

춘천 지역의 변성 퇴적암류에서 산출되는  
석회 규산염 광물의 결정 화학과 생성:  
( I ) 투각섬석의 산출상, 광물상 및 생성 관계

Crystal Chemistry and Paragenesis of Calc-silicate  
Minerals from Meta-sedimentary Rocks in Chuncheon Area:  
( I ) Occurrence, Mineralogy, and Paragenesis

노진환(Jin Hwan Noh)\* · 조현구(Hyen Goo Cho)\*\* · 최진범(Jin Beom Choi)\*\*

\*강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

\*\*경상대학교 지질학과

(Department of Geology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea)

요약 : 춘천 지역 선캄브리아기의 구봉산층군 내의 백운석질 대리암에는 광역변성작용의 산물로서 조립질의 투각섬석이 주된 석회 규산염 광물상을 이루며 산출된다. 이들은 배태 층준과 원암의 조성에 따라 두 가지 유형으로 구분된다: (1) 투각섬석(흑회색)+방해석+백운석+활석, (2) 투각섬석(백색)+금운모+백운석+방해석+K-장석. 백색의 투각섬석이 흑회색형보다 상대적으로 높은 Al과 알칼리 함유도를 보이지만, 전반적으로 모두 Mg-단종에 가까운 화학 조성을 갖는다. 투각섬석들이 격자 구조상의 결함 구조를 갖지 않는데 비해서, 금운모는 1M 구조형을 이루고 저면 격자 간격상에 녹니석 단위의 빈번한 개재에 의한 격자상의 구조적 결함이 흔히 관찰된다.

방해석-백운석 지온계에 대한 연구와 TWEEQU 프로그램을 이용한 상평형도 작성을 통해서, 투각섬석들은 500~600°C의 온도 범위, 8kb 정도의 높은 압력 및  $X_{CO_2}=0.2\sim0.5$  조건에서 생성된 것으로 해석하였다. 이 지역의 투각섬석은 위와 같은 조건에서 지속적으로 평형 상태가 유지되고 상안정도가 증대되므로서, (1) 투회석을 수반하지 않고, (2) 격자 구조상의 결함을 갖지 않는, (3) 자형의 큰 결정을 이루게 된 것으로 해석된다.

**ABSTRACT :** In Chuncheon area, coarse-grained tremolite is commonly found as the main calc-silicate mineral, formed resulting from the regional metamorphism, in the dolomitic marble from the Gubongsan Group of Precambrian age. The tremolite can be divided into two types on the basis of occurrence, mineral assemblage, and color: (1) tremolite (dusky grey)+calcite+dolomite+ talc, (2) tremolite (white)+phlogopite+dolomite+calcite+K-feldspar. White tremolite contains higher Al and alkali content than the dusky grey type, though the both are almost likely to the pure Mg-end member in composition. The tremolites do not show any types of chain-width defects in HRTEM observations, whereas the phlogopite associated with white tremolite has frequently a stacking disorder due to intervening with chloritic lattice units in 1M polytype of phlogopite.

P-T (8kb, 500~600°C) and  $X_{CO_2}$  (0.2~0.5) conditions affecting to the tremolite crystallization can be inferred through the application of the calcite-dolomite geothermometry and phase equilibrium study by using of the TWEEQU Program. In addition to the P-T- $X_{CO_2}$  condition, a

higher equilibrium state and subsequent increase in stability at the time of tremolite crystallization may favor (1) diopside-free assemblage, (2) the absence of chain-length defects, and (3) the euhedral coarse-grained crystallinity in the tremolites.

## 서 언

투각섬석 (tremolite)이 스카른 (skarn) 광상이나 열접촉 및 광역변성작용을 받은 석회 규산염암과 대리암에서 흔히 볼 수 있는 대표적인 Ca-형 각섬석이라는 것은 주지의 사실이다. 투각섬석의 합성 실험 및 암석학적 연구는 다른 각섬석에 비하여 비교적 연구가 활발한 편이다 (Boyd, 1959; Jenkins, 1987; Ahn et al., 1991). 이는 일반적으로 이 각섬석이 비교적 단순한 화학 조성을 이루고 투각섬석-철양기석 (ferro-actinolite) 고용체의 Mg-단성분으로서 결정 화학적으로도 비교적 잘 알려져 있기 때문인 것으로 보인다. 또한 1970년대부터 알려지기 시작하여 최근에 많이 연구되고 있는 각섬석류의 소위 “혼성 격자 구조 (biopyribole)”에 대한 개념의 등장으로 (Veblen et al., 1977; Veblen and Buseck, 1980; Veblen, 1981, 1991; Buseck, P. R. and Veblen, D. R., 1988), 투각섬석에 대해서도 새로운 관점에서의 많은 연구가 이루어 질 것으로 예상된다.

춘천 부근의 선캠브리아기의 구봉산층군 (박희인 외, 1974)에는 대리암과 석회 규산염암이 빈번히 개재되고 여기에는 주로 투각섬석 위주의 석회 규산염 광물들이 흔히 산출된다 (노진환 외, 1993). 이 투각섬석들은 대개 조립질을 이루고 구봉산층군의 특징적인 변성 암상인 앰피블라이트 (amphibolite)와의 인접부에서 보다 많이 산출되는 경향을 보인다. 최근에 Lee와 Cho (1995)는 이 앰피블라이트가 615~714°C의 온도 조건에서 형성된 것으로 보고한 바 있다. 이와 같은 비교적 높은 온도 조건에서 투회석 (diopside)을 수반하지 않는 투각섬석의 생성은 매우 흥미로운 현상인 것으로 여겨진다.

따라서 필자들은 이 논문을 통해서 앰피블라이트 주변의 대리암에서 특징적인 산출을 보이는 이 투각섬석류들과 이에 수반되는 석회 규산염 광물들의 산출 상태, 공생 관계, 광물 화학, 미세

구조 및 결정 화학적 특징들을 논의하고 이를 토대로 투각섬석의 생성 관계를 해석하고자 한다.

## 연구 방법

투각섬석과 기타 공생 광물들의 화학 조성을 조사하기 위해서 모든 원소들을 WDS 체계로 전자현미분석 (EMPA : CAMECA model SX-51) 하였다. 규산염 광물들은 15kV 및 20nA의 가속 전압 및 전류 조건에서 분석된 반면, 탄산염 광물의 분석은 12kV 및 10nA로 조건을 낮추어 시행되었다. 투각섬석을 비롯한 석회 규산염 광물들의 감정을 위해서 분말 X선 회절 분석 (XRD : RIGAKU model D/Max 2200V)을 하였다.

투각섬석과 금운모 (phlogopite)의 미세 조직과 혼성 격자 구조를 연구하기 위하여 고분해능 투과전자현미경 (HRTEM) 관찰을 실시하였다. 투과전자현미경 시편은 편광현미경 하에서 적절한 부분을 선택하여, 미세한 구리 망 (copper grid)에 부착하여 떼어 낸 후, Ar 이온으로 10~12시간 박막화시켜 (ion milling) 준비하였다. 고분해능 투과전자현미경 관찰은 서울대학교 신소재연구소의 Philips model CM 20과 한국과학기술원 (KAIST)의 Philips model CM 30을 이용하여 200~300kV 조건에서 실시하였다.

각섬석내 수산 이온과 양이온의 결합 상태를 알아보기 위하여 푸리에 변환 적외선 흡수분광 분석 (FTIR : Bruker model IFS-66)을 실시하였다. 순수하게 분리된 투각섬석 분말 시료 2mg과 200mg의 KBr을 혼합하여 압착시켜 직경 1cm의 pellet을 준비한 후, 각 시편당 20회씩 주사하여 적외선 흡수 스펙트럼을 얻었다.

투각섬석 및 기타 공생 광물들의 변성상 및 공생 관계를 해석하기 위해서 TWEEQU 프로그램 (Berman, 1991)을 이용하여 T-X<sub>CO2</sub> 및 P-X<sub>CO2</sub> 상평형도를 작성하였다.

지질 배경 및 산출 상태

춘천시 북동부 외곽에 분포하는 선캠브리아기의 변성 퇴적암층인 구봉산층군(박희인 외, 1974)에는 대리암과 석회 규산염암이 앰피블라이트와 밀접한 공간적 관계를 보이며 분포한다(노진환 외, 1993). 노진환 외(1993)는 최근에 연육을 조사하는 과정에서 구봉산층군 내에서 조화적(concordant) 분포를 보이는 앰피블라이트와 건층이 되는 규암의 층준과 분포를 고려하여, 구봉산층군의 층서 구분을 새로이 설정하고 이에 대한 암상 변화와 분포 상황을 보고한 바 있다. 변성 탄산염암들은 구봉산층군 하부(하부 앰피블라이트층)와 최상부 층준(감정리층)에 주로 집중되어 분포한다(Fig. 1). 여기에는 대부분 투각섬석이 주된 광물상을 이루는 석회 규산염(calc-silicate) 광물들이 흔히 관찰된다. 특히 감정리층과 상부 앰피블라이트층의 인접부의 대리암 내에는 조립질 투각섬석류가 층준에 규제되어 지속적으로 배태되는 양상을 보인다(Fig. 1).

투각섬석 결정들은 대개 1~4cm의 거정질 결정형을 이루고 백색 또는 흑회색의 색깔을 띤다(Fig. 2). 흑회색의 투각섬석이 백색형보다 큰 결정을 이루고 상대적으로 흔히 산출된다. 백색의 투각섬석은 백운석질 대리암 층준에서 발견되는 반면에, 흑회색 투각섬석은 방해석질 대리암에서 산출된다. 이들은 모두 장방형(rectangular)의 주상(prismatic) 결정형을 이루고 각 결정들의 장축(즉, c축) 방향이 대개 층리 방향으로 놓이는 편향 배열 양상을 나타낸다. 대리암 내에서 투각섬석대는 순수 대리암부보다 풍화에 강해서 상대적으로 돌출된 형태로 나타나는 것이 특징이다. 곳에 따라 투각섬석대와 대리암대가 수 cm 규모로 반복되기도 한다.

투각섬석의 특징과 광물 공생 관계

구봉산층군 변성 탄산염암에서 산출되는 2종의 투각섬석들은 색깔, 결정형 및 광학적 특징과 산출 조직에 있어서 현격한 차이를 나타낸다. 흑회색 투각섬석이 백색의 유형보다 조립의 결정을

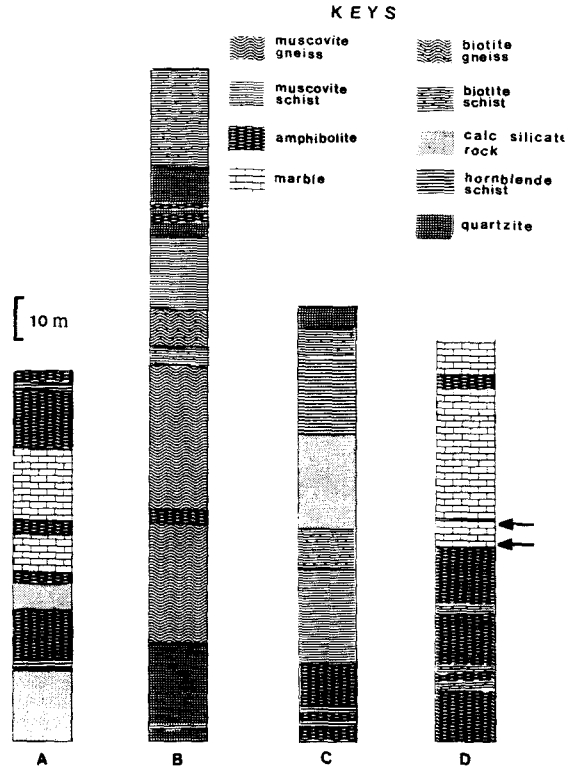


Fig. 1. Columnar sections of the Gubongsan Group illustrating lithologic variation and stratigraphic localities of tremolite occurrence (arrows): A. Lower Amphibolite Formation, B. Pyongchonri Formation, C. Shiniri Formation, D. Upper Amphibolite Formation (lower part) and Gamjeongri Formation (upper part).

이루고 보다 장주상(length/width ratio : 4~7)의 결정형을 나타낸다. 편광현미경 하에서 이들은 무색 투명하고 다색성이 없는 전형적인 투각섬석 단종의 광학성을 나타낸다. 표준 박편하의 {010} 상의 간섭색에 있어서 흑회색 유형이 상대적으로 다소 높은 2° 중간색(middle second order)을 나타낸다. 백색 투각섬석은 {100} 상의 쌍정형(normal twin)을 흔히 나타내는데 비해서, 흑회색 유형은 쌍정을 이루지 않는다(Fig. 3). 두 가지 유형 모두 광학적 누대 구조(zoning)를 보이지 않고, 흔히 볼 수 있는 투회석(diopside)과의 가상교대(pseudomorphic replacement) 조직도 전혀 나타나지 않는다.

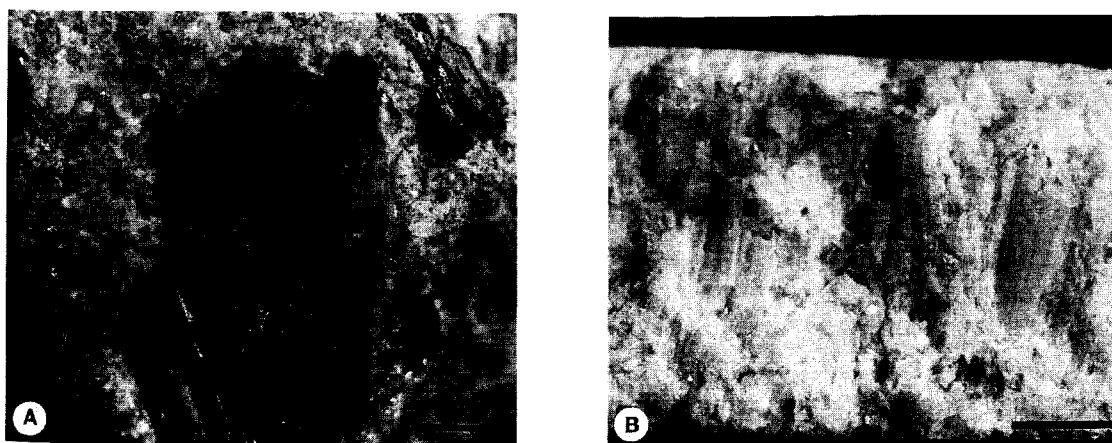


Fig. 2. Tremolite occurrence in hand specimens. A. Dusky grey tremolite, B. White tremolite. Scale bar is 1cm.

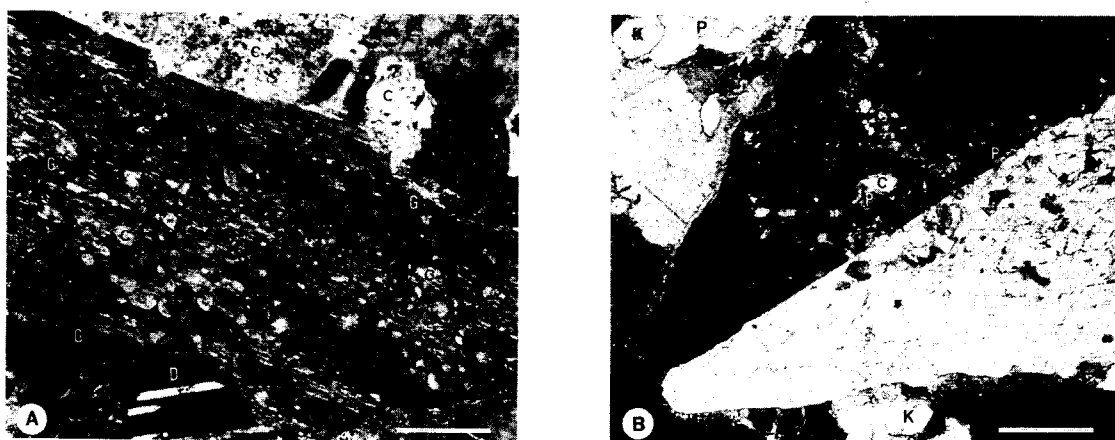


Fig. 3. Photomicrographs of tremolite (crossed nicols, scale bar :0.1mm). A. Dusky grey tremolite associating with calcite (C), dolomite (D), and graphite (G). B. A twinned white tremolite associating with phlogopite (P), K-feldspar (K), and calcite (C).

이 투각섬석들은 석영과 휘석을 수반하지 않는다는 공통점이 있지만, 공생 광물의 구성에 있어서 그 내용을 달리한다. 흑회색의 투각섬석은 대개 방해석과 공생 관계를 보이고 결정 내에 활석을 변질물로서 소량 수반하는 단순 조성을 보이는 반면, 백색의 투각섬석은 금운모 (phlogopite), 백운석 및 방해석과 밀접한 공생 관계를 이루고 부분적으로 K-장석을 소량 수반하기도 한다 (Fig. 3). 방해석과 백운석은 흔히 투각섬석 결정립 주변에 재결정된 형태를 이루거나 투각섬석내 포획

상 형태로 흔히 수반된다. 백색의 투각섬석에서 백운석의 정출이 보다 현저하며, 여기에 흔히 금운모가 함께 수반되는 경향을 보인다. 백색의 투각섬석은 곳에 따라 부분적으로 Mg-녹니석 (clinocllore)이 수반되기도 한다. 이에 비해서 흑회색 투각섬석은 K 또는 Al을 함유하는 광물상이 존재하지 않고, 소량의 활석, 방해석 및 백운석 이외에 결정 내에 미립의 흑연이 흔히 수반되는 특징을 이룬다 (Fig. 3).

**Table 1.** Electron microprobe analyses of white tremolite.

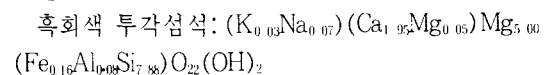
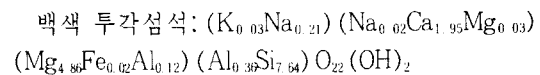
Sample No.	W66	W67	W68	W69	W70	W71	W72	W73	W74	AVG
SiO <sub>2</sub>	55.03	54.77	55.59	53.68	53.61	53.49	55.74	55.83	55.97	54.86
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.10	0.08	0.06	0.03	0.05	0.03	0.06	0.09	0.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.54	2.83	2.48	2.78	3.19	3.58	3.07	3.32	2.54	2.92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.18	0.15	0.09	0.19	0.32	0.22	0.14	0.13	0.17
MnO	0.00	0.04	0.02	0.06	0.09	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
MgO	23.86	23.70	23.98	23.07	23.63	22.91	23.34	23.28	24.01	23.53
CaO	13.22	13.13	13.12	12.98	12.89	12.72	12.86	13.19	13.32	13.05
Na <sub>2</sub> O	0.86	0.68	0.88	0.92	0.95	1.00	0.78	0.94	0.93	0.88
K <sub>2</sub> O	0.13	0.11	0.13	0.16	0.17	0.20	0.16	0.19	0.14	0.15
Total	95.83	95.54	96.42	93.79	94.74	94.27	96.19	96.96	97.14	95.65
Numbers of ions on the basis of 23 oxygens										
Si	7.651	7.632	7.674	7.630	7.553	7.565	7.695	7.659	7.673	7.637
Al <sup>(IV)</sup>	0.349	0.368	0.326	0.370	0.447	0.435	0.305	0.341	0.327	0.363
ΣTet	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
Al <sup>(VI)</sup>	0.066	0.096	0.078	0.096	0.082	0.162	0.194	0.196	0.084	0.117
Ti	0.004	0.010	0.008	0.007	0.003	0.005	0.003	0.006	0.009	0.006
Fe <sup>3+</sup>	0.017	0.019	0.015	0.010	0.020	0.034	0.023	0.014	0.013	0.018
Mg	4.913	4.874	4.899	4.888	4.894	4.799	4.781	4.762	4.894	4.858
ΣM1, M2, M3	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	4.978	5.000	5.000
Mg	0.033	0.050	0.037	0.001	0.068	0.031	0.022		0.013	0.026
Mn	0.000	0.004	0.002	0.007	0.010	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003
Ca	1.970	1.961	1.940	1.976	1.946	1.928	1.902	1.939	1.956	1.946
Na			0.021	0.015		0.041	0.076	0.061	0.029	0.025
ΣM4	2.002	2.015	2.000	2.000	2.024	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Na	0.230	0.183	0.194	0.237	0.258	0.233	0.132	0.189	0.217	0.212
K	0.023	0.020	0.023	0.029	0.031	0.036	0.028	0.034	0.024	0.027
ΣA	0.253	0.203	0.217	0.266	0.289	0.270	0.160	0.223	0.241	0.240

Note: Fe was assumed to be Fe<sup>3+</sup>.

### 광물 화학

춘천 지역 변성 퇴적암류에서 산출되는 2종의 투각섬석들의 화학 조성을 전자현미 분석법을 실시하여 그 차이를 비교해 보았다 (Tables 1 and 2). Table 1과 2에서 보는 바와 같이, 투각섬석은 모두 Fe가 거의 없는 (Fe=0.01~0.03) Mg-단종에 가까운 투각섬석에 해당된다 (Leake, 1978). 그러나 이들은 Al, Mg, Ca 및 Na의 함량에 있어서는 분명한 차이를 나타낸다. Al과 Na의 양은 백색 투각

섬석이 흑회색 투각섬석에 비하여 많지만, Mg와 Ca의 양은 반대로 흑회색 투각섬석이 더 많다. 분석치를 평균하여 계산한 투각섬석들의 화학식은 다음과 같다.



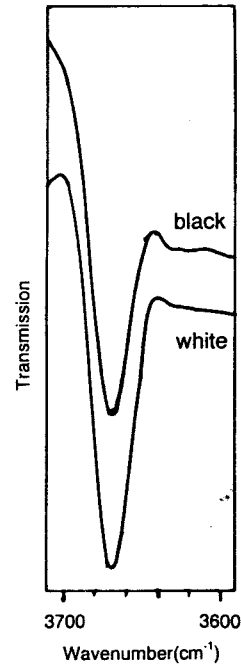
X선 회절분석과 Rietveld refinement 결과 (최진범 외, 1995)에 의하면 두 종류 투각섬석은 다음

**Table 2.** Electron microprobe analyses of dusky grey tremolite.

Sample No.	B75	B76	B77	B78	AVG
SiO <sub>2</sub>	56.55	56.07	57.45	57.76	56.96
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.06	0.03	0.06	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.34	1.23	0.18	0.24	0.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.19	0.16	0.08	0.15
MnO	0.04	0.01	0.00	0.00	0.01
MgO	24.27	24.29	24.66	24.63	24.46
CaO	13.42	13.32	13.53	13.47	13.43
Na <sub>2</sub> O	0.19	0.48	0.21	0.12	0.25
K <sub>2</sub> O	0.05	0.18	0.15	0.18	0.14
Total	95.09	95.83	96.36	96.53	95.95
Numbers of ions on the basis of 23 oxygens					
Si	7.893	7.783	7.912	7.932	7.880
Al <sup>(IV)</sup>	0.056	0.201	0.029	0.039	0.081
Ti	0.007	0.006	0.003	0.006	0.006
Fe <sup>3+</sup>	0.016	0.009	0.017	0.008	0.015
ΣTet	7.972	8.000	7.961	7.985	7.982
Fe <sup>2+</sup>		0.011			
Mg	5.000	4.989	5.000	5.000	5.000
ΣM1, M2, M3	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Mg	0.050	0.037	0.064	0.041	0.045
Mn	0.005	0.001	0.000	0.000	0.001
Ca	1.945	1.962	1.936	1.959	1.954
ΣM4	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Ca	0.062	0.019	0.061	0.028	0.037
Na	0.052	0.129	0.055	0.032	0.067
K	0.009	0.032	0.027	0.031	0.025
ΣA	0.123	0.180	0.143	0.091	0.129

Note: Fe was assumed to be Fe<sup>3+</sup>.

음과 같이 결정 화학적으로 상이한 특징을 가진다. 팔면체 자리 (octahedral site)에서 Si를 치환하는 Al의 양은 백색 투각섬석이 흑회색에 비하여 훨씬 높다. M1, M2 및 M3를 차지하는 양이온의 경우, 흑회색 투각섬석은 모두 Mg이지만, 백색의 경우 Mg 이외에도 미량의 Al과 Fe도 들어 있다. M4 자리에 들어가는 양이온은 주로 Ca이지만, 백색 투각섬석의 경우 소량의 Na도 포함되어 있다. 알칼리 자리는 주로 Na가 차지하며 여기에 K도



**Fig. 4.** Infrared spectra of tremolite in the region of hydroxyl stretching frequencies.

약간 수반된다. 알칼리 자리에 들어가는 Na의 양은 백색 투각섬석이 흑회색 투각섬석에 비하여 월등하게 많다.

투각섬석-양기석 고용체의 경우, 적외선 흡수 분광 분석을 실시하면, 수산기와 결합된 양이온의 종류와 양을 측정할 수 있다. 투각섬석-양기석 고용체에서 c 자리(M1, M2 및 M3)에는 모두 5개의 양이온이 자리하며, OH stretching band는 3600~3700cm<sup>-1</sup>의 범위에서 나타난다. M1과 M3 자리에 모두 Mg가 차지하는 단종의 경우 3670cm<sup>-1</sup> 부근에서 하나의 흡수대가 나타나며, Fe 단종의 경우에는 3625cm<sup>-1</sup> 부근에서 하나의 적외선 흡수대 (IR absorption band)가 나타난다. 그러나 Mg와 Fe가 섞여 있을 경우에는 두 개의 흡수대 이외에도 중간에 1~2개의 흡수대가 더 나타나게 되는데, 그 위치와 크기는 두 이온의 상대적인 비에 의하여 결정되는 것으로 알려져 있다 (Burns and Strens, 1966; Burns and Greaves, 1971). 춘천 지역의 투각섬석의 경우, 백색과 흑회색 모두 3670cm<sup>-1</sup> 부근에서 하나의 날카로운 흡수대만 나타난다

**Table 3.** Electron microprobe analyses of phlogopite and talc.

Sample No.	phlogopite											talc
	W3	W4	W5	W6	W7	W8	W9	W10	W11	W12	AVG	B27
SiO <sub>2</sub>	45.31	45.64	45.90	45.85	44.70	46.03	45.85	45.82	45.66	45.41	45.62	62.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.32	11.02	11.46	11.17	11.85	11.07	11.41	10.87	11.09	11.37	11.26	1.09
TiO <sub>2</sub>	0.30	0.56	0.43	0.51	0.58	0.41	0.47	0.45	0.51	0.52	0.47	0.00
FeO	0.04	0.08	0.05	0.05	0.08	0.00	0.03	0.01	0.06	0.03	0.04	0.46
MnO	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.04	0.00	0.01	0.00
MgO	30.39	30.74	30.04	30.34	30.64	29.79	29.94	29.88	30.13	30.29	30.22	30.70
CaO	0.18	0.16	0.18	0.14	0.14	0.13	0.10	0.23	0.17	0.16	0.16	0.14
Na <sub>2</sub> O	0.49	0.55	0.55	0.52	0.61	0.63	0.66	0.63	0.56	0.60	0.58	0.40
K <sub>2</sub> O	8.99	8.93	9.18	9.01	9.17	8.89	9.13	8.65	9.03	9.16	9.01	0.03
Total	97.03	97.68	97.83	97.58	97.77	96.96	97.63	96.55	97.24	97.55	97.38	95.02

Numbers of ions on the basis of 22 oxygens													
Si	6.122	6.127	6.152	6.156	6.013	6.209	6.156	6.205	6.156	6.111	6.141	Si	7.907
Al <sup>(IV)</sup>	1.803	1.743	1.810	1.767	1.878	1.760	1.805	1.735	1.762	1.803	1.787	Al <sup>(IV)</sup>	0.093
Ti	0.030	0.057	0.038	0.051	0.059	0.041	0.048	0.046	0.051	0.052	0.048		
ΣTet	7.955	7.926	8.000	7.974	7.949	8.000	8.000	7.985	7.970	7.967	7.975	ΣTet	8.000
Ti			0.006			0.011	0.009					Al <sup>(VI)</sup>	0.071
Fe <sup>2+</sup>	0.004	0.009	0.006	0.005	0.010	0.000	0.003	0.001	0.007	0.004	0.005	Ti	0.000
Mg	6.121	6.151	6.001	6.073	6.144	5.991	5.993	6.032	6.056	6.077	6.064	Fe <sup>2+</sup>	0.049
Mn	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.006	0.001	0.005	0.000	0.002	Mg	5.819
ΣOct	6.125	6.161	6.017	6.078	6.154	6.003	6.011	6.034	6.067	6.080	6.070	Mn	0.000
												Ca	0.019
Ca	0.027	0.023	0.026	0.020	0.020	0.019	0.014	0.033	0.024	0.023	0.023	Na	0.099
Na	0.128	0.142	0.144	0.135	0.160	0.165	0.173	0.166	0.147	0.155	0.152	K	0.005
K	1.550	1.529	1.570	1.543	1.574	1.530	1.565	1.493	1.553	1.573	1.548	ΣOct	6.063
ΣInt	1.705	1.694	1.740	1.697	1.753	1.715	1.751	1.692	1.724	1.752	1.722		

Note: Fe was assumed to be Fe<sup>2+</sup>.

(Fig. 4). 이것은 M1과 M3자리의 양이온이 모두 Mg라는 것을 지시하는데, 이같은 결과는 화학 분석 결과와 잘 일치한다.

백색의 투각섬석과 공생하는 금운모의 전자현미 분석 결과는 Table 3에 제시되어 있다. 팔면체 자리의 양이온은 대부분 Mg로서, Al이 이 자리에 전혀 없는 것이 이 금운모의 특징이다. 층간 양이온은 대부분 K이지만, Na도 소량 함유되어 있다. 분석된 자료를 금운모의 이상적인 화학식과 비교하여 보면, 팔면체 자리의 양이온이 약간 부족하고 (7.98), 층간 양이온도 조금 적은 것으로 나타난다 (1.72). 흑회색 투각섬석 내에 수반되는 활석

은 이 광물의 전형적인 화학 조성을 가진다 (Table 3). 팔면체 자리의 양이온은 거의 전부 Mg이고, Fe의 양은 0.05로서 매우 적다.

### 투과 전자현미경적 특징

1970년대 들어서 Veblen et al. (1977)에 의하여 고분해능 투과 전자현미경 (HRTEM) 관찰을 통하여 석면형의 사슬 구조 규산염 광물들 (asbestiform chain silicates)에서 일종의 혼성 격자 구조형 (biopyribole)이 존재한다는 사실이 알려지면서, 휘석, 각섬석 및 운모 광물들에 대해서 이와 같은

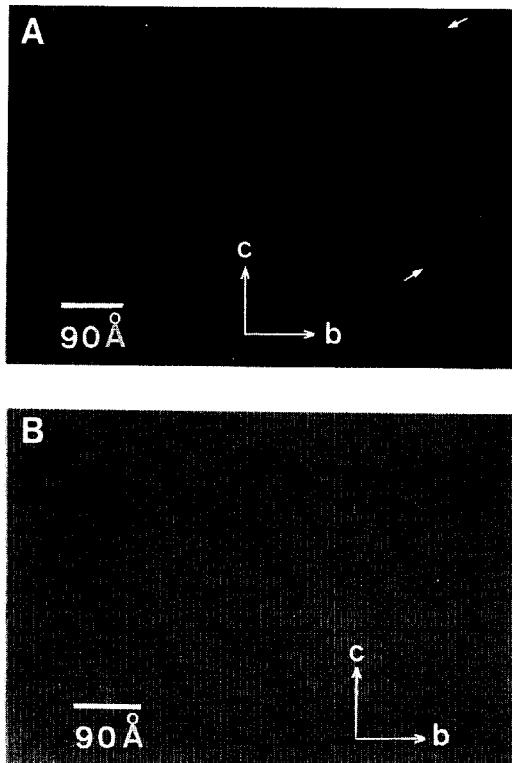


Fig. 5. HRTEM lattice images of tremolite normal to a-axis. A. Regularly repeated double chains (9Å) in white tremolite. Arrows indicate different orientations in one single tremolite grains. B. Regularly repeated double chains (9Å) in dusky grey tremolite.

연구가 활발히 이루어지고 있는 실정이다. 국내에서도 노진환과 조현구 (1993)에 의해서 춘천의 연옥질 투각섬석의 혼성 격자 구조형에 대한 보고가 있었다. 혼성 격자 구조형은 흔히 격자 폭이 다른 사슬 구조 단위들이 규칙적 또는 불규칙적으로 개재되어 격자 간격이 달라지는 격자 간격의 결손(chain-width defect) 양상을 보여주는 것으로 알려져 있다 (Buseck and Veblen, 1988; Veblen et al., 1977; Veblen, 1991).

투각섬석-철양기석 계열에 속하는 광물들도 혼성 격자 구조형을 나타내는 광물군으로 알려져 있지만 (Dorling and Zussman, 1987), 춘천 지역의 변성 퇴적암류에서 산출되는 흑회색 및 백색 투각섬석들에서는 이와 같은 구조형이 관찰되지 않

는 것으로 나타난다. 다시 말해서 이 투각섬석들을 고분해능 투과전자현미경 하에서 관찰한 결과, 이들은 매우 규칙적인 이중 사슬 구조(double chain)를 가지고 있음이 밝혀졌다 (Fig. 5). Fig. 5는 a축 방향의 형상으로서, 백색과 흑회색의 투각섬석 모두 격자 간격 상의 결손 구조는 물론 미세 구조상으로 흔히 관찰되는 “stacking fault”나 “dislocation” 양상조차도 관찰되지 않았다. 단지 백색 투각섬석의 경우, 단일 결정 내에서 방위(orientation)의 차이를 나타내는 양상이 몇 군데에서 관찰될 뿐이다 (Fig. 5B). 이는 노진환과 조현구 (1993)가 춘천 연옥을 구성하는 투각섬석에서 다양하고 광범위한 형태의 격자 간격의 결손 구조를 관찰한 결과와는 매우 대조적이다.

투각섬석에서 격자 간격상의 결손 구조는 연옥과 투각섬석질 석면(tremolite asbestos)에서는 매우 빈번하게 산출되지만, 침상 결정의 경우에는 드물고 주상 결정으로 산출되는 투각섬석에서는 거의 찾아보기 어려운 것으로 알려져 있다 (Dorling and Zussman, 1985, 1987). 즉, 이는 투각섬석에서 격자 간격상의 결손 구조의 존재가 결정의 외형 및 결정도와 밀접한 연관이 있음을 시사하는 것으로 여겨진다 (Ahn et al., 1991). 구봉산층군의 대리암에 수반되는 투각섬석에서 격자 간격상의 결손 구조가 전혀 관찰되지 않는 것은 위의 주장에 부합되는 현상으로 간주된다.

층상 규산염 광물에 속하는 금운모는 저면 간격이 10Å인 단층 구조(one-layer type)를 갖는 1M이나 1M<sub>2</sub>의 다구조형(polytype)이 혼하며, 3T형과 2M<sub>1</sub>의 다구조형도 간혹 나타나는 것으로 알려져 있다 (Bailey, 1984). 춘천 지역의 백색 투각섬석 내에 수반되는 금운모도 역시 저면 격자 간격이 10Å인 1M 다구조형이 가장 흔하게 관찰된다. 그러나 stacking fault에 의하여 명암이 다르게 관찰되는 부분도 자주 관찰된다 (Fig. 6A).

춘천 지역의 금운모에서 stacking faults가 자주 관찰되는 것 이외에도, 금운모 격자층 내에 녹니석 격자층이 끼여 있는 현상도 간혹 관찰된다. 즉, 금운모 격자층 사이에 1~2매의 녹니석층이 끼여들면서 결국 완전히 녹니석으로 바뀌는 양상이 관찰된다. 또한 금운모 격자층 내에 끼여 있는



생성 조건 및 상평형 관계

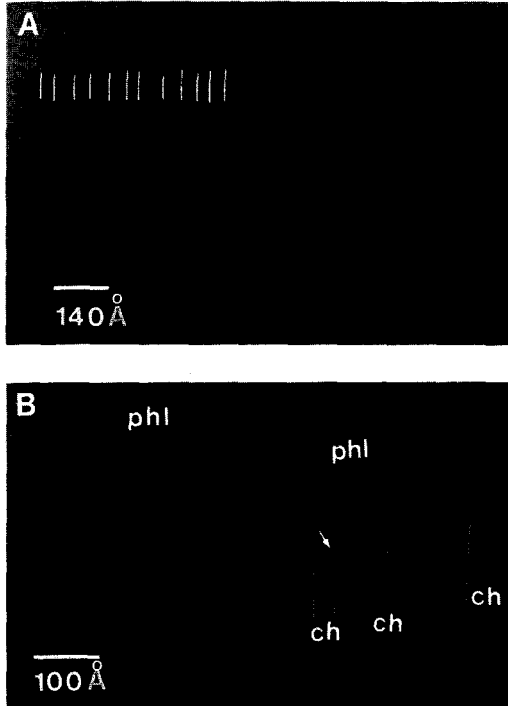


Fig. 6. HRTEM lattice image of phlogopite. A. Stacking faults (white lines) found in the 1M polytype. B. Chlorite layers(ch) intercalating between phlogopite layers(phl). An arrow indicates termination of brucite-like layer in the phlogopite layers.

녹니석 격자층이 수활석과 유사한 팔면체 격자층을 이루면서 “termination”되는 양상도 관찰된다 (Fig. 6B).

이와 같이 금운모가 격자 단위 규모로 일부 녹니석으로 전이되는 것은 화학 분석 자료에 의해서도 추론이 가능하다. 즉, 금운모의 분석치에서 층간 양이온이 이상적 화학식의 2.0값과 비교하면 상당히 부족한 것으로 볼 수 있는 1.7 정도의 값을 보이는 바, 이는 결국 투과전자현미경 하에서 인식된 녹니석 격자층의 개재 현상과 연관되는 것으로 설명될 수 있다. 또한 드물기는 하지만, 전술한 바와 같이, 간혹 백색 투각섬석대에서 금운모 대신 Mg-녹니석이 수반되는 산출 양상도 위의 해석을 뒷받침하는 것으로 여겨진다.

대리암 및 석회 규산염암 같은 변성 탄산염암에서 투각섬석의 공생 관계나 화학 조성과 연관된 적절한 지온계나 지압계가 알려져 있지 않기 때문에, 투각섬석으로부터 직접 그 생성 온도나 압력을 산정할 수 없는 실정이다. 따라서 투각섬석과 공생하는 탄산염 광물, 즉 방해석과 백운석 사이의 고용체 관계를 이용한 지온계 (Bickle, 1977; Bowman, 1978; Nesbitt, 1979)를 이용하여 생성 온도부터 우선 파악하고자 한다. 일반적으로 400~650℃ 온도 범위에서 잘 맞는 방해석-백운석 지온계는 압력의 영향을 거의 받지 않는 것으로 알려져 있기 때문에, 최근에 스카른 (skarn) 광상 및 접촉 변성대는 물론 광역 변성대에서의 석회 규산염 광물들의 생성 온도 추정에도 많이 사용된다 (Kretz, 1980; Nesbitt and Essene, 1982; Essene, 1982, 1983).

투각섬석과 공생하는 방해석 및 백운석의 공생 광물군을 찾아서 각 결정 입자별로 10개 정도의 전자현미 분석치를 구하고 이를 평균하여  $X_{Mg}$  조성을 산정하였다 (Table 4). 분석 결과, 흑회색 투각섬석과 공생하는 방해석의  $X_{Mg}$  값 (0.05~0.07)이 백색 유형의 경우 ( $X_{Mg}$ : 0.03~0.04)보다 다소 높은 값을 갖는 것으로 나타났다. 이 분석 자료를 Bowman (1978), Nesbitt (1979) 그리고 Walther와 Helgeson (1980)이 제시한 검량선에 적용하여 흑회색의 투각섬석에 대해서 560~620℃의 온도와 백색 유형에 대해서는 480~520℃의 생성 온도 조건이 각각 산정되었다. 이 결과로는 흑회색의 생성 온도가 백색 유형보다 약 100℃ 정도 높은 것으로 나타난다. 그러나 탄산염 광물에 대한 분석상의 오차와 방해석-백운석 지온계에 대한 적용 오차를 고려하면, 전체적으로 이 지역 투각섬석들의 생성 온도는 대개 500~600℃의 범위에 달했던 것으로 해석된다.

이와 같은 온도 범위는 Lee와 Cho (1995)가 엠피블라이트로부터 추정된 이 지역의 변성 온도 (615~714℃)보다는 약간 낮은 온도 영역이지만, 투회석을 수반하지 않는 투각섬석 위주의 석회 규산염 광물 군집으로는 다소 높은 온도로 생각

**Table 4.** Representative electron microprobe analyses for carbonates associated with tremolite in the dolomitic marble.

	GB-1-1			GB-2-1				
	calcite		dolomite	calcite		dolomite		
	1	2	3	1	1	2	3	1
FeO	0.00	0.00	0.00	0.03	0.06	0.00	0.09	0.09
MnO	0.06	0.00	0.10	0.05	0.00	0.00	0.06	0.00
MgO	2.24	2.58	2.85	21.30	1.38	1.66	1.67	21.40
CaO	54.83	54.55	53.13	29.73	52.46	53.00	52.62	30.21
SrO	0.12	0.12	0.03	0.00	0.29	0.29	0.00	0.00
BaO	0.27	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
Total	57.52	57.25	56.21	51.11	54.19	54.95	54.44	51.79
Numbers of ions on the basis of 6 oxygens								
Fe	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.003	0.002
Mn	0.002	0.000	0.003	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000
Mg	0.107	0.123	0.138	0.995	0.070	0.083	0.084	0.989
Ca	1.884	1.872	1.854	0.998	1.920	1.910	1.909	1.003
Sr	0.002	0.002	0.001	0.000	0.006	0.006	0.000	0.000
Ba	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
Σ	1.998	1.997	1.997	1.995	1.998	1.999	1.998	1.996
X <sub>wt</sub>	0.054	0.062	0.069	0.499	0.035	0.042	0.042	0.495

될 수 있다. 그러나 최근에 이 지역의 앵피블라이트에 대해서 Lee와 Cho (1995)가 각섬석-석류석 지압계로 설정한 비교적 높은 압력 조건 (5.5~10.6kb)을 고려하면 위에서 제시된 온도 범위에서의 투각섬석의 안정은 특이한 사항이 아닌 것으로 보인다. 다시 말해서 투각섬석의 상안정 영역은 압력의 증가와 더불어 온도 범위도 증가되어, 15.5kb의 압력 조건에서는 915°C까지도 투각섬석이 안정할 수 있는 것으로 알려져 있다 (Deer et al., 1992).

투회석을 수반하지 않는 투각섬석의 생성 온도 및 압력 조건을 검토하기 위해서 TWEEQU (Berman, 1991) 프로그램을 이용하여 T-X<sub>CO2</sub> 및 P-X<sub>CO2</sub> 상평형도를 작성하였다 (Figs. 7~9). 투각섬석-활석-방해석-백운석의 광물 공생군을 보이는 흑회색 투각섬석은 원암이 CMS(H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>)의 화학 조성계에 속하는 것으로 간주될 수 있다. 이에 비해서 백색의 투각섬석의 경우에는 KCMAS(H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>)의 화학 조성계에 해당되는 투각섬석-금운모-백운석-방해석-K-장석의 광물 공생군을 나

타낸다. 석영을 수반하지 않는 이 석회 규산염 광물군의 상안정 관계를 우선 T-X<sub>CO2</sub> 상평형도 상에서 나타내었다 (Figs. 7 and 8). 여기서 투회석은 실제로는 수반되지 않는 광물상이지만, 단지 투각섬석과의 상안정 영역의 구획을 표시하기 위해서 포함시켰다.

Fig. 7에 나타낸 바와 같이, T-X<sub>CO2</sub> 상평형도 상에서 흑회색 투각섬석의 안정 영역은 압력의 증가에 따라 달라진다. 여기서 투회석을 수반하지 않는 투각섬석의 상안정 영역이 탄산염 광물 지온계로부터 구한 생성 온도 (500~600°C)에서 형성되기 위해서는 8 kb 정도의 압력이 필요하다는 사실을 알 수 있다 (Fig. 3). 이는 Lee와 Cho (1995)가 이 지역에서 설정한 5.5~10.6 kb의 압력 조건에 부합되는 결과로 여겨진다. 500~600°C의 온도와 8 kb의 압력 조건을 백색의 투각섬석 광물 조합, 즉 투각섬석-금운모-백운석-방해석 공생군의 상평형도에 적용시켜 이 공생군의 상안정 영역을 표시하였다 (Fig. 8). 8 kb에서의 상평형도는 투회석을 수반하지 않는 투각섬석+금운모의 상 공존

석회 규산염 광물의 결정 화학과 생성: (I) 투각섬석의 산출상, 광물상 및 생성 관계

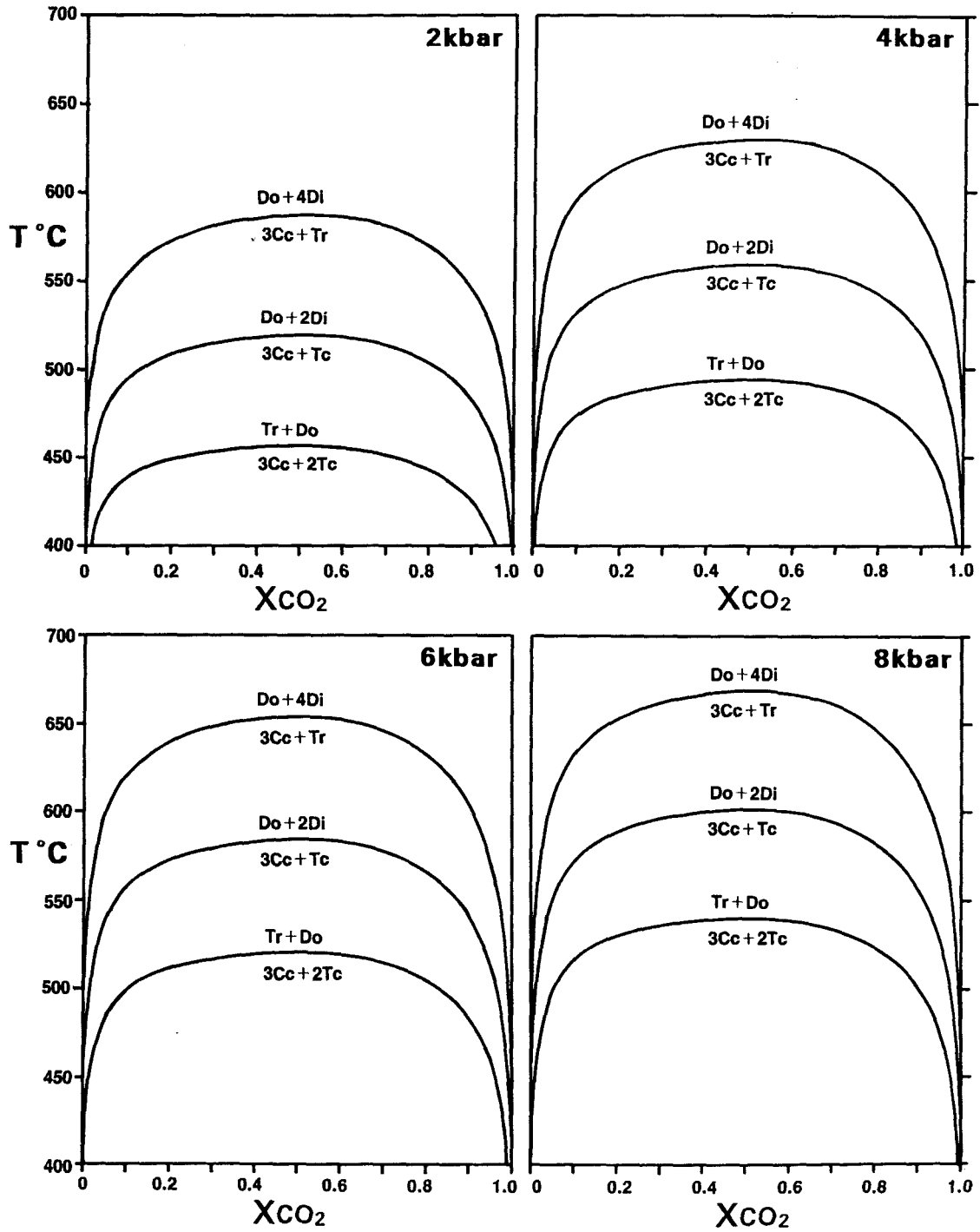


Fig. 7. T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> diagrams showing for CMS(H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>) system of dusky grey tremolite at 2~8 kbars. Note the determination of plausible equilibria for the Tr+Tc+Cc+Do assemblage at 8 kb and 500~600°C.

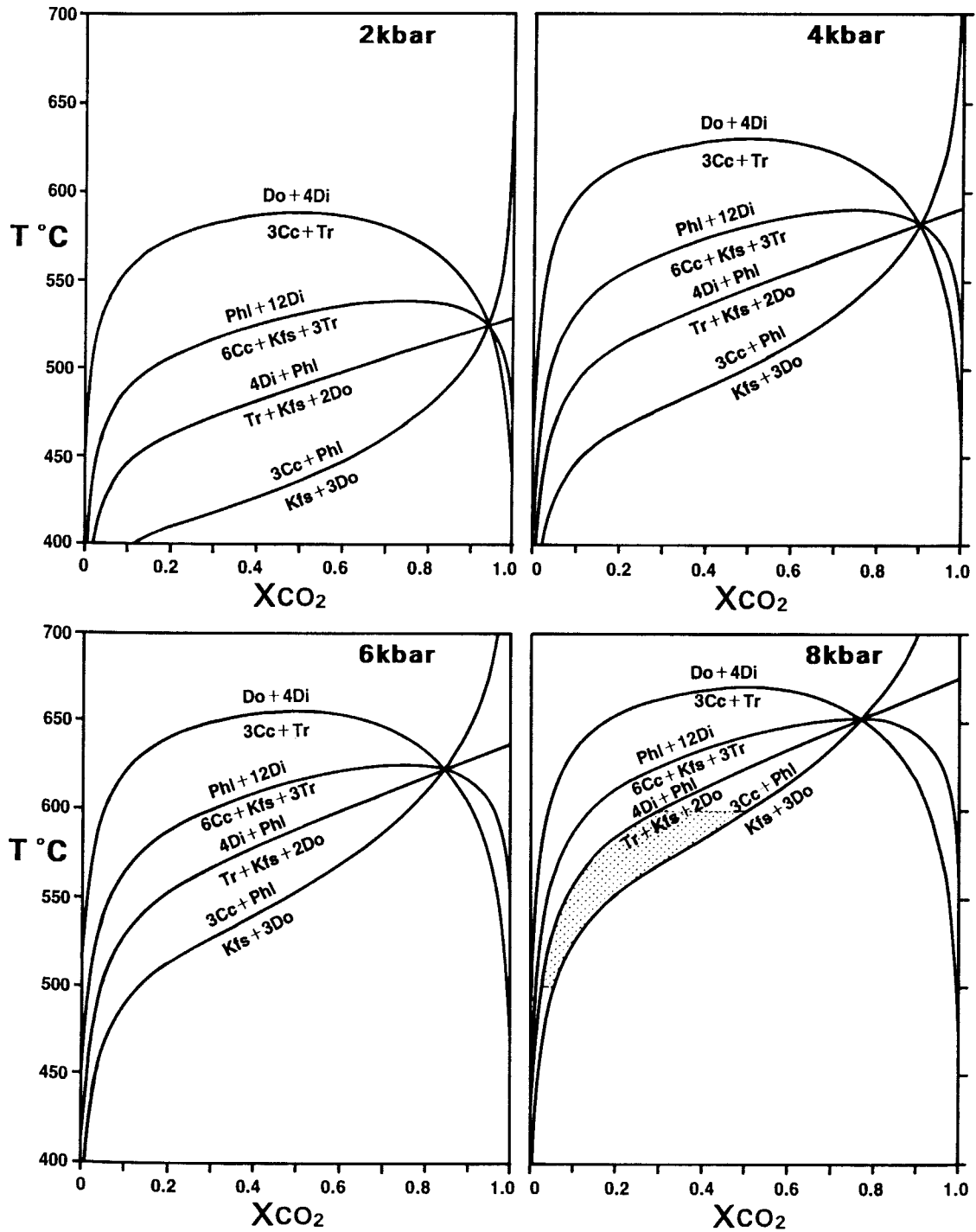


Fig. 8. T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> diagrams showing for KCMAS(H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>) system of white tremolite at 2~8 kbars. A possible stable region for the Tr+Phl+Kfs+Do+Cc assemblage is represented by the shadow zone at 8 kb and 500~600°C.

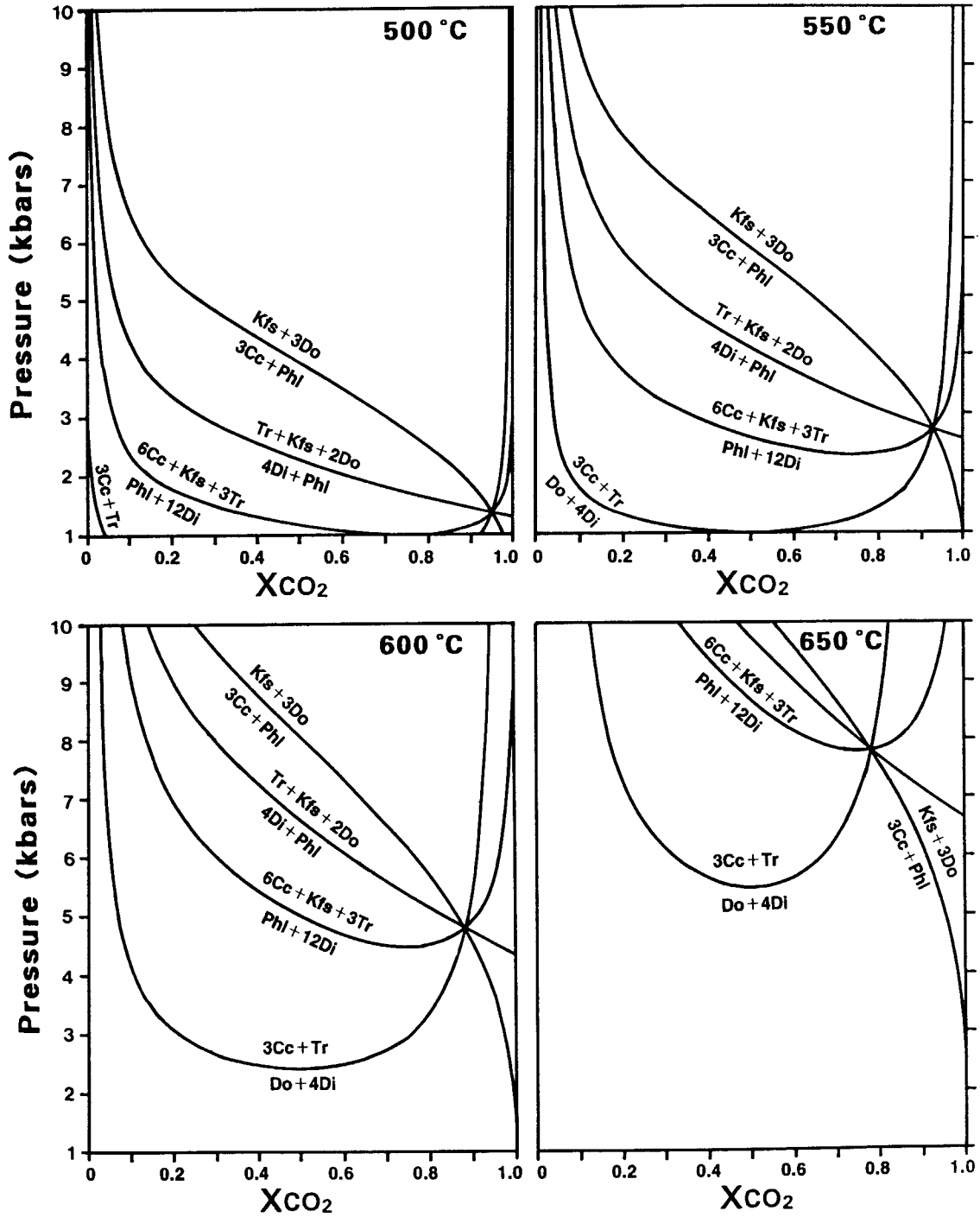


Fig. 9. P- $X_{CO_2}$  diagrams showing for KCMAS( $H_2O-CO_2$ ) system of white tremolite at the temperature range of 500~650°C.

이 적어도 평형곡선들의 교차점 (invariant point) 이하의 온도, 즉 650°C 이하의 온도에서만 가능하다는 사실을 시사한다. 이는 500~650°C의 범위에서 작성한  $P_f$ - $X_{CO_2}$  상평형도 상에서도 잘 확인된다 (Fig. 9). 또한 실제 측정 온도인 500~600°C를 적용하여 설정한 백색 투각섬석의 상안정 영역으로부터  $X_{CO_2}$  범위가 0.2~0.52에 달했을 것이라는 추론이 가능하다. 광물 조성이나 조직에 있어서 비평형 상태를 찾아 볼 수 없기 때문에, 투각섬석 생성 반응은 전반적으로 온도 증가와 더불어 평형 곡선을 따라 반응이 진행되고 점차적으로  $X_{CO_2}$ 의 농도도 증가된 것으로 해석된다. 투각섬석의 높은 결정도와 화학적 누대 구조의 부재는 이와 같은 해석을 일부 뒷받침하는 것으로 여겨진다.

따라서 투각섬석들의 생성은 500~600°C의 온도 범위와 8 kb 정도의 높은 압력 조건에서 생성되었고 이와 같은 고압형 광역변성작용의 결과로 투회석을 수반하지 않는 투각섬석 위주의 석회 규산염 광물상이 이루어진 것으로 해석된다. 또한 백운석질 대리암의 K과 Al의 함유도의 차이에 의해서 투각섬석+활석 (흑회색 투각섬석)과 투각섬석+금운모+K-장석 (백색 투각섬석)의 서로 다른 석회 규산염 광물 공생군을 이루게 되었다. 투각섬석 결정화 과정은 전체적으로 온도 증가와 더불어  $X_{CO_2}$  (0.2~0.5)도 점차 증가하면서 평형 상태를 유지하면서 진행됨으로써 안정도가 증대되어 독특한 큰 결정을 이루게 된 것으로 해석된다. 또한 전술한 투각섬석의 혼성 격자 구조의 부재도 기본적으로 이와 같은 지속적인 상평형 조건에 의한 높은 상 안정도에 기인한 것으로 여겨진다.

## 결 언

이 연구를 통해서 밝혀진 내용을 간추리면 다음과 같다.

1. 춘천 지역의 구봉산층군의 변성 탄산염암에서 투각섬석은 이 지역 광역변성작용의 주된 석회 규산염 광물상을 이룬다. 이들은 주위의 엠포블라이트의 엽리 방향에 편향 배열되고 변성 탄산염암층 내에서도 특정 층준을 이루며 산출된다.

이 투각섬석들은 수 cm 크기의 큰 결정을 이루고, 색깔과 광물 공생군의 차이에 의해서 2분된다.

- (1) 투각섬석(흑회색)+활석+방해석+백운석,
- (2) 투각섬석(백색)+금운모+백운석+방해석+K-장석.

2. 투각섬석들은 전형적인 이중 사슬 구조 단위를 이루고 격자 간격상의 결합 구조를 전혀 나타내지 않는다. 이들은 전반적으로 Mg-단성분에 가까운 화학조성을 보이지만, Al, Mg, Ca 및 Na의 함량에 있어서 두 종류 사이에 분명한 차이를 나타낸다.

백색 투각섬석:  $(K_{0.03}Na_{0.21})(Na_{0.02}Ca_{1.95}Mg_{0.03})(Mg_{1.86}Fe_{0.02}Al_{0.12})(Al_{0.36}Si_{7.64})O_{22}(OH)_2$

흑회색 투각섬석:  $(K_{0.03}Na_{0.07})(Ca_{1.95}Mg_{0.05})Mg_{5.00}(Fe_{0.16}Al_{0.09}Si_{7.86})O_{22}(OH)_2$

백색 투각섬석에 수반되는 금운모는 대체로 저면 격자 간격이 10 Å 인 1M 다구조형을 이루지만, 다양한 형태의 stacking faults도 인지된다. 금운모는 또한 미세 구조상 녹니석 구조 단위가 자주 개재되는 양상을 보인다. 이와 같은 금운모 격자 내의 녹니석 격자 단위의 혼재상은 층간 양이온의 값 (1.7)이 상대적으로 낮은 것과 드물지만 녹니석이 금운모를 대체하는 산출 양상과도 연관된다.

3. 방해석-백운석 지온계와 상평형도 작성을 통해서 투각섬석들은 500~600°C의 온도 범위, 8 kb 정도의 높은 압력 및  $X_{CO_2}=0.2\sim0.5$  조건에서 생성된 것으로 해석할 수 있었다. 이 지역의 투각섬석은 위와 같은 조건에서 지속적으로 평형 상태가 유지되고 상안정도가 증대됨으로써, (1) 투회석을 수반하지 않고, (2) 격자 구조상의 결합을 갖지 않는, (3) 큰 결정을 이루게 된 것으로 해석된다.

## 사 사

이 연구는 1994년 한국학술진흥재단 자유공모 과제 연구비에 의해서 수행되었다. 이 연구의 중요한 분석 과정인 전자현미 분석에 협조해 준 기초과학지원연구소의 이석훈 석사에게 감사하며, 투과전자현미경 사진 해석에 많은 도움과 조언을

하여 준 충북대학교 안중호 교수님께도 감사  
드린다. 또한 이 논문 작성 과정에서 자료의 정리  
와 도표 작성에 도움을 준 강원대학교 및 경상대  
학교 광물학반 학부생들에게 사의를 표하고자 한  
다.

### 참고 문헌

- 박희인, 장기홍, 지정만, 고인석 (1974) 한국 지질  
도 (1:50,000), 내평 도폭 설명서. 국립지질조  
사소, p. 13.
- 노진환, 유재영, 최진범 (1993) 춘천 연옥 광물의  
성인. 지질학회지, 29, 199-224.
- 노진환, 조현구 (1993) 춘천 연옥 광물의 광물학  
적 특성: 광물상, 광물화학 및 혼성 격자 구  
조. 한국광물학회지, 6, 57-79.
- 최진범, 노진환, 조현구 (1995) 춘천 지역의 변성  
퇴적암류에서 산출되는 석회 규산염 광물의  
결정 화학과 생성: (II) Rietveld법에 의한 투  
각섬석의 결정 화학. 한국광물학회지, 8, 73-  
85.
- Ahn, J. H., Cho, M., Jenkins, D. M., and Buseck, P.  
R. (1991) Structural defects in synthetic  
tremolitic amphiboles. *Am. Miner.*, 76, 1811-  
1823.
- Berman, R. G. (1991) Thermobarometry using  
multiequilibrium calculations: A new technique  
with petrologic applications. *Can. Miner.*, 29,  
833-855.
- Bickle, M. J., and Powel, R. (1977) Calcite-dolomite  
geothermometry for iron-bearing carbon-  
ates: The Glockner area of the Tauern window,  
Austria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 59, 281-292.
- Bowman, J. R. (1978) Contact metamorphism, skarn  
formation and origin of the C-O-H skarn fluids  
in the Black Butte Aureole, Elkhorn, Montana.  
Ph. D. thesis, Univ. Michigan, Ann Arbor, Mich-  
igan.
- Boyd, F. R. (1959) Hydrothermal investigation of  
amphiboles. In Abelson, P. H. (Ed.) *Researches  
in Geochemistry*, Wiley, New York, 377-396.
- Burns, R. G., and Greaves, C. (1971) Correlations of  
Infrared and Mössbauer site population meas-  
urements of actinolites. *Am. Miner.*, 56, 2010-  
2033.
- Burns, R. G., and Strens, R. G. J. (1966) Infrared  
study of hydroxyl bands in clin amphiboles. *Sci-  
ences*, 153, 890-892.
- Buseck, P. R., and Veblen, D. R. (1988) Mineralogy.  
In: Buseck, P. R., Cowley, J. R., and Eyring, L.  
(Eds.), *High-Resolution Transmission Electron  
Microscopy*. Oxford Univ. Press, Oxford, 308-  
377.
- Deer, W. A., Howie, R. A., and Zussman, J. (1992)  
An Introduction to the Rock-Forming Minerals  
(2nd). Longman Scientific & Technical, Hong-  
kong, 696p.
- Dorling, M., and Zussman, J. (1985) An investiga-  
tion of nephrite jade by electron microscopy.  
*Miner. Mag.*, 49, 31-36.
- Dorling, M., and Zussman, J. (1987) Characteristics  
of asbestiform and non-asbestiform calcic am-  
phiboles. *Lithos*, 20, 469-489.
- Essene, E. J. (1982) Geologic thermometry and ba-  
rometry. In: Ferry, J. (Ed.), *Characterization of  
Metamorphism through Mineral Equilibria. Re-  
views in Mineralogy* 10, 153-206.
- Jenkins, D. M. (1987) Synthesis and characterization  
of tremolite in the system H<sub>2</sub>O-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>.  
*Am. Miner.*, 72, 707-715.
- Kretz, R. (1980) Occurrence, mineral chemistry, and  
metamorphism of Precambrian rocks in a por-  
tion of the Grenville province. *J. Petrol.*, 21, 573  
-620.
- Leake, E. L. (1978) Nomenclature of amphiboles.  
*Am. Miner.*, 63, 1023-1052.
- Lee, S. R., and M. S. Cho (1995) Tectonometam-  
orphic evolution of the Chuncheon amphi-  
bite, central Gyonggi massif, South Korea. *J.  
Metamorphic Geol.*, 13, 315-328.
- Nesbitt, B. E. (1979) Regional metamorphism of the  
Ducktown, Tennessee massive sulfide and

- adjoining portions of the Blue Ridge province. Ph. D. thesis, Univ. Michigan, Ann Arbor, Michigan.
- Nesbitt, B. E., and Essen, E. J. (1982) Metamorphic thermometry and barometry of a portion of the southern Blue Ridge province. *Amer. J. Sci.*, 282, 701-729.
- Veblen, D. R. (1991) Polysomatism and polysomatic series: A review and applications. *Am. Miner.*, 76, 801-826.
- Veblen, D. R., (1992) Electron microscopy applied to nonstoichiometry, polysomatism, and replacement reactions in minerals. In: Buseck, P. R. (Ed.) *Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy, Reviews in Mineralogy* 27, 181-229.
- Veblen, D. R., and Buseck, P. R. (1980) Microstructures and reaction mechanisms in biopyriboles. *Am. Miner.*, 65, 599-623.
- Veblen, D. R., Buseck, P. R., and Burnham, C. W. (1977) Asbestiform chain silicates: New minerals and structural groups. *Science*, 198, 359.
- Walther, J. V., and Helgeson, H. G. (1980) Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures: 1. Equilibrium activities of ionic species in nonideal mixtures of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Amer. Jour. Sci.*, 280, 575-606.