지질학회지 제 50권 제 4호, p. 489-500, (2014년 8월)
J. Geol. Soc. Korea, v. 50, no. 4, p. 489-500, (August 2014)
DOI http://dx.doi.org/10.14770/jgsk.2014.50.4.489

ISSN 0435-4036 (Print)
ISSN 2288-7377 (Online)

울진 왕피리 보암 리튬광상의 성인

최윤호 · 박영록‡ · 노진환
강원대학교 지질학과

요 약

울진 왕피리 일대에 분포하는 선캠브리아기의 장군석회암내에 배태된 보암 리튬광상은 각력상으로 산출되는 리튬광체와 페그마타이트-반화강암 맥을 따라 산출되는 맥상 리튬광체로 이루어져 있다. 각력상 리튬광체와 맥상 리튬광체 모두 그라이젠화작용에 의해 생성된 석영과 리튬운모인 레피돌라이트를 주요 구성광물로 함유한다. 각력상 광석과 맥상 광석의 Li_2O 함량은 각각 평균 4.70 wt.%와 1.88 wt.% 로 각력상 리튬광체가 더 많은 리튬을 함유하고 있다. 리튬 운모인 레피돌라이트에 대한 K-Ar 연령 측정 결과 각력상 리튬광석으로부터 분리한 레피돌라이트는 169.3~160.1 Ma, 맥상 리튬광석에서 분리한 레피돌라이트는 160.8~154.6 Ma 로 리튬광화작용은 주로 쥬라기 중기에서 말기 동안에 일어난 것을 알 수 있다. 리튬광체를 배태하고 있는 모암인 장군석회암에 대한 산소와 탄소 안정동위원소 조성 분석 결과 $\delta^{18}O$ 와 $\delta^{13}C$ 값은 각각 9.3~20.1‰ (vs. V-SMOW)과 -6.5~0.8‰ (vs. V-PDB)로 선캠브리아기 해양기원의 석회암이 갖는 값보다 낮은 값을 갖는다. 이는 마그마 기원의 유체가 장군석회암 내에 침투하면서 일어난 산소와 탄소 동위원소 교환반응에 의한 것으로, 마그마 기원의 유체에 의한 Li 광화작용을 지시한다.

주요어: 레피돌라이트, 왕피리, 보암리튬광상, 그라이젠화작용, 각력화작용

Yoon-Ho Choi, Young-Rok Park and Jin Hwan Noh, 2014, Genesis of Boam lithium deposits in Wangpiri, Uljin. Journal of the Geological Society of Korea. v. 50, no. 4, p. 489-500

ABSTRACT: Boam lithium deposits occurring in Precambrian Janggun Limestone in Wangpiri, Uljin consists of breccia-type Li ore body, and vein-type Li ore body which occurs along pegmatite-aplite vein. Both breccia-type and vein-type ore body contain quartz and lepidolite as major minerals, which formed by greisenization. Average Li_2O contents of breccia-type ore and vein-type ore are 4.7 wt.% and 1.88 wt.%, respectively. K-Ar ages of lepidolite indicate the middle to late Jurassic (169.3~154.6 Ma) infiltration of the ore-forming fluids for Li mineralization. $\delta^{18}O$와 $\delta^{13}C$ values of Janggun Limestone range from 9.3 to 20.1‰ (vs. V-SMOW) and from -6.5 to 0.8‰ (vs. V-PDB), respectively, which are lighter values than those of fresh marine limestone. We suggest that the magmatic fluids played a siginificant role for Li mineralization in the Boam Li deposits.

Key words: Lepidolite, Wangpiri, Boam Lithium deposits, Greisenization, Brecciation

(Yoon-Ho Choi, Young-Rok Park and Jin Hwan Noh, Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Republic of Korea)

1. 서 론

리튬은 가벼운 금속으로 알려져 있으며, 희귀한 성질에 더하여 전기화학 반응성 때문에 세라믹, 유리 알루미늄, 윤활제, 산업, 약품 등 다양한 용도로 우리 실생활에서 사용되고 있다(Ebensperger *et al*., 2005). 우리 생활에서 사용하는 대부분의 리튬은 리튬원소가 풍부한 염수에서 얻어지거나, 페그마타이트, 쇄설성 퇴적암 및 증발암에 부존하는 리튬광물인 레피돌라이트(lepidolite), 스포듀민(spodumene) 및 다른 리튬광물들에서 추출하여 사용된다(Helvaci *et al*., 2003; Kesler *et al*., 2012). 리튬광물은 주로 페그마타이트나 S-형 화강암체의 상부에서 산출되며 일부 광산에서는 페그마타이트의 그라이젠화된 부분에서 산출된다(Hess, 1940; Miroslav

‡ Corresponding author: +82-33-250-8552, E-mail: yrpark@kangwon.ac.kr

and Zdenek, 1969; Partington and Mcnaughton, 1995). 국내에서는 해남 성산광산과 울진 왕피리 지역의 석석 광산에서 리튬 광물의 부존이 보고되었다(Kim *et al*., 1963; Moon, 1990; Cho, 1991).

연구지역인 경상북도 울진군 서면 왕피리 일대에서는 1945-1963년에 고품위 리튬광석이 채굴되었으며, 저품위 광체는 Li_2O 평균함량이 1.69%, 고품위 광체는 3% 를 함유하는 것으로 보고되었다(Kim *et al*., 1963). Kim *et al*. (1963)은 단층을 따라 페그마타이트가 관입하였고 잔류열수광액이 이후에 주입되면서 광화작용을 일으켰으며, 주로 천매암질 암석과 석회암 접촉부에서 리튬광석이 부화되어 산출되며 리튬광물은 리튬운모가 주를 이룬다고 보고하였다. 연구지역의 리튬광상은 2010년부터 보암광산에 의해 채광이 재개되어 몇 년간 리튬광석을 채굴하다가 현재는 가행이 중단된 상태이다. Yoo *et al.* (2012)은 연구지역의 리튬광상을 알비타이트-그라이젠형 광상으로 기술하였으며, 리튬광석은 석석과 함께 산출되는 특징으로 S-형 화강암류에 의한 그라이젠화 작용 산물인 것으로 보고하였다. 연구지역 서쪽과 북쪽에 인접해 위치하는 동석광산, 유창광산, 울진광산에서 일어난 주석광화작용의 성인에 관한 연구에서, Moon (1990)과 Moon *et al.* (1996)은 일부 광산에서 석석과 함께 리튬운모인 레피돌라이트가 산출되며, 알바이트화작용 이후에 진행된 그라이젠화 작용으로 인해 레피돌라이트가 생성된 것으로 보고하였다. 이처럼 울진 왕피리 일대에 분포하는 주석과 리튬광화작용에 대한 연구가 이루어 졌지만, 자세한 연구가 이루어진 주석광화작용과는 달리 리튬광화작용에 대한 연구는 주로 리튬광체의 산출특성에 관한 것으로 리튬광화작용 시기, 광화유체의 성질 및 리튬광상의 성인에 대한 이해가 부족한 상황이다. 따라서 이 연구에서는 리튬광석에 대한 주원소와 미량원소 분석, 열수변질 산물에 대한 K-Ar 연령 측정, 모암에 대한 산소 및 탄소 안정동위원소 분석을 실시함으로써 리튬광석의 품위, 리튬 광화작용이 일어난 시기, 광화유체의 기원 등에 관해 규명함으로써 울진 왕피리 일대에서 일어난 리튬광화작용에 대한 이해를 높이고자 하였다.

2. 지질개요

연구지역의 지질은 선캄브리아 시기의 변성암류와 이를 관입한 페그마타이트, 반화강암 및 시대미상의 규장질 암맥으로 이루어져 있다(Moon *et al*., 1996; 그림 1). 이 지역의 대부분을 차지하는 선캄브리아 시기의 변성암류는 최하부에 정합 관계를 이루며 분포하는 원남층, 동수곡층 및 장군석회암으로 구성된 원남층군, 이들 지층을 부정합 관계로 덮고 있는 율리층, 그리고 북서쪽에서 이들 변성암류를 관입한 분천화강편마암으로 이루어져 있다(Kim *et al*., 1963). 최하부층은 원남층으로 화강암질 편마암이 주를 이룬다. 운모와 석영-장석이 호층을 이루는 호상편마구조가 나타나고 주 구성광물은 석영, 장석, 운모류이다. Kim *et al*. (1963)에 의하면 이 암류는 많은 습곡작용을 받았으며 부분적으로 석회암층이 미약하게 발달되어 있다. 원남층과 정합적인 관계의 동수곡층은 운모편암이 대부분이나 부분적으로 각섬석편암과 변성사질암으로 이루어져있다(Moon, 1990). 동수곡층 역시 원남층과 동일한 습곡작용을 심하게 받았으며, 편리는 단사구조가 보인다(Kim *et al*., 1963). 장군석회암은 변성이질암을 협재하는 탄산염암으로 이루어져 있으며, 현재까지 발견된 리튬 광체는 주로 이 암석 내에 배태되어 있다. 장군석회암은 상하부의 차이가 나타나는데 상부는 담회색과 흑색사질석회암이 호층을 이루며, 하부는 옅은 핑크색의 괴상 석회암으로 구성되어있다(Moon, 1990). 율리층은 페그마타이트와 규장질 암맥들에 의해 관입되어 있으며, 천매암과 운모편암으로 구성되어있다(Kang *et al*., 1997). 율리층의 주 구성암석인 운모편암의 주 구성광물은 석영, 흑운모, 백운모이며, 부 구성광물로는 전기석과 저어콘이 관찰된다(Moon, 1990). Kim *et al*. (1963)에 의하면 율리층은 대부분 동서방향의 축을 가지는 등사습곡을 하고 있으며, 회색 및 암회색 편마암류와 천매암 그리고 변성사질암이 호층을 이루고 여러 곳에서 석회암층이 협재하며 나타난다. 서북부방향으로는 분천화강편마암이 넓게 분포하고 있으며, 이 암석에 대한 SHRIMP 저어콘 U-Pb 연대는 1990±5 Ma로 선캄브리아 원생대를 나타낸다(Kim *et al*., 2012). 연구지역의 서북부에 위치하는 통고산 일대에서는 페그마타이트가 분천화강편마암과 율리층을 관입하며 암맥군을 이룬다. 이 페그마타이트에 대한 백운모 K-Ar 연령은 696~778 Ma로 선캄브리아기를 지시한다(Moon, 1990). 페그마타이트의 주 구성광물로는 거정질의 석영, 장석, 백

운모이며, 페그마타이트 맥중에는 소량의 석석을 함유하는 부분이 있고 알비타이트화된 부분과 그라이젠화된 부분 등 변질작용을 받은 부분이 관찰된다.

3. 리튬 광석에 대한 암석기재학 및 열수변질 양상

3.1 리튬광석에 대한 암석기재학

리튬광체의 산출양상은 기존의 연구자들에 의해

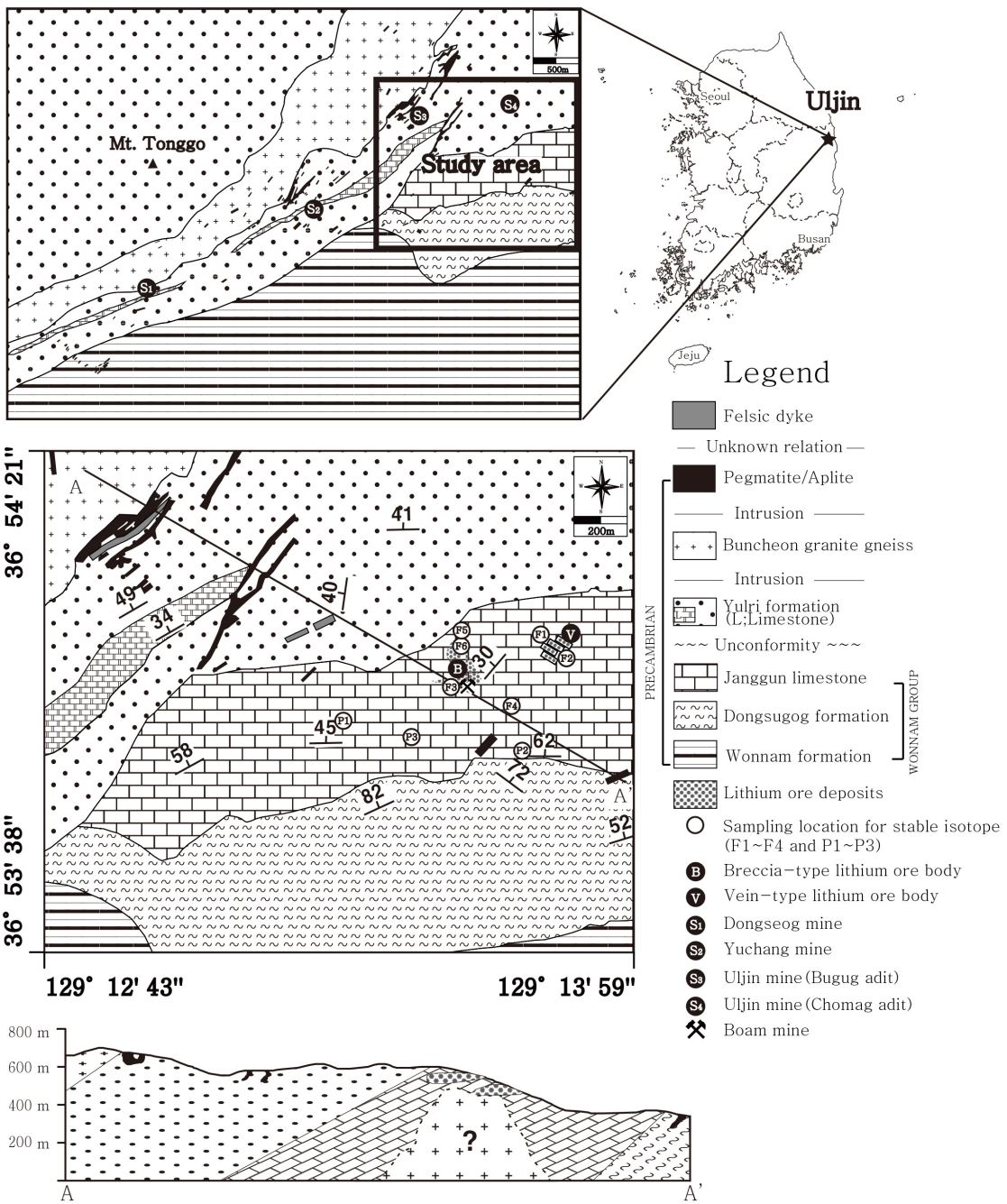

Fig. 1. Geological map and sampling locations for stable isotope analysis in the study area of Wangpiri in Uljin (modified after Moon *et al*., 1996).

서도 기술된 것처럼 두 가지 서로 다른 형태로 나타나는 것을 확인할 수 있다(Yoo and Koh, 2012). 즉 리튬광석이 모암인 장군석회암내에서 각력으로 파쇄된 형태로 나타나는 각력상 광체와 페그마타이트-반화강암 맥을 따라 산출되는 맥상 광체로 구분할 수 있다. 각력상 리튬광체는 최근까지 가행 중이었던 보암광산(현장에서는 신갱이라 불림) 에서 주로 관찰된다(그림 2a). 맥상 광체는 신갱의 동쪽에 위치하며 현장에서 구갱이라 불리는 페그마타이트-반화강암 맥을 따라 산출된다(그림 2b).

각력상 광체의 리튬광석은 진한 자주색으로 보이며(그림 3a), 리튬광석 박편을 편광현미경 하에서 관찰한 결과 석영과 리튬운모인 레피돌라이트(lepidolite)가 주요 광물로 존재하는 것을 관찰할 수 있다(그림 4a-d). 일부 박편에서는 리튬 전기석인 엘베이트(elbaite)가 주상으로 존재하는 것을 확인할 수 있다(그림 4c, 4d). 각력상 리튬광체의 레피돌라이트는 페그마타이트-반화강암 맥을 따라 산출되는 맥상 광체에서 관찰되는 것보다 입자크기가 매우 작은 차이점을 보인다(그림 4a, 4b). 페그마타이트-반화강암 맥 내에서 관찰되는 맥상 리튬광체는 각력상 리튬광체 보다 석영의 함량이 높으며, 각력상 리튬광체에 비해 옅은 자주 색을 보여준다(그림 3b). 맥상 리튬광체의 주 구성 광물로는 석영과 레피돌라이트가 있으며,

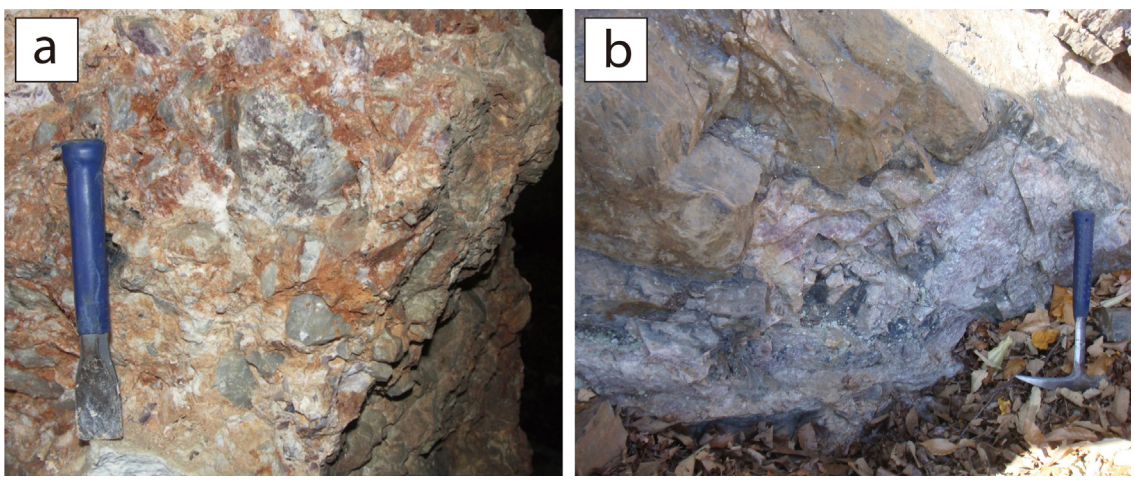

Fig. 2. Photographs of occurrence of lithium ore body. a: Breccia-type Li ore body which occurs in a brecciated form. b: Vein-type Li ore body that occurs along the pegmatite-aplite vein.

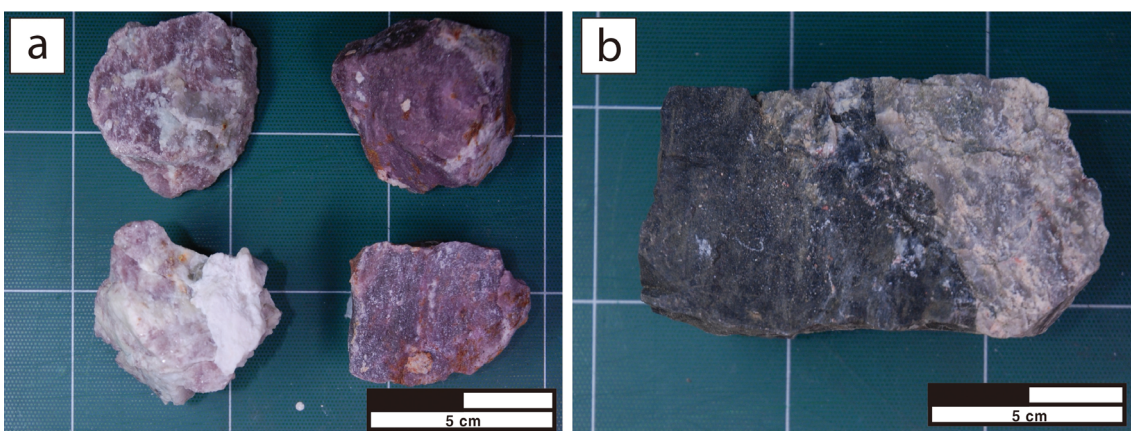

Fig. 3. Photographs of Li ore specimen. a: breccia-type Li ore, b: Vein-type Li ore. Breccia-type Li ore is characterized by darker purple color than vein-type Li ore due to abundant occurrence of lepidoleite in breccia-type Li ores.

각력상 리튬광체보다 광물의 크기가 1~2 mm 정도 더 크게 나타나며, 석영은 파동소광을 보여준다(그림 4e, 4f).

3.2 열수변질 양상

연구지역의 각력상 리튬광체 주변에서 일어난 열수변질작용은 그라이젠화작용과 알바이트화작용에 의해 특징지어진다. 일반적으로 그라이젠화작용은 주석광화대에서 흔히 관찰되며, 그라이젠화작용과 더불어 각력화작용과 알바이트화작용이 일어나기도 한다(Wang *et al.*, 2014). 연구지역인 왕피리 리튬광화대에서는 주석광물인 석석이 존재하지만 아주 소량 산출된다. 일반적으로 그라이젠화작용이 일어나는 동안 형석이나 토파즈와 같은 플루오린(F)과 관련된 광물이 주로 함께 나타나기도 하나(Burt, 1981), 이 연구지역에서는 이와 같은 광물을 발견하지 못하

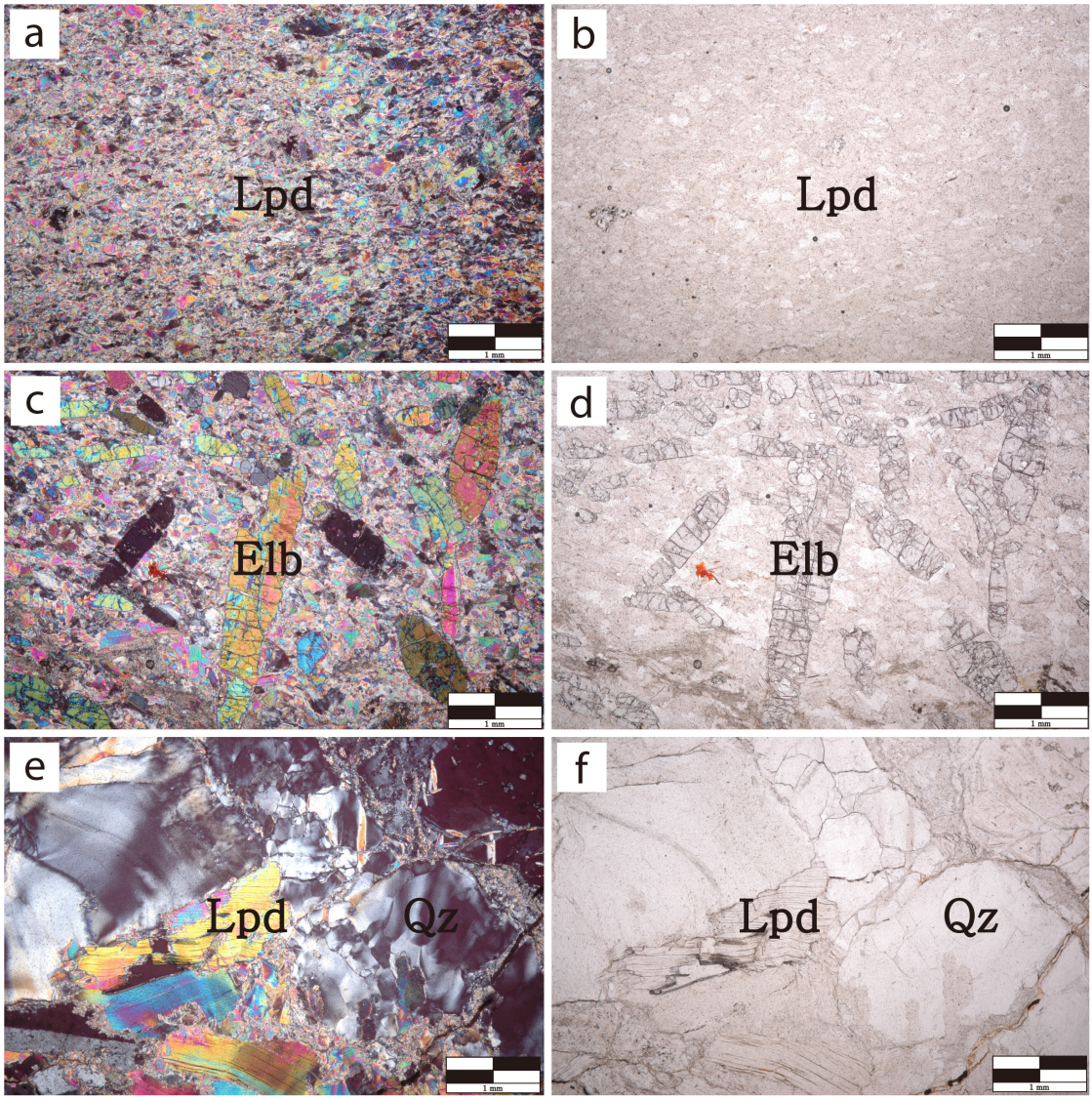

Fig. 4. Photomicrographs of Li ores. a: breccia-type Li ore that contains abundant fine-grained lithium mica, lepidolite (XPL), b: breccia-type Li ore (PPL), c: breccia-type Li ore that shows prismatic lithium tourmaline, elbaite (XPL), d: breccia-type Li ore (PPL), e: vein-type Li ore that shows coarse-grained lepidolite and quartz (XPL), f: vein-type LI ore (PPL). Abbreviations are as follows: Lpd;lepidolite, Elb; elbaite, Qz; quartz

였다. 그러나 보암 리튬광상의 각력상 리튬광체와 맥상 리튬광체 모두 석영과 리튬운모를 주요 구성광물로 가지고 있어 리튬광화작용이 그라이젠화작용과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다.

맥상 리튬광체와는 달리 각력상 리튬광체 주변에서는 백색의 열수변질대를 쉽게 관찰할 수 있는데, 이 변질대는 대개 약 2~3 m 폭을 가지는 맥상 또는 불규칙한 패치(patch)상으로 산출된다(그림 5). 이 열수변질대는 잘게 부서진 가루 형태의 변질산물들로 이루어져 있다. 변질산물을 에폭시에 굳혀 박편 제작을 하였고 이를 편광현미경에서 관찰했을 때 알바이트와 소량의 석영과 운모로 이루어진 것을 확인할 수 있었으며, X-선 회절분석 결과에서도 알바이트와 석영으로 이루어져 있음을 확인하였다. 연구지역에서 각력상 리튬광체는 이와 같이 주로 알바이트를 주 구성광물로 하는 열수 변질대와의 접촉부에서 산출되는 양상을 보인다. 즉 각력의 형태를 갖는 그라이젠화된 리튬광석이 알바이트를 주 구성광물로 갖는 백색의 열수 변질대내에서 산출되는 것을 관찰할 수 있다(그림 5). 따라서 그라이젠화작용으로 고함량의 레피돌라이트와 석영을 포함하는 리튬광체가 생성되면서 열수의 팽창에 의한 각력화작용과 더불어 알바이트화작용이 일어난 것으로 해석된다.

4. 분석 방법

광석의 리튬 품위 및 미량원소 함량을 알아보기 위하여 주원소와 미량원소 분석을 실시하였다. 광석에 대한 주원소와 미량원소 분석은 한국기초과학지원연구원 서울센터에 의뢰하여 실시하였다. 주원소 분석은 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하여 분석한 Li_2O 를 제외한 다른 모든 원소들에 대해 X-선형광

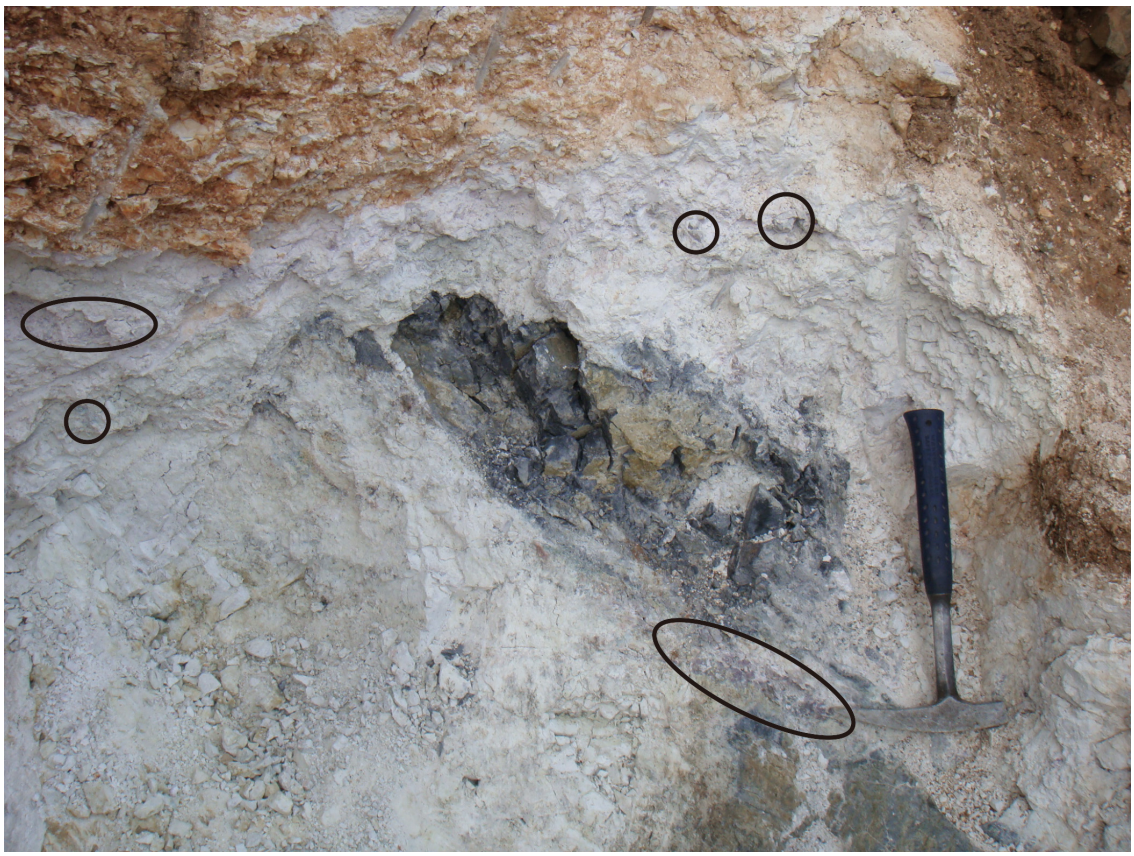

Fig. 5. Photograph of white-colored altered zone that consists mainly of albite with a small amount of quartz and mica. Circles and ellipsoids represent brecciated Li ores.

Table 1. Concentrations of major and trace elements of lithium ores of Boam Li deposits in Wangpiri, Uljin.

Major elements (wt. %)	Vein-type							Breccia-type						
	OLD-1	OLD-2	OLD-3	OLD-4	OLD-5	OLD-6	OLD-7	BA-1	BA-2	BA-3	BA-4	BA-5	BA-6	BA-7
SiO_2	76.60	77.78	44.70	51.66	62.64	59.18	74.22	49.66	54.89	52.12	49.08	50.94	59.99	49.89
TiO_2	n.d	0.02	0.01	1.92	0.01	n.d	n.d	n.d	0.01	0.01	0.01	0.01	n.d	0.01
Al_2O_3	11.82	12.31	37.73	19.44	24.14	23.72	14.80	27.91	24.76	25.97	30.10	27.94	21.44	27.57
Fe_2O_3	0.06	0.20	0.11	10.93	0.36	0.15	0.10	0.03	0.13	0.17	0.19	0.08	0.15	0.22
MnO	0.03	0.04	0.10	0.13	0.06	0.04	0.06	0.10	0.05	0.07	0.07	0.09	0.04	0.13
MgO	0.10	0.14	0.05	2.23	0.13	0.26	0.14	0.09	0.34	0.25	0.32	0.11	0.38	0.12
CaO	0.41	0.34	0.29	1.90	0.61	0.32	0.28	0.14	0.19	0.38	0.72	0.11	0.74	0.89
Na_2O	1.19	0.20	0.83	1.13	0.13	1.26	0.17	0.53	0.46	0.34	0.70	0.64	0.33	0.40
K_2O	3.54	4.86	8.54	2.19	7.89	9.48	5.80	8.51	10.09	9.59	7.56	8.51	8.26	10.34
P_2O_5	n.d	0.45	0.19	1.00	0.11	0.30	0.28	0.06	0.12	0.38	0.41	0.03	n.d	0.80
Li_2O^*	1.94	2.08	1.09	1.41	1.10	3.38	2.19	5.57	4.86	5.26	2.81	6.02	3.35	5.07
L.O.I	1.73	1.93	4.59	2.27	3.61	3.22	2.56	2.47	2.73	2.67	4.20	2.37	3.45	3.00
Total	97.42	100.35	98.22	96.21	100.80	101.30	100.61	95.09	98.62	97.19	96.16	96.84	98.11	98.44
Trace elements (ppm)														
Ba	31.8	27.4	8.8	27.3	16.1	17.9	69.2	10.4	89.3	18.0	50.5	8.4	85.7	19.7
Sr	36.2	13.9	12.8	69.0	7.8	18.7	22.3	17.7	28.0	66.0	19.7	8.0	80.5	56.6
Zn	90.9	145.6	434.1	81.4	111.7	153.2	248.0	62.5	76.6	131.6	271.4	44.5	74.8	397.8
Zr	33.3	13.0	72.4	141.8	19.6	7.1	11.5	9.6	14.9	10.5	6.7	6.1	7.2	17.9
As	17.6	22.7	25.0	113.4	17.5	22.0	14.7	29.1	17.5	20.3	23.1	19.0	29.1	26.7
Be	111.0	231.3	17.2	9.1	19.1	74.7	9.5	39.4	16.1	267.7	47.2	19.7	75.6	19.2
Ni	0.3	0.4	2.7	33.9	0.6	0.6	1.1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.4	0.3
Ga	15.7	21.3	85.8	25.4	51.5	25.0	31.1	48.6	27.6	34.0	51.0	42.9	29.0	51.4
Rb	2123.5	2924.1	4330.4	1326.0	3362.6	6679.1	3378.0	7916.2	6186.9	7405.9	4029.5	7658.0	4606.3	7112.6
Nb	66.6	140.8	108.3	40.4	113.7	166.2	51.3	115.8	233.1	211.2	132.5	99.5	139.8	145.8
Sn	22.8	48.6	33.1	16.0	78.7	26.0	40.6	36.8	48.1	54.0	39.0	38.5	37.9	114.4
Pb	12.9	20.8	72.2	21.1	6.5	32.7	4.0	51.5	19.4	11.9	70.8	47.6	14.3	8.4
U	2.3	40.7	24.3	0.9	8.6	5.0	1.4	13.3	74.4	0.3	14.9	11.4	0.2	0.5

* Li_2O is analyzed by ICP, while other major elements are analysed by XRF. n.d = not detected

분광분석(XRF)법을 이용하여 수행하였고, 미량원소 분석은 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)와 유도결합 플라즈마 분광기(ICP-AES)를 이용하여 수행하였다.

광화 작용이 일어난 시기를 알아보기 위하여 레피돌라이트와 백운모에 대한 K-Ar 연령을 측정하였다. 연령 측정을 위해 리튬 광석 시료를 파쇄한 후에 탈이온수로 세척하고 건조시킨 후 실체현미경 하에서 분리하였으며, K-Ar 연령 측정은 한국기초과학지원연구원 오창센터에 의뢰하여 수행하였다. K 함량은 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrometer, Unicam 989 모델)를 이용하여 측정하였고, Ar은 고정 진공 질량분석기(Static Vacuum Mass Spectrometer, VG 5400 모델)를 이용하여 분석하였다.

석회암에 대한 산소와 탄소 안정동위원소 분석은 한국기초과학지원연구원 오창센터에 의뢰하였으며, 분석기기는 Thermo Scientific사의 GasBench II와 연결된 Delta V Plus 질량분석기(Isotope Ratio Mass Spectrometry: IRMS) 를 사용하였다.

5. 분석 결과 및 토의

5.1 리튬광석의 품위

각력상 리튬광체로부터 채취한 광석과 페그마타이트-반화강암 맥으로부터 채취한 맥상 리튬광석 시료에 대해 주원소와 미량원소 분석을 실시하였다. 리튬광석에 대한 주원소와 미량원소 분석 결과는 표 1 과 같다. 각력상 리튬광체로부터 채취한 광석(시료번호 BA-1~BA-7)과 맥상 리튬광체로부터 채취한

Table 2. K-Ar age dating of muscovite and lepidolite of Boam Li deposits in Wangpiri, Uljin.

Sample No.	K (wt.%)	^{40}Ar radiogenic (10^{-8}ccSTP/g)	^{36}Ar radiogenic (10^{-10}ccSTP/g)	Age (Ma)	Error (1σ)	Air fraction (%)	Mineral	Ore type
UJ07	7.93	6030.25	231.38	186.08	3.54	10.18	muscovite	
UJ13	8.71	5686.74	191.10	160.81	3.08	9.03	muscovite	
UJ20	7.95	5185.90	198.72	160.77	3.08	10.17	lepidolite	vein-type lithium ore
UJ02	7.88	4939.82	95.01	154.65	2.97	5.38	lepidolite	
UJ11-H	7.84	5402.53	176.58	169.28	3.24	8.81	lepidolite	breccia-type lithium ore
UJ11-C	7.84	5097.68	138.74	160.14	3.07	7.44	lepidolite	

광석(시료번호 OLD-1~OLD-7) 사이에 리튬 함량이 차이가 있음을 알 수 있다. 각력상 광석의 리튬 함량은 평균 4.70 wt.%인 반면에, 맥상 광석의 리튬 함량은 1.88 wt.%로 각력상 광석에 더 많은 리튬이 함유되어 있다. 이러한 리튬 함량의 차이는 광석 내에 들어있는 리튬의 주요 광물인 레피돌라이트 함량의 차이에서 주로 기인한 것으로, 육안으로 관찰했을 때 각력상 리튬광석이 맥상 리튬광석보다 더 짙은 자주색을 보여주는 것도 이러한 차이에 따른 것으로 여겨진다.

연구지역 광석의 Sn의 함량은 평균 45 ppm으로 서쪽에 위치하는 주석광산인 유창광산에서 측정된 평균 Sn 함량인 196 ppm (Chon *et al*., 1989) 보다는 낮게 나타난다. Kim *et al*. (1994)에 따르면 울진 왕피리 함석석 페그마타이트맥 광상의 Sn 함량은 0.03-29.7% 로 높게 보고되어있다. Moon and Park (1994)에 의하면 왕피리 함주석 광상의 주석광화 작용은 모암인 선캠브리아 시기의 화강편마암에서 Sn 성분이 유래 하였을 가능성이 높고 후기 변질작용으로 Sn의 함량이 높아진 것으로 해석하였다. 이번 연구지역인 왕피리 리튬광화대의 주석 함량이 인근의 주석광화대에 비해 더 낮은 것이 Moon and Park (1994)에 의해 주석의 기원으로 제안된 분천 화강편마암으로부터 상대적으로 멀리 떨어져 있기 때문인지 아니면 왕피리 일대의 주석광화대와 리튬광화대를 형성한 각각의 광화유체가 서로 다른 마그마 기원 물질로부터 유래되었기 때문인지에 대해서는 주석과 리튬의 기원에 대한 연구와 Li 과 Sn 의 침전작용에 대한 연구가 이루어져야 정확히 알 수 있을 것으로 생각된다.

5.2 리튬 광화작용 시기

왕피리 리튬 광화대에서 광화작용이 일어난 시기를 알아보기 위하여 레피돌라이트와 백운모에 대하여 K-Ar 연령을 측정하였다. K-Ar 연령 측정은 서로 다른 산출 양상을 보이는 세 가지 유형의 광물을 대상으로 수행하였다. 즉 각력상 리튬광체로부터 남동쪽으로 약 250 m 떨어진 지점에 위치하는 장군석회암 모암 내에서 리튬광화작용을 수반하지 않은 채 발달한 세맥 내에서 산출하는 백운모, 각력상 리튬광석으로부터 분리한 레피돌라이트, 그리고 페그마타이트 맥을 따라 나오는 맥상 리튬광석에서 분리한 레피돌라이트를 대상으로 실시하였다. 분석 결과는 표2 에서 보여주는 것처럼, 각각 186.1~160.8 Ma (백운모), 169.3~160.1 Ma (각력상 리튬광석의 레피돌라이트), 160.8~154.6 Ma (맥상 리튬광석의 레피돌라이트) 로 쥬라기 초기에서부터 말기에 걸쳐 연구지역 일대에 열수의 유입이 있었으나, 리튬 운모인 레피돌라이트의 주 광화작용 시기는 쥬라기 중기에서 말기 동안에 있었음을 알 수 있다.

연구지역의 서남쪽에 위치하는 울진 왕피리 주석광상의 광화작용 시기는 179~158 Ma로 쥬라기 초기에서 말기에 걸쳐 그라이젠화작용과 관련된 주석광화작용이 일어났음이 보고된바 있다(Moon *et al*, 1996). 따라서 울진 왕피리 일대에 배태된 주석광상과 리튬광상을 포함하는 광화대는 서로 비슷한 시기에 형성된 것임을 알 수 있다.

5.3 광화유체의 기원 및 성질

광체와 인접해 분포하는 모암은 광화작용이 일어나는 동안 광체 주변에 발달된 열수 시스템이 작동하는 동안 열수에 의해 영향을 받아 모암을 구성하는 원소의 안정동위원소 조성이 변화하게 된다. 따라서 열수에 의해 영향을 받은 모암의 안정동위원소 조성을 분석함으로써 광화작용에 관여한 유체의 기원 및 성

질을 유추해 볼 수 있다. 이 연구에서는 리튬광체에 인접해 분포하는 장군석회암 모암과 광체로부터 떨어져 거리를 달리하며 분포하는 장군석회암에 대한 탄소와 산소 안정동위원소 조성을 분석하여 광화작용에 관여한 유체의 기원 및 성질을 유추해보았다.

산소와 탄소 안정 동위원소 분석을 실시한 장군석회암 시료들의 채취 지점은 그림 1에 나와 있으며, 현미경 하에서 관찰한 특징은 다음과 같다. 석회암 시료 F1과 F2 는 맥상 리튬광체에 인접하여 분포하는 석회암으로 밝은 유백색을 띤다. 박편을 알리자린 레드 에스(Alizarin Red S) 착색법으로 착색한 결과 모두 붉게 물들었으며 방해석으로 이루어진 것을 알 수 있다. 방해석 입자의 크기는 0.1~1 mm 까지 다양한 크기를 가지며 열수변질로 인한 재결정작용을 받은 것으로 보인다. F3, F5, F6 는 각력상 리튬광체와 인접하여 분포하며 암회색 내지 밝은 회색을 띤다. F4 는 각력상 리튬광체로부터 남동쪽으로 약 250 m 떨어진 계곡에서 채취한 것으로, 0.1~0.2 mm 크기의 방해석 입자로 이루어져 있으며 열수작용에 의한 재결정 작용을 받은 것으로 보인다. P1 과 P3 는 층리가 관찰되는 밝은 유백색 석회암으로 0.1 mm 이하의 작은 방해석 입자들로 이루어져 있다.

Table 3. Oxygen and carbon isotopic compositions of Janggun Limestone located near Boam Li deposits in Wangpiri, Uljin.

Sample No.	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$
	(‰, V-SMOW)	(‰, V-PDB)
F1	11.3	-1.8
F2	12.8	-1.9
F3	20.1	-6.5
F4	9.3	-1.3
F5	15.5	-3.6
F6	13.5	-1.1
P1	15.8	0.4
P2	12.6	0.1
P3	18.2	0.8

이들 장군석회암 시료들에 대한 산소와 탄소 동위원소 분석 결과는 표 3과 같다. $\delta^{18}O$ 값은 9.3~20.1‰ (vs. V-SMOW) 이며, $\delta^{13}C$ 값은 -6.5~0.8‰ (vs. V-PDB)로 해양 기원의 석회암이 갖는 산소와 탄소 안정동위원소 조성과는 다른 범위의 값을 보여준다. 즉 $\delta^{18}O$ 값은 18~24‰ (vs. V-SMOW), $\delta^{13}C$ 값은 -1~1‰ (vs. V-PDB) 사이의 값을 갖는 것으로 알려진 선캠브리아기 해양기원의 석회암(Shields and Veizer, 2002)에 비하여, 연구 지역 석회암의 산소와 탄소 동위원소 조성은 더 가볍고 넓은 범위의 $\delta^{18}O$ 값과 $\delta^{13}C$ 값을 가지는 차이점을 보여준다.

이러한 결과는 모암인 장군석회암에 침투한 유체와 석회암 사이에 일어난 산소와 탄소 동위원소 교환반응에 의한 것으로, 장군석회암의 산소와 탄소 동위원소 값을 $\delta^{18}O$ vs $\delta^{13}C$ 다이아그램에 도시하

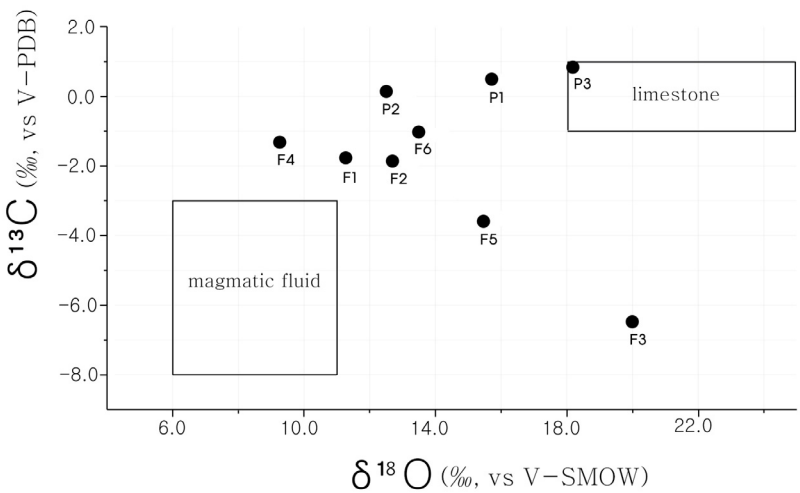

Fig. 6. $\delta^{18}O$ versus $\delta^{13}C$ plot of country rock, Janggun Limestone near Boam Li depoists in Wangpiri, Uljin. Oxygen and carbon isotopic compositions of fresh marine limestone are from Shields and Veizer (2002).

여 연구지역의 리튬광화작용에 관여한 유체의 기원 및 성질에 대해 알아보았다(그림 6). 그림 6에서 보여주는 것처럼 연구지역의 석회암은 해양 기원의 석회암과 마그마 기원 유체가 갖는 조성 사이에 도시되는 경향을 보여줌으로써 마그마 기원의 유체가 광화유체로서 중요한 역할을 했음을 지시해준다. 마그마 기원 유체는 6~11‰ (vs. V-SMOW) 의 $\delta^{18}O$ 값과 -8~-3‰ (vs. V-PDB) 범위의 $\delta^{13}C$ 값을 갖는다(Hugh and Taylor, 1968; Rollinson, 1993). 광체로부터 멀리 떨어져 있어서 광화유체에 의한 영향을 상대적으로 덜 받은 석회암(예를 들어, 시료 P1과 P3)의 탄소와 산소 안정동위원소 조성은 해양 기원의 석회암이 갖는 조성과 유사한 값을 갖는 반면에, 광체에 인접해있는 석회암(예를 들어, 시료 F1과 F2)은 모암내로 침투한 마그마 기원 유체와의 동위원소 교환반응에 의해 마그마 기원 유체가 갖는 산소와 탄소 동위원소 조성의 영향을 받아 더 낮은 값을 갖게 된 것으로 보인다. 시료 P2 는 리튬광체로부터 비교적 멀리 떨어져 있음에도 불구하고 마그마 조성에 가까운 산소와 탄소 동위원소 조성을 갖는데, 이것은 지표면에 노출되어 있지 않은 화성암체에 의한 영향일 것으로 생각된다.

각력상 리튬광체 인근에 분포하는 모암 중 일부 암석(예를 들어, 시료 F3과 F5)의 탄소동위원소 조성은 다른 암석들보다 더 낮은 $\delta^{13}C$ 값을 보여준다. 이것은 마그마 기원의 유체가 상부로 이동해 오는 동안에 유체의 팽창으로 인해 각력화작용이 일어나면서 모암인 장군석회암내에 협재되어 있는 변성이질암의 탄소에 의해 영향을 받은 결과라 해석된다. 변성이질암내에는 유기물 기원의 탄소성분이 들어있는데 이러한 유기물은 -35‰ 까지 이르는 낮은 $\delta^{13}C$ 값을 갖는다(Rollinson, 1993; Meyer *et al*, 2013). 따라서 이러한 물질에 의해 영향을 받은 유체가 각력상 리튬광체 인근의 석회암에 큰 영향을 미침으로써 상대적으로 더 낮은 $\delta^{13}C$ 값을 갖게 된 것으로 생각된다. 탄소 동위원소 조성과는 달리 산소 동위원소 값의 변화가 크지 않은 이유는 탄소 동위원소 조성에 영향을 미친 변성이질암의 $\delta^{18}O$ 값이 마그마 기원 유체의 $\delta^{18}O$ 값보다 더 높은 값을 갖기 때문인 것으로 해석된다(Criss, 1999).

5.4 광상 성인 모델

위에서 살펴본 것처럼 모암인 장군석회암에 대한 탄소와 산소 안정동위원소 결과는 마그마 기원의 유

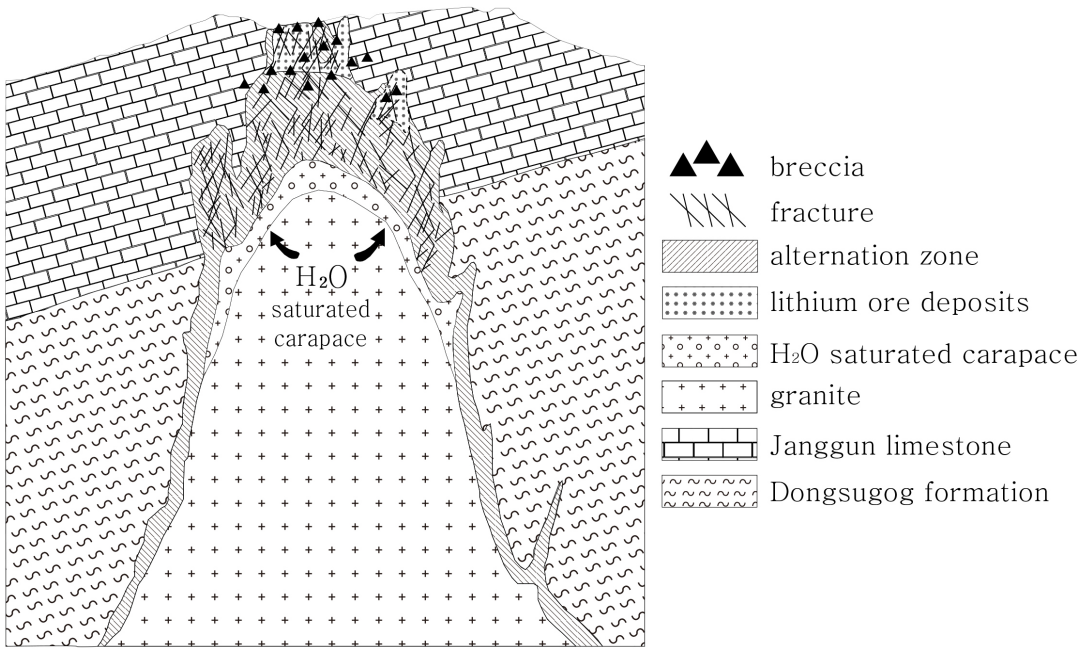

Fig. 7. Schematic diagram to depict Li mineralization in Boam Li deposits in Wangpiri, Uljin (modified after Barnes, 1997).

체가 광화유체로서 중요한 역할을 하였음을 지시한다. 이러한 결과는 울진 왕피리 리튬광화대 하부에 화강암체가 잠두암체로 분포하고 있을 가능성이 높음을 지시한다. 연구지역의 광석에 대한 미량원소 분석치를 보면 Rb은 1326~7916 ppm으로 상당히 높은 값을 갖는다. 마그마 내에서 분별정출작용이 일어나면서 분화작용 말기에 생성된 Li, Rb 및 H_2O를 다량 함유하는 마그마 기원의 유체가 지표면을 향해 상승하면서 모암인 장군석회암내에 그라이젠화된 리튬광화대를 형성한 것으로 보인다. 보암 리튬 광화대에서 일어난 리튬광화작용을 모식적으로 나타내면 그림 7과 같다. 각력상 리튬광체가 산출되는 보암광산 일대에서 수분을 다량 함유하는 이 유체는 부피가 팽창하면서 모암인 석회암내에 각력화 작용을 일으킨 것으로 보인다. 즉 마그마로부터 수분을 다량 함유한 유체가 분리되는 과정에 약 30% 정도의 부피 팽창이 일어나는데(Barnes, 1997), 이러한 부피팽창으로 인해 모암인 석회암이 각력화되었으며, 이와 더불어 알바이트를 주 구성광물로 하는 열수변질대가 각력상 리튬광체와의 접촉부에서 생성된 것으로 보인다. 한편 각력상 리튬광체의 동쪽에서는 Li 광물이 정출될 수 있는 화학적 환경이 바뀌면서 좀 더 소량의 리튬을 함유하는 맥상 리튬광체가 형성된 것으로 생각된다.

6. 결 론

울진 왕피리의 보암 리튬광상에는 각력상과 맥상의 서로 다른 유형의 리튬광체가 부존한다. 각력상 리튬광체와 맥상 리튬광체가 함유하는 Li_2O 함량은 각각 4.70 wt.% 와 1.88 wt.% 로 각력상 리튬광체가 더 많은 양의 리튬을 함유한다. 각력상 리튬광체와 맥상 리튬광체 모두 그라이젠화작용에 의해 생성된 석영과 리튬운모인 레피돌라이트를 주요구성광물로 함유한다. 각력상 리튬광석이 맥상 리튬광석보다 더 많은 양의 레피돌라이트를 함유하고 있으며 이로 인해 육안으로 관찰할 때 더 진한 자주색을 띤다. 레피돌라이트에 대한 K-Ar 연대측정 결과 리튬의 주 광화작용은 쥬라기 중기와 말기 동안에 있었음을 알 수 있다. 리튬 광화대의 모암인 장군석회암에 대한 산소와 탄소 안정동위원소 조성 분석 결과 $\delta^{18}O$와 $\delta^{13}C$ 값은 각각 9.3~20.1‰ (vs. V-SMOW) 과 -6.5~0.8‰ (vs. V-PDB) 로 변질작용을 받지 않은 해양 기원 석회암이 갖는 값보다 가벼운 값을 갖는다. 이는 마그마 기원의 유체가 모암인 장군 석회암 내로 침투하면서 장군석회암과 마그마 유체 사이에 일어난 산소와 탄소 동위원소 교환반응에 의한 것으로 마그마 기원 유체가 광화유체로서 중요한 역할을 하였음을 지시한다. 각력상 리튬광체가 산출되는 광화대에서는 마그마로부터 분리된 수분을 다량 함유하는 열수가 상부로 상승하면서 발생한 부피 팽창으로 인해 주변 암석이 파쇄되었으며, 그 결과 모암인 장군석회암과 리튬광체의 각력화작용이 일어난 것으로 생각된다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원의 에너지기술개발사업인 “국내 희유금속자원 탐사 및 활용기술개발(C1007451-01-04)”과제의 일환으로 수행되었으며, 일부는 2013년 강원대학교 학술연구조성비(C1010230-01-01) 에 의해 지원되었다. 이 논문을 꼼꼼히 읽고 유익한 조언을 해주신 인하대학교 서정훈 박사님, 두 분의 익명의 심사위원님과 편집위원님께 감사드린다.

REFERENCES

Barnes, H.L., 1997, Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. 3rd (ed.), John Wiley, New York, 972 p.

Burt, D.M., 1981, Acidity-salinity diagrams; application to greisen and porphyry deposits. Economic Geology, 76, 832-843.

Cho, H.G., 1991, Li-bearing Tosudite from the Sungsan Mine, Korea. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 4, 1-11 (in Korean with English abstract).

Chon, H.T., Hong, Y.K. and Kim, M.Y., 1989, Lithogeochemical characterization of precambrian granitoids in Seogpo-Buncheon-Ulchin area and their potential as productive plutons. Journal of the Korean Institute of Mineral and Mining Engineering, 26, 66-78 (in Korean with English abstract).

Criss, R.E., 1999, Principles of stable isotope distribution. Oxford University Press, 254 p.

Ebensperger, A., Maxwell, P. and Moscoso, C., 2005, The lithium industry: its recent evolution and future prospects. Resources Policy, 30, 218-231.

Helvaci, C., Mordogan, H., Colak, M. and Gundogan, I., 2003, Presence and distribution of lithium in borate de-

posits and some recent lake waters of West-Central Turkey. International Geology Review, 45, 1-14.

Hess, F.L., 1940, The spodumene pegmatites of north carolina. Economic Geology, 35, 942-966.

Hugh, P. and Taylor, J., 1968, The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology, 19, 1-71.

Kang, J.H., Kim, H.S. and Oh, S.B., 1997, Geological Structure of Precambrian to Paleozoic metasedimentary rocks in the Janggunbong area, Korea-Crustal evolution and environmental geology of the central part of the North Sobaegsan massif, Korea. The Journal of the Petrological Society of Korea, 6, 244-259 (in Korean with English abstract).

Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P. and Wallington, T.J., 2012, Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. Ore Geology Reviews, 48, 55-69.

Kim, J.N., Kim, D.Y., Kim, M.S. and Suh, C.W., 1994, Preliminary survey report of Wangpiri Mine. Korea Resources Corporation, no. 25058 (in Korean).

Kim, N., Cheong, C.S., Park, K.H., Kim, J. and Song, Y.S., 2012, Crustal evolution of northeastern Yeongnam Massif, Korea, revealed by SHRIMP U-Pb zircon geochronology and geochemistry. Gondwana Research, 21, 865-875.

Kim, O.J., Hong, M.S., Kim, K.T. and Park, H.I., 1963, Explanatory text of the geological map of Samgun sheet (1:50,000). Korea Research Institute of Geoscience and Mineral Resourecs, 36 p (in Korean with English abstract).

Meyer, K.M., Yu, M., Lehrmann, D., Schootbrugge, B. and Payne, J.L., 2013, Constraints on Early Triassic carbon cycle dynamics from paired organic and inorganic carbon isotope records. Earth and Planetary Science Letters, 361, 429-435.

Miroslav, S. and Zdenek, S., 1969, Geochemical profile through an Ore-Bearing Lithium Granite. Economic Geology, 64, 392-404.

Moon, S.H., 1990, Tin Mineralization in the Uljin Area. Seoul National Univercity Ph. D. thesis, Korea, 184 p (in Korean with English abstract).

Moon, S.H. and Park, H.I., 1994, Alterations of Granite Gneiss and their Genetic Relationship to Tin Mineralization in the Uljin Area. Journal of the Geological Society of Korea, 30, 125-139 (Korean with English abstract).

Moon, S.H., Park, H.I., Ripley, E.M. and Lee, I., 1996, Mineralogic and Stable Isotope Studies of Cassiterite Greisen Mineralization in the Uljin Area, Korea. Economic Geology, 91, 916-933.

Partington, G.A. and Mcnaughton, N.J., 1995, A review of geology, mineralization, and geochronology of the greenbushes pegmatite, western australia. Economic Geology, 90, 616-635.

Rollinson, H.R., 1993, Using geochemical data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Pearson Education Asia, 352 p.

Shields, G. and Veizer, J., 2002, Precambrian marine carbonate isotope database: Version 1.1. An Electronic journal of the Earth Sciences, 3, 1-12.

Wang, C., Deng, J., Carranza, E.J.M. and Santosh, M., 2014, Tin metallogenesis associated with granitoids in the southwestern Sanjiang Tethyan Domain: Nature, deposit types, and tectonic setting. Gondwana Research, 26, 576-593.

Yoo, Z.H. and Koh, S.M., 2012, Occurrence and properties of Uljin greisen type lithium deposit. Proceedings of the Annual Joint Conference. Mineralogical Society of Korea and Petrological Society of Korea, 2012, 53-55 (in Korean with English abstract).

Yoo, Z.H., Koh, S.M. and Moon, D.H., 2012, Introduction of several Albite-greisen Type Deposits of Korea. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 25, 221-231 (in Korean with English abstract).

투 고 일 : 2014년 7월 15일
심 사 일 : 2014년 7월 17일
심사완료일 : 2014년 8월 22일