

활석 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 의 고온 안정영역에 관한 실험적 연구

조동수 · 김형식

고려대학교 지구환경과학과

요 약 : 활석 [$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$]은 그 성분의 산화물을 200 MPa, 600°C에서 열수 반응시켜 쉽게 합성할 수 있다. 엔소필라이트 [$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$]는 그 성분 산화물을 200 MPa, 750°C에서 반응시키면 활석, 엔스타타이트 ($MgSiO_3$), 석영이 생성된다. 저압 내지 중압의 변성작용에서 엔스타타이트와 활석의 공생은 활석 + 4 엔스타타이트 = 엔소필라이트의 반응 (Greenwood, 1963)에 의해 준 안정한 광물조합이며 엔소필라이트가 안정하다. 그러므로 저압 내지 중압 환경에서 활석의 고온한계는 엔스타타이트와 석영이 형성되는 반응보다 엔소필라이트와 석영이 형성되는 반응으로 한정된다 (Greenwood, 1963; Chernosky *et al.*, 1985). 그러나 위의 200 MPa, 750°C 열수반응에서 활석과 엔스타타이트와 석영의 공생은 엔소필라이트의 형성과 안정성에 대하여 의문을 제기하게 한다. 본 연구는 열역학적으로 계산되어 얻어진 7 활석 = 3 엔소필라이트 + 4 석영 + 4 H₂O 반응 온도 보다 고온에서 활석의 안정성에 대하여 실험하였다. 열수 반응은 41-243 MPa, 680-760°C에서 실시하였다. 화학반응 활석 = 3 엔스타타이트 + 석영 + H₂O는 100 MPa 699 < T [°C] < 710에서 평형을 이루고, 200 MPa, 740°C에서는 활석이 안정하고, 40 MPa, 680°C와 250 MPa, 760°C에서는 엔스타타이트가 안정하다

핵심어 : 활석, 엔소필라이트, 열수 반응, 역전실험

서 론

활석은 상온, 1기압에서 사문석 + 석영에 비하여도 안정하고 증발암, 백운암, 대양저 퇴적암, 초염기성암 등의 후퇴 변성 작용 등으로 산출된다 (Evan and Guggenheim, 1988). 활석은 성분 [$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$] 변이가 적고 이상적 성분에 가깝게 산출된다. Si에 대하여 Al은 최대 0.15, Mg에 대하여 Fe는 최대 0.1 정도까지 치환된다 (Deer *et al.*, 1962). 활석 성분중 H₂O는 4.7 wt%로 일정한 편이다. 고압에서 활석은 약 5.0 GPa까지 안정하며 해양저 지각의 섭입에서 맨틀 성분에 H₂O를 공급하는 원천으로 알려져 있기도 하다 (Pawley and Wood, 1995). 섭입대에서 활석의 탈수반응은 주변에 H₂O를 공급하여 부분용융을 발생시켜 마그마 형성을 촉진하는 것으로 알려져 있다 (Gill, 1981). 고온에서 활석은 탈수반응에 의해 엔스타타이트와 석영으로 분해된다 (Bowen and Tuttle, 1949; Kitahara *et al.*, 1966; Skippen, 1971; Greenwood, 1963; Chernosky, 1976; Chernosky *et al.*, 1985; Pawley and Wood, 1995). 약 1.0 GPa 이하일때 (Chernosky *et al.*, 1985) 활석은 고온에서 엔소필라이트와 석영으로 탈수반응 한다 (Greenwood, 1963;

Chernosky *et al.*, 1979).

MgO-SiO₂-H₂O 계에서 엔소필라이트는 그 안정 영역에 대하여 논란이 되어 왔다 (Fyfe, 1962; Greenwood, 1963; Zen, 1971; Greenwood, 1971; Chernosky, 1976, Chernosky and Autio, 1979; Chernosky *et al.*, 1985). Greenwood에 의해 엔소필라이트와 연관된 반응의 열수반응 실험 이후에도 엔소필라이트의 존재와 이에 연관된 반응에 대하여 정설이 없는 듯하다 (Zen, 1971; Greenwood, 1963, 1971; Berman *et al.*, 1986). Berman 외 (1986)는 MgO-Si₂O-H₂O 계에 대하여 열역학적 논리를 사용하여 Greenwood (1963, 1971)가 제안한 엔소필라이트의 안정 영역이 존재한다고 설명하였다. Zen (1971)은 Greenwood (1963)의 실험만으로는 엔소필라이트의 안정영역을 단정할 수 없다고 했다. Hemley 외 (1971)는 광물의 용해도를 이용한 실험을 통하여 엔소필라이트가 MgO-SiO₂-H₂O 계에서 안정하다고 하였다. Chernosky 와 Autio (1979)는 엔소필라이트를 합성하고 엔소필라이트 = 7 엔스타타이트 + 석영 + H₂O, 반응을 실험하여 Greenwood가 제안한 각각 석영과 포스터라이트가 없는 2개의 불변점 (invariant point)이 존재한다고 했다.

Evan과 Trommsdorff (1974)는 알프스 (Alps) 지

역에서 활석-엔스타타이트의 공생을 확인하였고 그 평형온도를 700 MPa에서 600°C로 산정하였다. 이것은 Greenwood(1963), Chernosky 외(1985), Berman 외(1986)에 의한 엔소필라이트 안정영역과 심각하게 대치되는 발견이다.

활석의 분해로 엔스타타이트와 석영이 형성되는 반응은 그의 안정/준안정 반응에 대한 논쟁을 떠나서 활석의 엔탈피와 엔트로피값을 제공하는 저압부의 실험자료로서 의미가 더 크다고 본다(Berman, 1988, Table 4, $T=3EQW$). 그러므로 활석=3 엔스타타이트 + 석영 + H₂O 반응에 대한 새로운 실험자료를 제시하고 엔소필라이트의 생성 가능성에 대하여 열수실험을 통하여 확인하고자 한다.

실험방법

실험 장치

외부 가열 열수 실험 장치는 고려대학교 지구환경과학과에 설치되어 있는 Leco사의 것을 사용하였다. 열수 반응장치에서 압력 용기(pressure vessel)는 수직으로 설치되며 외경 32 mm, 길이 184 mm의 Rene #41 재질이다. 압력 용기 외부의 가열은 Eurotherm 온도 조절기로 온도를 조절할 수 있는 전기로가 사용된다. 전기로의 온도는 전기로 내부의 열전쌍으로 측정하며 온도 조절기로 조절하는 온도는 압력 용기 자체의 온도가 아니고 전기로의 온도를 설정 온도로 유지하게 된다. 압력 용기 자체의 온도는 압력용기내에 캡슐이 위치하는 부분(압력 용기 하부)의 외부에서 K-형식 열전쌍과 열전쌍 온도계(Omega, 115 KC)로 측정하였다. 열전쌍과 열전쌍 온도계의 정확도를 시험하기 위하여 NaCl의 어는점 (800.5°C)을 측정하면 800-801°C이다. 압력 용기 외부에서 측정하는 온도와 압력 용기 내부의 온도는 1기압에서 표준상태로 외부 열전쌍을 사용하여 온도를 측정하고 표준의 열전쌍을 압력 용기 내부에 두어 측정하였다. 이들 측정값에서 볼 때 1기압에서 압력 용기 외부와 내부의 온도는 같다. 그러므로 실험 중 측정된 온도는 캡슐의 길이(최대 10 mm)에 따른 열구배(1°C)와 열전쌍 자체의 오차($\pm 1^\circ\text{C}$)를 감안하여 약 $\pm 2^\circ\text{C}$ 의 불확정성을 가진다고 판단된다. 압력의 측정은 각각의 압력 용기에 연결된 지름 150 mm의 보던 튜브 게이지(Astra)를 사용하여 측정하였다. 압력계의 최대 범위는 520 MPa이며 오차는 최대 범위의 0.25% (Astra)이므로 측정된 압력은 약 ± 1.3 MPa의 불

확정성을 가진다.

실험 절차

캡슐은 외경 3 mm, 두께 0.15 mm의 은-팔라듐(Ag-Pd)합금 튜브를 사용하여 평균 10 mm 길이로 제작하였다. 캡슐은 시차 물질(30-50 mg)과 그 무게의 20% (6-10 μl)에 해당하는 증류수를 미량 주사기(micro syringe)로 첨가하고 용접하여 제작하였다. 제작된 캡슐의 완전한 밀봉을 확인하기 위하여 110°C에서 24시간 가열하였다. 가열 전과 질량 차이가 있는 것은 누수로 판단하여 폐기하였다.

완전한 밀봉이 확인된 캡슐을 압력 용기에 넣고 스테인레스봉(합금 #411)으로 압력 용기 내 캡슐의 상부를 채우고 압력 용기를 조립한다. 캡슐을 담은 압력 용기는 열수 반응장치에 설치하고 압력을 가하여 목표 압력으로 설정한다. 열수 반응장치에는 많은 연결부가 있으며 이들에게서 압력 누출이 없는 것을 확인하기 위하여 목표 압력으로 가압하여 6시간 후 압력의 변화가 없는 경우 가열을 시작하였다.

열수 장치의 가열 방법은 여러 가지가 있을 수 있지만 본 실험의 경우 압력을 목표 압력으로 유지하고 온도를 높여 등압가열을 시도하였다. 이것은 가열 경로에 따라 수반되는 반응이 일정한 반응 경로를 통과하도록 시도되었다. 신속한 가열을 통해 가열과정에서 수반될 수 있는 반응을 줄이기 위하여 24시간 전부터 예열한 전기로를 사용하여 가열하였으며 이 경우 목표 온도(예: 700°C) 도달 시간은 10분 미만이다. 목표 온도 근방에서 과도한 온도의 상승에 대비하여 목표 온도 근방에서는 세밀한 온도 조정이 필요하며 실험시 목표 온도 초과 온도는 최대 +2이다. 목표 온도에 도달된 경우라도 처음 12시간 정도는 점진적으로 온도가 증가되므로 지속적인 온도의 조정이 필요하다. 압력의 경우 실험 압력으로 조정된 경우라 해도 24시간 반응 후, 예를 들면 200 MPa에서 5 MPa 정도, 압력 상승이 수반되는 것이 보통이어서 실험 기간동안 동일한 온도와 압력을 유지하기 위하여 반응 초기에 보다 세밀한 온도와 압력 조정이 요구된다. 열수 반응 중 온도와 압력은 1일 여러번 측정하였다.

반응 종료시 반응 상태를 보존하기 위해 급냉은 가열 경로와 일치하게 등압 냉각을 시도하였다. 등압 냉각을 위해 압력 용기 외부의 펌프를 사용하여 실험 압력과 동일한 압력을 형성시켜 압력 용기를 가압하면서 냉각시켰다. 등압 냉각 역시 냉각 과정

에서 냉각 경로를 일정하게 유지하기 위하여 시도 되었다. 압력 용기 외부의 전기로를 제거하고 압축 공기를 사용한 냉각에서 실험 온도에서 100°C까지 시간은 3분 내외이다.

냉각된 압력 용기를 분해하고 캡슐을 회수하여 실험 전의 질량과 비교하여 실험 중 누출을 확인하였고 질량의 변화 (± 0.2 mg)가 있는 경우 폐기하였다.

생성물의 확인은 주로 X-선 회절 분석을 사용하였다. X-선 회절기는 중앙대학교에 있는 Scintac XDS-2000을 사용하였다.

실험 물질

순도 99.95%의 MgO(Aldrich, 34, 277-7)를 잘게 부수고 아게이트 절구(agate mortar)에서 분말로 만들었다. 흡수된 수분이나 CO₂를 제거하기 위하여 1000°C에서 10시간, 1200°C에서 2시간 가열 처리하였다. SiO₂ (Johnson Matthey Chemical, Batch No. S9000OB)를 분쇄하여 아게이트 절구에서 간 후 500°C에서 24시간 가열 처리하였다. 석영은 자연산 석영(Ward collection)을 분쇄하고 묽은 황산과 증류수로 세척하여 500°C에서 24시간 가열하여 준비하였다. 석영의 격자 상수는 Table 1과 같다.

일반적으로 실험을 통하여 순수한 광물을 합성하기 위하여 우선 합성될 광물과 성분이 일치하는 성분을 그의 안정 영역에서 반응시킬 때 가능하다. 합성할 광물의 성분에서 벗어나는 성분이나 반응 온도가 합성할 광물의 안정 범위를 벗어난 경우 생성물은 이 반응 온도와 압력에서 가장 안정한 광물 중의 조합이 형성될 것이다. 이것은 변성 작용에서 변성 광물 조합이 암석의 성분에 따라 영향을 받는 것

Table 1. Unit cell parameters of natural quartz and synthetic talc and enstatite

	Quartz	Talc	Enstatite
a	4.912 (1)*	5.316 (2)	18.226 (1)
b		9.190 (4)	8.820 (4)
c	5.399 (1)	19.018 (7)	5.191 (6)
V	112.83 (17)	914.85 (1.22)	834.62 (0.49)
β		100.31° (3.54)	

*figures in parentheses represent the standard deviation in terms of least units cited for the value to their immediated left. Cell parameters are expressed in angstroms. Quartz: natural quartz; Talc: synthesized at 200 MPa, 600°C; Enstatite: synthesized at 200 MPa, 750°C

과 같다.

MgO와 SiO₂를 몰 비 3:4로 혼합하여 200 MPa, 600°C에서 577 시간 반응시켰다. 산화물의 균질한 혼합을 위하여 아게이트 절구에서 손으로 최소 6 시간 이상을 갈아서 혼합 하였다. 생성물은 순수한 활석 [$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$]이며 (Fig. 1a) 합성된 활석의 격자 상수는 $a=5.316(2)\text{\AA}$, $b=9.190(4)\text{\AA}$, $c=19.018(7)\text{\AA}$, $V=915(1)$, $\beta=100.31(3.54)$ 로 PDF 13-558의 $a=5.287\text{\AA}$, $b=9.158\text{\AA}$, $c=18.95\text{\AA}$ 와 비교할 때 약간 큰 격자 상수 값을 보인다(Table 1).

MgO와 SiO₂를 몰 비 7:8로 혼합하여 200 MPa, 750°C에서 598 시간 반응 시켰다. 200 MPa, 719-765°C는 엔소필라이트가 안정한 영역이다 (Chernosky *et al.*, 1985). 생성물은 엔스타타이트, 활석, 석영이다(Fig. 1b). 엔스타타이트의 격자 상수는 $a=18.226(1)\text{\AA}$, $b=8.820(4)\text{\AA}$, $c=5.191(6)\text{\AA}$, $V=834$ 이며 PDF 19-768에서 $a=18.225\text{\AA}$, $b=8.8149\text{\AA}$, $c=5.1746\text{\AA}$ 과 비교하여 a, b 값은 대단히 잘 일치하며 c 값은 0.02Å 적다(Table 2). 엔소필라이트 성분의 산화물은 200 MPa, 750°C에서 반응

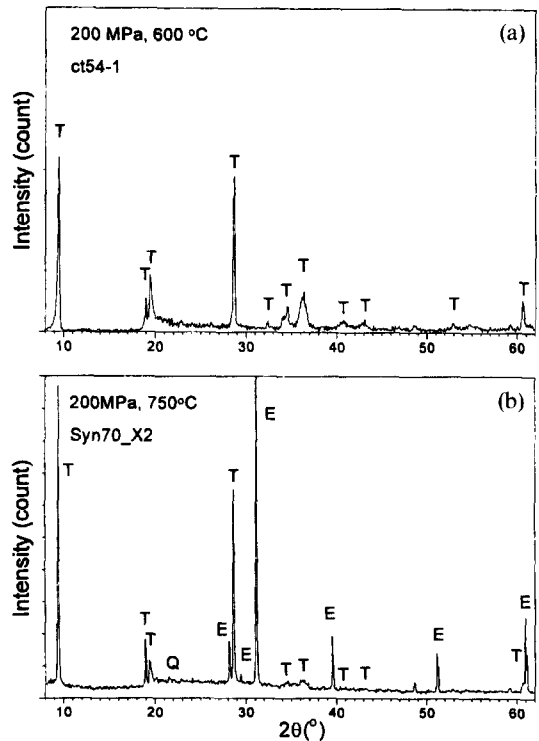


Fig. 1. X-ray diffractogram of the run product of the bulk composition a) of talc at 200 MPa, 600°C, 577 hrs. b) of anthophyllite at 200 MPa, 750°C, 598 hrs.

Table 2. Experimental bracketing the reaction $T_c=3En+\beta Qtz+H_2O$ on the bulk composition $10MgO \cdot 13.3SiO_2 \cdot 2H_2O$

Experiment Number	P_{H_2O} (MPa)	T (°C)	Duration (hours)	Result
U46	41 (0.5)*	680 (0.7)	630	En
U47	105 (1.1)	699 (0.9)	630	T_c+Qtz
U36	100 (2.9)	710 (1.3)	643	En
U39	200 (0.5)	720 (0.9)	251	T_c
U48	201 (0.5)	724 (0.5)	630	T_c
U40	200 (0.5)	740 (0.4)	251	T_c+Qtz
U41	243 (2.0)	759 (1.2)	251	En

$T_c=talc$; En=enstatite, Qtz=quartz. Parenthesized numbers in P, T represent standard deviations in terms of units cited.

*Twenty weight percent H_2O was added to all samples

시킬 때 활석, 엔스타타이트, 석영이 생성되었으므로 이 생성물은 200 MPa 부근에서 활석, 엔스타타이트, 석영이 관여한 반응이 있음을 암시한다. 가능한 반응 중 활석의 탈수반응으로 엔스타타이트와 석영 형성 반응이 있다. 그러나 결정질이 아닌 산화물의 반응인 경우 광물의 핵이 형성되는 과정을 수반하여야 하므로 실제 안정한 광물 군의 안정 영역 보다는 조금 다른 광물 조합을 보일 수 있다. 반응의 가역성을 검증하기 위한 역전 실험(reversal experiment)은 결정질인 반응물과 생성물을 혼합하여 반응시켜서 각 성분의 성장과 감소에 의해서 반응의 방향을 결정한다.

시작 물질은 MgO와 SiO_2 를 7:8로 혼합하여 200 MPa, 750°C에서 598 시간 반응시킨 생성물과 MgO와 SiO_2 를 3:4로 혼합하여 200 MPa, 600°C에서 577 시간 반응시킨 생성물과 자연산 석영을 무게비 35:17:1로 혼합하여 결정질 시작 물질을 설정하였다. 시작 물질은 합성 활석과 엔소필라이트 성분을 반응시켜 생성한 활석, 석영, 엔스타타이트와 자연산 석영을 혼합한 것으로 전체 광물 성분은 활석, 엔스타타이트, 석영이며 열수반응 중 돌연적인 광물의 형성이 없다면 활석=3 엔스타타이트+석영+ H_2O 의 반응의 역전 실험이 가능한 성분이다. 이 성분을 시작 물질로 활석이 엔소필라이트와 석영으로 분해된다는 반응보다 더 고온에서 반응시켰다.

열수 반응에서 반응의 속도를 빠르게 하고 균질한 혼합을 보증하기 위해 세립의 시작 물질을 사용하는 관계로 생성물도 또한 대부분 매우 세립인 경향이 있다. 이와 같은 세립의 특성에 기인하여 생성물의 검토는 주로 XRD 분석을 통하여 이루어지는

때 이 경우 미량의 성분은 검출하지 못한다. 엔소필라이트 성분을 200 MPa, 750°C인 활석의 안정 영역 밖에서 반응시켜서 활석, 엔스타타이트, 석영이 형성되었지만 분석을 통하여 검출되지 않은 적은 양의 물질이 존재할 수 있고 이것이 Greenwood 외의 의하여 주장된 엔소필라이트일수도 있고 (실험 구간은 Greenwood의 엔소필라이트의 안정 영역임) 이를 오랫동안 반응시키면 엔소필라이트가 점차로 성장하여 검출 가능한 양이 될 수도 있어 엔소필라이트의 안정 영역을 확인시켜 줄 것이다.

Greenwood가 지적한바와 같이 엔소필라이트는 합성하기 어려운 광물이다. Greenwood(1963)와 Chernosky와 Autio(1979), Chernosky 외(1985) 등은 엔소필라이트를 합성하기 위하여 산화물이나 성분 물질에서 합성하기보다 합성 활석을 2단계 또는 3단계의 반응으로 분해시켜 엔소필라이트를 합성한다. 첫단계 반응에서 합성활석의 분해 산물은 크리스토팔라이트, 엔스타타이트, 활석, 포스터라이트이다. 두번째 단계는 첫단계 생성물을 엔소필라이트 안정 영역(예: 200 MPa, 750°C)에서 반응시킨다. 두번째 단계의 생성물은 엔소필라이트, 활석, 석영이다(Chernosky *et al.*, 1985).

시작 물질 성분과 구성 광물을 $MgO-SiO_2-H_2O$ 의 삼각 도표에 도시하면 Fig. 2a와 같다. 이 시작 물질의 광물 조성은 활석, 엔스타타이트, 석영이다. 열수 반응은 H_2O 가 포화된 조건이므로 H_2O 에서 활석, 엔스타타이트, 석영을 물비로 투영(Bucher and Frey, 1994)하면 석영-활석-엔스타타이트 조성비비의 삼각 도표에서 시작 물질은 Fig. 2b에 표시한 바와 같다. Fig. 2b에서 활석이 엔소필라이트와 석영으로 탈수반응 하는 평형 성분은 7T3A4Q이며, 활석이 엔스타타이트와 석영으로 탈수반응 하는 평형 성분은 T3EQ이다. Fig. 2b에서 7T3A4Q와 T3EQ를 통과하는 점선은 해당 탈수반응이 진행될 때 광물 조성의 진화 경로이다. Fig. 2b에서 시작 물질을 지나는 일점쇄선을 경계로 활석의 탈수 또는 가수 반응의 영역을 나눌 수 있다. 생성물에서 각 광물의 비율을 확인하여 그에 따라 탈수 또는 가수 반응의 진행 정도를 평가할 수도 있다.

광물의 비율은 시작 물질의 XRD결과 중 활석, 엔스타타이트, 석영의 피크 면적을 측정하였다. 시작 물질 중 엔소필라이트 성분을 200 MPa, 750°C에서 반응시켜 엔스타타이트, 활석, 소량의 석영이 생성되었다(Fig. 1b). 평형반응식에서 엔소필라이트 1몰은 1몰 활석과 4몰 엔스타타이트로 분해된다. 엔소필라이트 성분 1몰은 활석 1몰과 엔스타타

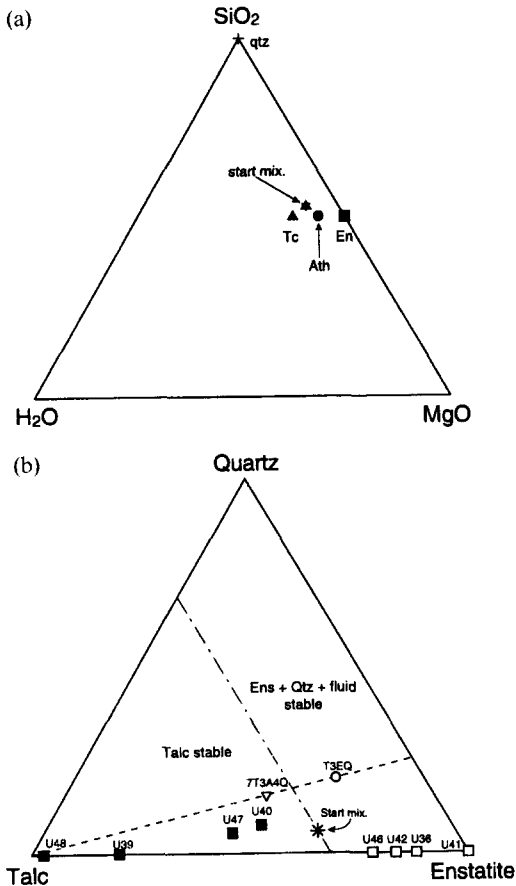


Fig. 2. a) Some phases and the composition of starting material on to $MgO-SiO_2-H_2O$ plane in mole ratios. b) The diagram is a projection in a mole ratio from H_2O apex onto the quartz-talc-enstatite plane. Start mixture : starting composition, 7T3A4Q : Stoichiometric composition of the reaction, 7talc=3anthophyllite+4quartz+ H_2O , T3EQ : Stoichiometric composition for the reaction, talc=3enstatite+quartz+ H_2O ; filled and empty box : hydration and dehydration reaction respectively, in this study

이트 4몰로 환산하였다. 750°C 반응 생성물: 750°C 반응 생성물:석영의 무게비는 35:17:1이므로 시작 물질에서 활석:엔스타타이트:석영의 몰비는 0.999:1.997:1.186이다. 몰비로 시작물질의 XRD결과 중 활석, 엔스타타이트, 석영의 피크 면적을 나누면 각 광물들에 대한 단위 몰당 피크면적을 구할 수 있다. 반응 결과에 대한 XRD분석으로 활석, 엔스타타이트, 석영의 피크 면적을 측정하였으며 각 광물의 피크면적을 각 광물의 단위 몰당 피크면적으로 나누어 몰비를 추정하였다.

Table 3. Direction of experimental bracket of the reaction $Ta=3En+\beta Qtz+H_2O$ reactions based on the mole changes of the each phases

Ex-periment Number	Peak Area reading			Apparent mole ratio ⁺		
	Talc (006)*	En (610)	Qtz (101)	Talc	En	Qtz
Starting mix	521.14	435.41	113.5	0.999	1.997	0.186
U46	417.78	619.23	0	0.801	2.841	0.000
U47	504.05	178.21	60.94	0.966	0.818	0.100
U36	283.14	881.47	0	0.543	4.044	0.000
U39	1423.05	149.43	0	2.728	0.685	0.000
U48	1741.82	20.73	0	3.339	0.095	0.000
U40	816.68	382.45	164.39	1.566	1.754	0.269
U41	0	783.28	0	0.000	3.593	0.000

*Parenthesized numbers represents h.k.l index of each minerals. Peak Area calculated by numerical integral of peak area upper base line. Peak areas unit is (count*degree) which is abbreviation units depends on analysis condition of X-ray diffractometer.

⁺converted from peak area per unit mole on the starting material's calibrations on its initial composition.

En=enstatite, Qtz=quartz.

실험결과

실험 조건과 생성물은 Table 2와 같다. 생성물과 시작물질의 X-선 분석결과는 Fig. 3에 수록하였다. 생성물의 X-선 분석결과 중 활석(006), 엔스타타이트(610), 석영(101) 피크의 면적을 수치적분을 통해 계산하였다. 시작 물질의 X-선 분석과 혼합된 성분으로 추정된 반응결과의 몰 성분비를 추정하였다(Table 3). 결과물에서 추정된 몰 성분비로 석영, 활석, 엔스타타이트 성분도표에 표시하면 Fig. 2와 같다. 시작 물질을 통과하는 일점쇄선을 경계로 탈수반응과 가수반응을 구분할 수 있다. Fig. 3에서 u48, u39, u47, u40은 가수반응으로 활석의 증가를 보여주며 u46, u36, u41은 탈수반응으로 활석의 감소와 엔스타타이트의 증가를 보인다.

실험온도와 압력을 온도-압력 도표에 표시하면 Fig. 4와 같다. 실험 중의 온도와 압력의 변이는 기호의 크기로 표시하였다. 100 MPa에서의 실험은 Berman(1991)의 계산이나, Chernosky 외(1985)의 결과와 매우 근사한 영역을 보인다. 200 MPa에서 740°C까지 활석이 안정(Fig. 4, u40)하고 243 MPa, 759°C 실험에서(Fig. 4, u41) 엔스타타이트가 안정하다. Berman(1991)의 계산과 비교하여 반

응곡선의 기울기를 더욱 완만하게 한다. Fig. 4에서 볼때 100 MPa에서 반응의 고온과 저온의 한계에

의해 천통적인 역전 반응쌍으로 반응이 한정된다. 반면 200 MPa와 250 MPa에서는 각각 활석과 엔

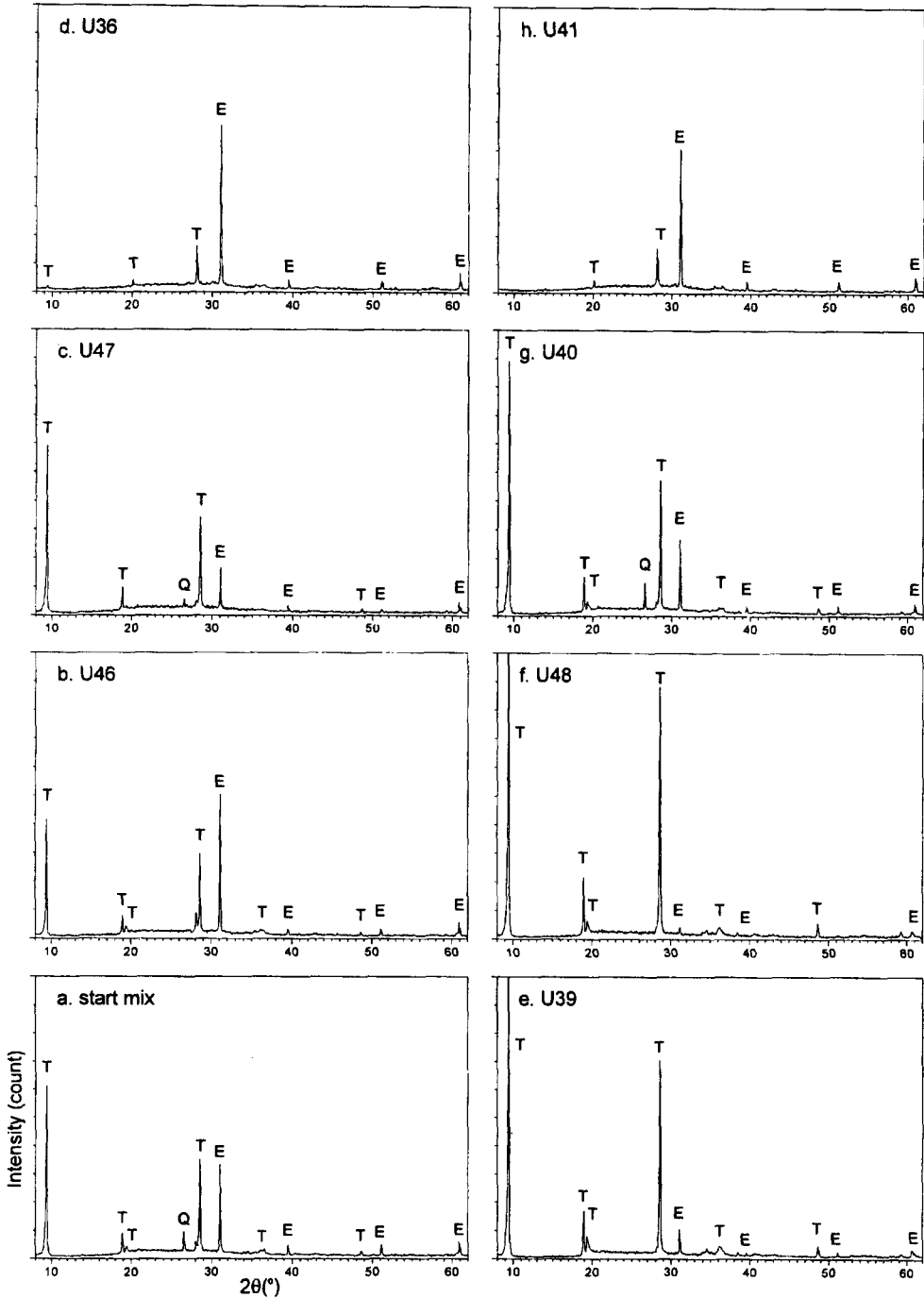


Fig. 3. X-ray diffractogram of the starting material and experimental products. T: talc, E: enstatite, Q: quartz.

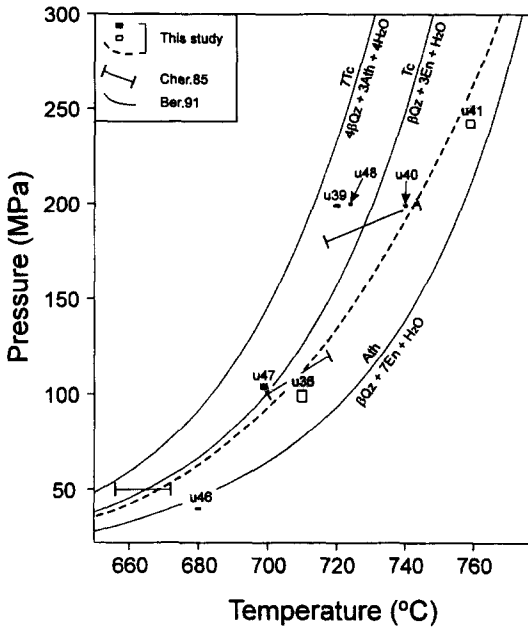


Fig. 4. Calculated curves for Reaction (2). (3) and anthophyllite=7enstatite+beta quartz+H₂O using TWQ(Berman, 1991) and thermodatabase (BA 96a.dat). boxes indicate the experimental conditions employed in this study: open box : enstatite growth; filled box : talc growth. size of rectangles represent uncertainty in the experiment of pressure and temperature; I beam indicated bracket determined by Chernosky *et al.* (1985).

스타타이트가 하여 반응을 한정할 수 있다. 본 실험을 통해 추정된 활석=3엔스타타이트 + 석영 + H₂O의 반응은 Fig. 4의 점선과 같다.

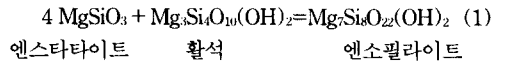
토 론

본 연구에서 활석성분과 엔소필라이트성분을 산화물로 혼합하여 각각 200 MPa에서 600°C와 750°C에서 반응시켰다. 600°C 반응에서 순수한 활석이, 750°C 반응에서 활석, 엔스타타이트, 석영이 생성되었다. 600°C 반응의 생성물과 750°C 반응의 생성물과 자연산 석영을 혼합하면 광물성분은 활석, 엔스타타이트, 석영이다. 활석=3 엔스타타이트 + 석영 + H₂O 반응에 대하여 반응물과 생성물을 모두 포함하며 그 외의 성분을 가지지 않기 때문에 이 혼합물을 사용하여 역전 실험이 가능하다. 또한 750°C 반응의 생성물은 확인된 성분인 활석, 엔스타타이트, 석영 외에 200 MPa, 750°C에서 안정한 성분(예: 엔소필라이트)이 검출되기 어려울 정도로

미량이 성장할 수도 있을 것이다. 그러나 이러한 시작물질을 사용한 일련의 열수 반응 결과에서 활석과 엔스타타이트-석영의 반응은 확인하였지만 실험이 수행된 온도와 압력에서 안정하다는 엔소필라이트는 검출되지 않았다. 활석=3 엔스타타이트 + 석영 + H₂O 반응의 역전 경계(reversal bracket)로 100 MPa에서 699-710°C를 인지할 수 있으며, 안정 영역(half bracket)으로 200 MPa, 740°C에서 활석이 안정하였고, 40 MPa, 680°C와 250 MPa, 760°C는 엔스타타이트가 안정하였다. 엔소필라이트의 형성이 Greenwood 등에 의해 주장되듯이 극히 느린 반응일수도 있으나 실제로 순수한 Mg-엔소필라이트의 안정 영역이 존재하는지에 대한 의문을 제기하게 한다.

엔소필라이트가 관여될 경우 상평형관계와 열역학적 자료를 종합하여 MgO-SiO₂-H₂O 계에서 1.0 GPa 이하일때 활석-엔스타타이트 광물 조합은 안정한 광물 조합이 아니다(Fyfe, 1962; Greenwood, 1963, 1971; Zen, 1971; Chernosky, 1976; Hemley *et al.*, 1977; Chernosky와 Autio, 1979; Chernosky와 1985; Berman *et al.*, 1986, Evan and Guggenheim, 1988).

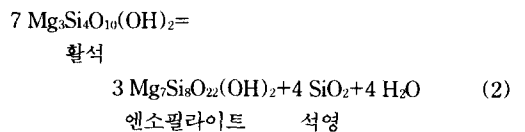
저압 내지 중압의 변성 작용에서 엔스타타이트와 활석은,



에 의해 엔소필라이트로 형성된다.

MgO-SiO₂-H₂O 계의 고온에서의 반응 곡선을 TWQ (Berman, 1991)를 사용하여 계산하였다. 열역학 자료는 BA96a.DAT(TWQ2.02b; 1997)를 H₂O 함수는 Harr *et al.*,(1984)을 사용하였다. 준안정(meta-stable) 반응을 제외한 반응은 Fig. 5a이다. 400-600C, 0.1-20 MPa 구간의 상세는 Fig. 5b이다. 대체로 Greenwood (1963)에 의해 제안된 형태와 유사하다. (1) 반응과 연관된 석영과 포스터라이트의 0변점(Fig. 5의 [Q],[F])의 위치는 Greenwood가 제안한 이래 일정한 값이 아니다. (Greenwood, 1963; Chernosky, 1976; Chernosky and Autio, 1979; Chernosky *et al.*, 1985).

Fig. 5a에서 볼때 약 1.15 GPa 이하에서 활석은



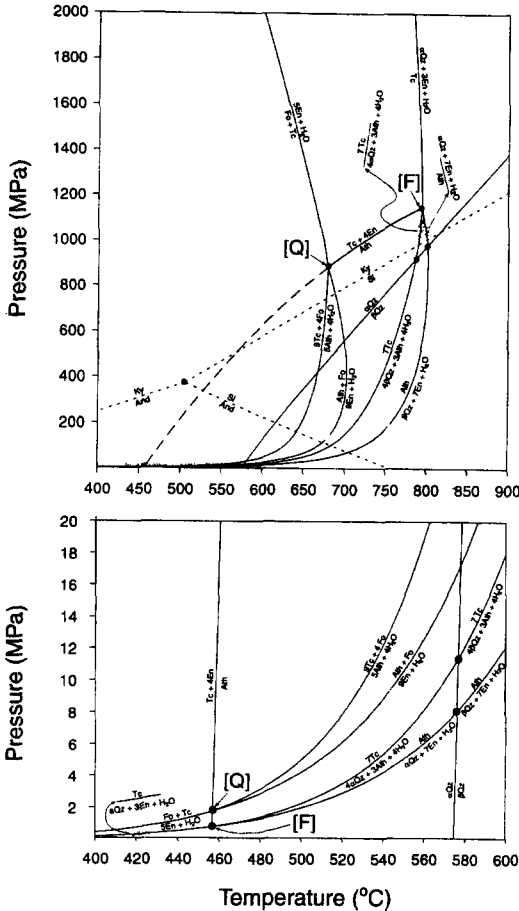
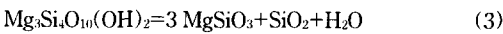


Fig. 5. a) Calculated univariant curves in the system MgO-SiO₂-H₂O. Univariant curves for aluminosilicates also include for pressure reference. All curves predicted by TWQ(Berman, 1991) using BA96a.dat database(included in TWQ 2.02b) and H₂O model of Harr *et al.* 1984. [Q] and [F]: invariant point of quartz and forsterite, respectively. Fo: forsterite, Tc: talc, Ath: anthophyllite, α-Qz: α-quartz, β-Qz: β-quartz, En: enstatite, cher.85: Chernosky *et al.* 1985, Ber.91: Berman (1991) b) Enlarged view of 400 to 600°C and 0.1 MPa to 20 MPa.

의 반응으로 엔소필라이트와 석영으로 분해된다.

약 1.15 GPa 이상에서 활석은



활석 엔스타타이트 석영

반응에 의해 엔스타타이트와 석영으로 분해된다.

살펴본 바와 같이 열역학적인 자료는 저압부에서 활석의 고온 한계를 엔소필라이트와 석영이 형성되는 반응으로 한정한다. 이번에 수행된 실험의 수가

적고 실험 기간이 Chernosky *et al.*(1985)에 비하여 짧다. 그러므로 성장 속도가 느리다고 알려진 (Greenwood, 1963) 엔소필라이트의 안정 영역에 대하여 논할 수 없다.

고체간의 반응이 평형 반응식으로 기술된다 하여도 실제 반응은 1가지 이상의 미소 반응을 거쳐 이루어진다(Steinfeld *et al.*, 1989). 엔스타타이트와 활석의 광물 조합이 본 실험 구간에서 불안정하다면(Chernosky *et al.*, 1985) 활석과 엔스타타이트는 분해되어야 한다. 실험구간에서 엔소필라이트가 안정하다면 분해된 활석과 엔스타타이트의 성분에서 엔소필라이트가 생성되어야 한다. 엔소필라이트의 느린 성장속도가 이러한 반응속도를 제한하는 반응이라 한다 하여도 활석과 엔스타타이트의 혼합물에서 특정 광물이 성장하는 현상은 설명되지 않는다. 엔소필라이트가 형성되는 중간 물질을 형성하여 2가지 광물이 모두 감소하는 결과는 보였어야 한다.

그러나 실험 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 각 실험 온도와 압력에서 활석이 감소하여 엔스타타이트가 증가하거나 아니면 그 반대의 경우는 관찰되지만 활석과 엔스타타이트가 동시에 감소되는 현상은 발견할 수 없다. 이것은 활석의 탈수반응인 활석=3엔스타타이트+석영+H₂O 반응을 지지한다. 열역학적 성질로 엔소필라이트가 형성되어야 한다지만 본 실험에서처럼 엔소필라이트가 형성되지 않는한 활석의 고온 한계는 엔스타타이트와 석영으로 분해되는 반응으로 한정된다고 보는 것이 옳다고 본다.

기존의 실험결과와 비교하여 Chernosky 외(1985)의 역전 경계는 100 MPa 근방은 본 연구와 유사한 경계를 보인다. 200 MPa 근방에서 본 연구의 활석안정영역(u40)은 Chernosky 외의 역전쌍의 영역에 해당하므로 그의 결과와 모순되지 않는다. 200 MPa, 744(±5)°C는 Chernosky 외에서 엔스타타이트가 안정하고 본 실험의 200 MPa, 740(±2.4)°C는 활석이 안정하므로 이를 결부시키면 200 MPa에서 역전 반응쌍은 740-744°C로서 4°C의 역전경계가 된다. 그러므로 기존의 실험결과와는 본 실험결과가 모순되지 않는다. Fig. 4의 점선으로 도시된 반응곡선은 Chernosky 외(1985)의 결과와도 모순되지 않는 반응 곡선이다.

본 실험 결과 밝혀진 반응 (3)의 기울기는 Berman(1991)에 의해 계산된 기울기보다 완만하다. 이것은 첫째, Berman에 의해 사용된 활석, 엔스타타이트의 열역학적 상수(H, S, Cp.)의 불확정성일 수 있다. 예를 들어 활석의 엔탈피는 Robie 외(1978)의 -5915.90 kJ/mole 이후에도 새로운 값이

보고 되고 있으며 엔탈피의 차이는 136 kJ/mole에 달한다[자료: Chernosky and Autio(1979), Day and Halbach(1979), Day *et al.*,(1985), Berman *et al.*(1986), Berman(1988), Berman(1991)]. 둘째, 실험에 사용된 물질의 불완전한 특성에 기인할 수 있다. 시작 물질로 사용된 합성 활석은 이상적인 성분이지만 자연산 활석에 비하여 결정도가 떨어진 다(자연산 활석의 X-선 분석과 비교하여). 또한 시작 물질로 사용된 활석 중 200 MPa, 750°C의 반응에서 생성된 활석, 엔스타타이트, 석영의 혼합물에서의 활석은 안정 범위 밖에서 산화물로부터 생성된 것이므로 안정 영역에서 합성한 활석과 비교하여 다른 특성을 가질 수 있을 것이다. 그러나 결정도가 떨어지면 반응온도가 낮아져야 하지만 Berman(1991)의 계산보다 더 높은 온도에 반응이 일어나므로 이 영향은 가능성이 적다.

열역학 자료의 추정과 획득이 열용량 측정과 상평형 실험을 통하여 대부분 얻어진다. 본 실험을 통하여 밝힌 반응이 준 안정반응의 역전 실험을 했는데, 안정 반응을 역전 실험 했는데 관계없이 100 MPa에서 10°C 내외의 역전 반응 경계(u47, u36)와 200 MPa의 활석의 안정 한계를 740°C (u40)까지 확인하고 250 MPa에서 엔스타타이트의 안정 영역으로 759°C (u41)를 확인한 점은 활석과 엔스타타이트에 대하여 보다 불확정성이 작은 엔트로피와 엔탈피값을 확정하는데 도움이 될 것이다.

Mg-엔소필라이트는 그 안정성과 반응속도에 대하여는 보다 많은 연구가 필요하며 엔소필라이트의 성장이 대단히 느린 반응이어서 실험실에서 재현할 수 없다면(Clemens, 1995) 자연계에서 엔소필라이트의 공생 광물군 연구가 필요하다. 또한 순수한 성분 외에 Fe 등의 첨가로 그 안정 영역이 넓어지는 점에 대하여도 많은 연구가 필요하리라 본다.

사 사

초고를 읽고 세심한 조언과 여러 가지 제안을 해주신 전북대학교 지구환경과학과 오창환 교수님, 상평형 실험을 통하여 밝힐 수 있는 한계를 일깨워 주신 서울대학교 지질과학과 조문섭 교수님, 열수 실험에 대한 폭넓은 이해와 실험자의 입장에서 원고를 읽고 지적하여 주신 한국 자원연구소 이한영 박사님께 감사드립니다.

이 연구는 1993년 한국과학재단 지정 전략광물 연구기금과 1994년 산학협동재단 학술연구기금 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

Berman, R.G., 1991, Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Can. Min.*, 29, 833-855.

Berman, R.G., 1988 Internally-consistent thermodynamic data for stoichiometric minerals in the system $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$. *J. Petrol.*, 29, 445-522.

Berman, R.G., Engi, M., Greenwood, H.J., Brown, T.H., 1986, Derivation of internally consistent thermodynamic properties by the technique of mathematical programming, a review with application to the system $MgO-SiO_2-H_2O$. *J. Petrol.*, 27, 1331-1364.

Bowen, N.L. and Tuttle, O.F., 1949, The system $MgO-SiO_2-H_2O$. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 60, 439-460.

Bucher, K., and Frey, M., 1994, Metamorphic rocks, In *Petrogenesis of Metamorphic rocks*, 6th edition. Springer-Verlag, Berlin, 13-44.

Chernosky, J.V., Jr., 1976, The stability field of anthophyllite-A reevaluation based on new experimental data. *Am. Min.*, 61, 1145-1155.

----- and Autio, L.K., 1979, The stability of anthophyllite in the presence of quartz. *Am. Min.*, 64, 294-303.

-----, Day, H.W., and Caruso, L.J., 1985, Equilibria in the system $MgO-SiO_2-H_2O$: experimental determination of stability of Mg-anthophyllite. *Am. Min.*, 70, 223-236.

Clemens, J.D., 1995, Phlogopite stability in the silica-saturated portion of the system $KAlO_2-MgO-SiO_2-H_2O$: New data and a reappraisal of phase relations to 1.5 Gpa. *Am. Min.*, 80, 982-997.

Day, H.W., and Halbach, H., 1979, The stability field of anthophyllite: the effect of experimental uncertainty on permissible phase diagram topologies. *Am. Min.*, 64, 809-823.

-----, chernosky, J.V., and Kumin, H.J., 1985, Equilibria in the system $MgO-SiO_2-H_2O$: a thermodynamic analysis. *Am. Min.*, 70, 237-248.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. 1962, *Rock-forming minerals*, v. 3: Sheet silicates. Longman, London., 270p.

Evan, B.W., and Guggenheim, S., 1988, Talc, Pyrophyllite and related minerals. In: *Hydrous phyllosilicates. Reviews in Mineralogy*. *Min. Soc. Am.* 19, (ed. Bailey, S.W.), 225-294.

Fyfe, W.S., 1962, On the relative stability of talc, anthophyllite and enstatite. *Am. J. Sci.*, 260, 460-466.

Gill, J., 1981, *Orogenic andesites and plate tectonics*. Springer-Verlag, New York. 390p.

Greenwood, H.J., 1963, The synthesis and stability

- field of anthophyllite. *J. Petrol.*, 4, 317-351.
- , 1971, Anthophyllite. Corrections and comments on its stability. *Am. J. Sci.*, 270, 151-154.
- Harr, C., Gallagher, J.S., and Kell, G.S., 1984, NBS/NRC Steam tables. Thermodynamics and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units. Hemisphere Publishing Co. Washington.
- Hemley, J.J., Montoya, J.W., Shaw, D.R., and Luce, R.W., 1977, Mineral equilibria in the MgO-SiO₂-H₂O system: II talc-antigorite-forsterite-anthophyllite-enstatite stability relations. *Am. J. Sci.*, 277, 353-383.
- Kithara, S., Takenouchi, S., and Kennedy, G.C., 1966, Phase relations in the system MgO-SiO₂-H₂O at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 264, 223-33.
- Pawley, A.R., and Wood, B.J., 1995, The high-pressure stability of talc and 10 Å phase: Potential storage sites for H₂O in subduction zones. *Am. Min.*, 80, 998-1003.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S., and Fisher, J.R., 1978, Thermodynamic properties of Minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperature. U.S., Geol. Surv. Bull. 1452.
- Skippen, G.B., 1971, Experimental data for reaction in siliceous marbles. *J. Geol.*, 79, 457-481.
- Steinfeld, J.I., Francisco, J.S., and Hase, W.L., 1989, Chemical kinetics and dynamics. Prentice Hall, New Jersey. 548p.
- Zen, E-An., 1971, Comments on the thermodynamic constants and hydrothermal stability relations of anthophyllite. *Am. J. Sci.*, 270, 136-150.

(책임편집 : 이한영)

The High temperature stability limit of talc, Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂

Dong soo Cho and Hyung Shik Kim

*Department of Earth and Environmental Science, Korea University
5-1 Anam-dong, Sungbuk-ku, Seoul, 137-701, Korea*

ABSTRACT: In the system MgO-SiO₂-H₂O, Talc[Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂] has been synthesized hydrothermally at 200 MPa, 600°C from the oxide mixture of the bulk composition of talc. The oxide mixture of the bulk composition of anthophyllite[Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂] converted to talc, enstatite (MgSiO₃), quartz at 200 MPa, 750°C with excess of H₂O. In low to medium pressure metamorphism, enstatite-talc assemblage is metastable relative to anthophyllite with the reaction talc + 4 enstatite = anthophyllite (Greenwood, 1963). The high temperature stability of talc is bounded with the dehydration reaction to anthophyllite rather than that to enstatite (Greenwood, 1963; Chernosky *et al.*, 1985). Therefore our experiment result assemblage, enstatite-talc-quartz at 200 MPa, 750°C from oxide mixture of bulk composition of anthophyllite is metastable assemblage. The hydrothermal experiment performed at 41 to 243 MPa, 680 to 760°C with the starting material composed of synthetic talc, enstatite and quartz. Talc or enstatite grows during the runs and no extra phases including anthophyllite nucleated. Based on the increase or decrease of the each phase from run products, one of the possible reactions is talc = 3 enstatite + quartz + H₂O. The reversal bracket of the reactions is 699 to 700°C at 100 MPa. Talc is stable up to 740°C at 200 MPa and enstatite grow at 680°C, 40 MPa and at 760°C, 250 MPa. Though the high temperature limit of talc around 200 MPa is bounded thermodynamically by the reaction, 7 talc = 3 anthophyllite + 4 quartz + 4 H₂O, talc persisted throughout the previous reaction up to the reaction, talc = 3 enstatite + quartz + H₂O.

key words: talc, anthophyllite, hydrothermal experiment, reversal experiment