

층상형 혼합광물의 상호작용계수의 계산 및 응용

Calculation of Interaction Parameters in Mixed Layer Minerals and their Application

이성근 (Sung Keun Lee) · 김수진 (Soo Jin Kim)

서울대학교 지질학과

(Department of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

요약 : 층상형 혼합광물의 각 층들간의 상호작용계수의 차이로부터 각 상간의 상대적 안정영역을 유추하는 방법을 이용하여 층간의 가능한 상호작용을 분석하고 규칙화된 상내의 상호작용계수를 온도와 몰분율 그리고 반응진척도의 함수로 설명하는 이론식이 제시되었다. 규칙상내의 서로 다른 두층간의 상호작용계수 L_1 은 다음과 같다.

$$L_1(X, Q, T) = \frac{C}{Q} + 4(1-2Q)L_2 - \frac{RT}{2} \ln \frac{1}{2} - \frac{2RT}{X_s} \ln \frac{4QX_s^2}{(1-X_s-QX_s)(X_s-QX_s)}$$

L_2 는 규칙상과 불규칙상사이의 상호작용계수이며, X_s 는 도매인내의 스멕타이트의 몰분율이고 Q 와 C 는 각각 반응진척도상수와 임의상수이다. 제시된 방법을 이용하여 R1형 일라이트/스멕타이트 층상형 광물의 상대적 안정도의 변화를 자연계에서의 안정온도영역 (373K~450K) 에서 추정하였다. 상호작용계수와 각 변수들간의 연관성 조사를 통하여 R1형 광물은 온도의 증가와 더불어 선호되는 것을 알 수 있으며 스멕타이트의 몰분율이 전체 도매인에서 작을 경우 반응진척도가 클수록 R1형의 규칙적인 배열이 보다 선호되고 이는 위와 같은 몰분율 조건에서 자연계에서 대부분의 스멕타이트가 독립적으로 존재하지 못하는 것과 일치한다.

ABSTRACT : Based on the method of determination for relative stability of each phase from the difference among the interaction parameters of the phases consisting the mixed layer, the types of interactions between layers were specified and interaction parameter between layers in ordered domain was analytically derived as a function of not only temperature and mole fraction of layers but also ordering parameter. Interaction parameter between the different layers in ordered phase, L_1 is as follows:

$$L_1(X, Q, T) = \frac{C}{Q} + 4(1-2Q)L_2 - \frac{RT}{2} \ln \frac{1}{2} - \frac{2RT}{X_s} \ln \frac{4QX_s^2}{(1-X_s-QX_s)(X_s-QX_s)}$$

L_2 is the interaction parameter between ordered and disordered phases in domain and is the mole fraction of the domain which represent the infinite length of mixed layer mineral and Q and C are the reaction progress parameter and arbitrary constant, respectively. This equation was used for the I/S mixed layer clay minerals to infer the relative stability of R1 type I/S mixed layer in the temperature range from 373K to 450K. The result of calculation suggest that, owing to the decrease in interaction parameter with increasing temperature, the formation reaction of R1 type mixed layer was favored with increasing temperature. The interaction parameter decreases more rapidly with decreasing mole fraction of smectite in domain, which is consistent with the fact that the probability of finding the series smectite layer is low in the domain with small mole fraction of smectite layers in natural system.

서 언

층간혼합물의 열역학적 성질을 구하기 위해서는 층간의 힘에 대한 물리적인 분석이 요구되며 이를 바탕으로 이들의 혼합성질을 구할 수 있고 이들의 상관계를 유추하는데 응용된다.

층간 혼합물의 상호작용계수는 이들 사이에 작용하는 여러 힘들을 대표하는 함수로서 무한한 길이의 연결 고리를 가진 층상형 광물의 경우 MacEwan 외 (1961)는 단종사이의 에너지의 상대적 크기에 따른 배열의 변화를 결정하였고 Zen (1967)은 일차원 아이싱모델 (Ising Model)을 혼합층상형 광물에 적용하여 이들의 상호작용에너지를 구하였다.

층간 혼합물은 형태적인 특성상 일차원적인 이원계 혼합물로서 설명이 가능하다. 따라서 이원계에서 중간범위 조성의 규칙-불규칙 천이에 의한 규칙상의 열역학적인 혼합성질의 고려를 위해 각 단종간의 상호작용에너지를 고려한 Bragg-Williams 모델 등의 여러 이론과 규칙도를 거시적 상수로 표현한 방법들도 층간 혼합물의 혼합성질을 나타내는데 이용될 수 있다(Landau and Lifshitz 1980; Davidson and Burton 1987; Carpenter 1992). 이러한 방법들은 장석이나 옴파사이트 등의 규칙-불규칙 상변태를 설명하는데 이용되었다(Carpenter et al. 1990; Carpenter and Salje 1994; Holland and Powell 1996).

상호작용계수를 특정화하고 이를 이용 파인혼합엔탈피를 표현할 수 있다. 스피넬의 규칙화에 의한 에너지 변화를 설명하기 위해 Navrotsky and Kleppa (1967)은 2개의 상수가 규칙도의 설명을 위해 필수적임을 지시하였다. Holland와 Powell (1996)은 이원계 화합물의 경우, 이원계 조성의 규칙화된 상의 성질을 규명기 위해 파인혼합엔탈피를 대칭 함수로써 표현 하였다. 이러한 접근방법들의 기본적인 가정은 층간의 상호 작용에너지는 최근접층과의 에너지 증감을 대표하는 상수로 두 단종의 경우 세 개의 서로 다른 에너지의 상호작용에 의하여 안정상이 결정될 수 있다는 것이다. 실제로 층간의 상호작용은 다양한 다른 요인의 영향을 받으며 이원계의 화합물이

두 단종의 반응에 의하여 생긴다면 이들 사이의 반응의 진척도에 따라 이들의 에너지의 변화를 설명하는 것으로 표현되어야 한다.

이번 연구에서는 혼합층에서 존재할 수 있는 여러 상호작용계수를 분석하고 이들의 온도와 반응진척도 상수의 변화에 의존하는 이론식이 제시되었다. 또한 이러한 개념을 혼합 층상형 광물에 적용하여 R1 상이 일라이트와 스택타이트의 두 단종의 반응에 의해서 생기는 반응관계를 가정한 열역학적인 함수의 도입으로 R1 형 혼합 층상 광물의 상호작용계수의 온도와 규칙도 상수의 의존도를 구하여 이의 안정도를 유추하였다.

상호작용계수의 계산

이원계 화합물

두 단종 1, 2 사이의, 층간혼합물의 깁스자유에너지는 이들 각각의 자유에너지로부터 표현할 수 있다. 2원계의 중간조성화합물의 총 깁스 자유에너지는

$$G_{\text{mix}}^{\text{tot}} = X_1G_1 + X_2G_2 + \Delta G^{\phi} \quad (1)$$

이고 여기서 단종과의 차이를 나타내는 에너지항은 다음과 같다.

$$\Delta G^{\phi} = a + bT + c \ln T \quad (2)$$

a, b와 c는 임의 상수이다. 여기서 상수 c는 무시할 수 있으며 이 것을 두 단종 사이의 혼합 자유에너지 항과 연관시켜 식을 정리하면 층상형 광물에서의 임의의 두 단종 I와 S의 함량이 동일한 R1형 이원계 화합물일 경우 아래의 식과 같이 혼합자유에너지를 표현할 수 있다.(식 3)

$$G_{\text{R1}} = \frac{1}{2}G_I + \frac{1}{2}G_S + RT \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{4}L_1 \quad (3)$$

L_1 은 규칙화된 이원계 층간 혼합물 사이의 상호작용계수이고 규칙 용액의 경우 보통 상수이나 이번 연구에서는 다른 변수에 의해 영향을 받는 함수로 취급되었다.

도매인의 정의 및 열역학적 표현

이번 연구에서 두 층상광물의 단종 I와 S가 혼합되어 무한한 길이의 구조적 결함이 없는 계를 도매인으로 정의하고 이의 혼합성질로 무작위적인 불규칙적인 배열에서 두 단종간의 상호작용에 의한 규칙화를 온도과 물분율의 함수로 표현하였다.

R0형의 불규칙적인 배열을 보이는 도매인인 경우 식 4)와 같이 표현될 수 있다.

$$G^{R0} = X_I G_I + X_S G_S + RT(X_I \ln X_S + (1-X_S) \ln(1-X_S)) + X_S(1-X_S)L \quad (4)$$

L은 규칙용액의 형태로 표현된 거시적인 도매인의 상호작용계수이다.

한편, 층상형 광물의 배열형태중 R1형의 규칙적 혼합 양상의 경우 도매인내에 단종 I의 물분율에 따라 식 5)와 식 10) 같이 도매인의 깁스자유에너지를 표현할 수 있다.

a) $X_I > 0.5$

$$G_{dom} = 2X_S G_{RI} + (1-2X_S)G_I + RT(2X_S \ln 2X_S + (1-2X_S) \ln(1-2X_S)) + 2X_S(1-2X_S)L_2 \quad (5)$$

G_I 와 G_{RI} 은 각각 I와 R1형의 표준 자유 깁스에너지이고 는 R1형과 다른 두 단종간의 상호작용을 나타낸다. 따라서 R1상의 생성에 비례하는 반응진척도상수 Q를 도입하여 전체의 깁스 자유에너지를 이 상수의 함수로 표현 할 수 있다. 우선 Q에 따르는 단종 I와 S, 그리고 생성되는 R1상의 물분율은 각각, 그리고 표현되며 이러한 세 층상광물 성분을 포함한 도매인의 깁스자유에너지는 식 6)과 같이 표현된다.

$$G^{Total} = (X_S - QX_S)G_S + (X_I - QX_S)G_{RI} + 2QX_S G_{RI} + RT[(X_S(1-Q)) \ln(X_S(1-Q)) + 2QX_S \ln(2QX_S) + (X_I - Q + QX_I) \ln(X_I - Q + QX_I)] + (X_S(1-Q))(X_I - Q + QX_I)L_{15} + (X_S(1-Q) - (X_I - Q + QX_I))(2QX_S)L_2 \quad (6)$$

여기서 과잉혼합자유에너지를 3원계 규칙용액을 가정하였고 3성분간의 상호작용은 무시하였다.

(식 7)

$$G^{S0} = (X_S(1-Q))(X_I - Q + QX_I)L_{15} + X_S(1-Q)(2QX_S)L_{S0} + (2QX_S)(X_I - Q - QX_I)L_{10} = (X_S(1-Q))(X_I - Q + QX_I)L_{15} + (X_S(1-Q) - (X_I - Q + QX_I))(2QX_S)L_2 \quad (7)$$

여기서 L_{10} 는 단종 I와 R1형과의 상호 작용계수이고 이번 연구에서는 단종 S와 R1상과의 상호작용계수 L_{S0} 와 동일하다고 가정하였고 이를 L_2 로 표현하였다. L_{15} 는 불규칙 배열에서의 단종 I와 단종 S간의 상호작용계수이고 0으로 가정했다.

상호작용계수의 계산

평형 상태에서 도매인의 자유에너지를 반응진척도에 대하여 다음의 연관성을 갖는다(식 8).

$$\frac{\partial G_{tot}}{\partial Q} = 0 \quad (8)$$

따라서

$$\frac{\partial G_{tot}}{\partial Q} = (2G_{RI} - G_S + G_I) + RT \ln \frac{(2QX_S)^2}{((1-Q)X_S)(X_I - Q + QX_I)} + (2L_2 - L_{15}) + 2QX_S(L_{15} - 4L_2) = 0 \quad (9)$$

위 (식 9)와 같은 관계식을 얻을 수 있다.

b) $X_I < 0.5$

단종 I의 물분율이 전체 도매인에서 0.5보다 작을 경우 식 10)과 같이 표현할 수 있다.

$$G_{dom} = 2X_I G_{RI} + (1-2X_I)G + RT(2X_I \ln 2X_I + (1-2X_I) \ln(1-2X_I)) + 2X_I(1-2X_I)L_2 \quad (10)$$

물분율이 0.5보다 큰 경우와 동일한 과정으로

$$\frac{\partial G_{tot}}{\partial Q} = (2G_{RI} - (G_S + G_I)) + RT \ln \frac{(2QX_I)^2}{((1-Q)X_I)(1 - X_I - QX_I)} + (2L_2 - L_{15}) + 2QX_I(L_1 - 4L_{15}) = 0 \quad (11)$$

위와 같은 관계식을 얻을 수 있다.

상호작용계수와 반응진척도 상수와의 연관성

상호작용계수는 반응진척도에 영향을 받는 성질을 갖고 있다. 식 6)에 식 3)을 대입하고 식 8)과 같은 조건으로 스멕타이트의 물분율에 따라 이들간의 관계식을 얻을 수 있다(식 12).

a) $X_1 < 0.5$

우선 도매인 내의 단종 I의 물분율이 0.5보다 작을 경우 아래와 같은 관계를 구할 수 있으며

$$\begin{aligned} & \frac{QX_1}{2} \frac{\partial L_1}{\partial Q} + \frac{X_1 L_1}{2} + 2X_1 RT \ln \frac{1}{2} \\ & + RT \ln \frac{(2QX_1)^2}{((1-Q)X_1)(1-X_1-QX_1)} \\ & + 2X_1(1-4Q)L_2 = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

이것은 식 9)에서 규칙적인 배열을 갖는 R1 형태의 상호작용계수는 반응진척도의 함수로 표현할 수 있고 L_2 는 Q에 무관한 것으로 가정한 결과식이다. 따라서 표준 자유에너지인 경우 식 13)과 같은 표현식이 얻어질 수 있다.

$$\frac{\partial G^{st}}{\partial Q} = 2X_1 RT \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} X_1 L_1 + \frac{QX_1}{2} \frac{\partial L_1}{\partial Q} \quad (13)$$

식 12)의 일반해는 식 14) 및 15)로 표현된다.

$$\begin{aligned} & L_1(X, Q, T) \\ & = \frac{C}{Q} - 4(1-2Q)L_2 - \frac{RT}{2} \ln \frac{1}{2} - \frac{2RT}{X_1} \\ & \ln \frac{4QX_1^2}{(1-X_1-QX_1)(X_1-QX_1)} \end{aligned} \quad (14)$$

여기서 상수 c는 0이거나 0보다 큰 실수일 때 물리적 의미를 갖는다.

b) $X_1 > 0.5$

도매인 내의 단종 I의 물분율이 0.5보다 클 경우 식 15)와 같은 관계식을 얻는다.

$$\begin{aligned} & \frac{QX_s}{2} \frac{\partial L_1}{\partial Q} + \frac{X_s L_1}{2} + 2X_s RT \ln \frac{1}{2} \\ & + RT \ln \frac{(2QX_s)^2}{((1-Q)X_s)(1-X_s-QX_s)} \\ & + 2X_s(1-4Q)L_2 = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

이는 위의 물분율이 0.5보다 작은 경우의 상호작용계수의 가정과 동일하고 식 16)과 같은 표준상태의 깁스 자유에너지의 반응진척도 의존성을 포함하고 있다.

$$\frac{\partial G^{st}}{\partial Q} = 2X_s RT \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} X_s L_1 + \frac{QX_s}{2} \frac{\partial L_1}{\partial Q} \quad (16)$$

식 15)의 일반해는 아래와 같다.

$$\begin{aligned} & L_1(X, Q, T) \\ & = \frac{C}{Q} - 4(1-2Q)L_2 - \frac{RT}{2} \ln \frac{1}{2} - \frac{2RT}{X_s} \\ & \ln \frac{4QX_s^2}{(1-X_s-QX_s)(X_s-QX_s)} \end{aligned} \quad (17)$$

혼합층상형 점토광물에의 응용

앞절에서 전개한 층간 혼합물의 상호작용계수가 반응진척도 및 온도, 도매인의 내의 구성 층들의 물분율에 따라 영향을 받는 관계식은 일라이트/스멕타이트 혼합층상형 광물에서 R1형 혼합광물의 안정도를 유추하는데 이용될 수 있다. 스멕타이트의 일라이트화 반응은 주로 불안정한 광물이 속도론적인 변수들의 영향을 받아 입자크기의 증가와 더불어 보다 안정한 광물상으로 변하는 오스왈드 성장으로 설명된다(Eberl and Srodon 1988). 이러한 천이과정에서 이들의 도매인상의 변화가 점이적 혹은 단속적인가에 대한 논쟁이 있다(Hower et al. 1976; Nadeau et al. 1984; Ahn and Peacor 1986). 일라이트/스멕타이트를 포함한 점토광물은 저온 환경에서의 양이온의 낮은 진동 운동으로 인해 열적 활동성이 현저히 감소되어 열역학적 고려가 어려우며 속도론적인 변수들의 작용이 우세하여지는 경향이 있다. 또한 반응의 규모에서도 초미세구조와 연관되어 있어 열역학의 접근 범위의 한계로 작용하기도 한다. 이러한 사항들이 열역학의 점토광물의 적용 여부에 대한 오랜 문제점으로서 제기 되어 왔다. (Lippman 1977, 1982; Aja and Rosenberg 1992; Essene and Peacor 1995; Aja and Rosenberg 1996; Essene and Peacor 1997). 그러나 최근의 연구에 의하면 저온 환경의 일라이트와 스멕타이

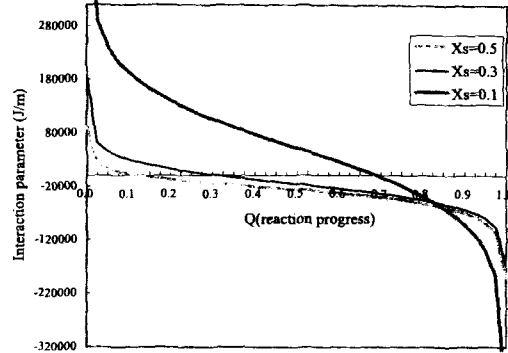
트는 구조적, 화학적 유사성에도 불구하고 이것이 독립적인 고용범위를 갖는 상으로 인식 되고 있으며(Garrel 1984; Eberl 1993; Ransom and Helgeson 1993) 또한 R1상이 두 단종인 일라이트와 스�멕타이트가 구조적, 화학적으로 구별되는 독립적인 상임을 지지하는 여러 연구자료들이 제시되었다. (Inoue et al. 1988; Meunier and Velde 1989; Lanson and Champion 1991; Velde and Vasseur 1992; Dong et al. 1997). 특별히 Dong et al. (1997)는 HRTEM 관찰을 통하여 일라이트/스멕타이트 혼합층상형 광물에서 상대적으로 안정한 세 독립적인 상은 일라이트, 스�멕타이트와 R1 층상형 점토광물임을 보고하였고 이에 기반을 둔 천이반응기작을 제시하였다. 또한 이들의 변화가 점이적인 변화가 아니라 단속적일 경우 단계별 천이가 일어나며(Ahn 1986; Nadeau 1984), 이러한 상들중 특히 R1상이 안정한 상이라면, 이것은 온도와 압력과 같은 열역학적 변수의 범위에서 안정 영역을 가질 수 있음을 의미한다.

이번 연구에서는 앞절에서 제시된 이론식을 이용하여 R1 층상형 광물의 안정성을 유추하였다.

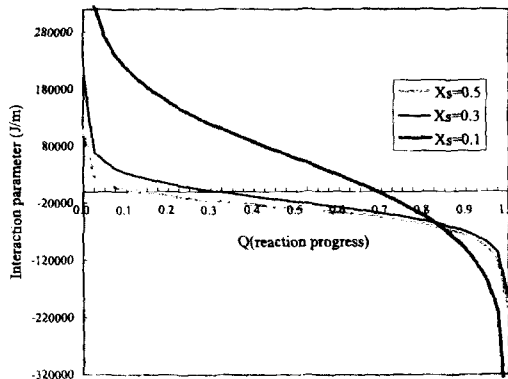
상호작용계수-반응진척도의 연관성

계산에 사용된 온도는 주로 R1형의 안정온도 영역(Polastro 1993)을 포함하여 R1 규칙화가 처음 시작되는 373K부터 규칙도가 R3로 변하는 450K의 온도 영역에서 계산되었다. 스�멕타이트층의 물분율의 경우 열역학적 접근이 물리적으로 가능한 전체 도매인에서 0.5 이하인 경우만 도시되었다(Fig. 1). 이번 계산에서 사용된 규칙상과 불규칙상 사이의 상호작용계수, L_2 는 Symmetric Formalism을 사용하여 구한 값을 이용하였다(Lee 1997).

규칙상안의 상호작용계수 L_1 은 반응진척도의 변화에 따라 양의 무한대에서 음의 무한대로 변하는데 이것은 반응초기에 두 개의 단종의 동일 종류별 배열의 안정성의 상대적 선호를 의미하며 반응의 진척에 따라 계속 음으로 변하여 음의 무한대로 접근하는데 이것은 다른 종류의 층간의 교호가 일어난 R1형 규칙상의 안정도의 증가를



(a)



(b)

Fig. 1. Relationships between Interaction parameter and reaction progress at various mole fraction of smectite layer in mixed layer.

a) T=400K b) T=450K

지시한다(Fig. 1). 상호작용계수가 상수일 때 배열 형태와 상호작용계수의 연관성은 Table 1에 제시되어 있다. 또한 이번 연구의 계산 결과는 스�멕타이트의 물분율이 작을 경우 스�멕타이트와 일라이트의 비율이 동등할 때보다 규칙화의 경향을 반응의 후기에 이르러서야 보이지만 상호작용계수의 반응진척도의 증가에 따른 감소가 크므로 R1형의 형성은 반응 후기에 스�멕타이트의 물분율이 적을 때 또한 선호된다(Fig. 1). 이는 대부분의 스�멕타이트의 물분율이 적은 일라이트 스�멕타이트 혼합층상형 광물의 경우 독립적인 스�멕타이트 층의 존재가 드문 것과 일치한다.

Table 1. Relationship between structure type and interaction parameter (Zen 1967).

Structure type	Interaction parameter	MacEwan(1961)
discrete crystal	infinite	mechanical mixture
segregation	infinite $>w>0$	partially random stratification
random	0	random interstratification
alternation	infinite $<w<0$	tendency of alternation
regular 1:1	infinite	regular interstratification

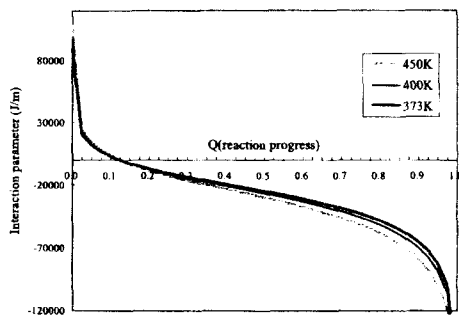


Fig. 2. Relationships between the Interaction parameter and temperature. (See text for explanation)

상호작용계수와 온도의 연관성

상호작용계수는 온도의 증가에 따라 소량 감소하는데 반응진척도의 값이 큰 범위에서 더 큰 감소를 보인다(Fig. 2). 이러한 온도의 증가에 따른 상호 작용계수의 감소는 속성작용의 정도가 증가할수록 R1형의 안정성의 증가를 지시하며 Zen (1967)의 제시 결과와 일치한다. 이 결과는 R1상의 안정영역의 최대 온도까지 적용될 수 있다.

토 의

상호작용계수의 설정

이번 연구에서 결정된 상호작용계수들 각각 물리적으로 뚜렷이 구별되지 않고 수학적 계산의 편의를 위해 어느 정도의 중복성이 허용되었다. 또한 최근접층의 상호작용만 고려한 상수의 형태로 이를 표현할 수 있으나 실제로 이러한 최근접 층간의 상호작용 역시 온도나 물분을 그리고 반응 진척도의 함수로서 나타내야 한다. 기존의 규

칙화를 표현하는 Bragg-Williams 모델과 Symmetric Formalism 모두 최근접원자와의 상호작용 에너지를 상수로 표현하였다. 이번 연구에서는 상호 작용 계수의 선정시 Bragg-Williams 모델의 세 가지 상호작용상수에서 서로다른 층간의 상호작용 계수가 규칙상에서의 상호작용계수 L_1 과 불규칙상에서의 상호작용계수 L_{1s} 로 세분화하였고 이중 L_1 은 다른 변수들에 의해 영향을 받는 함수로 표현하였다. 또한 규칙화된 상을 두 단종간의 반응에 의한 생성물로 보는 준화학평형적 접근이 시도되었다. Symmetric Formalism은 규칙 불규칙 천이를 일으키는 여러 광물에 적용되어 이들의 변화를 잘 설명하지만 두 단종 사이의 상호작용의 값이 양의 값으로 작용할 경우도 규칙상의 표준 생성 자유에너지는 두 단종에 비하여 음으로 더 큰 값을 갖게 되는 양상을 보여 상호작용계수를 세분화해야 함을 시사한다. 따라서 두 단종사이의 상호작용계수를 수학적 접근이 용이한 두 가지로 분리하는 것이 더 합리적이다.

다른 변수들의 효과

본 계산에서 도매인은 McEwan 결정립과 유사한 개념으로 무한한 길이의 구조적 결함이 없는 층간의 배열을 나타낸다. 그러나 실제 층상형 혼합 광물, 특히 일라이트/스멕타이트 점토광물은 적층 결함을 가지고 있으며 이러한 구조적 사항은 열역학적인 접근에 장애가 될 수 있다. 또한 층간의 수화 조성의 혼합성질의 기여가 예상되므로 이러한 고려가 필요하다(Tardy and Duplay 1992). 층상형 혼합 광물의 경우 이들의 표면에너지가 단순히 혼합에 의한 자유에너지의 기여 외에 혼합성질에 관여하게 되므로 이를 규정하는 것이 요구된다(Liard 1996).

R1형 일라이트/스멕타이트 층상형 점토광물의 안정영역

저온 속성 과정중의 규칙변이를 보이는 일라이트 스멕타이트형 층상형 혼합 광물의 경우 R1형의 화학 조성과 안정영역과 이를 두 단종과 다른

독자적인 상으로 볼 수 있는가에 대한 물음은 오랜 동안 문제가 되었다. 만약 이 상이 독자적 고용영역을 갖는 열역학적상이라면 이것을 고려한 상태도나 스멕타이트의 일라이트화 작용의 새로운 해석이 필요하다. Lee (1997)은 3상 모델을 바탕으로 한 새로운 상태도와 일라이트화 작용에 대한 다음과 같은 재해석을 시도하였다. 스멕타이트, 일라이트와 R1상은 독자적 상으로 각각의 최대안정온도가 달라 한 상의 안정 온도이상에서 고온 안정상으로서의 천이가 일어나며 초기 일라이트화 과정은 스멕타이트에서 R1상으로서의 전이중, 이들의 준양정 조합으로 해석하였으며 속성과정 후기의 일라이트화 작용은 주로 R1상이 이의 최대안정온도 이상에서 일라이트로 천이되는 과정의 상들의 조합이라고 설명하였다. 이 연구에서는 R1상의 열역학적인 안정성을 인지하고 이와 다른 두 단종간의 상호 관계를 상호작용계수의 변화로서 표현하였다.

결 론

혼합층상형 광물의 혼합성질의 유추와 중간 상의 안정영역을 나타내기 위하여 각 상간의 상호작용계수를 세분화하여 이들과 온도, 물분율 그리고 반응 진척도로 표시하는 이론식이 제시되었다. 이러한 접근 방법은 저온 속성작용의 온도범위에서 일라이트/스멕타이트 층상형 점토 광물에 적용되어 R1상의 안정도를 유추하였다. 계산 결과에 의하면 이 상의 안정도는 온도의 증가와 더불어 선호되며 도매인내의 스멕타이트와 일라이트의 물분율이 유사할 경우 반응진척초기에 규칙혼합상을 형성하나 반응 진척도의 증가와 더불어 스멕타이트의 물분율이 적을수록 상호작용계수가 급속히 음의 무한대로 접근하여 상대적으로 R1상의 형성이 더 선호됨을 모사한다.

참고 문헌

Ahn, J. H. and Peacor, D. R. (1986) Transition and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition: *Clays and Clay*

Minerals 34, 165-179.
 Aja, S. U. and Rosenberg P. E. (1992) The thermodynamic status of compositionally variable clay minerals: A discussion. *Clay and Clay Minerals*. 40, 292-299.
 Aja, S. U. and Rosenberg P. E. (1996) "The thermodynamic status of compositionally variable clay minerals: discussion of clay mineral thermometry-a critical perspective" *Clays and Clay Minerals*. 44, 560-568.
 Carpenter, M. A., Domeneghetti, M. C., and Tazzoli, V. (1990) Application of Landau theory to cation ordering in omphacite: I. Equilibrium behavior Europe. *J. Mineral.* 2, 7-18.
 Carpenter, M. A. and Salje E. K. H. (1994) Thermodynamics of non convergent cation ordering in minerals. III. Order parameter coupling in potassium feldspar. 79, 1084-1098.
 Carpenter, M. A. (1992) Thermodynamics in phase transition in minerals: in *Stability of Minerals*. Chapman and Hall, 172-215.
 Davidson, P. M. and Burton, B. P. (1987) Order-disorder in omphacite pyroxenes: A model for coupled substitution in the point approximation: *American Mineralogist*. 72, 337-344.
 Dong, H., Peacor, D. R., and Freed, R. L. (1997) Phase relation in illite, smectite and I/S: *American Mineralogist*. 82, 379-391.
 Essene, E. J. and Peacor, D. R. (1995) Clay mineral thermometry-a critical perspective: *Clays and Clay Minerals* 43, 540-553.
 Essene, E. J. and Peacor, D. R. (1997) Metastable, stable or unstable? Further discussion and correction: *Clays and Clay Minerals* 43, 540-553.
 Eberl, D. D. and Srodon, J. (1988) Oswald ripening and interparticle diffraction effects for illite crystals: *American Mineralogist* 73, 1335-1345.
 Eberl, D. D. (1993) Three zones for illite formation during burial diagenesis and metamor-

- phism : Clays and Clay Minerals. 41, 26-37.
- Garrels (1984) Montmorillonite/illite stability diagram : Clays and Clay Minerals, 32, 161-166.
- Holland, T. J. B. and Powell, R. (1996) Thermodynamics of order-disorder in minerals : II. Symmetric formalism applied to solid solutions : American Mineralogist. 74, 1016-1022.
- Hower, J. Eslinger, E. V., Hower, M. E., and Perry, E. A. (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment : 1. mineralogical and chemical evidence : Geo. Soc. Am. Bull. 87, 725-737.
- Inoue, A., Velde, B. Meunier, A., and Touchard, G. (1988) Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system American Mineralogist 73, 1325-1334.
- Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. (1980) Statistical Physics, 3rd ed. Part1. Pergamon Press.
- Lanson, B. and Champion, D. (1991) The I/S to illite reaction in the late stage diagenesis : Amer. J. Sci 291, 473-506.
- Lee, S. (1997) Phase relations in illite/smectite mixed layer clay minerals : M. S. thesis, Seoul National University.
- Liard D. A. (1996) Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates. Clays and Clay Minerals. 44, 553-559.
- Lippmann, F. (1977) The solubility products of complex minerals, mixed crystals, and three layer clay minerals : N. Jb. Miner. Abh. 130, 243-263.
- Lippmann, F. (1982) The thermodynamic status of clay minerals : Proc. 7th int. Clay. Conf., 1981, 475-485.
- MacEwan, D. M. C., Amil, A. R., and Brown, G. (1961) Interstratified clay minerals : In G. Brown ed., the X-ray identification and crystal structure of clay minerals : Mineralogical Society, London, 393-445.
- Meunier A. and Velde B. (1989) Solid solutions in I/S mixed layer minerals and illite : American Mineralogist. 74, 1106-1112.
- Nadeau, P. H., Wilson, M. J., Mchardy, W. J., and Tait, J. M. (1984) interstratified clay minerals as fundamental particles: Science, 225, 923-925.
- Navrotsky, A. and Kleppa, O. J. (1967) The thermodynamics of cation distributions in simple spinels. J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2701-2714.
- Pollastro, R. M. (1993) Consideration and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon-bearing rocks of Miocen to Mississippian age : Clays and Clay Minerals 41, 119-133.
- Ransom, B. and Helgeson, H. (1993) Compositional end members and thermodynamic components of illite and dehydrated aluminous smectite solid solutions : Clays and Clay Minerals 41, 537-550.
- Roberson, H. E. and Lahann, R. W. (1981) Smectite to illite conversion rates : effect of solution chemistry : Clays and Clay Minerals. 29, 129-135.
- Tardy, Y. and Duplay, J. (1992) A method of estimating Gibbs free energy of formation of hydrated and dehydrated clay minerals : Geochim. Cosmochim. Acta. 56, 3007-3029.
- Velde, B. and Vasseur, G. (1992) Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space : American Mineralogist. 77, 976-967.
- Zen E.-A. (1967) Mixed layer minerals as one dimensional crystals : American Mineralogist. 52, 635-660.