

석류석과 녹염석간의 철-알루미늄 교환에 관한 실험암석학적 연구

김형식* · 김진섭** · 김기영* · 이설경* · 신의철* · 권용완*

* 고려대학교 이과대학 지구환경과학과, ** 부산대학교 자연대학 지질과학과

요 약 : 순수하게 제조한 합성광물을 시작 물질로 하여 석류석과 녹염석간의 철·알루미늄 교환 반응에 대한 고온·고압 실험 결과, 분배계수 K_D 와 온도 및 압력과의 상관관계가 밝혀졌다. 이는 석류석과 녹염석의 공존관계가 지질 온도계로서 역할을 할 수 있다는 것을 뒷받침해 주는 주요한 의미를 갖게 되는 것이다. 지금까지 녹염석이 관여 되어 있는 화학 반응의 실험적 연구는 녹염석 고용체의 순수한 단성분이나 그 고용체의 합성이 불가능하였고 자연산 녹염석을 사용하였거나, 다른 여러 광물상에 부수적으로 생성된 합성 녹염석을 단편적으로 사용하였기 때문에 석류석·녹염석 지질온도계가 수립될 수 없었다.

2Kb, 4Kb, 10Kb에서 석류석·녹염석간의 철·알루미늄 분배계수(K_D)와 온도와와의 관계를 각각 도식화 하였으며 온도는 압력에 비하여 K_D 값에 매우 큰 영향을 미친다. 즉 온도가 증가함에 따라 Fe^{+3} 는 석류석에서 이동하여 녹염석으로 재 배치되며, 반대로 Al^{+3} 는 녹염석에서 나와 석류석으로 들어간다. 이는 온도가 증가함으로써 금속원소인 알루미늄이 전기적으로 양성이 되어 수화광물이며 단사정계에 속한 녹염석에서 일출되어 무수광물이며 등축정계에 속하는 석류석으로 재 배치되는 것이다. 압력은 온도에 비하여 석류석·녹염석 지질온도계에 심대한 영향을 주지는 못 한다. 그러나 500°C에서 압력이 증가함에 따라 K_D 의 값이 약간 감소하는 경향을 보여 준다. 이는 압력의 증가가 미미하지만, 온도 증가의 경우와는 반대로, Fe^{+3} 이 녹염석에서 일출되어 석류석으로 재 배치 된다는 것을 의미한다.

핵심어 : 변성암석학, 고온·고압, K_D , 실험암석학, 지질온도계, 석류석, 녹염석, 시작물질

서 론

변성암류 중에 공존하여 나타나는 여러 종류의 변성 광물군 즉, 석류석과 흑운모, 흑운모와 근청석, 흑운모와 녹염석, 석류석과 근청석등에 대한 실험암석학적 연구는 이들 변성 광물군이 포함된 변성암의 생성온도와 생성압력을 밝히기 위해 지금까지 선진 외국의 많은 학자들에 의해 수행되어 왔다. 따라서 이들 변성 광물군에 대한 실험 암석학적 연구 결과를 토대로 해서 이질암 기원의 변성암에 대한 생성환경은 이 변성 광물군을 그 지질 온도계와 지질 압력계로 사용하여 규명되었던 것이다.

그러나 석회질암 기원이나 염기성암 기원의 변성암의 경우 지금까지 확실한 지온계와 지압계로써 사용될 수 있는 실험암석학적 연구 결과가 많지 않은 실정이며 특히 녹색편암상, 녹염석-엠피블라이트 상에 해당하는 온도, 압력 범위에서는 그 연구실험이 거의 없는 형편이다.

그로슬라라이트, 안드라다이트와 같은 석류석 그리고 녹염석, 조이사이트 등은 녹색 편암상, 녹염

석-엠피블라이트상과 엠피블라이트상에 해당하는 변성작용을 받아 생성된 석회질암 기원이나 염기성암 기원의 변성암 중에 매우 풍부하게 나타난다. 그러나, 석류석과 녹염석이 공존하여 나타나는 경우는 어떤 일정한 온도, 압력 범위에 국한하며, 이는 석류석과 녹염석 사이의 철과 알루미늄의 교환에 의한 분배관계가 변성온도 및 변성압력과 밀접한 관련이 있다는 것을 의미한다. 또한 실제로 여러지역의 다양한 변성암류를 조사 연구한 결과 석류석과 녹염석 사이의 철과 알루미늄 교환에 의한 분배관계는 변성도와 명백하게 연관되어 있다는 것이 확인되었다. 다만, 아직까지 이에 대한 실험 암석학적 연구결과가 국내외를 막론하고 전혀 없기 때문에 석회질이나 염기성 기원의 변성암류 중에 풍부하게 나타나는 석류석과 녹염석을 지질온도계와 지질 압력계로 사용하지 못하고 있다.

석류석 고용체와 녹염석 고용체 사이의 철·알루미늄 교환에 의한 분배계수는 압력보다는 여러 특정한 온도 조건에서 일정한 값을 갖게 되며, 또 이러한 상호 관련성을 실제 자연현상에 적용하여

Table 2. Synthetic run data of grossular, andradite, garnet solid solutions, zoisite and epidote solid solutions

Run No.	Starting composition	Temperature(°C)	Pressure (Kb)	Time (days)	Run products
K-1	Ca ₃ Al ₂ FeSi ₃ O ₁₂ glass	800	2	20	grossular
K-12	Ca ₃ Al ₂ FeSi ₃ O ₁₂ glass	800	2	25	grossular
K-2	Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ gel	650	2	19	andradite
K-19	Ca ₂ Al ₂ FeSi ₃ O ₁₂ (OH)gel	500	4	23	pistacite
K-20	Ca ₂ Al ₂ FeSi ₃ O ₁₂ (OH)gel	500	4	19	pistacite
K-85	Ca ₂ Al ₂ FeSi ₃ O ₁₂ (OH)gel	500	4	19	pistacite
K-21	Prehnite + Hematite	560	4	15	Ps + Hm + Prehnite
K-22	Ca ₃ Fe ₂ Si ₃ O ₁₂ gel	650	2	20	andradite
K-43	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH) oxide	620	16	1.5	zoisite
K-43-1	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH) oxide	740	18	1.5	zoisite
K-62	Ep (Ps ₁₀) gel	450	4	12	epidote(Ps ₁₀)
K-85-2	Ep (Ps ₁₀) gel	560	4	15	epidote(Ps ₁₀)
K-63-3	Gr ₇₅ Ad ₂₅ gel	800	2	7	garnet(Gr ₇₅ Ad ₂₅)
K-64	Gr ₅₀ Ad ₅₀ gel	720	2	7	garnet(Gr ₅₀ Ad ₅₀)
K-64-1	Gr ₅₀ Ad ₅₀ gel	725	2	7	garnet(Gr ₅₀ Ad ₅₀)
K-64-3	Gr ₅₀ Ad ₅₀ gel	720	2	8	garnet(Gr ₅₀ Ad ₅₀)

이상 완전 혼합하여 만들었다. 이 세성분에 대해 약 20번 정도의 많은 실험이 1Kb~4Kb, 400°C~600°C 사이에서 행해졌고, 반응속도가 매우 느릴 것을 감안해서 한가지 실험에 약 30-45일의 시일이 주어졌으며, 철 성분이 포함된 반응이기 때문에 산소분압이 적절히 조절될 수 있는 Huebner(1971)의 Solid oxygen buffer technique의 실험 방법을 채택 하였다.

상기한 4개의 광물상이 적당히 섞인 시작물질은 여러 특정한 온도, 압력에서의 상평형 실험을 통해 결국 그 온도 및 압력에 안정한 석류석 고용체와 녹염석 고용체의 두 광물상으로 이루어지며, 이 두 고용체는 EPMA에 의해 정확히 그 화학성분이 측정되었다. 또한 특별히 고안된 시작물질 D,E가 부수적으로 제조 사용되었으며 전자는 녹염석(Ps_{33.3})과 석류석(Grossular₅₀ Andradite₅₀)이, 후자는 크리노조이사이트와 석류석(Grossular₅₀ Andradite₅₀)이 몰비율로 2 : 98로 섞여 만들었다. 이는 석류석이 반응에 매우 느리게 작용하여 실험을 통하여 그 화학성분이 크게 변화 하지 않은데 반하여, 녹염석 고용체는 더 민감하게 반응하므로 특정한 온도에 일치하는 분배계수(K_D)를 구하기 위함이다.

합성광물과 기재

그로술라라이트

그로술라라이트를 합성하기 위해 CaCO₃, γ-Al₂O₃,

α-크리스토팔라이트를 스토이키오메트릭 비율로 섞어서 혼합산화물을 준비하고, 이 혼합산화물을 대기압에서 1300°C로 가열해 유리질로 만든다. 이를 금튜브(내부직경 : 5 mm)에 넣어 웰딩한 다음 2 Kb, 800°C에서 20일동안의 실험을 통해 순수한 인공 그로술라라이트를 합성하였다(Table 2). 이는 종래의 혼합산화물에서 직접 합성하는 것보다 훨씬 순도가 높으며 XRD와 편광현미경하에서도 거의 완전히 결정화되어 있음이 확인된다. 합성 그로술라라이트 결정은 무색이며 입자의 크기는 직경이 약 5마이크론 정도이고 도데카헤드론의 결정면이 잘 발달되어 있다. 그 화학성분은 시작물질의 그것과 거의 동일하다 (Table 3).

안드라다이트

안드라다이트의 합성은 다음과 같은 특별한 방법에 의해서만 가능하였고 그의 방법은 결정화 작용의 정도가 미약하거나 순도가 매우 낮았다. 즉 CaCO₃, 철분말, Al(NO₃)₃, (C₂H₅O)₄Si에서 안드라다이트 성분의 젤을 조제했다. 이 안드라다이트 젤을 은-팔라듐 튜브(내부직경 : 3 mm)에 넣어 웰딩하여 이중 캡슐을 만들어 산소분압을 HM 바피로 유지하도록 하였다. 이를 2 Kb, 650°C에서 19일동안의 실험을 통해 순수한 인공 안드라다이트를 합성하였다.(Table 2). 만약 f₀₂의 값이 NNO 바피와 같이 낮은

Table 3. Electron microprobe analyses of synthetic minerals formed at various conditions.

Garnet	K-1 (800°C, 2 Kb, 20 days)		K-2 (650°C, 2 Kb, 19 days)		K-64 (720°C, 2 Kb, 7 days)	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
SiO ₂	39.948	39.903	35.314	37.890	36.623	37.489
Al ₂ O ₃	21.970	22.418	0.000	0.349	10.396	10.694
Fe ₂ O ₃	0.436	0.443	32.007	31.718	34.129	35.246
CaO	36.901	38.171	32.729	30.500	16.602	16.967
Total	99.335	100.925	100.131	100.457	97.750	100.396
Number of ions on the anhydrous basis of 12(0)						
Si	3.018	2.977	2.986	3.138	2.991	2.983
Al	1.956	1.971	0.000	0.034	1.001	1.003
Fe ₃	0.025	0.025	2.042	1.977	2.987	3.005
Ca	2.993	3.051	2.965	2.707	1.020	1.016
Total	7.992	8.024	7.993	7.856	7.999	8.007
Epidote	K-20 (500°C, 4 Kb, 19 days)		K-43 (620°C, 16 Kb, 1.5 days)			
	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)	
SiO ₂	35.353	35.959	39.662	39.772	39.267	
Al ₂ O ₃	22.069	21.960	34.001	33.411	34.059	
Fe ₂ O ₃	20.380	17.118	0.275	0.660	0.309	
CaO	21.094	20.140	25.303	25.115	25.024	
Total	98.896	95.177	99.240	98.958	98.660	
Number of ions on the anhydrous basis of 12.5(0)						
Si	2.845	2.964	3.010	3.029	2.990	
Al	2.094	2.133	2.967	2.925	2.989	
Fe ⁺³	1.234	1.061	0.016	0.036	0.068	
Ca	1.819	1.779	2.007	1.999	1.996	
Total	7.992	7.937	8.000	7.989	7.993	

경우에는 Fe⁺² 화합물이 생성되면서 안드라다이트는 합성할 수 없다.

합성 안드라다이트의 결정은 암회색을 띠며 입자의 크기는 직경이 약 3내지 4마이크론이고 도데카헤드론의 결정형을 잘보여 준다. 합성안드라다이트의 화학성분을 EPMA에 의해 확인하면 Table 3에서 보는 바와같이 시작 물질의 성분과 정확히 일치한다.

석류석 고용체 (Gr₅₀ Ad₅₀)

연구에 사용될 특정한 성분의 석류석 고용체 (Grossularite : 50%, Andradite : 50%)을 자연계에서 구한다는 것은 전혀 불가능하여 합성을 시도하였다. 즉 안드라다이트의 합성과 같은 방법으로 석

류석 고용체(Gr₅₀ Ad₅₀) 성분의 젤을 조제하여, 은-팔라듐 튜브(inside)와 금 튜브(outside)의 이중 캡슐을 만들었으며, 금 튜브속에 HM 바퍼를 넣어 산소분압을 조절하였다. 2 Kb, 720°C의 조건으로 7 일동안 유지시킨 결과 순수한 석류석 고용체 (Gr₅₀ Ad₅₀)를 합성 하였다(Table 2).

합성 석류석 고용체(Gr₅₀ Ad₅₀)의 결정은 회색을 띠며 입자의 크기는 4내지 5마이크론 정도이고 도데카헤드론의 결정형을 나타낸다. 그 화학성분을 EPMA에 의해 확인하면 Table 3과 같이 원래 시작물질과 거의 동일하다.

조이사이트

순수 광물을 합성해 내는 여러 작업 가운데 쉬운

Table 4. Experimental run data of the cation exchange reaction; Andradite + Clinozoisite = Grossularite + Pistacite starting from oxide mixtures (A); molar(Andradite : clinozoisite : grossularite : pistacite)=(3 : 1 : 1 : 3), (B); (1 : 1 : 1 : 1), (C); (1 : 3 : 3 : 1), (D); molar (pistacite : Gr₅₀Ad₅₀)=(2 : 98), (E); molar (clinozoisite : Gr₅₀Ad₅₀)=(2 : 98), (A'); molar(pistacite : andradite : grossularite)=2 : 1 : 1.

Run No.	Starting mix	Buffer	P(Kb)	T(°C)	Duration(days)	Condensed run products
K-28	C	HM	2	450	38	Epidote + Garnet
K-29	B	HM	2	450	38	Garnet + Epidote
K-30	C	HM	2	450	38	Epidote + Garnet
K-31	A'	HM	2	500	35	Epidote + Garnet
K-37	B	HM	2	450	38	Garnet + Epidote
K-38	C	HM	2	450	38	Epidote + Garnet
K-39	A	HM	2	475	45	Garnet + Epidote
K-40	B	HM	2	475	45	Garnet + Epidote
K-41	C	HM	2	450	38	Epidote + Garnet
K-45	A	HM	2	500	35	Garnet + Epidote
K-54	C	HM	4	450	37	Garnet + Epidote
K-57	A	HM	4	475	37	Garnet + Epidote
K-58	E	HM	4	475	37	Garnet + Epidote
K-65	A'	HM	4	600	35	Garnet + Epidote
K-66	A'	HM	4	600	35	Garnet + Epidote
K-68	D	HM	4	600	35	Garnet + Epidote
K-69	E	HM	4	600	35	Garnet + Epidote
K-71	D	HM	2	400	35	Garnet + Epidote
K-72	D	HM	2	400	35	Garnet + Epidote
K-73	B	HM	2	450	34	Garnet + Epidote
K-74	B	HM	2	450	34	Garnet + Epidote
K-76	B	HM	4	500	36	Garnet + Epidote
K-77	B	NNO	10	700	7	Epidote + Garnet
K-81	D	NNO	10	650	18	Garnet + Epidote
K-82	B	NNO	10	650	18	Epidote + Garnet

것이 하나도 없지만 조이사이트를 합성하는 작업이 야말로 특히 어려워서 많은 노력과 시간이 들었다. 조이사이트 산화물을 1400°C로 가열하여 유리질로 만들고 이를 미세하게 가루로 만들어 백금 튜브(내부 직경 d. 4 mm)에 넣어 웰딩하여 캡슐을 만든다. 이 캡슐을 피스톤 실린더를 사용하여 16~18 Kb, 620~740°C의 조건을 30시간 유지시켜 순수한 조이사이트를 합성 하였다(Table 2). Run #K-43의 16 Kb, 620°C에서 약 90% 정도가 결정화되었지만 Run #K-43-1의 18 Kb, 740°C에서는 거의 완전히 결정화 되었다. 6 Kb 이하의 조건에서 조이사이트가 결정화되는 것은 극히 어렵다는 것이 여러번의 실험결과 증명 되었다.

합성 조이사이트는 자형이며 주상의 결정형으로 나타난다. 입자의 크기는 약 10내지 40 마이크로 이고 유백색을 띤다. 합성조이사이트의 화학성분을 EPMA에 의해 확인하면 Table 3가 같이 원성분과

거의 동일하여 합성 실험이 잘 진행된 것을 알 수 있다.

녹염석 고용체 (P_{S33}, P_{S10})

녹염석 고용체에서 피스타카이트 성분이 33(P_{S33})과 10(P_{S10})에 해당하는 젤을 CaCO₃, 철분말, Al(NO₃)₃, (C₂H₅O)₄Si에서 제조한다. 이 젤을 은-팔라듐 튜브(내부 직경; 3 mm)에 넣고 웰딩한다음, 다시 Fe₂O₃로 채운 금 튜브(내부 직경 5 mm)에서 웰딩하여 이중캡슐을 만들었다. 이로써 HM바피로 산소분압을 조절하였으며, 이를 4 Kb, 500°C, 560°C의 조건을 각각 19일과 15일동안 유지시켜 녹염석 고용체(P_{S33}, P_{S10})를 합성하였다(Table 2).

녹염석 고용체는 4 Kb 이상에서만 합성이 가능하였으며 그 이하의 압력에서는 시딩 기술(seeding technique) 등의 어떠한 방법에 의해서도 그

Table 5. Electron microprobe analyses of garnet s.s. and epidote s.s. formed at experimental runs demonstrating the cation exchange reaction; Andradite + Clinozoisite = Grossularite + Pistacite.

Garnet	2 Kb Runs			4 Kb Runs						10 Kb Runs	
	K-31	K-73	K-74	K-66	K-65	K-57	K-76	K-58	K-54	K-77	K-82
SiO ₂	37.139	37.528	37.695	37.420	37.776	36.883	36.884	36.915	38.946	38.429	38.464
Al ₂ O ₃	10.459	11.733	11.739	10.387	9.939	7.329	12.668	11.570	13.954	15.763	14.464
Fe ₂ O ₃	17.805	15.813	14.533	18.690	18.548	21.370	15.290	17.387	12.193	10.262	13.000
CaO	35.083	35.127	35.601	33.913	34.680	34.930	35.590	35.007	35.689	35.178	34.761
Total	100.487	100.201	99.560	100.410	100.943	100.512	100.433	100.880	100.782	99.631	100.690
Si	2.962	3.061	3.002	3.059	2.998	2.985	2.979	3.030	3.050	2.955	3.114
Al	0.983	1.083	1.102	0.950	0.930	0.699	1.144	1.097	1.330	1.467	1.380
Fe	1.069	0.932	0.872	1.091	1.108	1.302	0.882	1.052	0.742	0.610	0.792
Ca	2.998	2.947	3.030	2.820	2.949	3.029	3.004	3.017	3.003	2.976	3.015
Total	8.012	8.023	8.006	7.920	7.985	8.015	8.004	8.196	8.125	8.008	8.299
And mol %	53.1	46.3	44.2	53.5	54.4	65.6	44.0	49.0	35.8	30.0	35.8
Epidote	K-31	K-73	K-74	K-66	K-65	K-57	K-76	K-58	K-54	K-77	K-82
SiO ₂	38.034	37.951	38.201	36.920	37.109	37.356	37.420	37.701	38.703	37.593	37.366
Al ₂ O ₃	23.122	26.480	26.300	21.502	22.151	24.882	26.311	25.112	30.721	23.983	25.795
Fe ₂ O ₃	13.770	8.920	9.312	15.751	15.790	14.950	11.322	10.702	3.924	12.883	11.597
CaO	22.288	23.421	23.507	23.812	22.940	21.621	23.751	23.303	23.536	22.350	23.863
Total	97.215	96.772	97.320	97.985	97.990	98.809	98.804	97.818	96.884	96.809	98.621
Si	3.041	2.997	3.002	2.981	2.961	3.023	2.930	3.010	3.038	3.010	2.979
Al	2.178	2.464	2.443	2.040	2.070	2.253	2.431	2.351	2.771	2.264	2.360
Fe	0.828	0.530	0.551	0.955	1.961	0.865	0.672	0.641	0.226	0.776	0.677
Ca	1.909	1.981	1.984	2.050	1.949	1.771	1.990	1.990	1.929	1.918	1.985
Total	7.956	7.972	7.980	8.026	7.941	7.911	8.023	7.992	7.964	7.965	8.002
100×Fe/ (Fe×Al) ^{M3}	27.5	17.7	18.4	32.1	31.0	27.7	22.2	21.4	7.5	25.5	22.4
K _D	0.52	0.38	0.42	0.60	0.57	0.42	0.50	0.44	0.21	0.85	0.63

Run numbers are the same as those of Table 4.

K_D: partition coefficient, X_{Fe}^{Ep}/X_{Fe}^{Gr}

합성이 불가능하였고 녹염석 고용체 대신 철산화물 내지 다른 규산염 광물들이 생성되었다.

합성된 녹염석 고용체는 자형이고 주상의 결정형을 보여 준다. 입자의 크기는 20내지 40 마이크로미터이고 녹색 또는 황녹색을 띤다. 그 화학성분을 EPMA 분석 결과 P_{S33}은 Table 3과 같이 원성분과 거의 동일하며, XRD 또는 편광현미경 하에서 다른 광물상의 존재는 볼 수 없다. Fe⁺³/(Fe⁺³+Al)의 비는 Table 3에서 0.33~0.37이지만 일반적으로 f_{O2}의 값과 밀접한 관계를 갖고 있다. Holdaway(1972)와 Kim and Liou(1981)에 의하면 f_{O2}의 값이 낮아짐에 따라 녹염석 고용체의 Fe⁺³/(Fe⁺³+Al)의 비는 낮아진다.

실험 결과

양이온 교환반응 Andradite + Clinozoisite = Grossularite + Pistacite에 대한 고온·고압 실험을 2 Kb, 4 Kb, 10 Kb에서 HM 바퍼와 NNO 바퍼 상태에서 (A), (B), (C), (D), (E), (A') 등의 시작물질을 사용하여 400°C, 450°C, 475°C, 500°C, 600°C, 650°C, 700°C 하에서 최단 7일에서 최장 45일동안 각각 수행하였다. 이들 실험 결과들을 정리하면 Table 4와 같다.

반응속도가 어느정도 빠른 10 Kb 실험에서는 7일 내지 18일 사이에 평형 상태에 도달하였지만 반응속도가 매우 느린 2 Kb 실험에서는 38일 내지

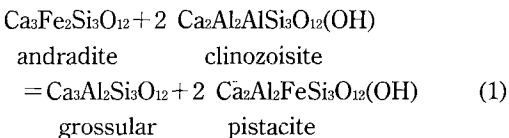
45일동안의 장시간의 실험이 계속되어야 비로소 평형 상태에 도달한다. 시작물질로써 표에서 보는 바와 같이 성분이 다른 3개 또는 4개의 합성광물을 사용하였지만 반응후 생성물질은 일정한 성분을 갖는 석류석 고용체와 녹염석고용체의 두 광물상이 평형으로 공존하여 있는 것이 확인된다.

양이온 교환 반응 실험에 의해 생성된 석류석 고용체와 녹염석 고용체에 대한 전자현미 분석을 2 Kb 실험에서 2개, 4 Kb 실험에서 6개, 10 Kb 실험에서 2개 골라서 수행하였고 이를 정리하면 Table 5와 같다. Table 5에서는 또한 산소의 기준 이온수를 각각 12와 12.5로하여 석류석과 녹염석의 양이온들의 수를 각각 계산하여 부기하였다. 그리고 알루미늄과 철과의 상호 구성비를 알기위해 석류석의 알만단 몰 %와 녹염석의 피스타카이트 성분비를 표시하였다.

변성 압력보다 변성 온도에 매우 민감한 값을 가지는 K_D (partition coefficient) = X_{Fe}^{Ep}/X_{Fe}^{Gr} 를 계산하였으며 표의 최하단에 표시하여 각각의 반응실험의 온도 및 압력 조건과 K_D 의 값을 서로 비교 검토하였다.

양이온 교환 반응에 대한 고온·고압 실험 결과들을 분배도에 표시하여 평형상태로 공존하는 석류석과 녹염석간의 철·알루미늄의 분배계수(K_D)와 그 온도·압력과의 관계를 알아보면 Fig. 1, 2, 3, 4와 같다.

양이온 교환 화학 반응식은 다음과 같다.



석류석과 녹염석고용체는 이성분계로써 완전 고용체임을 감안하면 (Strens, 1965; Liou, 1973; Liou & Kim, 1982) 화학 반응식(1)에 대한 분배계수는 다음 식에서 얻어진다.

$$\begin{aligned} -\mu_{ad}^{\circ} - RT \ln X_{Fe}^{Gr} - \mu_{clz}^{\circ} - RT \ln X_{Al}^{Ep} + \mu_{gr}^{\circ} + \\ RT \ln X_{Al}^{Gr} + \mu_{ps}^{\circ} + RT \ln X_{Fe}^{Ep} = 0 \quad (\text{at equilibrium}) \end{aligned}$$

(2)식에서 μ° 는 순수한 단성분(i)의 화학적 포텐셜이고 X_{Fe}^{Gr} 는 석류석 중의 앤드라다이트의 mol 비 즉 Fe/(Fe + Al)비이며, X_{Al}^{Gr} 는 석류석 중의 그로슈라의 mol 비 즉 Al/(Fe + Al)비이다. X_{Fe}^{Ep} 는 녹염석의

M (3) 자리에서 Fe/(Fe + Al) 비이며, X_{Al}^{Ep} 는 Al/(Fe + Al)비이다

$$\Delta G = -RT \ln (X_{Fe}/X_{Al})^{Ep}/(X_{Fe}/X_{Al})^{Gr} \quad (3)$$

$$\log K_D = \log (Fe/Fe + Al)^{Ep(M3)} / (Fe/Fe + Al)^{Gr} \quad (4)$$

ΔG 는 화학 반응식(1)의 Gibb's free energy이고 K_D 는 분배계수, R는 기체상수이다.

온도에 따른 분배계수 (K_D)의 변화는 식(1)에서 열 용량 ΔC_p 가 일정한 압력에서 거의 0에 가깝다고 가정할 때 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln \frac{K_{D1}}{K_{D2}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5)$$

K_{D1} 는 온도 T_1 에서의 분배계수이며 ΔH 는 식(1)의 엔탈피 변화양이다. 온도에 따라 K_D 는 일정한 값을 갖는다.

분배계수 K_D 에 대한 압력의 효과는 다음식으로 표시된다.

$$\ln \frac{K_{D1}}{K_{D2}} = \frac{\Delta V(P_2 - P_1)}{RT} \quad (6)$$

K_{D1} 는 압력 P_1 에서의 분배계수이며 ΔV 는 식(1)의 부피 변화량이다. ΔV 가 매우 작거나, 약 5×10^{-3} cal/atm (0.2 cc) 이하이면 압력은 분배계수에 큰 영향을 주지 않는다 (Holdaway, 1972; Liou, 1973).

그림 1, 2, 3 와 표5에서 볼 수 있는 바와 같이 녹염석(M3)의 Fe/(Fe + Al) 원자비는 석류석의 그것보다 항상 낮은 것이 특징이며 그 반대 되는 경우는 없다. 분배계수는 2 Kb 실험에서는 0.38에서 0.5의 범위내에 있고, 4 Kb 실험에서는 0.21에서 0.60, 그리고 8 Kb 실험에서는 0.63에서 0.85로 높다.

토의 및 암석학적 적용

공존하는 광물들 사이에 Fe와 Al의 분배 문제는 Fe^{+3} 와 Al^{+3} 이온의 반경이 각각 0.645와 0.530Å로 Fe^{+3} 이온이 약간 크기만 대체로 비슷하므로 예견되어온 것이다. 또한 그로슈라의 octahedral site와 크리노조이사이트의 M(1), M(2), M(3) site의 Al-O 본드의 평균 길이가 각각 1.924, 1.906, 1.878, 1.977Å이기때문에 Fe^{+3} 이온은 녹염석의 M(3) site를 선호한다는 것도 알려진 사실이다.

Holdaway(1972)는 3 Kb, 640°C의 합성실험에서 석류석과 녹염석 간의 분배 관계를 연구한 바 있지만

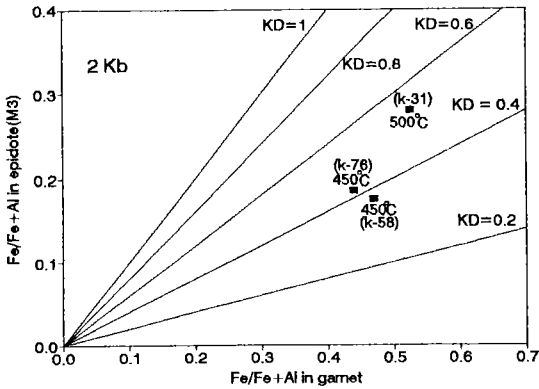


Fig. 1. Phase-correspondence diagram to show partitioning of Fe^{+3} and Al between coexisting garnet and epidote based on experimental results at 2 Kb. Epidote and garnet are equilibrium reactant and product (Tables 4 and 5).

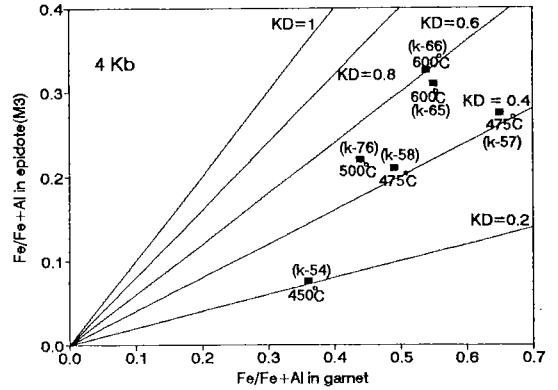


Fig. 2. Phase-correspondence diagram to show partitioning of Fe^{+3} and Al between coexisting garnet and epidote based on experimental results at 4 Kb. Epidote and garnet are equilibrium reactant and product (Tables 4 and 5).

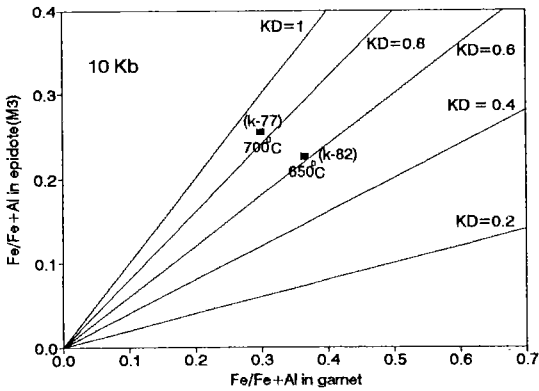


Fig. 3. Phase-correspondence diagram to show partitioning of Fe^{+3} and Al between coexisting garnet and epidote based on experimental results at 10 Kb. Epidote and garnet are equilibrium reactant and product (Tables 4 and 5).

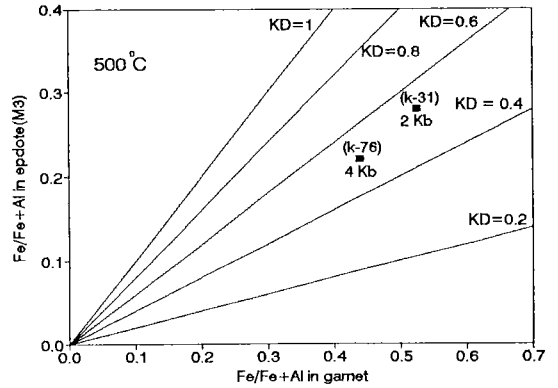


Fig. 4. Phase-correspondence diagram to show partitioning of Fe^{+3} and Al between coexisting garnet and epidote based on experimental results at 500°C. Epidote and garnet are equilibrium reactant and product (Tables 4 and 5).

그 결과가 자연계의 그것과 부합되지 못하고 또한 다양한 압력·온도 조건에서 실험을 하지 못하였기 때문에 두 광물에 대한 체계적인 분배관계를 세우지 못하였다.

이번에 순수하게 제조한 합성광물을 시작물질로 하여 석류석과 녹염석간의 철·알루미늄 교환 반응에 대한 고온·고압 실험 결과 분배계수 K_D 와 온도 및 압력과의 상관관계가 밝혀졌다 (Fig. 1, 2, 3, 4). 이 결과는 Perchuk and Arandvich(1979)의 이론적인 연구 결과와도 잘 부합된다. 이는 석류석과 녹염석의 공존 관계가 지질온도계로써 역할을 할 수

있다는 것을 뒷받침해 주는 주요한 의미를 갖게 되는 것이다. 지금까지 녹염석이 관여 되어 있는 화학 반응의 실험적 연구는 녹염석 고용체의 순수한 단성 분이나 그 고용체의 합성이 불가능하였고 자연산 녹염석을 사용하였거나, 다른 여러 광물상에 수반되어 생성된 합성녹염석을 단편적으로 취급하였기 때문에 석류석·녹염석 지질온도계가 수립될 수가 없었다.

Fig. 1, 2, 3은 2 Kbar, 4 Kbar, 10 Kbar에서 석류석·녹염석 간의 철·알루미늄 분배계수(K_D)와 온도와 의 관계를 각각 도식화 한 것으로, 압력과 K_D 의 값을

Table 6. P-T formation parameters for some garnet-epidote rocks

Locality (author)	X_{Fe}^{Ep}	X_{Fe}^{Gr}	P(Kb)	T(°C)
Mistake Creek, New Zealand (Coombs <i>et al.</i> , 1977)	0.03	0.49	2~3	330
Dun Mountain, New Zealand (Coombs <i>et al.</i> , 1977)	0.23	0.67	2~3	390
Chichibu Mine, Japan (Kitamura, 1975)	0.24	0.55	1	480
Tyrnyaus, North Caucasus (Aranovich, 1979)	0.24	0.53	1	470

알면 공존하는 석류석과 녹염석의 생성온도를 즉시 알 수 있다. 압력에 비하여 K_D 값에 매우 큰 영향을 미친다. 즉 온도가 증가함에 따라 Fe^{+3} 는 석류석에서 이동하여 녹염석으로 재 배치되며, 반대로 Al^{+3} 는 녹염석에서 나와 석류석으로 들어간다. 이는 온도가 증가함으로써 금속원소인 알루미늄이 더욱 전기적으로 양성이 되어 수화광물이며 단사정계에 속하는 녹염석에서 일출되어 무수광물이며 등축정계에 속하는 석류석으로 재 배치된다는 사실과 부합이 된다(Perchuk & Aranovich, 1979).

압력은 온도에 비하여 석류석·녹염석 지질온도계에 심대한 영향을 주지는 못한다. 그러나 그림 4에서 보는 바와같이 500°C에서 압력이 증가함에 따라 K_D 의 값이 약간 감소하는 경향을 보여준다. 이는 압력의 증가가 미미하지만, 온도 증가의 경우와는 반대로, Fe^{+3} 이 녹염석에서 일출되어 석류석으로 재 배치된다는 것을 의미한다.

본 연구결과 새로 수립된 석류석·녹염석 지질온도계를 여러 변성암 지역에 적용하여 보면 Table 6과 같다. 이는 석류석·녹염석이 공존하는 변성암의 생성온도와 환경이 석류석·녹염석 지질온도계와 잘 부합된다. 따라서 접촉교대 광상인 스카른지대나 녹염석 앰피블라이트상, 녹색편암상에 속하는 변성암류의 생성환경을 규명하는데 석류석·녹염석 지질온도계는 매우 효과적이다.

참고문헌

Appleman, D.E., Evans, H. and Hardwerker, D., 1972, JOB 9214. Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. U.S. Geol. Surv, Computer Contribution No.20.
Apted, M.J. and Liou, J.G., 1983, Phase relations

among greenschist, epidote-amphibolite and amphibolite in a basaltic system. Am. J. Sci., Orville Vol.
Aranovich, L. Ya., 1979, Some equilibria minerals of variable composition in skarns. Moscow University.
Bird, D.K. and Helgeson, H.C., 1981, Chemical interaction of aqueous solutions with epidote-feldspar mineral assemblages in geological systems. II. Equilibrium constraints in metamorphic/geothermal processes. Am. J. Sci., 281, 576-614.
Brown, E.H., 1967, The greenschist facies in part of eastern Otago, New Zealand. Contr. Miner. Petrol., 14, 259-92.
Cavarretta, G., Granelli, G. and Puxeddu, M., 1980, New data on hydrothermal metamorphism in the Larderello-Travale geothermal field. Proc. 3rd Int. Symp. on Water-Rock Interactions, Edmonton, Canada, 112-14.
Coombs, D.S., Horodyski, R.J. and Naylor, R.S., 1970, Occurrence of prehnite-pumpellyite facies metamorphism in northern Maine. Am. J. Sci., 268, 142-56.
Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussmann, J., 1962, Rock-forming minerals. Vols. 1 and 3, John Wiley & Sons Inc., N.Y.
Enami, M. and Banno, S., 1980, Zoisite-clinozoisite relations in low- to medium-grade high pressure metamorphic rocks and their implications. Miner. Mag., 43, 1005-13.
Evarts, R.C. and Schiffman, P., 1983, Submarine hydrothermal metamorphism of the Del Puerto ophiolite. California Am. J. Sci., 283, 289-340.
Frost, B.R., 1980, Observations on the boundary between zeolite facies and prehnite-pumpellyite facies. Contr. Miner. Petrol., 73, 365-73.
Hashimoto, M., 1964, The chemistry and optic of prehnite. J. Geol. Soc. Japan, 70, 180-3.
Hashimoto, M., 1966, On the prehnite-pumpellyite metagraywack facies. Ibid., 72, 235-65.
Hietanen, A., 1974, Amphibole pairs, epidote minerals, chlorite and plagioclase in metamorphic rocks, northern Sierra Nevada, California. Am. Miner., 59, 22-40.
Holdaway, M.J., 1965, Basic regional metamorphic rocks in part of the Klamath Mountains, northern California. Ibid. 50, 953-77.
Houghton, B.F., 1982, Low-grade metamorphism of the Takitima Group, western Southland, New Zealand. N. S. J. Geol. Geophys., 25, 1-19.
Huebner, J.S., 1971, Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. In: Ulmer, G. C. (ed). Research techniques for high pressure and

- high temperature. Springer-Verlag, N.Y., 123-76.
- Kwwachi, Y., 1975, Pumpellyite-actinolite and contiguous facies metamorphism in part of upper Wa katipu district, South Island, New Zealand. *N. Z. Geol. Geophys.*, 18, 401-41.
- Keith, T.E.C., Muffler, L.J.P., Cremer, M., 1968, Hydrothermal epidote formed in the Salton Sea geothermal system, California. *Am. Miner.*, 53, 1635-44.
- Kim, H.S. and Liou, J.G., 1981, Prehnite epidote equilibria and their application to low grade metamorphism. *Transaction, American Geoph. Union*, 62, No. 45.
- Kim, H.S., 1983, Synthesis, Phase Relation and Structure of Idocrase. *Sciences and Technologies*, 24, 105-122.
- Kim, H.S., 1987, The Calcic System $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in Low - to Intermediate Temperatures. *J. Geol. Soc. Korea*, 23.
- Kitamura, K., 1975, Al-Fe partitioning between garnet and epidote from the contact metasomatic copper deposits of the Chichibu mine, Japan. *Econ. Geol.*, 70, 725-38.
- Kuniyoshi, S. and Liou, J.G., 1976, Burial metamorphism of the Karmusten volcanic rocks, Northeastern Vancouver Island, British Columbia. *Am. J. Sci.*, 276, 1096-1119.
- Liou, J.G., 1971, Synthesis and stability relations of prehnite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. *Am. Miner.*, 56, 507-31.
- Liou, J.G., 1973, Synthesis and stability relations of epidote, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_2$. *J. Petrology*, 14, 381-413.
- Liou, J.G., H.S. Kim and Shiggenori Maruyama, 1983, Prehnite-Epidote Equilibria and their Petrologic Applications. *J. Petrology*, 24, 321-342.
- Matseuda, H., 1975, Iron-rich prehnite from the skarn of Sampo mine, Okayama Prefecture, Japan. *Sci. Rept. Geol.*, Kyushu Univ., 12, 91-100.
- Mehegan, J. M., Robinson, P.T. and Delaney, J.R., 1982, Secondary mineralization and hydrothermal alteration in the Reydarfjordur drill core, eastern Iceland. *J. geophys. Res.*, 87, 6511-24.
- Miyashiro, A. and Seki, Y., 1958, Enlargement of the composition field to epidote and piemontite with rising temperature. *Am. J. Sci.*, 256, 423-30.
- Myer, G.H., 1965, X-ray determinative curve for epidote. *Am. J. Sci.*, 263, 78-86.
- Myer, G.H., 1966, New data on zoisite and epidote. *Ibid*, 264, 364-85.
- Nakajima, T., Banno, S. and Suzukim T., 1977, Reaction leading to the disappearance of pumpellyite in lowgrade metamorphic rocks of the Sanbagawa metamorphic belt in Central Shikoku, Japan. *J. Petrology*, 18, 263-84.
- Naney, M.T., 1977, Phase equilibria and crystallization in iron and. magnesian-bearing granitic systems. Ph. D. thesis, Stanford University.
- Newhouse, W.H. and Glass, J.P., 1936, Some physical properties of certain iron oxides. *Econ. Geol.*, 31, 699-711.
- Perchuk, L.L. and Aranovich, L.Ya., 1979, Thermodynamics of minerals of variable composition : andradite-grossularite and pistacite-clinzoisite solid solution. *Phys. Chem. Minerals*, 5, 1-14.
- Raith, M., 1976, The Al-Fe(III) epidote miscibility gap in a metamorphic profile through the Perinee Series of the Tauern Window, Austria. *Contr. Miner. Petrol*, 57, 99-117.
- Schiffman, P. and Liou, J.G., 1980, Synthesis and stability relations of Mg-Al pumpellyite, $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{MgSi}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_2$. *J. Petrology*, 21, 441-74.
- Schiffman, P., 1983, Synthesis of Fe-pumpellyite and its stability relations with epidote. *J. Metamorphic Geol.*
- Seki, Y., 1971, Wairakite-analcime solid solution as an indicator of water pressure in low-grade metamorphism. *J. Geol. Soc. Japan*, 77, 667-74.
- Smith, R.E., Perdrix, J.L. and Parks, T.C., 1982, Burial metamorphism in the Hamersley Basin, Western Australia. *J. Petrology*, 23, 75-102.
- Strens, R.G.J., 1965, Stability relations of the Al-Fe epidotes. *Miner. Mag.* 35, 464-75.
- Surdam, R.C., 1969, Electron microprobe study of prehnite and pumpellyite from the Karmutsen Group, Vancouver Island, British Columbia. *Am. Miner.*, 54, 256-66.
- Thompson, A.B., 1976, Mineral reactions in pelitic rocks : I. Prediction of P-T-X (Fe-Mg) phase relations. *Am. J. Sci.*, 276, 401-24.
- Toriumi, M., 1972, Microprobe study of zoned epidote in the Sanbagawa metamorphic rocks from the Kanto mountains. *J. Geol. Soc. Japan*, 78, 545-48.
- Turnock, N.C. and Eugster, H. P., 1958, Magnetite-hercynite relations. *Yb. Carnegie Instn. Washington*, 57, 209.
- Zen, E-An, 1974, Prehnite- and pumpellyite-bearing mineral assemblages, west side of the Appalachian metamorphic belt, Pennsylvania to Newfoundland. *J. Petrology*, 15, 197-242.

(책임편집 : 권성택)

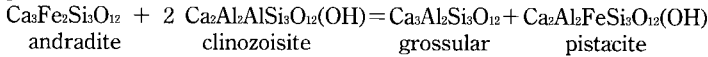
An Experimental Study of Iron-Aluminium Exchange between Garnet and Epidote

Hyung Shik Kim*, Jin Seop Kim**, Gi Young Kim*, Seol Kyoung Yi*,
Eui Cheol Shin* and Yong Wan Kwon*

* *Department of Earth and Environmental Science, College of Science,
Korea University, Seoul 136-701, Korea*

** *Department of Geology, Pusan National University, Pusan, Korea*

ABSTRACT : An experimental study of iron-aluminium partitioning between synthetic garnet and synthetic epidote was carried out, as equilibrium was maintained in the exchange reaction expressed as follows :



Temperature has a pronounced effect on the distribution of Fe and Al between the minerals. However, the pressure effect is not so drastic as in the exchange reaction.

With increasing temperature, Fe⁺³ becomes redistributed from garnet into epidote, whereas Al becomes redistributed from epidote into garnet. This is in line with the general principle of phase correspondence, as the temperature increases the more electropositive metal aluminium redistributes from epidote into garnet.

The agreement between the experimental results of this study and the natural samples suggests that $K_D = X_{Fe}^{ep}/X_{Fe}^{gr}$ may be a useful geothermometer for metamorphic rocks containing garnet and epidote that are close to binary Fe-Al compounds.

Key-words : Metamorphic petrology, high pressure, high temperature, geothermometer, epidote, garnet, experimental petrology, starting material.