

춘천 연옥의 결정화학과 미시적 공생관계에 관한 연구

Crystal Chemistry and Fine-scale Paragenesis of Chuncheon Nephrite

노진환 (Jin Hwan Noh)* · 최진범 (Jin Beom Choi)**

*강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, E-mail: jhnoh@cc.kangwon.ac.kr)

**경상대학교 지구환경과학과

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

요약: 춘천 연옥은 색깔에 따라 세가지 유형 (연녹색, 암녹색, 및 회색 연옥)으로 구분되고 이들은 각기 서로 다른 조직과 조성을 나타낸다. 연녹색 연옥이 이종에서 가장 일반적인 유형이다. 연옥은 주로 극미립의 연옥질 투각섬석으로 구성되고 여기에 미량의 휘석, Mg-녹니석 및 방해석이 불순물로서 수반된다. 연옥질 투각섬석 결정들은 그 폭이 5 μm 이하의 극미립질 침상 결정형을 이루며 서로 치밀하게 얽혀있는 연옥 특유의 조직을 나타낸다. 주사전자현미경 하에서 (110)의 벽면의 발달이 현저하고, 주사탐침현미경 하에서는 벽면들을 가로지르는 방향으로 특징적인 조선이 나타나는 것이 특징이다. 연옥질 투각섬석은 투과전자현미경 하에서 흔히 단쇄형과 복쇄형이 결합한 3중쇄형 격자가 복쇄형의 투각섬석 구조 내에서 불규칙적으로 협재되는 혼성격자 구조가 발달하는 것이 특징이다. 드물지만 5중쇄형 격자와 4중쇄형 격자도 관찰되는데, 이 같은 불규칙한 격자 혼재상은 회색 연옥에서 보다 현저한 경향을 보인다. 이와 같은 혼성격자 구조형의 존재는 춘천 연옥이 열역학적으로 비평형 상태에서 형성되었음을 시사하는 것으로 여겨진다.

리트벨트법에 의한 구조검증을 통해서 구해진 연옥질 투각섬석들의 격자상수 값들은 X-선회절의 경우, $a=9.837(1)\sim 9.9804(4)\text{\AA}$, $b=18.046(2)\sim 18.062(1)\text{\AA}$, $c=5.2765(7)\sim 5.2803(3)\text{\AA}$, $\beta=104.717(9)\sim 104.786(3)^\circ$ 로 계산되었다. 이에 비해서 중성자 회절법에 의해서 측정된 격자 상수 값은 $a=9.8841(6)\sim 9.8933(7)\text{\AA}$, $b=18.1429(7)\sim 18.161(2)\text{\AA}$, $c=5.3024(3)\sim 5.3060(7)\text{\AA}$, $\beta=104.698(7)\sim 104.771(4)^\circ$ 로서 X-선회절에 의한 값들과 약간의 차이를 보인다. 연옥질 투각섬석은 Ca에 대한 Mg의 치환에 의해 M(4) 자리의 크기가 작아지면서 b축의 단위포도 함께 줄어드는 결정화학적 특징을 나타낸다. 이는 중성자 회절분석에 의해서 구해진 M(4)의 자리점유율과 M(4)-O의 원자간 거리에 의해서도 확인된다. 그러나 연옥질 투각섬석에 대한 리트벨트법에 구조검증 결과는 연옥의 유형별 미시적 광물상과 혼성격자 구조형의 특징에 별다른 연계를 맺지 않는 것으로 나타났다.

주요어: 연옥, 연옥질 투각섬석, 벽개와 조선, 혼성격자, 비평형, X-선회절, 중성자회절, 리트벨트 구조검증

ABSTRACT: Chuncheon nephrites are grouped into three types, i.e., pale green, dark green, and grey nephrites, based on their characteristic colors resulted from different texture and composition each other. The pale green is the dominant type among these. The nephrite is mostly composed of microcrystalline tremolites, i.e., nephritic tremolites, with very small amounts of diopside, clinocllore, and calcite as impurities. The nephritic tremolite is found as micro-fibers (mostly less than 5 μm in width) interlocking

each other, forming a characteristic massive-fibrous texture. The nephritic tremolite has a distinct cleavage plane of (110) with the characteristic striation developed across the cleavage surface, which is well observed in SEM and AFM images. It is characteristic in HRTEM observations that a triple-chain pyribole is frequently intervened between normal double-chain units, resulting in a chain-width disorder in the nephritic tremolite. In addition to this, quintuple and quadruple chain-width disorders are less commonly found together with a chain-length defect such as stacking fault in the grey nephrite. Such an irregular intervening of pyribole units in the tremolite might suggest that the nephrite was formed under somewhat nonequilibrium state.

Throughout the Rietveld refinement of XRD data, unit cell dimensions of the tremolite were determined to be $a=9.837(1)\text{--}9.9804(4)\text{Å}$, $b=18.046(2)\text{--}18.062(1)\text{Å}$, $c=5.2765(7)\text{--}5.2803(3)\text{Å}$, $\beta=104.717(9)\text{--}104.786(3)^\circ$. In case of the neutron diffraction results, whereas, the tremolite unit cell was calculated to be as follows: $a=9.8841(6)\text{--}9.8933(7)\text{Å}$, $b=18.1429(7)\text{--}18.161(2)\text{Å}$, $c=5.3024(3)\text{--}5.3060(7)\text{Å}$, $\beta=104.698(7)\text{--}104.771(4)^\circ$. The Rietveld refinement results of XRD data indicate that the size of M(4) site tends to be decreased with decreasing of b-axis dimension in the tremolite cell. This is also supported by the results determined by neutron diffraction analyses such as site occupancy of M(4) and interatomic distance between M(4) and oxygen. However, the Rietveld refinement results strongly suggest that such characteristics in mineral facies and pyribole structure of the nephrite do not significantly affect to the structural variations in the nephritic tremolite.

Keywords: nephrite, nephritic tremolite, cleavage and striation, pyribole structure, nonequilibrium, X-ray diffraction, neutron diffraction, Rietveld refinement

서 언

연옥 (nephrite)은 양기석 (actinolite)-투각섬석 (tremolite) 계열의 극미립질 침상 결정들이 집합체를 이루는 준보석류로서 일종의 변질암의 형태를 이룬다. 따라서 연옥은 겉으로는 순수한 광물상을 갖는 것처럼 보이지만, 실제로는 다른 불순광물들이 미시적으로 혼재된다. 이들의 혼재 양상은 흔히 편광현미경이나 주사전자현미경 (SEM) 하에서 인지될 뿐만 아니라 투과전자현미경 (TEM) 하에서 결정격자 단위로도 관찰된다 (Mallinson *et al.*, 1980; 노진환과 조현구, 1993). 연옥에서의 혼성격자 구조형 (biopyribole)의 존재는 미세침상 (micro-fibrous)을 이루는 연옥 특유의 양기석-투각섬석 결정형의 형성과 생성과정을 해석하는 데 있어서 중요한 단서를 제공하는 것으로 알려져 있다 (Suturin, 1986).

연옥은 전세계적으로 염기성 내지 초염기성 화성암류의 사문암화 작용 (serpentinization)의 일환으로 생성되는 것으로 알려져 있지만 (Turner, 1935; Chesterman, 1976; Tan *et al.*, 1978), 춘천 연옥은 특이하게 백운석질 대리암 (dolomitic marble)의 변질물로서 산출된다 (노진환 외,

1983). 따라서 원암의 영향으로 투각섬석이 연옥의 주된 성분을 이루고, 투회석, Mg-녹니석 (clinocllore) 등이 부성분 광물로서 흔히 수반된다 (노진환 외, 1993; 노진환과 조현구, 1993). 또한 국외의 연옥 산지에서 흔히 발견되는 사문석이나 활석이 춘천 연옥에서는 발견되지 않는다. 이와 같은 춘천 연옥의 광물상 및 광물공생 관계상의 특징은 이 연옥이 갖는 물질적 특성을 이해하는데 관건이 되지만, 아직 이에 대한 명확한 규명이 이루어지지 않은 실정이다.

연옥질 투각섬석에 대하여 X-선 분말 회절법과 중성자 회절법을 이용하여 리트벨트법으로 상세한 구조 해석과 결정화학적 연구를 시도하였다. 특히 연옥질 투각섬석은 공생 광물군과 밀접히 수반되어 산출되기 때문에 투각섬석의 단일상의 분리가 힘들어 분말법으로만 구조 연구가 가능하다. 특히 연옥처럼 입자가 미세하고 치밀한 조직의 광물에 대한 상세한 결정화학적 연구가 분말법을 이용하는 리트벨트 구조계산을 통해서 이루어질 수 있다.

X-선 분말 회절법은 지난 수십 년간 광물 및 기타 결정질 물질의 감성이나 특성 연구에 가장 중요한 도구가 되어 왔다. 그러나 정밀한 결정 구조 연구에는 사용되지 못하였는데, 이는

회절선의 중첩 현상과 정확한 회절 강도를 구하기가 어려웠기 때문이다. 최근에 컴퓨터로 조정되는 자동화 회절기는 스텝-스캔 방식으로 X선 회절 강도를 수치화 할 수 있게 되었으며, 리트벨트법 (Rietveld, 1967, 1969)이 도입됨으로써 회절선의 중첩 현상을 피할 수 있게 되어 통상의 분말법으로도 구조 해석과 상세한 결정 화학적 연구가 가능하게 되었다 (Post and Bish, 1989).

중성자회절 분석은 단일 파장을 이용하고 짧은 시간에 자료의 수집이 가능할 뿐만 아니라 고각도의 회절자료를 얻기가 용이한 점등의 많은 장점에도 불구하고, 중성자 빔을 얻기 위한 장비가 너무 고가이기 때문에 국내에서의 연구 결과는 거의 없었다. 최근 중성자 빔을 이용한 초전도 재료, 초이온도체, 비정질 금속, 화인세라믹 등 다양한 구조/기능 첨단 소재의 결정구조 해석, 상전이 연구 등의 필요성이 높아짐에 따라 대전 원자력연구소에서 94년도부터 추진되어 고분해능 분말회절장치 (High Resolution Powder Diffractometer: HRPD)인 하나로 중성자빔 장치가 1996년에 설치되어 2년간 시험가동 후 현재 이용자들이 연구에 사용할 수 있게 되었다. 이 연구시설을 이용하여 춘천 연옥에 대해서 중성자 회절실험을 시행하여 X-선회절 결과와 비교·검토하였다.

이 연구는 춘천 연옥의 주된 광물인 투각섬석의 결정화학적 특징을 규명하고 연옥을 구성하는 광물들의 미시적 공생관계를 해석하는 것을 목적으로 이루어졌다. 이를 위해 연옥의 유형별로 투각섬석의 결정형, 미세조직, 공생관계 및 구조적 특성을 전자현미경과 주사탐침현미경 (SPM: scanning probe microscope)을 통해서 관찰하였고, 이 결과를 X-선 및 중성자 회절분석 자료와 화학조성에 연계시켜 해석하였다.

연구 및 실험 방법

연옥의 결정상 감정을 위해서 X-선회절 분석 (XRD)을 시행하였다. 분말법으로 분당 1° 의 주사 속도로 시행하였고 2θ 보정용 표준 물질로서 석영을 사용하였다. 연옥질 투각섬석의 결정형과 천연 상태의 조직을 파악하기 위해서 주사전자 현미경 (SEM) 관찰을 하였다. 이 과정

에서 에너지분산형 분광기 (EDS)를 사용하여 투각섬석의 화학 조성을 정성적으로 분석하였다. 연옥질 투각섬석의 화학조성을 구하기 위해서 전자현미분석 (EMPA)을 15 kV 및 20 nA의 가속전압 및 전류 조건에서 시행하였다. 연옥의 미세조직과 표면을 관찰하기 위해서 주사탐침현미경을 사용하였다. 부도체에 적용되는 AFM (atomic force microscopy) 방식으로 조사하였고 연옥의 깨진면과 분말상으로 운모편 위에 침착시킨 시편을 준비하여 관찰하였다 (Blum, 1994).

연옥질 투각섬석의 미세 조직과 혼성 격자 구조를 파악하기 위하여 고분해능 투과전자현미경 (HRTEM) 관찰을 실시하였다. 투과전자현미경 시편의 제작은 편광현미경하에서 연마박편에서 관측 부분을 구리망을 부착하여 떼어내어 우선 Dimple 656 모델을 사용하여 20 g의 무게로 2-3 rpm 속도로 회전하면서 시편의 중앙부분을 $20\ \mu\text{m}$ 이하의 두께로 연마한 후, Ar 이온으로 박막화 하였다. 사용한 기종은 Pips 691 모델로서 Ar 이온 발사각도는 4도로서 양면에서 동시에 발사하여 박막이 빨리 이루어져 약 8시간 내지 10 시간 정도 소요되었다. 고분해능 투과전자현미경은 JEOL 2010 모델로서 최종전압 110 mA에서 200 kV의 조건하에서 관찰이 이루어졌다.

연옥의 상세한 구조 해석과 결정 화학을 위하여 X-선분말 회절법과 중성자회절 (neutron diffraction) 분석법을 실시하였고 그 자료를 리트벨트법 (Rietveld method)으로 처리하여 해석하였다. X-선 회절 분석은 고분해능 X-선 회절기 (High resolution X-ray diffractometer)인 SIEMENS AXS D-5005 기종을 사용하였다. 시료 준비는 직경 1 cm의 공동을 가진 알루미늄 원반형 재물대에 폴리에틸렌 필름을 부착하고 분말 시료를 공동 내부에 코팅하여 X-선이 시료를 투과할 때 야기되는 시료에 의한 X-선 흡수 효과를 최대한 줄였다. 편향성 (preferred orientation) 효과를 최소로 하기 위해 시료 코팅은 헤어 스프레이를 사용하였으며, X-선 주사시 시료 홀더를 분당 60 회의 속도로 회전시켰다. X-선 회절은 40 kV, 25 mA 조건하에서 흑연 모노크로메타에 의한 $\text{CuK}\alpha$ 단일 파장 ($\lambda_1=1.54056\ \text{\AA}$, $\lambda_2=1.54443$, $\lambda_1:\lambda_2=2:1$)을 사용하여 스텝-스캔 (step-scan) 방식으로 회절 값을

기록하였다. 주사 간격은 0.05° (2θ)이고 주사 간격의 시간은 40 초였으며, $8-120^\circ$ (2θ) 구간에서 총 2,241 개의 회절자료가 구해졌다.

중성자 회절 분석은 대전 원자력연구소의 하나로 센터의 고분해능 ST2 수평실험관의 중성자빔을 사용하였다. 중성자 회절분석은 X-선 회절분석에 비해 우선 단일파장을 사용하여 회절선의 중첩현상을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 넓은 회절각에 걸쳐 높은 분해능의 분말 회절상을 얻을 수 있는 장점이 있어 신소재들이나 천연상의 복잡한 구조를 갖는 물질들에 대한 정밀한 구조해석을 위해 반드시 필요하다 (심해섭, 1998). 이번 실험에서는 Ge 결정의 (331) 면에 의해 단색화된 파장 (1.84375\AA)을 사용하였으며 시료에 입사된 방향은 90° 를 선택하였다. 회절은 $0-165^\circ$ (2θ) 구간에서 스텝 간격은 0.05° (2θ)로 실시되었으며, 검출기는 32 다중 검출기인 He-3 proportional counter로 회절자료가 수집되었다. 수집된 총 자료 수는 2,841개에 달하고 이들의 최대 강도 치는 모두 4,000 counts를 넘기 때문에, 리트벨트 계산에 적용하기에 충분하였다. 다만 시료 홀더의 용량이 무기재료용으로 제작된 관계로 측정 실험에는 약 10 g 정도의 많은 양의 시료가 필요하였다. 따라서 많은 양의 순수한 연옥질 투각섬석의 준비에 문제가 있어 녹니석같은 불순물의 존재를 피할 수가 없었으며, 일부 시료의 경우 중성자회절 실험이 불가능하였다. 또한 녹니석과 복합상을 이루는 시료들 (NF와 NG)의 경우에는 리트벨트 계산에 있어 다소 오차를 유발하는 요인이 되었다.

구조 해석에는 DBW9006PC (Sakthivel and Young, 1992) 소스 코드를 32비트용으로 제작한 'WYRIET' 버전 3.0 (Schneider, 1993) 프로그램을 사용하였다. 계산은 128 Mb 메모리를 가진 PIII-433 펜티움PC를 사용하였다. 일부 연옥질 투각섬석 시료에는 불순물로 녹니석이 함유되어 있어, 리트벨트 계산은 투각섬석과 동시에 녹니석에 대하여 함께 이루어졌다. 계산에 사용된 초기 구조모델로서 투각섬석은 Hawthorne과 Grundy (1976)의 연구결과를, 녹니석은 Joswig와 Fuess (1990)이 연구한 단결정법 구조 자료를 각각 사용하였다. X-선 회절시료와 중성자 회절시료를 구별하기 위해서 각 시

료 번호 앞에 각각 X와 N을 붙여 X-선 자료와 중성자 자료들을 구별하였다.

리트벨트 계산은 구조 인자와 실험 인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 변수를 늘려 나가는 방식으로 이루어졌다. 순서는 0점 기준 인자, 6개의 기저선 (background) 함수 인자, 스케일 인자, 전체 열진동 인자, 단위포 및 편향성 인자, 피크 형태 함수, 그리고 최종적으로 원자 자리 좌표 인자 등으로 이루어졌으나 상황에 따라 순서를 일부 변경하여 계산하기도 하였다. 상세한 계산 방식에 대해서는 최진범 외 (1995)에 이미 소개된 바 있다. 계산에 사용된 피크 함수로는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합 형태인 Pseudo-Voigt (PV) 함수를 채택하였으며, 이때 중간 높이 최대 폭 (FWHM)은 2θ 가 변함에 따라 3개의 인자 U, V, W가 변하면서 계산 도중에 결정된다. 원래 투각섬석이 갖는 편향성 효과는 계산 도중에 (110) 방향을 고려하였다.

연옥의 유형, 광물상 및 화학 조성

춘천 연옥은 선캠브리아기의 용두리편마암 복합체의 상부 층준을 이루는 백운석질 대리암 층 내에 부존한다 (노진환 외, 1993). 연옥은 이 대리암의 일차적 변성·교대 물질인 석회·규산염대 (calc-silicate zone)의 주된 광물상인 조립의 투회석이나 투각섬석을 2차적으로 교대·변질시키는 방식으로 산출된다 (노진환 외, 1993; 노진환과 조현구, 1993). 연옥은 대개 30-70 cm 정도의 폭을 이루며 석회규산염대와 녹니석화된 각섬석편암 사이에 부존됨으로써, 전체적으로 층리를 따라 백운석질 대리암/석회·규산염대/연옥대/녹니석 변질대/각섬석편암으로 이어지는 전형적인 대상의 부존 양상을 나타낸다. 노진환 외 (1993)에 의해서 이미 상세히 보고된 바 있는 춘천 연옥의 산출상태는 전세계적으로 특이한 양상으로서, 이는 연옥의 특별한 원암 (백운석질 대리암) 및 교대·변질 조건에 기인한 것으로 해석된 바 있다.

춘천 연옥은 연녹색을 띠는 것이 주종을 이루고 여기에 암녹색인 것과 회색을 띠는 것이 부수적으로 산출된다. 연옥은 구성광물의 조성 및 결정도 (crystallinity)에 따라 다소간의 색조

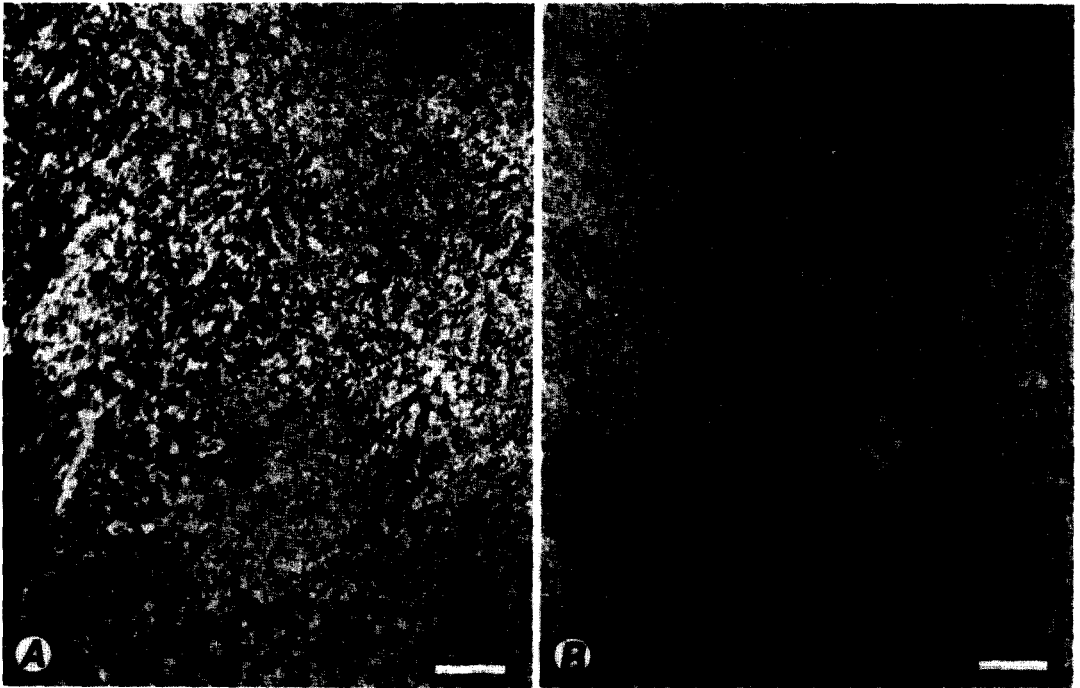


Fig. 1. Polarizing micrographs showing microcrystalline crystallinity and texture of nephritic tremolites in the pale green (A) and dark green (B) nephrites (crossed nicols): Scale bars are 0.1 mm.

의 변화가 수반되지만, 기본적으로는 광물 조성 및 조직상의 차이에 따라 위의 3가지 유형으로 구분된다. 연옥은 소위 “연옥질 투각섬석 (nephritic tremolite)”이라는 극미립상의 투각섬석들로 구성되지만, 그 유형에 따라 투회석 (diopside), 미립의 석면형 (asbestiform) 투각섬석, 방해석, 녹니석 및 스피넬 (sphen)이 극소량 수반된다 (Fig. 1). 연옥질 투각섬석 이외의 수반광물들은 연옥의 품질 저하를 초래하는 일종의 불순물 역할을 한다. 또한 춘천 연옥에는 미국 (Chesterman, 1976), 대만 (Tan *et al.*, 1978) 및 소련 (Suturin, 1986) 등지의 외국산 연옥에서는 흔히 수반되는 것으로 알려진 활석이 전혀 포함되지 않고, 그 대신에 Mg-녹니석의 일종인 클리노클로아 (clinocllore)가 암녹색 연옥에 수반되는 것이 특징이다 (노진환 외, 1993).

연옥의 광석 및 광물 단위의 화학조성을 각각 X-선형광분석 및 전자현미분석법으로 구하였다 (Table 1). 연옥 광석들은 대개 투각섬석의 조성에 근접하는 화학조성을 나타내지만 그 유

형에 따라 다소 차이를 보인다. 연녹색 연옥은 상대적으로 CaO/MgO 함유비가 높게 나타나는데 비해서 암녹색 연옥은 높은 Al₂O₃와 Fe₂O₃ 함유도를 보인다. 이는 전자가 불순물로서 방해석을 흔히 함유하는데 비해서, 후자는 녹니석이 미량 수반되는데 기인한 것으로 해석된다. 이에 비해서 회색 연옥은 Al₂O₃와 Fe₂O₃ 조성에 있어서 중간 범위의 조성을 보이고 가장 높은 MnO의 함유도를 나타낸다. 춘천 연옥들은 일반적으로 대만, 미국 등의 외국산 연옥들에 비해서 원암 조건의 차이에 기인하여 상대적으로 낮은 Fe 함량을 보이는 것이 특징이다.

연옥을 구성하는 연옥질 투각섬석의 평균 화학조성은 각 유형별로 30 개의 전자현미 분석치로부터 구해졌다 (Table 1). 춘천 연옥의 투각섬석들은 23개의 산소로 구성되는 단위포 단위에서 알칼리 원소 (Na+K)와 Fe의 함량이 각각 0.03 및 0.07 이하로 매우 낮은 값을 보이는 Mg-단종에 가까운 조성을 보인다 (Leake, 1978). 광석 단위의 화학조성과 비교하여 다소 차이를

Table 1. Representative whole-rock analyses and electron microprobe analyses of nephrites and nephritic tremolites from Chuncheon area, respectively.

	Nephrite ore			Nephritic tremolite		
	N-1	N-2	N-3	N-1*	N-2*	N-3*
SiO ₂	58.92	57.95	58.96	57.76	56.92	56.78
TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03
Al ₂ O ₃	0.18	0.87	0.39	0.15	0.51	0.79
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0.01	0.03	0.03
Fe ²⁺ O ₃ ¹	0.48	1.68	0.59	-	-	-
FeO ¹	-	-	-	0.39	0.54	0.50
MnO	0.07	0.09	0.11	0.04	0.08	0.22
MgO	22.81	23.15	24.12	23.24	23.11	22.66
CaO	16.36	13.30	13.44	12.91	12.86	13.35
Na ₂ O	-	-	-	0.05	0.06	0.07
K ₂ O	0.06	0.06	0.07	0.02	0.02	0.02
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.01	n.d.	n.d.	n.d.
LOI	2.85	2.43	8.20	-	-	-
Total	99.98	100.03	99.77	94.59	94.16	94.45

	Chemical formulas on the basis of: O=23		
Si	8.062	7.997	7.969
^{IV} Al	0.000	0.003	0.031
^{VI} Al	0.025	0.081	0.100
Ti	0.002	0.003	0.003
Cr	0.001	0.003	0.003
Fe	0.046	0.063	0.059
Mg	4.835	4.840	4.741
Mn	0.005	0.010	0.026
Ca	1.931	1.936	2.008
Na	0.014	0.016	0.019
K	0.004	0.004	0.004

*: mean values of 30 analyses, ¹: total iron, LOI: loss on ignition, n.d.: not determined.

N-1: pale green nephrite, N-2: dark green nephrite, N-3: grey nephrite.

보이는 연녹색 연옥의 Ca 함량만을 제외하고는, 각 유형별 연옥질 투각섬석들은 그에 해당되는 연옥과 거의 같은 함유 경향을 나타낸다. 연녹색 연옥에서 연옥 전체의 화학조성에 비해서 연옥질 투각섬석 내의 Ca 함량이 현저하게 줄어든 것은 이 연옥이 불순물로서 Ca이 풍부한 방해석이나 단사회석을 상당히 함유하기 때문인 것으로 여겨진다.

연옥질 투각섬석의 미시적 공생관계와 표면 특성

연녹색 연옥은 대부분 2 μm 이하의 결정 폭

의 크기를 보이는 다른 유형보다 상대적으로 큰 결정도 (폭: 3-5 μm)를 나타낸다 (Fig 2). 연녹색 연옥에서 연옥질 투각섬석들은 대부분 3-4 개의 방향으로 편향 배열되어 공생하는 방해석 또는 미립의 석면형 투각섬석들과 어울려져 미세한 편리구조와 같은 양상을 나타낸다. 암녹색 연옥은 연녹색 연옥보다 극미립질 결정화 양상이 심화되고 보다 치밀한 조직을 나타낸다. 암녹색 연옥은 투회석의 미립이 잔존되거나 녹니석이 연옥질 투각섬석을 일부 치환하는 형태로 미량 수반되는 광물조성상의 특징을 보인다. 이에 비해서 회색 연옥은 춘천 연옥들 중에서 가장 미세한 결정도를 보이고 불순물도

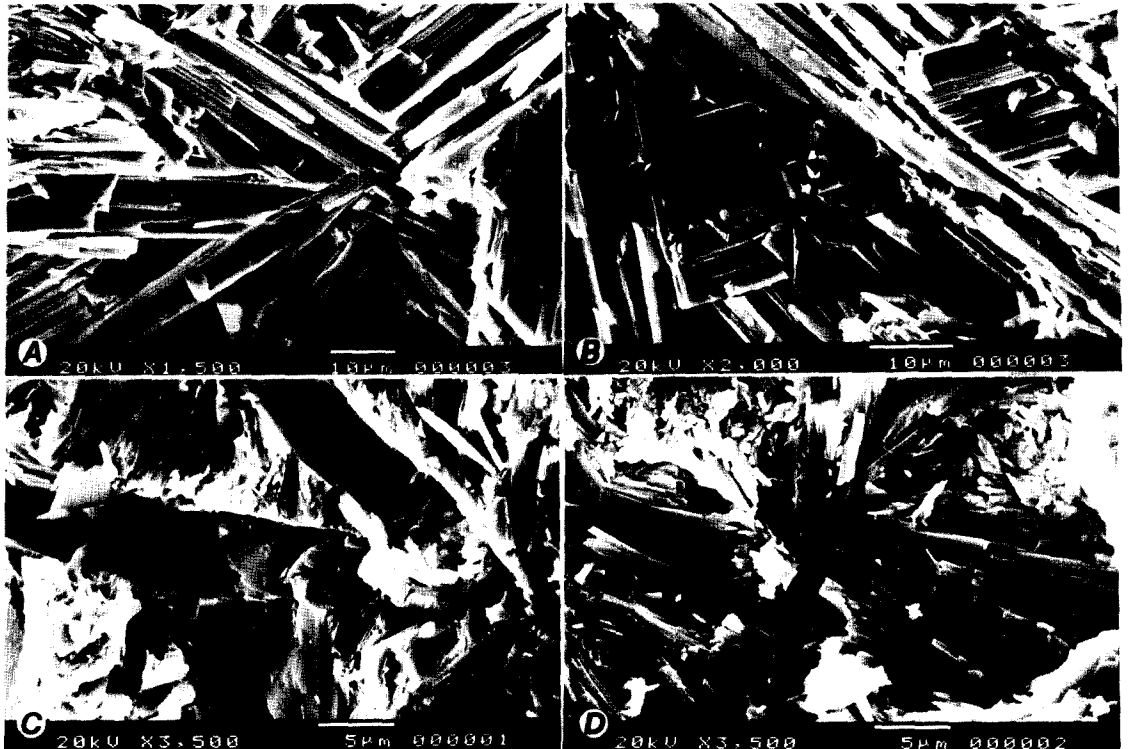


Fig. 2. Scanning electron micrographs showing crystal habit and microfibrillar texture of nephritic tremolite.
 A. Fibrous aggregates of nephritic tremolites in the pale green nephrite: Note the cleavage developed in distinct.
 B. Tremolite fibers crosscutting each other in the pale green nephrite.
 C. Nephritic tremolite aggregates associating with stubby residues of diopside (white) in dark green nephrite.
 D. Radiating tremolite fibers in grey nephrite.

거의 함유하지 않는다. 이 연옥 유형은 연옥질 투각섬석들의 미세한 집합체들이 직경 1-3 mm 크기로 구획을 이루어 전체적으로 입상의 모자이크 (mosaic) 조직을 보이는 것이 특징이다 (노진환과 조현구, 1993). 연옥을 구성하는 침상 또는 모발상의 연옥질 투각섬석들은 서로 교호되어 방사상의 취형 집합체를 이루는 양상이 주사전자현미경 하에서 잘 관찰된다. 또한 연옥색 연옥에서 {110}의 벽개면의 발달이 현저하게 나타나는 것이 특징이다. 이에 비해서 암녹색 및 회색 연옥은 상대적으로 세립을 이루며 벽개면의 발달이 미약할 뿐만 아니라 다소 만곡된 결정형을 이루는 양상을 보인다. 소위 “massive-fibrous texture (Zoltai, 1981)”라고 알려져 있는 연옥의 이 조직상의 특징이 연옥의

물리적 강성 (toughness)의 요인으로 작용하는 것으로 해석된다.

광물의 성장과정과 표면조직을 해석하기 위해서 최근에 많이 응용되는 주사탐침현미경 관찰을 통해서 연옥질 투각섬석의 결정면과 벽개면을 면밀히 관찰하였다. 시료의 표면이 평탄하지 않고 기기의 화상처리 능력의 한계로 결정격자 단위의 화상을 구하지는 못했지만, 투각섬석 결정면의 특성을 연옥의 종류별로 비교해볼 수 있었다. 잘 발달된 {110} 벽개면에 의해서 계단상의 표면을 이루는 연옥질 투각섬석의 표면 특성이 주사탐침현미경 하에서 잘 관찰된다 (Fig. 3). 또한 특기할만한 사실로서 이 벽개면들을 거의 수직으로 가로지르는 방향으로 조선 (striation)과 유사한 돌기된 일종의 면구조가

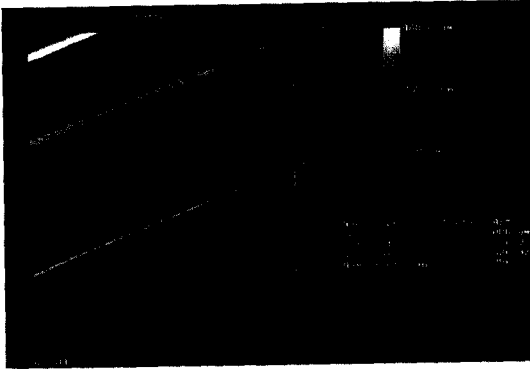


Fig. 3. AFM image of cleavage surface of nephritic tremolite in pale green nephrite: Note the striation developed across the cleavage surface.



Fig. 4. AFM images of tremolite surfaces in the dark green (A) and grey (B) nephrites.

A. Anhedral nuclei of unknown mineral (diopside?) perched on the cleavage surface of tremolite.

B. Striations developed across the cleavage surfaces of the tremolite aggregates.

발달하는 것이 관찰된다 (Fig. 3, 4B). 이 돌기 구조는 불규칙한 간격으로 평행하게 발달하지만, 그 연장이 미소단층 (micro-fault)에 의해서 다소 어긋나거나 희미해지기도 한다. 모든 유형의 연옥에서 관찰되는 이 표면구조는 {100}의 열개현상 (parting)과 관련이 있는 것으로 보이지만 현재로서는 정확히 알 수 없다. 또한 연녹색 연옥의 투각섬석의 벽개면 상에서 섬처럼 성장한 이물질 성분이 발견된다 (Fig. 4A). 이는 투각섬석 결정 내에 공생하는 투회석이나 방해

석으로 보이지만 정확히 감정할 수 없었다.

연옥질 투각섬석의 혼성격자구조

연옥질 투각섬석은 고분해능 투과전자현미경 하에서 복쇄형 (double chain) 격자들 사이에 주로 3중쇄형 (triple-chain) 격자들이 불규칙하게 협재되는 소위 혼성격자 구조가 흔히 관찰된다 (Veblen, 1992, 노진환과 조현구, 1993). 혼성격자 구조에 관한 관찰과 생성 기구에 관한 해석이 주로 고분해능 투과전자현미경 연구를 통해 활발히 이루어지고 있다 (Ahn *et al.*, 1991; Buseck and Veblen, 1988; Veblen, 1991). 혼성격자 구조는 기본적으로 SiO_4 사면체가 2차원적으로 휘석류에서 관찰되는 단쇄형, 각섬석류에서 관찰되는 복쇄형, 그리고 이들이 혼합된 3중쇄형을 이루며, 3차원적으로 사면체 구조 사이에 팔면체구조가 놓임으로써 c축 방향으로 소위 'l-beam' 구조를 이룬다. 단쇄형의 격자 폭은 4.5\AA 이 되며 복쇄형과 3중쇄형은 각각 9\AA , 13.5\AA 이 된다. 따라서 투과전자현미경 관찰에서 격자 간격을 측정함으로써 이러한 혼성격자 구조는 쉽게 인식이 가능하다. 이들 폭이 다른 쇄형 구조 단위들이 규칙적 또는 불규칙적으로 반복 배열되거나, 쇄형 구조단위의 연장선 끊어지거나 합쳐져 격자간격의 결손 (chain-width defect) 현상이 관찰된다 (Buseck and Veblen, 1988). 이와 같은 혼성격자 구조나 격자간격 결손 현상은 많은 각섬석류 광물에서 흔히 관찰되는 현상이며 (Veblen, 1992; Dorling and Zussman, 1987), 연옥에서도 이미 보고된 바 있다 (Mallinson, 1980; Mallinson *et al.*, 1980; 노진환과 조현구, 1993).

연옥질 투각섬석의 혼성격자 구조는 모든 유형의 춘천 연옥에서 흔히 나타나는데, 주로 단쇄형과 복쇄형이 결합한 3중쇄형 격자 (jimthomsonite, Jt)가 복쇄형의 투각섬석 구조 내에서 불규칙적으로 협재되는 혼성격자 구조가 가장 흔하다. 5중쇄형 (chesterite, Ch) 격자와 드물게 4중쇄형 격자도 정상적인 복쇄형 격자들 사이에서 불규칙적으로 혼재하기도 한다. Fig. 5A는 춘천 연옥에서 보편적으로 관찰되는 혼성격자 구조로서, 9\AA 간격의 규칙적인 복쇄형 투각섬

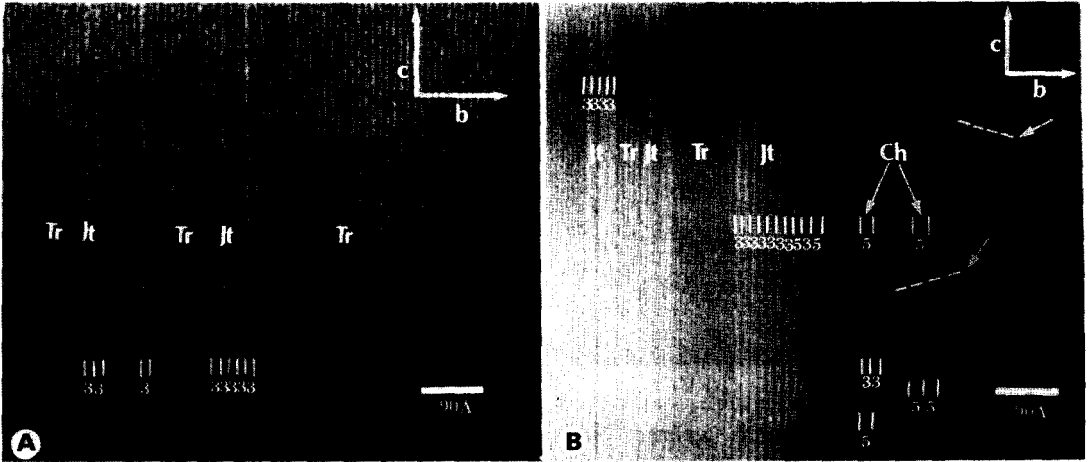


Fig. 5. HRTEM images of nephritic tremolites showing various chain-length disorder.

- A. Pale green nephritic tremolite showing irregularly interlayering of triple chains (Jt) between regular double chains (Tr) of tremolite.
- B. Grey nephritic tremolite showing severe chain width defects, resulted in quintuple chains (Ch) and stacking fault (arrow).

석 (Tr) 내에 13.5Å 폭의 3중쇄형 구조 (Jt)가 불규칙적으로 협재되는 양상을 나타낸다.

한편, 이러한 쇄형 단위들은 c축 방향으로 연속적으로 배열되지만, 그 연장선이 끊어지거나 폭이 다른 쇄형 구조단위를 만나면서 간격이 줄어들거나 늘어나기도 하고, 소위 “stacking fault”가 형성되기도 하는 격자결손 구조가 만들어지기도 한다 (Fig. 5B). 이런 현상은 회색 연옥이 다른 색의 연옥보다 보다 현저하다. Fig. 5에서 보듯이 회색 연옥의 혼성격자의 양상은 훨씬 불규칙하고 복잡함을 알 수 있다. 사진의 왼쪽에서는 복쇄형 (Tr) 내에 3중쇄형 구조 (Jt)가 배열된 혼성격자 구조를 보여주며, 오른쪽에서는 복쇄형과 3중쇄형이 합쳐 5중쇄형 구조 (Ch)가 생겨나기도 하고, c축 방향으로 서로 다른 폭의 쇄형 단위가 만나면서 소위 ‘stacking fault’가 형성된다. 이와 같은 혼성격자 구조형의 존재는 Mg-녹니석과의 공생관계와 연계되는 것으로 해석된다.

춘천 연옥에서 휘석→투각섬석→녹니석으로의 일련의 퇴행적 (retrogressive) 교대·변성과정이 편광 및 전자현미경하에서 인지된다 (노진환 외, 1993). 연옥질 투각섬석 내에서의 혼성격자 구조형의 존재는 투각섬석에서 Mg-녹니석

으로의 전이 과정에서 형성된 것으로 여겨진다. 연옥의 투각섬석에서의 격자 단위의 미시적 공생관계는 일반적으로 투각섬석과 활석의 공생으로 해석되고 있지만 (Suturin, 1988), 춘천 연옥의 경우는 특이하게 투각섬석-녹니석 간의 공생관계로 나타난다. 이는 노진환 외 (1993)에서 논의된 바와 같이 원암의 조건의 차이에 의한 것으로 해석된다. 광석 단위에서 투각섬석이 Mg-녹니석과 공생할 뿐만 아니라 투각섬석 격자 내에서도 폭이 넓은 쇄형격자 단위가 개재되는 현상은 연옥이 열역학적으로 비평형 상태에서 생성되었음을 시사하는 것으로 여겨진다. 또한 연옥질 투각섬석의 낮은 결정도와 침상의 조직은 연옥의 생성이 상대적으로 짧은 기간 동안에 생성되었을 개연성을 시사한다.

X-선 및 중성자 회절분석 결과

연옥들의 X-선회절 분석자료로부터 리트벨트 계산에 의해 8-120° (2θ) 사이에서 분리된 총 회절선 수는 739개 (XC와 XD)와 740개 (XF)이며 녹니석과 복합상인 XE와 XF는 515개였다. 리트벨트 계산 결과를 나타내는 리트벨트 지수 (Sakata and Cooper, 1979)를 살펴보면 (Table 2),

Table 2. Experimental details and final parameters of structure refinements for nephrites determined from X-ray and neutron diffraction data.

Sample No.	Pale Green		Dark Green		Grey	
	XD	ND	XE	NE	XG	NG
2 θ scan range	8-120	8-150	8-100	8-100	8-120	8-150
Step size/time	0.02 θ /40sec					
No. of steps	2241	2841	1841	1841	2241	2841
Max. intensity	3744	5350	3093	4995	1904	4559
No. of unique refl.	739	1641	515	822	740	1642
N-P	2182	2784	1769	1776	2182	2786
Rp(%)	14.24	4.46	15.14	3.80	12.83	4.60
Rwp(%)	18.13	5.80	19.11	4.91	16.52	5.88
Rexp(%)	8.67	2.63	8.52	2.38	8.84	2.66
S(GoF)	2.09	2.21	2.24	2.06	1.87	2.21
RB(%)	14.09	8.14	15.36	8.24	10.40	9.34
D-W	0.71	0.56	0.81	0.55	0.76	0.48
Esd. to be multiplied by*	2.562	3.178	2.316	2.588	2.533	3.264
U	0.065(1)	0.49(1)	0.024(7)	0.56(4)	0.23(2)	0.58(2)
V	-0.024(6)	-0.54(2)	0.001(4)	-0.66(5)	-0.18(2)	-0.68(3)
W	0.01(1)	0.275(9)	0.0034(8)	0.30(1)	0.050(4)	0.35(1)

* correction for local correlations (Berar and Lelann, 1991)

계산 후 이론적으로 예상되는 지수 (expected R: Rexp)에 대한 실제 가중치 지수 (weighted pattern R: Rwp) 값은 최대 19.11%/8.52%, 최소 16.52%/8.84%를 보여주고 있다. 여기서 두 R값의 크고 작음은 그리 문제가 되는 것이 아니고 두 R 값의 차이가 얼마나 작으냐가 중요하다. 실제 두 R값의 차이를 비로 나타낸 S (Goodness of fitness)의 값의 범위가 2.24-1.87로서 통상의 리트벨트의 계산에서 얻어지는 값보다는 다소 높게 나왔지만, 천연상의 복잡한 구조와 복합상인 것을 고려하면 무난한 것으로 생각된다. 여기서 XE와 XF가 2.44와 2.11로 다소 높게 나온 것은 녹니석이 함유된 복합상으로 일부 회절선이 제대로 분리가 되지 않았음을 나타낸다. R_B 값들은 10.40- 14.09의 범위를 보여주는데, 통상의 리트벨트 계산의 경우보다 다소 높게 나와 일부 회절선에서의 불일치가 다소 있음을 나타낸다.

연옥의 유형에 따라 분류된 시료들의 X-선회절 분석자료들을 리트벨트법으로 구조검증 (structural refinement) 해보았다 (Fig. 6). 여기서 Observed, Calculated, 및 Residuals은 각각

X-선 회절선 실측자료, 리트벨트법에 의한 계산 자료 및 두 자료들 사이의 차이를 나타내며, 수직 바는 분리된 각 광물상들의 Bragg 회절선들의 위치를 나타낸다. Residuals에 있어서 부분적으로 상당한 차이를 보여주는 하나, 이는 실험상에서 발생할 수 있는 오차에 기인하는 것으로 해석상 큰 문제가 되지 않는 것으로 여겨진다. 암녹색 연옥에서 시료 (XF)가 혼합상으로 투각섬석과 녹니석의 분리가 완전하게 이루어졌음에도 Residuals에 오차가 다소 큰 것은 회절선의 강도가 다른 시료에 비해 낮았을 (최대강도 1,232 counts) 뿐만 아니라 혼재하는 소량의 녹니석의 계산이 완전히 이루어지지 않았기 때문인 것으로 여겨진다.

중성자 회절자료를 이용한 리트벨트 계산 결과 8-150° (2 θ) 사이에서 분리된 총 Bragg 회절선 수는 1641개 (ND)와 1642개 (NG)이며 녹니석을 포함하는 NE와 NF는 8-100° (2 θ) 구간에서 각각 822개와 821개의 회절선들이 검출되었다. 이는 X-선 회절자료와 비교하여 약 1.5배 많은 회절선 수치로서, 이는 바로 고분해능 중성자회절 분석법의 장점 중의 하나이다. 리트벨

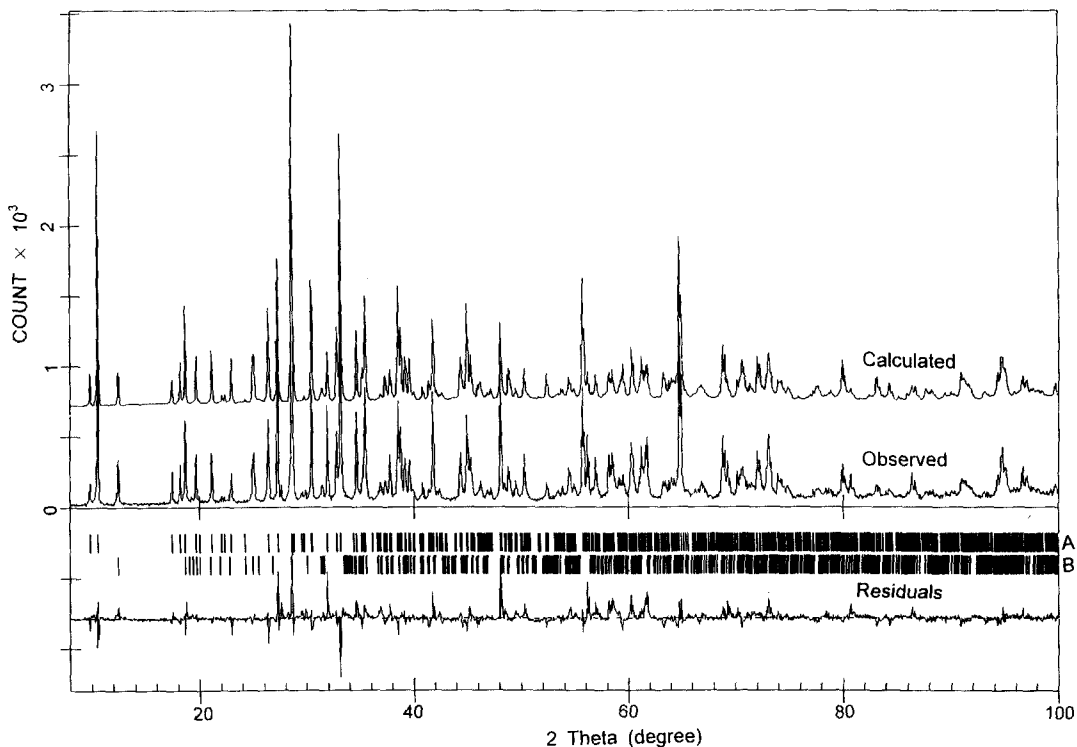


Fig. 6. Observed and calculated X-ray powder diffraction patterns and residuals for the dark green nephrite (XE). (A: tremolite, B: clinocllore)

Table 3. Cell parameters of nephritic tremolites, Chuncheon, for X-ray and neutron diffraction data.

Sample No.	Pale Green		Dark Green		Grey	
	XD	ND	XE	NE	XG	NG
a(Å)	9.8408(4)	9.8861(4)	9.8440(4)	9.8933(7)	9.8399(6)	9.8848(6)
b(Å)	18.060(1)	18.143(1)	18.062(1)	18.149(1)	18.055(1)	18.145(1)
c(Å)	5.2795(3)	5.3024(3)	5.2803(3)	5.3055(4)	5.2778(4)	5.3026(3)
β (°)	104.772(3)	104.765(3)	104.786(3)	104.771(4)	104.739(4)	104.721(4)
V(Å ³)	907.27	919.65	907.76	921.13	906.82	919.87

트 계산 결과를 나타내는 리트벨트 지수를 살펴보면 (Table 2), Rexp에 대한 Rwp의 값은 최대 5.10%/2.11%, 최소 4.91%/2.38% 를 보여준다. X-선회절 분석자료와 비교하여 Rexp와 Rwp 모두 상당히 낮은 값을 보여주는데, 이는 전체적인 데이터의 회절강도가 높는데 기인한다. 이미 지적한 것처럼 두 R 값의 크고 작음은 그리 문제가 되는 것이 아니고 두 R 값의 차이

가 얼마나 작으냐가 중요하다. 실제 두 R값의 차이를 비로 나타낸 S (Goodness of fitness) 의 값의 범위가 2.41-2.06으로 X-선의 결과보다 오히려 약간 높게 나타나고 있다. 특히 복합 상인 NF 시료의 경우 2.41로서 상당한 오차를 내포하고 있으며, 여기에는 제3의 광물이 미량으로 존재함을 의미한다. 이번 중성자 실험은 이미 실험과정에서 지적하였듯이 많은 시료를

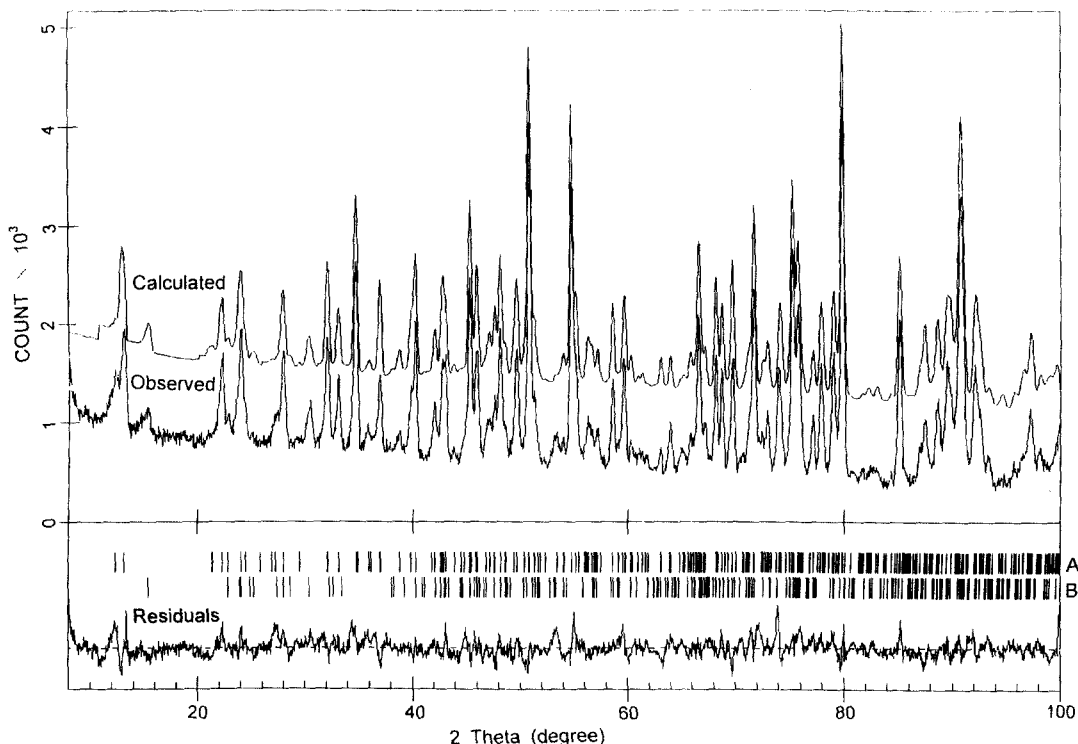


Fig. 7. Observed and calculated neutron powder diffraction patterns and residuals for dark green nephrite (NE). (A: tremolite, B: clinocllore)

사용한 관계로 불순물의 혼합 가능성이 훨씬 높을 뿐만 아니라, 시료 두께에 의한 중성자 산란현상으로 인하여 회절선의 선명도가 다소 낮아진데 기인하여 이런 값을 갖는 것으로 해석된다. R_B 값들은 8.14-9.50의 범위를 보여주는데 X-선 회절자료에 비하면 다소 나은 결과이지만, 통상의 중성자 회절법을 감안할 때 역시 만족할 만한 수준은 아니다

중성자 회절자료의 각각에 대한 구조검증 결과를 Fig. 7에 나타내었다. X-선회절 분석자료들과 마찬가지로 Observed, Calculated, 및 Residuals은 각각 중성자 회절선 실측자료, 리트벨트법에 의한 계산자료 및 두 자료들 사이의 차이를 나타내며, 수직 바는 분리된 각 광물상들의 Bragg 회절선들의 위치를 나타낸다. 그림에서 보듯이 회절선의 분리는 대부분 제대로 이루어졌으나 회절강도에 있어 다소 차이를 보여준다. 특히 NF 시료는 Residuals의 오차가 다른

시료보다 크게 보이는데 이는 함유되는 있는 녹니석의 분리가 제대로 이루어지지 못했음을 의미한다. 결과적으로 중성자 회절 실험이 기대했던 것만큼 제대로 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 이는 약 10g에 달하는 많은 시료를 사용하는 데 기인한 것으로, 실험방법상의 개선 특히 분석시료의 양을 줄일 수 있는 방안이 마련되어야 할 것으로 여겨진다.

연옥질 투각섬석의 단위포

단사정계에 속하고 공간군 $C2/m$ 대칭성을 갖는 연옥질 투각섬석의 X-선 및 중성자 회절자료로부터 리트벨트법에 의하여 단위포의 크기를 산출하였다 (Table 3). X-선회절의 경우, 격자 상수는 $a=9.837(1)\sim 9.9804(4)\text{\AA}$, $b=18.046(2)\sim 18.062(1)\text{\AA}$, $c=5.2765(7)\sim 5.2803(3)\text{\AA}$, $\beta=104.717(9)\sim 104.786(3)^\circ$ 로 계산되었다. 이에

비해서 중성자 회절법에 의해서 측정된 격자 상수 값은 $a=9.8841(6)\sim 9.8933(7)\text{\AA}$, $b=18.1429(7)\sim 18.161(2)\text{\AA}$, $c=5.3024(3)\sim 5.3060(7)\text{\AA}$, $\beta=104.698(7)\sim 104.771(4)^\circ$ 이다. X-선 회절자료보다 중성자 회절자료에 의해 구해진 단위포가 전체적으로 약간 큰 값을 갖는다. 그 차이는 b축의 값이 가장 크고 a와 c축의 경우는 별다른 차이를 보이지 않는다. 오히려 β 값은 중성자 회절의 경우 다소 작은 수치를 보인다. 실제 단위포에 대한 정확한 값을 모르는 상황에서 X-선 회절과 중성자 회절 중 어느 것이 더 정확하다 말하기는 쉽지 않으나, 중성자 회절분석의 결과가 다소 높게 나오는 이유는 사용된 파장의 값이 정확하지 않은데 기인하는 것이 아닌가 생각된다.

X-선 회절분석의 경우 연녹색 투각섬석 (XC)과 나머지 회색의 투각섬석 (XD, XE, XF, 및 XG)의 격자 상수는 a축의 길이에 있어 큰 차이를 보여주며 b축과 c축의 차이는 크게 없다. 다만 XF의 경우 나머지 회색의 투각섬석보다 적게 나오는 것은 녹니석과의 혼합상을 계산하는 과정에서 약간의 오차가 수반된 것으로 생각된다. 따라서 회색의 경우 XG, XD, XE의 순서로 단위포의 세 축의 길이가 미세하지만 약간씩 증가하는 것을 알 수 있다. a축과 c축의 증가에 비해 b축의 증가가 다소 큼을 알 수 있다. 투각섬석의 구조에서 알 수 있듯이, a축 방향은 Si-사면체 (T) 자리와 금속 양이온 (M) 자리가 쌓여 있는 방향이며, c축 방향은 Si-사면체의 이중사슬 (double chain)이 길게 발달하는 방향이다. 한편 b축 방향은 T 층과 M 층이 각각 수평적으로 배열하는 방향이다. 따라서 양이온 치환에 따른 구조 자리의 크기 변화가 단위포에 있어서 실제 영향을 크게 주는 방향은 b축의 방향이다. 특히 일반적으로 M(4) 구조 자리의 치환에 따른 크기 변화는 단위포 부피의 변화와 비례하는 것으로 알려져 있다 (Robert *et al.*, 1993). 실제 단위포 크기의 변화가 미세하여 계산상의 오차범위에 들어간다면 원자 치환과 단위포의 크기에 관한 결론을 내리기가 어렵지만, 만약 미세한 변화라도 치환에 의한 것이라면 M4 자리의 Ca 이온을 일부 Mg가 치환한 결과라 생각할 수 있다. 실제 원자간 거리 (interatomic distance)를 보면, 평균 M(4)와 산소간의 거리

($\langle M(4)-O \rangle$)에 있어서 2.513 Å에서 2.5302 Å로 약간 증가함을 알 수 있다.

이와 같은 결과는 중성자 회절분석에서도 비슷하게 나타난다. 녹니석이 함유되어 계산이 잘 이루어지지 않은 NF를 제외한 나머지를 비교하면 회색질 투각섬석의 단위포의 변화는 X-선의 그것처럼 큰 차이를 보여주지 않는다. 다만 a축은 다소 증가하는 경향이 있으나, b축과 c축의 경우에는 ND는 증가하는 반면에 오히려 NG는 작은 것이 다소 다르다. 이 또한 리트벨트 결과 (Fig. 7)에서 보듯이 계산상의 오차에 의한 것으로 생각된다.

자리점유율과 원자간 거리

정확한 결정 화학적 정보를 구하기 위해서는 투각섬석 구조 해석에 의한 각 구조 자리별 자리 점유율 (site occupancy)이 결정되어야 한다. 이 리트벨트 계산에서는 화학 조성 조건이 비슷한 투각섬석 (Hawthorne과 Grundy, 1976)에서 인용한 이방성 변위값을 초기 값으로 설정하여 계산하였고 이들 값은 고정시키고 전체 평균 인자 (overall B, Beq) 값만 변화시켰다. 단지 A 구조자리에 들어가는 Na의 경우, 등방성 인자 값을 2.1로 고정시켜 계산하였다. X-선 중성자 회절자료들에 대한 리트벨트 구조검증에 의한 각 이온들의 구조 내에서의 위치와 일부 양이온의 자리 점유율을 구하였다 (Table 4).

단위포의 계산 결과에서도 이미 지적하였듯이, 회색 연옥질 투각섬석 내의 조성변화가 거의 없기 때문에 구조자리 내의 자리점유율 또한 시료간의 변화를 뚜렷이 구별하기 어렵다. 다행히 중성자 회절의 경우 리트벨트 계산에 있어 온도인자의 계산 참여가 X-선 회절자료에 비해 훨씬 안정적으로 이루어지기 때문에, 중성자 회절자료를 이용한 리트벨트 계산 결과는 의미를 갖는다고 할 수 있다.

투각섬석에는 잘 알려져 있다시피 금속 양이온 (M) 자리인 M(1), M(2), M(3), 및 M(4) 4개가 있으며, M(1), M(2), 및 M(3)에는 배위수가 6인 팔면체 자리이며, M(4)는 배위수가 8인 자리로서 가장 크다 (Fig. 8). 따라서 M(1), M(2), 및 M(3)에는 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , 또는 Mn^{2+} 등이 차지하며, M(4)에는 보다 큰 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ 등

Table 4. Atomic positions, isotropic thermal parameters and site occupancies of nephritic tremolites, Chuncheon, for X-ray and neutron diffraction data.

Sample No.	M(1)	M(2)	M(3)	M(4)	T(1)	T(2)	A	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	
XD															
P a l e	X	0	0	0	0	0.284(1)	0.288(1)	0.171(4)	0.107(2)	0.106(2)	0.114(2)	0.358(2)	0.343(2)	0.341(2)	0.352(2)
	Y	0.087(1)	0.177(1)	0	0.275(1)	0.087(1)	0.166(5)	1/2	0.091(1)	0.173(1)	0	0.249(1)	0.134(1)	0.114(1)	0
	Z	1/2	0	0	1/2	0.300(2)	0.807(2)	0.17(1)	0.243(4)	0.698(4)	0.703(5)	0.768(4)	0.086(4)	0.615(4)	0.307(5)
	B	0.54	0.51	0.53	0.72	0.9(3)	0.4(3)	2.1	0.52	0.55	0.76	0.70	0.77	0.69	0.76
	N	0.43(1)	0.49(1)	0.227(8)	0.422(8)	0.97(2)	0.89(2)	0.17(1)	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5
ND															
G r e e n	X	0	0	0	0	0.291(1)	0.286(1)	0.11(5)	0.113(1)	0.121(1)	0.103	0.369(1)	0.349(1)	0.338(1)	0.338(1)
	Y	0.086(1)	0.175(1)	0	0.282(1)	0.084(1)	0.169(1)	1/2	0.084(1)	0.171(1)	0	0.247(1)	0.134(1)	0.118(1)	0
	Z	1/2	0	0	1/2	0.308(2)	0.808(2)	0.40(9)	0.214(1)	0.729(1)	0.708(2)	0.794(2)	0.091(2)	0.590(2)	0.290(2)
	B	0.54	0.51	0.53	0.72	0.1(2)	0.4(2)	2.1	0.52	0.55	0.76	0.70	0.77	0.69	0.76
	N	0.40(1)	0.58(1)	0.277(8)	0.41(1)	1.0	1.0	0.20(1)	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5
XE															
D a r k	X	0	0	0	0	0.28(9)	0.291(1)	0.186(4)	0.104(3)	0.112(2)	0.112(2)	0.360(2)	0.343(2)	0.337(2)	0.344(2)
	Y	0.086(1)	0.177(1)	0	0.276(1)	0.087(1)	0.165(1)	1/2	0.087(1)	0.172(1)	0	0.250(1)	0.137(1)	0.115(1)	0
	Z	1/2	0	0	1/2	0.301(2)	0.803(2)	0.100(8)	0.237(4)	0.707(4)	0.733(6)	0.783(5)	0.115(5)	0.577(5)	0.312(6)
	B	0.54	0.51	0.53	0.72	0.8(3)	0.9(4)	2.1	0.52	0.55	0.76	0.7	0.77	0.69	0.76
	N	0.43(1)	0.46(1)	0.200(9)	0.404(9)	0.93(3)	0.97(3)	0.24(1)	1.0	1.0	1/2	1.0	1.0	1.0	1/2
NE															
G r e e n	X	0	0	0	0	0.284(1)	0.292(1)	0.079(6)	0.107(1)	0.126(1)	0.091(1)	0.372(1)	0.344(1)	0.346(1)	0.338(1)
	Y	0.088(1)	0.172(1)	0	0.278(1)	0.077(1)	0.167(1)	1/2	0.085(1)	0.172(1)	0	0.248(1)	0.137(1)	0.120(1)	0
	Z	1/2	0	0	1/2	0.314(3)	0.799(3)	0.22(1)	0.207(2)	0.738(2)	0.714(3)	0.788(2)	0.091(2)	0.590(2)	0.305(3)
	B	0.54	0.51	0.53	0.72	0.43	0.42	2.1	0.52	0.55	0.76	0.7	0.77	0.69	0.76
	N	0.358(1)	0.52(1)	0.25(1)	0.48(2)	1.0	1.0	0.22(2)	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5
XG															
G r e e y	X	0	0	0	0	0.284(1)	0.288(1)	0.124(5)	0.114(2)	0.108(2)	0.114(2)	0.357(2)	0.348(2)	0.344(2)	0.355(2)
	Y	0.087(1)	0.174(1)	0	0.274(1)	0.085(1)	0.169(1)	1/2	0.089(1)	0.173(1)	0	0.249(1)	0.135(1)	0.114(1)	0
	Z	1/2	0	0	1/2	0.305(2)	0.807(3)	0.131(1)	0.239(4)	0.711(3)	0.704(5)	0.776(4)	0.093(4)	0.615(4)	0.314(5)
	B	0.54	0.51	0.53	0.72	0.9(3)	0.03(1)	2.1	0.52	0.55	0.76	0.7	0.77	0.69	0.76
	N	0.42(1)	0.47(1)	0.227(8)	0.420(8)	1.02(2)	0.85(2)	0.16(1)	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5
NG															
G r e e y	X	0	0	0	0	0.291(1)	0.287(1)	0.057(7)	0.119(1)	0.008(1)	0.103(1)	0.369(8)	0.349(1)	0.336(1)	0.340(1)
	Y	0.086(1)	0.175(1)	0	0.284(1)	0.083(1)	0.167(1)	1/2	0.084(1)	0.170(1)	0	0.247(1)	0.134(1)	0.116(4)	0
	Z	1/2	0	0	1/2	0.310	0.807(2)	0.06(1)	0.219(2)	0.730(1)	0.711(2)	0.798(2)	0.094(2)	0.584(2)	0.297(2)
	B	0.54	0.51	0.53	0.72	0.43	0.42	2.1	0.52	0.55	0.76	0.7	0.77	0.69	0.76
	N	0.41(1)	0.54(1)	0.280(1)	0.31(2)	1.0	1.0	0.12(2)	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5

이 차지하며, M(1), M(2), M(3)에 채우고 남은 배위수 자리로 알려진 A 자리는 Na, K, Ca 등이 차지한다. 팔면체 자리의 경우는 모두 Mg

Table 5. Interatomic distances of nephritic tremolite, Chuncheon, for X-ray and neutron diffraction data

Sample No.	Pale Green		Dark Green		Grey	
	XD	ND	XE	NE	XG	NG
T1-O1	1.69(2)	1.70(1)	1.68(2)	1.71(2)	1.62(2)	1.64(1)
T1-O5	1.63(2)	1.68(1)	1.57(3)	1.81(2)	1.68(2)	1.68(2)
T1-O6	1.68(2)	1.57(1)	1.51(3)	1.63(2)	1.67(2)	1.54(1)
T1-O7	1.71(1)	1.60(1)	1.68(2)	1.50(2)	1.68(1)	1.58(1)
Mean	1.678	1.638	1.610	1.663	1.663	1.610
T2-O2	1.74(2)	1.59(1)	1.70(2)	1.60(2)	1.71(2)	1.61(1)
T2-O4	1.67(2)	1.64(1)	1.69(2)	1.67(2)	1.62(2)	1.67(1)
T2-O5	1.55(2)	1.60(1)	1.58(3)	1.60(2)	1.60(2)	1.61(1)
T2-O6	1.57(2)	1.66(1)	1.60(3)	1.60(2)	1.61(2)	1.66(1)
Mean	1.633	1.623	1.643	1.618	1.633	1.638
M1-O1 × 2	1.92(2)	2.103(8)	1.93(2)	2.10(1)	1.98(2)	2.12(1)
M1-O2 × 2	2.02(2)	2.13(1)	2.05(2)	2.16(2)	2.04(2)	2.12(1)
M1-O3 × 2	2.06(2)	2.02(1)	2.11(2)	2.03(2)	2.06(2)	2.03(1)
Mean	2.000	2.084	2.030	2.097	2.027	2.090
M2-O1 × 2	2.12(2)	2.14(1)	2.14(2)	2.05(2)	2.12(2)	2.19(2)
M2-O2 × 2	2.12(2)	2.093(1)	2.12(2)	2.09(1)	2.07(2)	2.07(9)
M2-O4 × 2	2.09(2)	2.043(1)	2.04(2)	2.06(1)	2.12(2)	2.02(1)
Mean	2.110	2.092	2.100	2.067	2.103	2.093
M3-O1 × 4	2.18(2)	2.058(7)	2.11(2)	2.03(1)	2.17(2)	2.085(7)
M3-O2 × 2	2.15(3)	2.06(1)	2.00(3)	1.95(2)	2.14(3)	2.04(1)
Mean	2.170	2.059	2.073	2.003	2.160	2.070
M4-O2 × 2	2.24(2)	2.49(1)	2.31(2)	2.46(2)	2.27(2)	2.53(2)
M4-O4 × 2	2.27(2)	2.32(1)	2.33(2)	2.27(1)	2.31(3)	2.35(1)
M4-O5 × 2	2.85(2)	2.77(1)	2.83(2)	2.78(1)	2.77(2)	2.73(1)
M4-O6 × 2	2.70(2)	2.55(1)	2.65(3)	2.52(2)	2.70(2)	2.55(2)
Mean	2.515	2.533	2.530	2.507	2.512	2.540

양이온이 들어가는 것으로 계산하였으며, 8배위 수 자리인 M(4)의 경우는 Ca를 채워서 계산하였다. Mg를 채워서 계산한 팔면체 자리의 경우, M(1)을 제외한 M(2)와 M(3)는 모두 Mg로 채워졌으나 M(1)은 Mg를 다른 원소가 치환하는 것으로 나타났다. Table 4에서 보듯이, 중성자 회절 자료로부터 구해진 M(1)의 Mg 이온에 의한 자리점유율은 NG 82%, ND 80%, NE 72%의 순으로 일정하게 줄어드는 경향을 보여 준다. 여기서도 녹니석을 함유하는 NF는 단위

포의 경우처럼 계산상의 오차를 고려하여 제외하였다. 반면에 M(4)의 경우 65%, 82%, 96%의 순서로 증가하고 있음을 알 수 있다. 비록 M(1) 자리의 Mg가 크기가 작은 Al³⁺에 의해 채워지더라도 M(4)자리의 Ca가 Mg에 의해 채워지는 양이 줄어들면서 전체적으로 커지게 되어 단위 포의 크기에 영향을 미친다. 이는 Table 5의 원자간 거리에서도 보여주듯이, <M(4)-O>의 경우 2.513 Å (XG)에서 2.515 Å (XD), 2.530 Å (XE)으로 늘어나는 것과 잘 일치한다.

Table 6. Interatomic angles of nephritic tremolites, Chuncheon, for X-ray and neutron diffraction data

Sample No.	Pale Green		Dark Green		Grey	
	XD	ND	XE	NE	XG	NG
T1						
O1-O5	113(1)	107.8(5)	115(1)	101.9(8)	112(1)	107.5(6)
O1-O6	104(1)	108.0(6)	107(1)	111.8(8)	107(1)	107.5(7)
O1-O7	115(1)	106.2(6)	112(1)	114.6(9)	116(1)	107.9(7)
O5-O6	117(1)	111.9(6)	108(2)	100.9(8)	112(1)	111.0(7)
O5-O7	106(1)	108.5(6)	111(2)	111.2(9)	106(1)	109.2(7)
O6-O7	102(1)	114.1(5)	103(1)	114.8(9)	102(1)	113.6(7)
T2						
O2-O4	108.1(9)	117.6(6)	109(1)	114.4(8)	111.2(9)	116(6)
O2-O5	115(1)	112.0(6)	110(1)	105.8(9)	114(1)	112(7)
O2-O6	108(1)	107.6(5)	106(1)	113.3(8)	110(1)	108(6)
O4-O5	114(1)	108.2(6)	108(1)	107.6(8)	112(1)	106.6(6)
O4-O6	104(1)	102.2(6)	106(1)	101.9(9)	105(7)	103.5(7)
O5-O6	107(1)	108.5(6)	117(1)	113.9(8)	105(1)	110.9(6)
M1						
O1-O2 × 2	91.8(8)	95.4(4)	93.4(9)	97.3(6)	93.3(9)	95.3(4)
O1-O2' × 2	84.7(8)	85.6(4)	85.6(9)	84.8(6)	85.1(8)	86.0(4)
O1-O3 × 2	94(1)	95.6(5)	98(1)	99.2(7)	92.9(9)	95.0(5)
O1-O3' × 2	89(1)	83.3(6)	83(1)	78.5(7)	88.7(9)	83.5(5)
O2-O2 × 1	78.(1)	87.4(5)	82(1)	90.3(9)	81.3(1)	87.1(6)
O2-O3 × 2	100.4(6)	96.5(2)	96.5(7)	97.0(4)	98.8(6)	96.4(3)
O3-O3 × 1	81.1(9)	79.6(5)	85.3(9)	76(1)	81.1(9)	80.0(6)
M2						
O1-O1 × 1	85.2(9)	80.07(5)	82(1)	79.8(7)	86.9(8)	81.3(5)
O1-O2 × 2	99.7(8)	91.4(3)	97.7(9)	92.6(5)	97.9(8)	90.7(4)
O1-O2' × 2	77.5(8)	85.7(3)	78.7(1)	87.6(5)	81.2(8)	85.3(4)
O1-O4 × 2	87.7(6)	94.4(3)	90.4(8)	94.9(4)	88.4(6)	93.4(3)
O2-O4 × 2	88.0(7)	89.7(3)	91.2(9)	88.4(5)	91.4(7)	90(4)
O2-O4' × 2	94.5(7)	93.0(3)	91.8(1)	91.4(5)	89.4(7)	93.6(4)
O4-O4 × 1	100.7(8)	91.5(4)	99(1)	90.6(7)	97.4(8)	92.2(5)
M3						
O1-O1 × 2	82.4(6)	84.0(3)	83.5(8)	80.7(4)	84.5(7)	86.3(3)
O1-O1' × 2	97.6(6)	96.0(3)	96.5(7)	99.3(4)	95.5(6)	93.7(3)
O1-O3 × 4	80.4(7)	96.4(3)	98.3(8)	98.2(4)	97.8(7)	95.9(3)
O1-O3' × 4	69.4(8)	83.6(3)	81.7(9)	81.8(4)	82.2(7)	84.1(3)

리트벨트 계산 결과 이온들의 각 구조자리 좌표로부터 원자간 거리와 각도를 계산하였다 (Table 5, 6). X-선 회절자료의 경우 사면체 자리와 산소간의 평균 거리, <T(1)-O>와 <T(2)-O>가 각각 1.610-1.678 Å, 1.633- 1.644 Å로 다른 단결정법에 의해 구해진 투각섬석의 값들과 비슷하다 (Hawthorne, 1983; Robert *et al.*, 1993). 평

균 M-O 거리는 팔면체 자리인 M(1)이 2.00~2.03 Å, M(2)가 2.10~2.11 Å, M(3)가 2.07~2.17 Å의 범위를 보여주며 8 배위수 자리인 M(4)는 2.513 Å (XG), 2.515 Å (XD), 2.530 Å (XE)의 순서로 증가하는 수치를 갖는다. 이는 앞서 지적한대로 Mg에 의한 치환의 결과로 설명할 수 있다. 그러나 그 차이가 미세하고 리트

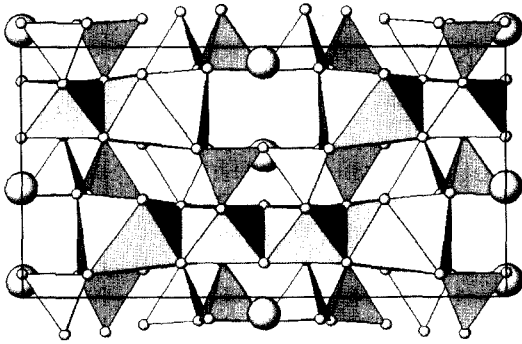


Figure 8. Crystal structure of dark green nephrite (XE) projected down to (001) (solid box indicates one unit cell).

벨트 계산상의 오차를 고려하면 화학조성의 변화가 구조자리의 변화라고 단정지어 말하기는 어려운 실정이다.

결 언

1. 춘천 연옥은 색깔에 따라 세 가지 유형(연녹색, 암녹색, 및 회색 연옥)으로 구분되고 이들은 각기 서로 다른 조성, 결정도 및 조직을 나타낸다. 연녹색 연옥이 가장 일반적인 유형으로 상대적으로 결정도가 높고 약간의 휘석 및 방해석을 불순물로서 함유하는 특징을 보인다. 암녹색 연옥은 낮은 결정도 및 입도와 불순물로서 Mg-녹니석을 함유하는 것이 특징이다. 이에 비해서 회색 연옥은 보다 극미립질 입도와 치밀한 조직을 나타내고 불순물이 거의 함유되지 않는 순수한 연옥질 투각섬석의 조성을 이룬다.

2. 연옥질 투각섬석 결정들은 그 폭이 5 μm 이하의 극미립질 침상 결정형을 이루며 서로 치밀하게 얽혀있는 연옥 특유의 조직을 나타낸다. 주사전자현미경 하에서 (110)의 벽개면의 발달이 현저하게 관찰되고, 주사탐침 현미경 하에서는 벽개면을 가로지르는 방향으로 특징적인 조선이 나타나는 것이 특징이다.

3. 연옥질 투각섬석은 흔히 혼성격자 구조형을 이룬다. 주로 단쇄형과 복쇄형이 결합한 3중쇄형 격자(Jt)가 복쇄형의 투각섬석 구조 내에서 불규칙적으로 협재되는 혼성격자구조가 가장 흔하다. 또한 드물지만 5중쇄형 (Ch) 격자와

4중-쇄형 격자도 정상적인 복쇄형 격자들 사이에서 불규칙적으로 혼재하기도 한다. 이와 같은 불규칙한 격자 혼재상은 회색 연옥에서 보다 현저하여 심화되면 소위 “stacking fault”가 형성되기도 한다. 이 같은 혼성격자 구조형의 존재는 춘천 연옥이 열역학적으로 비평형상태에서 형성되었음을 시사한다.

4. 리트벨트 법에 의한 구조검증을 통해서 구해진 연옥질 투각섬석들의 격자상수 값들은 X-선 회절의 경우, $a=9.837(1)\sim 9.9804(4)\text{\AA}$, $b=18.046(2)\sim 18.062(1)\text{\AA}$, $c=5.2765(7)\sim 5.2803(3)\text{\AA}$, $\beta=104.717(9)\sim 104.786(3)^\circ$ 로 계산되었다. 이에 비해서 중성자 회절법에 의해서 측정된 격자상수 값은 $a=9.8841(6)\sim 9.8933(7)\text{\AA}$, $b=18.1429(7)\sim 18.161(2)\text{\AA}$, $c=5.3024(3)\sim 5.3060(7)\text{\AA}$, $\beta=104.698(7)\sim 104.771(4)^\circ$ 로서 X-선 회절에 의한 값들과 약간의 차이를 보인다. 연옥질 투각섬석의 리트벨트 구조검증을 통해서 Ca에 대한 Mg의 치환에 의해 M(4) 자리의 크기가 작아지면서 b축의 단위포도 함께 줄어드는 결과를 얻을 수 있었으며, 이는 중성자 회절분석의 결과 M(4)의 자리점유율과 M(4)-O의 원자간 거리에 있어서도 같은 결과를 보여준다. 연옥질 투각섬석에 대한 리트벨트 법에 구조검증 결과는 연옥의 유형별 미시적 광물상과 혼성격자 구조형의 특징에 별다른 연계성이 없는 것으로 나타난다. 이는 연옥의 광물상과 결정상에서의 혼성 및 불규칙성이 X-선이나 중성자 회절 분석치에 표현될 수 있을 만큼 그 정도나 빈도가 크지 않기 때문인 것으로 해석된다.

사 사

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 과학기술기초 중점연구 연구비 (과제번호: 1998-015-D00276)에 의해서 연구되었다. 이 논문의 발행에 부분적으로 재정적 지원을 해준 강원대학교 부설 자원개발연구소에 대해서도 감사한다. 이 연구의 연구 대상인 연옥은 강원대학교 부설 ‘산업광물은행’에 수장된 시료를 사용하였다. 이 연구에 필요한 화학분석 및 전자현미 분석을 대행해준 기초과학지원연구소의 박은주 박사 와 이석훈 박사께 감사한다. 또한 이 논문 작성을 위한 X-선 회절 분석과 자료 정리를 도와준 강원대학교 광물학 교실 학부생들과 경상대학교 광물학 교실의 학생들에게도 사의를 표하고자 한다. 이 논문을 심사하고 원고교열을 해주신 한국자원연구소의 이동진

박사님과 충남대학교의 김원사 박사께 감사한다.

참 고 문 헌

- 노진환, 유재영, 최진범(1993), 춘천 연옥 광물의 성인, 대한지질학회지, 29, 199-224.
- 노진환, 조현구(1993), 춘천 연옥 광물의 광물학적 특성: 광물상, 광물 화학 및 혼성 격자 구조. 한국광물학회지, 6, 57-79.
- 심해섭(1998), 고분해능 중성자 분말 회절 장치 현황과 특성. 제2회 중성자산란 워크샵, 한국원자력연구소, KAERI/GP-127, 23-41.
- Ahn, J. H., Cho, M., Jenkins, D. M., and Buseck, P. R. (1991) Structural defects in synthetic tremolitic amphiboles. *Am. Mineral.*, 76, 1811-1823.
- Berar, 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.
- Blum, A. (1994) Determination of ilite/smectite particle morphology using scanning force microscope. In: Nagy, K.L. and Blum, A.E. (Eds.), *Scanning Probe Microscopy of Clay Minerals*, cms workshop lectures 7, The Clay Minerals Society, 171-202.
- 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.
- Chesterman, C. W., (1976) Nephrite in Main County, California. In: Chesterman, C. W. (Ed.), *California Jade*, California Division of Mines and geology, special publication 49, 53 p.
- Cox, D. E., Hastings, J. B., Thomlinson, W., and Prewitt, C. T. (1983) Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data. *Nuel. Instrum. Methods*, 208, 573-578.
- Dorling, M. and Zussman, J. (1987) Characteristics of asbestiform and non-asbestiform calcic amphiboles. *Lithos*, 20, 469-489.
- Hawthorne, F. C. (1983) The crystal chemistry of the amphiboles. *Can. Mineral.*, 21, 173-480.
- Hawthorne, F. C. and Grundy, H. D. (1976) The crystal chemistry of the amphiboles: IV. X-ray and neutron refinements of the crystal structure of tremolite. *Can. Mineral.*, 14, 334-345.
- Joswing, W. and Fuess, H. (1990) Refinement of a one-layer chlorite. *Clays and Clay Minerals*, 38, 216-218.
- Kim, S. J., Lee, D. J., and Chang, S. W. (1986) A mineralogical and gemological characterization of the Korean jade from Chuncheon, Korea. *J. Geol. Soc. Korea*, 22, 278-288.
- Leake, B. E., (1978) Nomenclature of amphiboles. *American Mineralogist*, 63, 1023-1052.
- Mallinson, L. G. (1980) Termination of planar defects in the amphibole mineral nephrite observed by high-resolution electron microscopy. *Acta Cryst.*, A36, 378-381.
- Mallinson, L. G., Jefferson, D. A., Thomas, J. M., and Hutchison, J. L. (1980) The internal structure of nephrite. *Royal Soc. London., Phil. Trans.*, A295, 537-551.
- Malmros, G. and Thomas, J. O. (1977) Least-square structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automated micro densitometer. *J. Appl. Cryst.*, 10, 7-11.
- Parrish, W., Hart, M., and Huang, T. C. (1986) Rietveld refinement of synchrotron X-ray data. *J. Appl. Cryst.*, 19, 92-100.
- Post, J. E. and Bish, D. L. (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Modern Powder Diffraction* (Chap. 9). *Rev. in Mineral. Vol. 20*, Mineral. Soc. Am., 277-308.
- 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.
- Robert, J.-L., Della Ventura, G., Raudsepp, M., and Hawthorne, F. C. (1993) Rietveld structure refinement of synthetic strontium-rich potassium-rich richterites. *Eur. J. Mineral.*, 5, 199-206.
- 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 Programs DBWS-9006PC for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. unpublished, Georg. Inst. Tech.
- Schneider, M. (1993) WYRIET, version 3: Powder profile refinement and structure analysis package for personal computers. Unpublished, Starnbergerweg, Germany.
- Suturine, A. N., (1986) Physicochemical model of nephritization. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 291, 689-692.
- Tan, L. P., Lee, C. W., Chen, C. C., Tien, P. L., Tsui, P. C., and Yui, T. F., (1978) A mineralogical

- study of the Fentien nephrite deposits of Hu alien, Taiwan. National Science Council, Republic of China, NSC special publication 1, 81 p.
- Turner, F. J. (1935) Geological investigations of the nephrites, serpentines, and related "green stones" used by the Maoris of Otago and South Canterbury. Royal Society of New Zealand, Trans. and Proc., 65, 187-210.
- Veblen, D. R. (1991) Polysomatism and polysomatic series: A review and applications. Am. Mineral., 76, 801-826.
- Veblen, D. R. (1992) Electron microscopy applied to nonstoichiometry, polysomatism, and replacement reactions in minerals. In: Buseck, P. R. (Ed.), Reviews in Mineralogy, 27A, 181-229.
- 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.
- Zoltai, T. (1981) Amphibole asbestos mineralogy. In: Veblen, D. R. (Ed.), Reviews in Mineralogy, 9A, 237-278.
-
- 2000년 5월 18일 원고접수, 2000년 6월 20일 게재승인.