

북부 옥천변성대에서 산출되는 반점상 근청석의 미시적 공생관계 및 결정구조 해석

Fine-scale Mineral Association and Crystal Structure Refinement
of Spotted Cordierite from Northern Ogcheon Metamorphic Belt

노진환 (Jin Hwan Noh)* · 최진범 (Jin-Beom Choi)** ·
김건영 (Geon-Young Kim)***

*강원대학교 지질학과

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

**경상대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

***한국원자력연구소 심부지질환경특성분야

(Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-606, Korea)

요약 : 북부 옥천변성대에서 백악기 월악산화강암체의 관입에 의한 접촉변성의 산물로서 흔히 관찰되는 반점상 근청석은 화강암체와의 이격 정도에 따라 저온형인 근청석-백운모-흑운모-석영 공생군과 보다 고온형인 근청석-흑운모-석영-(커밍토나이트) 공생군을 이루며 산출된다. 근청석 반점 내에서 인지되는 이와 같은 광물공생군은 상대적으로 Al이 부족한 원암 조건에 기인한 것으로 해석된다. 투과전자현미경 하에서 관찰되는 근청석과 운모류 사이의 조직적 관계는 근청석이 기질부의 운모류 광물들을 치환하는 방식으로 생성되었음을 극명하게 보여준다. 포획반상변정을 이루는 이 근청석들에 대해서 처음으로 리트베틀법에 의한 구조 해석을 시도하였다. 근청석 공생군 별로 고온형과 저온형이 분명한 차이를 나타낸다 (저온형의 단위포: $a=17.1480(9)\text{\AA}$, $b=9.7743(6)\text{\AA}$, $c=9.3184(5)\text{\AA}$, $V=1561.9(2)\text{\AA}^3$, 고온형 단위포: $a=17.136(2)\text{\AA}$, $b=9.751(1)\text{\AA}$, $c=9.322(1)\text{\AA}$, $V=1557.7(4)\text{\AA}^3$). 근청석의 사면체 구조상의 자리 점유율에 있어서, 저온형은 각 자리마다 모두 해당 이온들이 점유하는데 비해서, 고온형의 경우에는 Al^{3+} 이 모두 차지하는 T₂₆ 자리를 제외하면 약 5-8% 정도의 Al^{3+} 또는 Si^{4+} 의 치환에 의한 질서/무질서 현상이 있는 것으로 계산되었다. 이는 공생군별 근청석 간의 생성 온도 차이에 기인한 것으로 해석된다.

ABSTRACT : Spotted cordierite occurs as the result of intrusion of Wolaksan Granite of Cretaceous age in the northern part of the Ogcheon Metamorphic Belt, forming a contact metamorphic zoning in accordance with the distance from the granite body: a cordierite-muscovite-biotite-quartz assemblage and the higher-temperature cordierite-biotite-quartz-(cummingtonite). These quartz-ubiquitous mineral assemblages identified in the cordierite spot seem to reflect Al-deficient condition of the protolith. TEM observations of textural relations between the cordierite and mica within the cordierite spot clearly reflect that cordierite was formed at the expense of micaceous matrix. A structure refinement of the poikiloblastic cordierite was performed by the Rietveld refinement method. Unit cell of the cordierite was determined to be as follows: lower-temperature type: $a=17.1480(9)\text{\AA}$, $b=9.7743(6)\text{\AA}$.

$c=9.3184(5)\text{\AA}$, $V=1561.9(2)\text{\AA}^3$, higher-temperature type: $a=17.136(2)\text{\AA}$, $b=9.751(1)\text{\AA}$, $c=9.322(1)\text{\AA}$, $V=1557.7(4)\text{\AA}^3$. They show a remarkable difference in the unit cell dimension. The refinement results indicate that structural sites of lower-temperature cordierite are wholly occupied by appropriating ions. Compared to this, tetrahedral sites of the higher-temperature type exhibit an order/disorder ranging about 5-8 % as the result of substitution between Si^{4+} and Al^{3+} , except for T₂₆ site occupied wholly by Al^{3+} . These structural differences seem to be related to the formation temperatures of both cordierite types.

서 언

변성 이질암이나 호온펠스 (hornfels)에서 흔히 관찰되는 반점상 근청석 (cordierite)은 이질원암의 접촉변성대에서 중요한 변성 광물로 인식되어 왔다 (Harker, 1939; Pitcher and Berger, 1972; Labotka *et al.*, 1981; Pattison and Tracy, 1991). 국내에서도 최근에 수안보 지역의 옥천누층군 변성이질암류에서, 백악기 월악산 화강암체의 관입에 의한 접촉변성작용의 산물로서 근청석이 반점상으로 산출되는 것으로 보고된 바 있다 (노진환, 1995).

$(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 이론적 화학식을 갖는 근청석에는 정방정계에 속하는 공간군 (Cccm)을 갖는 저온형과 육방정계의 공간군 (P6/mcc)에 해당되는 고온형의 두 가지 동질상이 존재한다. Miyashiro 등 (1955)이 인도의 퇴적층에서 발견된 육방정계에 속하는 근청석에 대해 최초로 인디알라이트 (indialite)로 명명한 이후, 실험실에서 합성된 경우는 많지만 실제로 자연산으로 보고된 것은 Kitamura와 Hiroi (1982)가 일본의 Unazaki 편암 내에서 산출됨을 보고한 것이 유일하다.

일반적으로 근청석의 광물학적 연구, 특히 결정 구조 해석에 관한 연구는 주로 균질하고 큰 결정을 이루는 페그마타이트와 변성도가 높은 암석중의 근청석 표본을 대상으로 이루어져 왔다. 이에 비해서 변성이질암이나 호온펠스에서 관찰되는 근청석은 흔히 미립의 불순광물을 많이 함유하는 관계로 광물학적으로 다루기 어렵기 때문에 그 동안 다소 소홀히 취급되어 온 경향이 있다. 수안보-충주 지역의 접촉변성대에서 산출되는 것과 같은 불순물을

함유하는 반점상 근청석은 전세계적으로 그 결정상과 구조 해석에 관한 연구가 이루어진 바 없는 실정이다.

최근에 널리 사용되는 리트벨트 구조 해석법 (Rietveld refinement)은 통상의 분말X-선회절법으로도 이와 같은 반점상 근청석의 구조 해석과 관련된 연구를 가능하게 한다 (Rietveld, 1967; 1969). 이는 종래의 refinement 계산들이 회절선의 위치로 이루어지던 것과는 달리 리트벨트 refinement는 회절선의 형태 (peak profile)를 함수로 나타내고 중첩된 회절선은 각각의 Bragg 회절선의 합으로 계산된 수 있기 때문이다 (Young and Wiles, 1982). 따라서 모든 회절선들이 분리되며, 특히 80°이상의 고각도의 회절 자료를 이용함으로써 구조 해석의 신뢰도가 매우 높아 구조 해석의 수단으로 이용되고 있다 (Young *et al.*, 1977; Wiles and Young, 1981). 특히 단결정법으로 실험하기 불가능 할 정도로 입자가 미세하거나 2가지 이상의 복합상으로 이루어져 단일 광물의 분리가 힘든 경우에는 분말X-선회절 실험에 의한 리트벨트법은 유일한 구조 해석의 수단이 된다.

이 논문에서 필자들은 반점상 근청석 내에 수반되는 변성광물들의 미시적 공생관계를 편광 및 투과전자 현미경 관찰을 통해서 해석하고, 리트벨트법에 의한 구조 분석법을 적용하여 이 근청석의 구조적 특성을 논의하고자 한다. 특히 접촉변성대에서 공생광물군의 차이에 따른 고온상 (육방정계) 및 저온상 (정방정계) 근청석의 공존 가능성과 근청석 구조내 4면체 자리의 Si/Al의 질서/무질서 (order/disorder)의 정도를 알아보고자 한다.

분석 및 실험 방법

X-선회절분석을 위한 분말 시료는 치과용 마이크로 드릴 (micro-drill)을 이용해서 채취되었다. 근청석 반정의 화학조성은 전자현미분석기 (electron microprobe: CAMECA model SX-51)를 이용하여 분석되었다. 근청석의 미시적 공생관계를 파악하기 위해서 서울대학교 기초과학교육연구공동기기에 있는 투과전자현미경 (TEM: JEOL model JEM-000EXII)을 사용하여 관찰하였다. 이 실험은 LaB₆ 필라멘트를 이용하여 200 kV의 가속전압 하에서 관찰하는 방식으로 이루어졌다. 리트벨트 구조 refinement에 사용되는 고분해능 X-선 분말 회절 분석은 경상대학교 지구환경과학과가 보유한 SIMENS D5005 기종을 사용하였다. 시료 준비는 원반형 홀더에 폴리에틸렌 필름을 부착하고 그 위에 헤어 스프레이를 사용하여 직경 약 1 cm 정도로 분말 시료를 코팅하였으며, X-선 주사시 시료 홀더를 분당 30회의 속도로 회전시켰다. 이러한 방식은 X-선 회절시의 편향성 (preferred orientation) 효과를 최소화 할 수 있다. X-선회절은 40kV, 45mA 조건하에서 흑연 모노크로메타에 의한 CuK α 파장 ($\lambda_1=1.54056\text{\AA}$, $\lambda_2=1.54443\text{\AA}$)을 사용하여 스텝-스캔 방식으로 회절 값을 기록하였다. 입사 및 반사빔 모두 가변 슬릿 (v6)을 사용하였고 receiving slit은 0.05 $^\circ$ 로 하였다. 스텝 간격은 $2\theta=0.02^\circ$, 스텝 시간은 20 초였으며, 10-96 $^\circ$ 의 2θ 구간에서 총 4551 개의 회절 자료가 얻어졌다. 관측 자료 중 두 개의 근청석 A004와 B013의 최대 강도치는 각각 21,927 counts와 23,560 counts였다. 회절 분석에 대한 실험 조건은 Table 1에 요약하였다.

리트벨트 refinement에는 DBW9006PC (Sakthivel and Young, 1992) 소스 코드를 32비트 PC용으로 변환한 WYRIET 버전 3.0 (Schneider, 1993) 프로그램이 사용되었으며, 근청석의 결정 구조는 ATOMSTM 프로그램으로 그렸다. 근청석 시료에는 불순물로 백운모, 흑운모, 및 석영 등이 함유되어 있어 이들의 분리가 어려웠다. 계산에 사용된 구조 모델로는 근청석 (공간군Cccm)은

Table 1. Experimental details and structural refinement with powder X-ray data for cordierites.

Sample	A004	B013
X-ray Data collection		
2θ scan range	5-96 $^\circ$	5-96 $^\circ$
step size($^\circ 2\theta$) / step time (sec)	0.02/20	0.02/20
No. of steps	4551	4551
Maximum intensity (counts)	21927	23560
Least-square parameters		
No. of unique reflections	403	402
No. of structural parameters	63	59
No. of experimental parameters	13	13
N-P	4475	4479
Refinement index (R-index)		
R _p (%)	7.44	6.82
R _{wp} (%)	10.07	9.29
R _{exp} (%)	4.20	4.18
S (Goodness of Fitness)	2.40	2.22
R _B (%)	17.61	16.16
Durbin-Watson d statistics	0.43	0.47
Esd. to be multiplied by*	3.812	3.838
FWHM (full width at half maximum)		
U	0.07(1)	0.009(4)
V	-0.024(5)	-0.006(4)
W	0.0063(6)	0.0068(8)

Note: N-P=no. of observation(steps)-no. of least-squares parameters

$$R_p = 100 \sum |Y_{io} - Y_{ic}| / \sum Y_{io}$$

$$R_{wp} = 100 [\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / \sum w_i Y_{io}^2]^{1/2}$$

$$R_{exp} = [(N-P) / \sum w_i Y_{io}]^{1/2}$$

$$R_B = 100 \sum | |F_{io}|^2 - |F_{ic}|^2 | / \sum |F_{io}|^2$$

(Sakata and Cooper, 1979)

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

* Correction for local correlations (Bérar and Lelann, 1991)

Schwartz 외 (1994), 백운모는 Gatieneau (1960), 흑운모는 Bohlen 외 (1980) 등이 연구한 단결정법 구조 자료가 선택되었다. 시료 A004에는 근청석 (42.0 %) 외에 석영 (47.8 %), 백운모 (10.1 %)가 섞여 있으며, 시료 B013에는

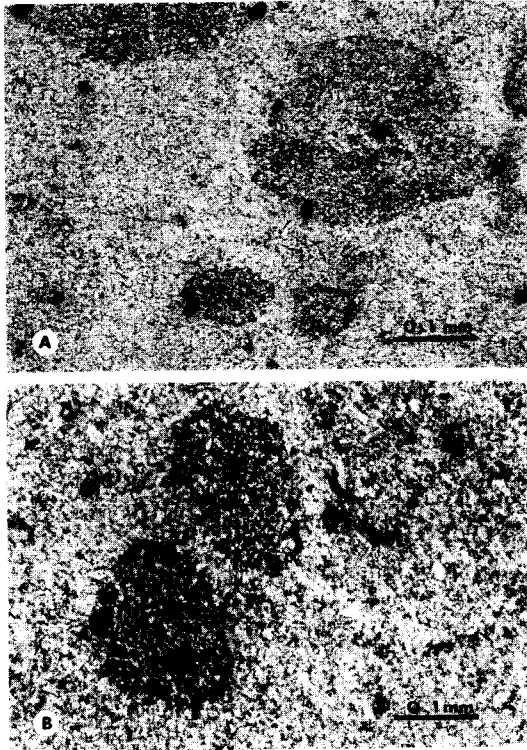


Fig. 1. Polarizing micrographs showing typical spotted occurrences of cordierite: Nicols are crossed. A. Elongated cordierite spots (rounded and dusky) in phyllite. B. An optical zoning of large cordierite porphyroblasts: Note the numerous inclusions of cordierite spots and the striking dual outlines in the growth of cordierite spot.

근청석 (41.0%), 석영 (42.1%), 흑운모 (16.9%) 외에 소량의 사장석이 함유되어 있으나, 양이 적을뿐더러 삼사정계인 사장석을 계산에 참여시킬 경우 너무 많은 회절선으로 인하여 계산이 불가능하기 때문에 사장석은 제외시켰다.

리트벨트 계산은 구조 인자와 실험 인자를 고정된 값에서 순차적으로 풀어주면서 파라미터의 수를 늘리는 방식으로 이루어졌다. 순서는 최진범 외 (1995)의 방식으로 이루어졌으나, 투명성 인자를 포함한 가능한 모든 인자를 계산에 참여시켰다. 다만, 근청석 외의 다른 광물의 refinement시 일부

근청석 구조 인자들을 다시 고정시킨 후 계산하였다. 계산에 사용된 피크 함수로는 Pseudo-Voigt (PV) 함수를 채택하였으며, 이때 최대 반폭치는 2θ 가 변함에 따라 3개의 인자 U, V, W가 변하면서 계산 도중 결정된다. 실제 근청석의 편향성 효과는 거의 없으나 최대 강도 회절선인 (312) 방향을 편의상 고려하였다. 근청석 구조 refinement 결과를 나타내는 리트벨트 지수와 인자들을 Table 1에 나타내었다.

산출상태, 변성상 및 공생관계

육천변성대의 북동부에 해당되는 수안보-충주간의 변성이질암류 (서창리층; 이종혁, 1995)에서 반점상의 근청석이 흔히 관찰된다. 근청석은 암청색 내지 청회색을 띠고 대개 0.1 - 3.0 mm 범위의 반점상으로 나타난다. 수안보-충주 지역의 변성대에서 근청석 반정의 존재는 광역변성작용에 의한 녹색편암상에 월악산 화강암체에 의한 앰피블라이트-호른펠스상의 접촉변성상이 중첩되었음을 시사하는 것으로 보고되었다 (노진환, 1995). 화강암체에 가까운 곳에서는 근청석 반정의 크기가 증대되는 경향을 보이고 (Fig. 1), 구룡산층 (이종혁, 1995) 원암의 조성에 따라 커밍토나이트 (cummingtonite)나 약간의 하이퍼신 (hypersthene)을 수반하며 산출된다. 커밍토나이트를 수반하는 근청석은 앰피블라이트의 암상에서 발견되는 것으로 이번 연구에서 처음으로 인지되었다.

근청석은 월악산 화강암체로부터 멀어짐에 따라 (1) 근청석-흑운모-석영-(커밍토나이트) (zone III) 공생군에서 (2) 근청석-석영-백운모-흑운모 (zone II)로 분대된다. (1)의 공생군에서 하이퍼신이 장소에 따라 약간 수반되지만, 근청석과의 공생 여부가 뚜렷치 않기 때문에 근청석-하이퍼신 분대로 보고되었던 (노진환, 1995) 이 변성상을 위와 같이 수정하여 보고하고자 한다. 근청석은 항상 포획반상변정상 (poikiloblastic)을 이루고 반정내에 운모류 광물과 석영의 미립들을 함유한다 (Fig. 1). 근청석은 변성이질암의 운모질 기질부를 치환하는 형식으로 생성되는 양상을 보인다. 경우에

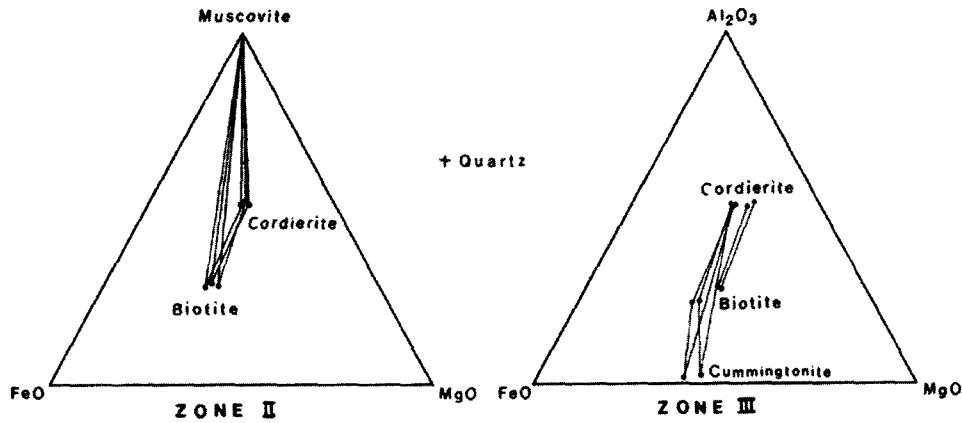


Fig. 2. ACF diagrams representing characteristic cordierite assemblages and their phase relations in the Zone II (low-temperature type) and Zone III (high-temperature type).

따라 근청석 반점의 외곽 연변부가 내부의 반점 부와는 소광위가 다른 양상을 보여 전체적으로 광학적 누대구조를 나타내기도 한다. 운모질 기질부에서 티탄철석 주위로 취형 집합체를 이루는 흑운모들이 반점 내에서는 근청석으로 치환되는 양상이 현저하다. 또한 근청석 반점 내에는 흑운모에 비해서 백운모가 월등히 우세한 것이 특징이다. 이 지역에서 근청석을 포함하는 변성암류들은 대부분 규산 성분이 충분한 암석계로서 항상 석영을 수반한다. 노진환 (1995)은 이 변성이 질압류의 근청석 공생군이 홍주석 (andalusite) 과 K-장석을 수반하지 않는 매우 특이한 것으로 보고한 바 있다. 공생관계를 보이는 각 변성광물들의 평균조성을 전자현미분석기로 구한 후에, 석영이 항상 수반되는 이 근청석 광물공생군의 공생관계를 AFM 삼각도 상에 도시하였다 (Fig. 2). zone-3의 공생군은 zone-2의 공생군보다 고온, 즉 보다 화강암체에 가까운 변성대에 속한다. 이들 모두 Al_2SiO_5 광물상, 석류석, 및 K-장석을 수반하지 않는 특이한 근청석 변성상으로서 운모류, 특히 흑운모를 원물질 (precursor)로 하여 형성되었다. 이는 원암이 Si에 비해서 상대

적으로 Al이 부족한 조건 (Al-deficient condition)에 놓여 있기 때문인 것으로 여겨진다.

결정상 및 미시적 공생관계

Miyashiro (1957)는 자연산 근청석이 육방정계에서 벗어나는 정도를 왜곡 지수 (distortion index, Δ)로 표현하였으며 이는 $CuK\alpha_1$ 의 입사광을 이용한 X-선 회절분석결과에서 $2\theta = 29^\circ$ 와 $2\theta = 30^\circ$ 사이에 얻어진 회절선에 대하여 $\Delta = 2\theta_{131} - (2\theta_{511} + 2\theta_{421})/2$ 로서 정의된다. 이 값이 0일 경우 육방정계에 속하나 실제 Miyashiro 등 (1955)의 연구에서도 단 하나의 시료만이 0의 값을 보였을 뿐이며, 이에 관하여 Putnis (1980)는 단범위 왜곡 (short-range distortion)과 장범위 왜곡 (long-range distortion)을 구분하기가 어렵기 때문에 두 물질이상간의 전이와 관련된 구조 연구에 있어서 왜곡 지수(distortion index)의 적용에 한계가 있음을 제시한 바 있다. 실제로 대부분 시료에서 얻어진 Δ 값이 0의 값이 아니며, 그러한 경우에도 두 가지 근청석이 서로 미세 구조적으로 혼합되어 있다는 가능성은 존재한다. 이렇게 근

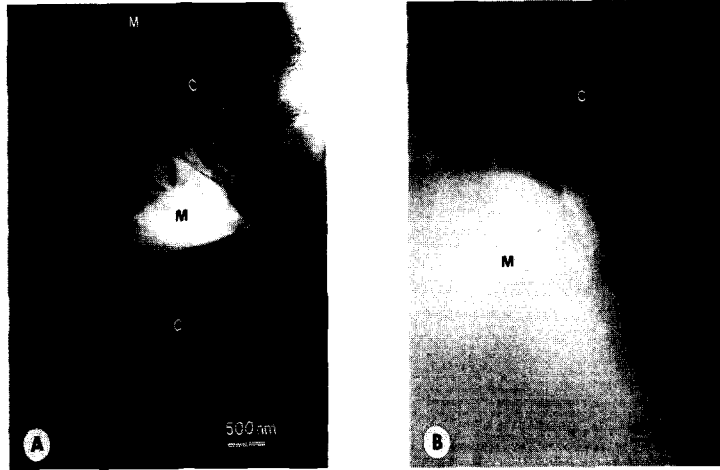


Fig. 3. TEM images of cordierite (C) and mica (M). A. Mica grain containing small cordierite grain. B. Low magnification image of cordierite and mica showing blurred grain boundary.

청석의 두 가지 동질상이 한 시료 내에 혼합상으로 존재할 경우 일반적인 편광현미경관찰이나 X-선 회절분석, 전자현미분석 등으로는 육방정계의 인디알라이트를 구별 혹은 감정하기가 어려우며 특히 미량으로 존재할 경우에는 더욱 인지하기가 어렵기 때문에 투과전자현미경을 이용한 연구가 필요하다. 투과전자현미경을 이용한 Kitamura와 Hiroi (1982)의 연구에 의하면 대부분의 인디알라이트 입자들은 정방정계의 근청석과 인터그로스 조직(intergrowth texture)을 보이며 이는 육방정계에서 정방정계로의 일차전이 (first order transition)에 수반된 결정핵 형성 성장 과정(nucleation-growth process)에 의해 생성된 것으로 보고하였다. 또한 분석투과전자현미경(AEM)을 이용하여 화학분석을 한 결과, 이 두가지 형태의 경계면에서 나타나는 Fe/(Mg+Fe)의 차이로써 (Mg,Fe)-근청석에서의 전이루프 (transition loop)의 존재를 설명하였으며 약 700°C에서 전이가 시작된 것으로 보고한 바 있다.

연구지역의 접촉변성산물로 산출되는 근청석에 관해서도 근청석 반정의 산점상 분포, 폭 넓고 이원적인 입도 분포, 부분적인 누대 구조 양상 등에 근거하여 근청석 반정이 결정핵의 형성과 결정 성

장이 지속적으로 이루어진 생성 기작에 의존되어 정출되었음을 지시하는 바 (노진환, 1995), 육방정계 근청석인 인디알라이트의 존재 가능성을 배제할 수 없다. 따라서 편광현미경 하에서 다양하게 산출되는 근청석 시료에 대하여 고온형의 육방정계 근청석이 산출될 가능성이 높은, 화강암체와 인접한 시료 중 비교적 Mg의 함량이 높은 시료를 선택하여 투과전자현미경 관찰과 전자회절상 관찰을 병행하여 육방정계에 속하는 인디알라이트의 존재 여부를 조사하였다. 아울러 이들이 주로 운모류를 치환하여 포획 반정을 이루고 있기 때문에 이들간의 상호 미세 구조적 관계를 알아보고자 하였다.

투과전자현미경 하에서는 커다란 단일 결정의 근청석은 관찰하기가 힘들었으며 관찰된 대부분의 근청석은 수-수십 μm 크기의 입자들의 집합체이다. 또한 운모류가 수 μm 크기로 근청석과 함께 공생하고 편광현미경에서 관찰되는 입자의 크기보다 더욱 미세하게 혼재되어 있음을 알 수 있다 (Fig. 3). 운모류와 근청석의 입자가 서로 교호하는 조직이 관찰된 시료 전반에 걸쳐 나타나며 운모류 내에 근청석이 섬 형태로 생성되고 있는 양상을 보이기도 한다 (Fig. 3A). 운모류 광물과 근청석간의 경계는 다소 불명료하며 직선적인 경계를 보

이지 않는다. 이는 근청석이 백운모와 흑운모를 선택적으로 치환하여 생성되었다는 사실을 강하게 시사한다. Fig. 3B에서 보듯이 운모류에서 근청석으로의 결정학적 전이 관계는 불명확하지만 입자 경계부를 확대하여 보면 운모류의 10Å 저면 간격을 확인할 수 있다. 투과전자현미경 하에서 전자회절법으로 근청석의 저온상과 고온상 (즉, 인디알라이트)의 구분을 시도하였지만, 이들이 공존하는 입자들의 집합체는 확인할 수 없었다. 그러나 인디알라이트의 존재 가능성에 관해서는 분석투과전자현미경에 의한 입자 경계에서의 Fe/(Mg+Fe)의 차이 연구가 보충되어야 보다 확실한 결과를 얻을 수 있을 것으로 여겨진다.

리트벨트법에 의한 구조 해석

2개의 반점상 근청석 시료 A004 (근청석-백운모-석영 공생군)와 B013 (근청석-흑운모-석영 공생군)의 각각에 대한 리트벨트 refinement 결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 그림에서 observed, calculated, 및 residuals은 각각 X-선 회절선 검출자료, 리트벨트 계산 자료 및 두 자료 사이의 차이를 나타내며, 수직으로 표시된 바코드는 분리된 각 광물상들의 Bragg 회절선들의 위치를 나타낸다. Fig. 4와 5에서 보듯이 모든 회절선들이 누락되지 않고 잘 일치하며, residuals의 기복이 거의 없는 것으로 보아 refinement는 잘 이루어진 것으로 생각된다. 여기서 B013의 20°-30° 구간에서 observed에만 남아 있는 작은 회절선들은 계산에서 제외된 사장석의 회절선들이다.

리트벨트 구조 계산 결과 10°-96° 구간에서 분리된 A004와 B013 시료중의 근청석의 총 Bragg 회절선 수는 각각 403 개와 402 개였다. 리트벨트 계산 결과를 나타내는 refinement 지수 (Sakata and Cooper, 1979)를 살펴 보면 (Table 1), 계산 후 이론적으로 예상되는 지수 (expected R, R_{exp})에 대한 실제 가중치 지수 (weighted pattern R, R_{wp}) 값은 A004와 B013이 각각 10.07%/4.20%, 9.29%/4.18%를 보여주며, S (Goodness of fitness)의 값은 각각 2.40, 2.22,

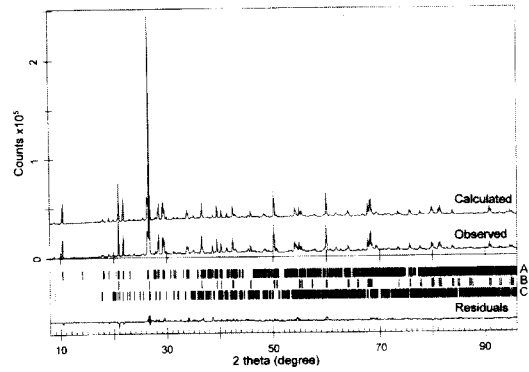


Fig. 4. Observed and calculated powder diffraction patterns and residuals for cordierite (A004). Vertical bars indicate Bragg reflections for separated mineral phases (A: cordierite, B: quartz, C: muscovite).

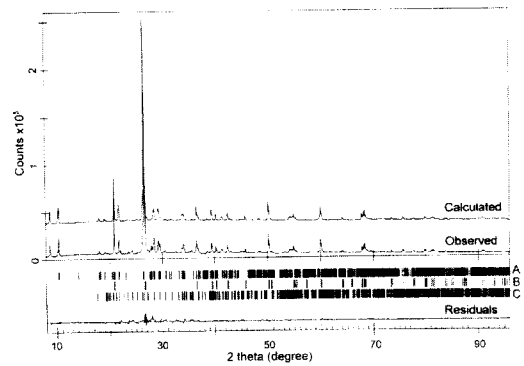


Fig. 5. Observed and calculated powder diffraction patterns and residuals for cordierite (B010). Vertical bars indicate Bragg reflections for separated mineral phases (A: cordierite, B: quartz, C: biotite).

Bragg R (R_B) 값은 각각 17.61%, 16.16%를 보여준다. 두 시료 모두 S 값과 R_B 값이 다소 높게 나왔지만, 천연상의 복합상을 고려하면 무난한 것으로 생각된다.

근청석은 정방정계로서 공간군 Cccm을 가지며, 리트벨트 refinement에 의해 결정된 단위포의 크

Table 2. Unit-cell parameters of cordierites.

Sample	A004	B013
a (Å)	17.1480(9)	17.136(2)
b (Å)	9.7743(6)	9.751(1)
c (Å)	9.3184(5)	9.322(1)
V (Å ³)	1561.9(2)	1557.7(4)

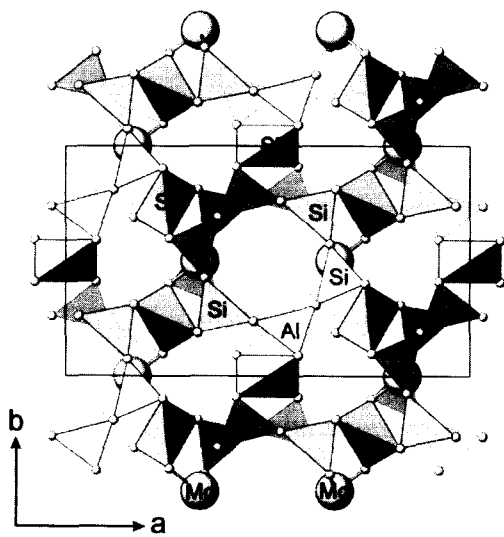


Fig. 6. The crystal structure of Ccmm cordierite (A004) projected down to (001). (Solid box indicates one unit cell.)

기를 Table 2에 나타내었다. A004의 단위포는 $a=17.1480(9)\text{Å}$, $b=9.7743(6)\text{Å}$, $c=9.3184(5)\text{Å}$, $V=1561.9(2)\text{Å}^3$ 이며, B013의 단위포는 $a=17.136(2)\text{Å}$, $b=9.751(1)\text{Å}$, $c=9.322(1)\text{Å}$, $V=1557.7(4)\text{Å}^3$ 이다. 두 근청석간의 단위포에 있어 큰 차이를 보이지는 않지만, A004에 비해 B013이 a, b축은 다소 짧고 c축은 약간 길게 계산된다.

리트벨트 계산 결과 2개의 근청석에 대한 구조 자리별 원자들의 좌표와 등방성 열진동 인자 (B), 그리고 자리점유율을 Table 3에 나타내었다. 그리고 근청석 (A004)에 대한 결정구조를 Fig. 6에

나타내었다. 근청석 결정 구조를 보면, Si-와 Al-사면체에 의한 6각 환형 구조를 잘 보여주고 있다.

근청석의 4면체 자리 내에서의 Al/Si의 질서/무질서의 정도를 알기 위해서는 정확한 결정화학적 정보를 필요로 하며, 이는 각 4면체 자리마다 자리 점유율(site occupancy)이 결정되어야 한다. 리트벨트법은 등방성 또는 이방성 온도인자 ('thermal vibration' 인자라고도 함)를 참여시켜 계산하면 정확한 자리점유율과 그로부터 화학조성을 구할 수 있다 (Raudsepp *et al.*, 1990; Della Ventura *et al.*, 1993). 그렇지만 리트벨트법에 의한 refinement 과정에서 열진동인자의 계산 참여는 어느 정도 오차를 수반하는 경우가 많아서 (Hill, 1992; Hill and Cranswick, 1994), 상당한 주의를 기울여야만 자리점유율에 대한 신뢰도를 가질 수 있다. 근청석의 리트벨트 계산에서는 초기 모델 (Schwartz *et al.*, 1994)로부터 등방성 변위 인자를 사용하였으며, 전체 평균 변위인자 (overall B, Beq)를 함께 계산에 참여시켰다. 그 결과, A004의 경우 T₁1과 T₂6는 Al³⁺이 차지하고 나머지 T₁6, T₂1, 및 T₂3는 모두 Si⁴⁺가 차지하는 것을 고려할 때 각 자리마다 모두 해당 이온들이 점유하는 것으로 나타났다. 반면에 B013의 경우, Al³⁺가 모두 차지한 T₂6를 제외하곤 약 5-8% 정도의 Al³⁺ 또는 Si⁴⁺의 치환에 의한 질서/무질서가 관찰된다. 이는 접촉 변성대에서 저온상으로 산출된 A004보다는 다소 높은 온도상에서 산출된 B013과 비교할 때 상관이 있는 것으로 생각된다.

이 해석 과정에서 보다 고온에서 생성된 것으로 여겨지는 시료 B010에 대해 근청석의 고온상인 인디알라이트의 공존 가능성을 검토하였지만, 근청석과 함께 수반되는 운모, 사장석 등의 공생광물의 구조의 복잡성으로 인해서 확인할 수 없었다. 개인용 컴퓨터를 사용하여 계산하였기 때문에 메모리 부족으로 모든 복합상을 계산하기에는 한계가 있었다. 그러나 계산 과정에서 정방정계와 육방정계 근청석의 공존 가능성을 일부 확인하였으며, 이는 추후 대용량 워크스테이션을 이용하면 밝혀질 수 있을 것으로 생각된다.

Table 3. The results of structural refinement of cordierites.

Atom			Atom		
		A004			B013
M	x	0.3367(9)	O ₁	x	0.242(1)
	y	0		y	-0.098(3)
	z	1/4		z	0.345(2)
	B	0.92		B	1.2(8)
	n	0.676			
T ₁₁	x	1/4	O ₆	x	0.076(1)
	y	1/4		y	-0.410(4)
	z	0.257(3)		z	0.347(2)
	B	2.4(4)		B	2.0(7)
	n	0.508			
T ₁₆	x	0	O ₃	x	-0.171(2)
	y	1/2		y	-0.281(3)
	z	1/4		z	0.400(2)
	B	2.5(4)		B	2.1(7)
	n	0.258			
T ₂₁	x	0.203(1)	O ₆	x	0.034(2)
	y	0.078(2)		y	-0.261(4)
	z	0		z	0
	B	2.2(4)		B	2.1(6)
	n	0.508			
T ₂₃	x	0.134(1)	O ₂₁	x	0.121(2)
	y	-0.239(2)		y	0.192(5)
	z	0		z	0
	B	2.2(4)		B	2.1(6)
	n	0.508			
T ₂₆	x	0.052(1)	O ₂₃	x	0.155(2)
	y	0.305(2)		y	-0.023(4)
	z	0		z	0
	B	1.9(4)		B	1.9(6)
	n	0.611			

결론

1. 월악산 화강암체 주변의 옥천누층군 접촉변성암에서 흔히 관찰되는 반점상 근청석은 주로 운모류 광물들을 치환하는 방식으로 생성되고, 암상의 조건에 따라 반점 내에 석영, 백운모, 흑운모, 커밍토나이트 등의 미립의 포획물들을 항상 수반한다. 이들은 보다 저온형인 근청석-석영-백운모-흑운모 (zone II) 공생군과 고온형인 근청석-흑운모-석영-(커밍토나이트) (zone III)으로 구분된다.

2. 투과전자현미경 하에서 운모류 광물들이 근청석에 의해서 치환되는 미세조직적 관계를 잘 나타내며 이들이 μm 크기의 미립으로 공간적으로 서로 밀접하게 연계되어 공생하고 있는 것으로 나타난다. 이 실험에서 고온형 근청석의 잔존은 확인할 수 없었다.

3. 반점상 근청석에 대해서 처음으로 리트벨트 법에 의한 구조 해석을 해 본 결과, 각 공생군 별로 근청석의 단위포에 있어 큰 차이를 보이지는 않지만, 보다 고온형인 B013이 A004에 비해 a, b 축은 다소 짧고 c축은 약간 긴 것 계산된다. 또한

근청석의 사면체 구조상의 자리 점유에 있어서, A004의 경우 각 자리마다 모두 해당 이온들이 점유하는 것으로 나타났지만, B013의 경우에는 Al^{3+} 가 모두 차지한 T₂6를 제외하곤 약 5-8% 정도의 Al^{3+} 또는 Si^{4+} 의 치환에 의한 질서/무질서가 있는 것으로 계산되었다. 이는 공생균별 근청석 간의 생성 온도 차이에 기인한 것으로 해석된다.

사 사

이 연구는 교육부의 '97 기초과학연구소 학술연구구조성비(과제번호: BSRI-97-5404)에 의해서 연구되었다. 이 연구 과정에서 전자현미분석을 해준 기초과학지원연구소의 이석훈 박사와 자료 정리에 도움을 준 강원대학교 광물학반 학생들에게 감사한다. 또한 이 논문 발행에 재정적 지원을 해준 강원대학교 자원개발연구소에 감사한다.

참 고 문 헌

- 노진환(1995). 수안보 지역 옥천누층군 변성 이질암류의 접촉변성 분대와 반점상 근청석의 생성. *지질학회지*, 31, 328-342.
- 이종혁(1995). 서남옥전대의 지질. 이종혁교수 정년퇴임논문집, 강원대학교 지질학과, 276 p.
- 최진범, 노진환, 조현구(1995). 춘천 지역의 변성 퇴적암류에서 산출되는 석회 규산염 광물의 결정 화학과 생성: (II) 리트벨트법에 의한 투각섬석의 결정화학. *한국광물학회지*, 8, 73-85.
- Bézar, J.-F. and Lelann, P. (1991) E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. *J. Appl. Cryst.*, 24, 1-5.
- Bohlen, S. R., Peacor, D. R., and Essene E. J. (1980) Crystal chemistry of a metamorphic biotite and its significance in water barometer. *Am. Mineral.*, 65, 55-62.
- Della Ventura, G., Robert, J.-L., Raudsepp, M., Hawthorne, F. C. (1993) The OH-F substitution in Ti-rich potassium-rich richterites: Rietveld structure refinement and FTIR and Raman spectroscopic studies of synthetic amphiboles in the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-SiO_2-H_2O-HF$. *Am. Mineral.*, 78, 980-987.
- Gatineau, L. (1960) Localisation des remplacements isomorphiques dans la Muscovite. *Acta Cryst.*, 13, 919-932.
- Harker, A. (1939) *Metamorphism*. Chapman and Hall, London, 362 p.
- Hill, R. J. (1992) International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld Refinement Round Robin I. Analysis of standard X-ray and neutron data for $PbSO_4$. *J. Appl. Cryst.*, 25, 589-610.
- Hill, R. J. and Cranswick, L. M. D. (1994) International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld Refinement Round Robin II. Analysis of Monoclinic ZrO_2 . *J. Appl. Cryst.*, 27, 802-844.
- Kitamura M. and Hiroi Y. (1982) Indialite from Unazuki pelitic schist, Japan, and its transition texture to cordierite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 80, 110-116.
- Labotka, T. C., Papike, J. J., and Verman, D. T. (1981) petrology of contact metamorphosed argillite from the Rove Formation, Gunflint Trail, Minnesota. *Amer. Mineral.*, 66, 70-86.
- Miyashiro A. (1957) Cordierite-indialite relations. *Am. J. Sci.*, 255, 43-62.
- Miyashiro A., Iiyama T, Yamazaki M. and Miyashiro T (1955) The polymorphism

- of cordierite and indialite. *Am. J. Sci.*, 253, 185-208.
- Pattison, D. R. M. and Tracy, R. J., (1991) Phase equilibria and thermobarometry of metapelites. In: *Contact metamorphism. Reviews in Mineralogy*, 26, Kerrick, D. M. (Ed.), Mineral. Soc. Amer., 847 p.
- Pitcher, W. S. and Berger, A. R. (1972) *The geology of Donegal: a study of granite emplacement.* Wiley and Sons, Interscience, New York.
- Putnis A. (1980) The distortion index in anhydrous Mg-cordierite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 74, 135-141.
- Raudsepp, M., Hawthorne, F. C., Turnock, A. C. (1990) Crystal-chemistry of synthetic pyroxenes on the join $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside): a Rietveld structure refinement study. *Am. Mineral.*, 75, 1274-1281.
- Rietveld, H. M. (1967) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, 22, 151-152.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- Sakata, M. and Cooper, J. J. (1979) An analysis of the Rietveld profile refinement method. *J. Appl. Cryst.*, 12, 554-563.
- Sakthivel, A. and Young, R. A. (1992) User's guide to program DBWS-9006PC for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. Unpub. Georg. Ins. Tech.
- Schneider, M. (1993) WYRIET, version 3: Powder profile refinement and structure analysis package for personal computers. Unpub., Starnbergerweg, Germany.
- Schwartz, K. B., Leong, D. B., and McConville R. L. (1994) Structural chemistry of synthetic cordierite: Evidence for solid solutions and disordered compositional domains in Bi-flux-grown Mg-cordierite. *Phys. Chem. Minerals*, 20, 563-574.
- Wiles, D. B. and Young, R. A. (1981) A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.*, 14, 149-151.
- Young, R. A., Mackie, P. E., and Von Dreele, R. B. (1977) Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Cryst.*, 10, 262-269.
- Young, R. A. and Wiles, D. B. (1982) Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Cryst.*, 15, 430-438.

1999년 6월 15일 원고접수, 9월 22일 게재승인.