 우라늄층 성인에 대한 다양한 연구결과 이들은 일차적으로 유기물이 풍부하고 해저의 산소유입이 빈약하면서  $H_2S$ 가 수반되는 곳으로 대륙붕 보다는 더 깊으며 좁고 긴 퇴적환경에서 형성된 것으로 알려져왔다(Lee *et al.*, 1986).

한편, Lee and Lee(1997)는 옥천대 탄질점판암내 산출되는 바나듐-비롬 백운모의 성인을 광역변성작용의 높은 열과 압력하에서 치환된 산물로 해석한 바 있다. 비록 옥천변성대의 흑색점판암은 중저압 변성작용을 받았고(Cho and Kim, 2002), 이로 인해 조성상의 변화가 발생했는지라도 20 m 가량의 두께를 갖는 함우라늄 탄질점판암의 연속적인 발달을 고려할 때 변성과정에서 우라늄을 포함한 전체적인 금속원소의 함량 변화는 크지 않았을 것으로 추정된다.

본 연구결과에서 제시된 바와 같이 연구지역 함우라늄 탄질점판암이 현저한 정(正)의 Eu 이상을 보이고, V, Ni, Mo 등의 함량이 일반적인 해수기원퇴적물보다 훨씬 부화되어 있으며(Holland, 1979; Coveney and Martin, 1983; Yu *et al.*, 2009), 특히 일부 백금족원소(Pd, Pt) 함량이 높게 산출되는 것은 이들이 고온의 환원환경하에서의 열수작용과 관련되었을 가능성을 보여준다. 특히, S의 함량이 흑색점판암에서 평균 0.6 wt.%인 반면, 탄질점판암에서는 2.6 wt.%로서 현저히 많은 양을 포함하는데(Table 1), 이는 탄질점판암의 생성환경이 황을 다량 포함하는 열수환경이었을 가능성을 뒷받침하는 증거이다. 이 지역 탄층을 구성하는 주성분 원소에 대한  $SiO_2/Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3/Na_2O$ , 및  $K_2O/Na_2O$ 의 비도 각각 3.98~11.88, 25.62~139.06 및 6.80~46.85의 범위로서 상당히 넓은 조성변화를 나타내는데 이러한 경향은 퇴적물의 근원암이 퇴적암과 화성암이 혼재되었을 가능성이 시사한다(McLennan *et al.*, 1984; Lee and Lee, 1997).

연구지역 탄층은 배태된 우라늄 함량의 변화가 심하

고 또 퇴적층 내에서 흔히 볼 수 있는 층리구조가 그다지 뚜렷하지 않으며 부분적으로 우라늄의 밀집현상도 나타나는 것으로 알려져 있어서 Lee *et al.*(1981)은 이를 이차적 작용에 의한 우라늄의 재농집으로 해석한 바 있다. 이와 관련 Jeong(2006)은 광범위하고 두터운 다량의 탄질층의 발달과 또한 높은 Ba 함량을 비롯해 비정상적으로 부화된 여러 금속원소의 산출을 고려할 때 옥천대 함우라늄 탄질점판암이 해저화산활동이 활발한 좁은 퇴적분지에서 형성된 것으로 해석한 바 있다.

옥천대 성인에 대하여 Cluzel *et al.*(1990)은 옥천대가 열개 환경에서 퇴적된 이질암, 석회암 및 화산쇄설암이 변성 및 변형작용에 의해 재구성된 나페(nappe)의 중첩이라고 해석하였으며, Kim and Cho(2000)은 변성화산암류의 산출과 쌍모식 화산작용의 증거 그리고 많은 양의 산성질암의 분포 등으로 보아 옥천변성대가 고화산작용 열개(high volcanicity rift)로부터 기원했을 가능성을 제시하였다.

상기와 같은 연구지역 탄질점판암의 지화학적 특성과 옥천분지 생성환경을 고려할 때 연구지역 함우라늄 탄층은 일반적인 해수로부터의 단순한 침전이 아닌 해저화산활동이 수반된 퇴적작용이나 혹은 이차적인 열수작용의 영향을 받았던 것으로 여겨진다. 즉, V, Cr, Ni, Mo, U과 같은 산화-환원지시원소들이 현저히 부화되어 산출되는 것은 혐기성 환경에서 해수로부터의 직접적인 침전에 의한 영향일 수 있으며, 특히, Ni, Mo, Cr 등의 금속원소는 원거리 해저열수활동에 의해 주로 공급되었을 것으로 추정된다.

## 사 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0069028). 이 논문에 대해 세심하고 유익한 조언을 주신 황정교수님과 익명의 심사위원께 깊은 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- Brumsak, H.J. (1986) The inorganic geochemistry of Cretaceous black shales in comparison to modern upwelling sediments from the Gulf of California. In: Summerhayes, C.P., Shaklet, N.J. (Eds.), North Atlantic Paleooceanography. Spec. Publ. GSA, v.21, p.447-462.
- Butler, I.B. and Nestbitt, R.W. (1999) Trace element dis-

- tributions in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: insights from a laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth Planet Sci. Lett.*, v.167, p.335-345.
- Cho, M. and Kim, H. (2002) Metamorphic Evolution of the Ogcheon Metamorphic Belt: Review of Recent Studies and Remaining Problems. *Jour. Petrol. Soc. Korea*, v.11, p.121-137.
- Cluzel, D., Cadet, J.P. and Lapierre, H. (1990) Geodynamics of the Ogcheon belt (South Korea). *Tectonophysics*, v.183, p.41-56.
- Coveney, R.M. and Martin, S.P. (1983) Molybdenum and other heavy metals of the Mecca quarry and Logan quarry shales. *Econ. Geol.*, v.78, p.132-149.
- Coveney, R.M. and Nansheng, C. (1991) Ni-Mo-PGE-Auriferous ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States. *Mineral. Deposita*, v.26, p.83-88.
- Degens, E.T., Williams, E.G. and Keith, E.G. (1958) Application of geochemical criteria [Pennsylvania], part 2 of environmental studies of carboniferous sediments. *AAPG Bull.*, v.42, p.981-997.
- Distler, V.V., Yudovskaya, M.A., Mitrofanov, G.L., Prokofev, V.Y. and Lishnevskii, E.N. (2004) Geology, composition, and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit, Russia. *Ore Geol. Rev.*, v.24, p.7-44.
- Francois, R. (1988) A study on the regulation of the concentration of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn, and Mo) in the Saanich Inlet sediments, British Columbia. *Mar. Geol.*, v.83, p.285-308.
- Green, A. and Peck, D. (2005) Platinum group elements exploration: Economic considerations and geological criteria. In: Mungall, J.E.(eds.), *Exploration for platinum group element deposits*. Short Course Series v.35, MAC, p.247-274.
- 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.2469-482.
- Holland, H.D. (1979) Metals in black shales - a reassessment. *Econ. Geol.*, v.74, p.1676-1679.
- Hulbert, L., Carne, R., Gregoire, C. and Paktunc, D. (1992) Sedimentary nickel, zinc, and platinum-group-element mineralization in Devonian black shales at the Nickel property, Yukon, Canada: a new deposit type. *Explor. Min. Geol.*, v.1, p.39-62.
- Jedwab, J., Blanc, G. and Boulegue, J. (1989) Vanadiferous minerals from the Nereus Deep, Red Sea. *Terra Nova*, v.1, p.188-194.
- Jeong, G.Y. (2006) Mineralogy and geochemistry of metalliferous black slates in the Okcheon metamorphic belt, Korea: a metamorphic analogue of black shales in the South China block. *Mineral. Deposita*, v.41, p.469-481.
- Jeong, G.Y. and Lee, S.H. (2001) Form of molybdenum in the carbonaceous black slates of the Ogcheon Belt. *Jour. Miner. Soc. Korea*, v.14, p.52-57.
- Kang, S.A., Kim, Y.J. and Lee, Y.J. (2010) Genetic consideration of uranium and vanadium minerals in black slates of the Ogcheon Belt. (abstract), *Korean Soc. Econ. Env. Geol.*, p.95.
- KIGAM(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources), (2010) Total cycle technical development for securing of domestic and overseas uranium resources. KIGAM report, 122pp.
- Kim, J.H. (1989) Geochemistry and genesis of Guryongsan (Ogcheon) uraniumiferous black slate. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, v.22, p.35-63.
- Kim, T.H. and Cho, M. (2000) Distribution and igneous texture of metasedimentary rocks in "Munjuri Formation" of the Ogcheon Metamorphic Belt: existence of high-volcanicity rift. (abstract), *Petrol. Soc. Korea*, p.86.
- Klinkhammer, G., Elderfield, H. and Hudson, A. (1983) Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents. *Nature*, v.305, p.185-188.
- Koh, H.J. (1995) Structural analysis and tectonic evolution of the Ogcheon Supergroup, Goesan, Central part of the Ogcheon Belt, Korea. Ph.D. Thesis (Unpubl), Seoul National Univ., 282pp.
- Lee, C.H. and Lee, H.K. (1997) Geochemistry and mineralogy of metapelite and barium-vanadium muscovite from the Ogcheon Supergroup of the Deokpyeong Area, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.30, p.35-49.
- Lee, D.J. (1986) Mineralogy of low-grade uranium ores in the black slate of the Ogcheon Group, Korea. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, v.19, p.133-146.
- Lee, D.S., Yun, S.K., Lee, J.H. and Kim, J.T. (1986) Lithologic and structural controls and geochemistry of uranium deposition in the Ogcheon Black-Slate Formation. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, v.19, p.19-41.
- Lee, J.H. and Kim, J.H. (1972) Geologic map of Goesan Sheet 1:50,000. Geological and mineral institute of Korea, 24 pp.
- Lee, M.S. (1978) Geochemical study of granite intrusions in the area of uranium bearing formation of the Ogcheon System. *Jour. Geol. Soc. Korea*, v.14, p.113-119.
- Lee, M.S. and Chon, H.T. (1980) Geochemical correlations between uranium and other components in U-bearing formations of Ogcheon Belt. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, v.13, p.241-246.
- Lee, M.S. and Kim, S.W. (1985) Uranium distribution patterns and U-mineral in the U-bearing clay slate of Ogcheon system. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, v.18, p.135-138.
- Lee, S.M., Park, H.I., Kim, S.J., Park, B.S. and Lee, S.H. (1981) Genesis of the uranium deposits in the metasediments of Deogpyeong area, Goesan-gun. *Jour. Geol. Soc. Korea*, v.17, p.53-68.
- Libes, S.M. (1992) *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. Wiley, New York.
- Lott, D.A., Coveney, R.M. and Murowchick, J.B. (1999) Sedimentary exhalative Nickel-Molybdenum ores in South China. *Econ. Geol.*, v.94, p.1051-1066.
- Manikyamba, C., Balaram, V. and Naqvi, S.M. (1993) Geochemical signatures of polygenetic origin of a banded iron formation (BIF) of the Archan Sandur greenstone belt (schist belt) Karnataka nucleus, India. *Precam. Res.*, v.61, p.137-164.
- 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.

- Michard, A. and Albarede, F. (1986) The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. Geol.*, v.55, p.51-60.
- Michard, A., Albarede, F., Michard, G., Minster, J.F. and Charlou, J.L. (1983) Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 degrees N). *Nature*, v.303, p.795-797.
- Mills, R.A., Thomson, J., Elderfield, H., Hinton, R.W. and Hyslop, E. (1994) Uranium enrichment in metalliferous sediments from the Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.124, p.35-47.
- Parr, J.M. (1992) Rare-earth element distribution in the exhalites associated with Broken Hill-type mineralization at the Pinacles deposit, New South Wales, Australia. *Chem. Geol.*, v.100, p.73-91.
- Pasava, J. (1993) Anoxic sediments - an important environment for PGE: an overview. *Ore Geol. Rev.*, v.8, p.425-445.
- Ruhlin, D.E. and Owen, R.M. (1986) The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise. Examination of a seawater scavenging mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.50, p.393-400.
- Sawlowicz, Z. (1993) Iridium and other platinum-group elements as geochemical markers in sedimentary environments. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, v.104, p.253-270.
- Shearme, S., Cronan, D.S. and Rona, P.A. (1983) Geochemistry of sediments from the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge at latitude 26°N. *Mar. Geol.*, v.51, p.269-291.
- Sotto, D. and Yoshiyuki, N. (1999) Rare earth elements in seawater: particle association, shale normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.63, p.363-372.
- Steiner, M., Wallis, E., Erdtmann, B.D., Zhao, Y. and Yang, R. (2001) Submarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils: insights into a Lower Cambrian facies and bio-evolution. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, v.169, p.165-191.
- Thomson, J., Higgs, N.C., Croudace, I.W., Colley, S. and Hydes, D.J. (1993) Redox zonation of elements at an oxid/post-oxid boundary deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.75, p.579-595.
- Wedepohl, K.H. (1974) *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Whitehead, R.E.S., Davies, J.F. and Goodfellow, W.D. (1992) Lithochemical patterns related to sedex mineralization, Sudbury Basin, Canada. *Chem. Geol.*, v.98, p.87-101.
- Yu, B., Dong, H., Widom, E., Chen, J. and Lin, C. (2009) Geochemistry of basal Cambrian black shales and cherts from the Northern Tarim Basin, Northwest China: Implications for depositional setting and tectonic history. *Jour. Asian Earth Sci.*, v.34, p.418-436.

---

2011년 8월 13일 원고접수, 2011년 10월 20일 게재승인