

斜長石을 包含한 複數投影에 있어서의 行列式 利用에 關한 研究

李 尙 憲*

Matrix Method in Multiple Projection through Plagioclase

Sang Hun Lee

Abstract: Projection method has been used in the phase equilibria study. The projection is made through the saturated phase on the smaller chemical system from larger system. This decreases the number of phases which are included in the larger chemical system. In multiple projection containing plagioclase as a projection phase, there is a difference in matrix calculation when plagioclase is treated as a single composite component and separately as an albite and anorthite. The matrix calculation is considered to be more usable and easier in multiple projection.

The value of the A component in the AFM system, which is the smaller system projected from the larger one, is effected and varies according to the change in the An content in plagioclase that is examined as an example.

序 論

일반적으로 10여개의 광물들이 산출되는 암석의 경우 이들의 相關係는 3 내지 10개의 大成分系로 표시되어져 기하학적으로 상평형關係를 구성하기가 매우 어렵다. 따라서 이들을, 선정된 小成分系에서 선정된 광물들 사이의 相關係를 알기 위해서는, 포화광물상(saturated phase) 또는 活性度(activity)가 外因의으로 규제되어지는 成分(예를 들면 H_2O)을 통하여 大成分系로부터 小成分系로 投影하는 방법이 이용되어져 왔다. 이러한 방법은 연구 대상광물들의 화학적 조성이 大成分系에서 小成分系로 투영될 때 포화광물상에 의한 영향이 고려되어 지기 때문이다.

Thompson (1957)은 4성분계상에서 3성분계로 특정한 광물의 위치로부터 투영하는 방법을 기하학적으로 圖示하였으며 그 후 많은 學者들에 의하여 이용되어져 왔다. 이러한 투영법에 있어서 중요한 것은 投影鑛物(projection mineral)의 화학조성을 어떻게 정하는가 하는 것이다. 그것은 투영광물의 화학조성을 어떻게 설정하는가에 따라 기하학적 圖型上에서 位置가 달라지게 되며 8~10개의 화학성분으로 나타내어 지는 암석에 있어서 共存 가능한 광물의 수는 최대 10~12개이며 이때 투영광물의 수는 일반적으로 4개 이상이 되

어 複數投影이 되어 진다. 이러한 투영광물중에 고용체를 이루는 광물이 포함되면 非투영광물에 대한 화학적 영향을 두 방향으로 고려하여야 한다. 즉 고용체를 단일화학조성으로 또는 두개의 end member로서의 개의 화학조성으로 취급하느냐에 따라 복수투영의 결과는 달라지게 되기 때문이다.

사장석은 화성암이나 변성암에서 흔히 포화광물상으로 산출되며 사장석과 공존하는 광물들 사이의 相平衡關係는 사장석을 통한 투영에 의하여 많이 연구되어져 왔다(Robinson, 1969; Stout, 1972; Spear 1982).

알바이트(Alb)와 아노르사이트(An)의 고용체인 사장석은 암석의 화학조성과 압력-온도등과 같은 物理的 환경에 의하여 그 화학적조성이 변하기 때문에 투영과정에 있어서 사장석의 화학조성을 어떻게 설정하느냐는 중요한 의미를 갖는다. Robinson (1969)과 Stout (1972)는 大成分系上에서 Na_2O 와 CaO 를 합한 複合成分(Composite component)을 사용하였으며, Spear (1982)는 섬장암의 연구에서 An35-사장석을 특징적으로 선정하여 단일복합성분(Single composite component)으로 사용하였고 非투영광물들의 화학조성에 대한 영향을 수학적인 방법을 통하여 小成分系上에서 계산하였다.

본 연구는 사장석을 포함한 복수투영에 있어서, 大成分系로부터 小成分系로 투영되는 과정에 사장석의 고용체를 Na-Ca-Al-Si의 단일복합성분으로 취급하였

* 江原大學校 地質學科

을 때의 피투영광물에 대한 화학조성상의 영향을 수학적 방법으로 유도하는 과정을 규명하는데 그 목적이 있다. 이러한 방법은 成分系의 성분의 수를 최소로 감소시키며 이는 광물상의 수도 감소시키므로 相平衡을 연구하는데 유용한 방법을 제시해 준다고 생각된다.

본 연구를 시작할 때 많은 의견을 제시해 주고 토의를 해 준 미네소타大學의 J.H. Stout 교수에게 감사드린다.

Matrix에 의한 計算

투영광물에 의한 피투영광물에의 화학적 영향은 小成分系上에서의 피투영광물의 위치 변화에 의하여 나타나어 진다. 투영광물의 수가 적고 성분계의 성분의 수가 4개 이하인 경우 기하학적 방법에 의하여 직접 유도되어 질 수 있다(Thompson, 1957; Thompson, 1976). 그러나 4成分系 이상인 경우 이들의 기하학적 구성이 어려워 또 투영광물의 수가 2개 이상일 때 이들의 피투영광물에 대한 복합적인 영향을 쉽게 유도해 내기가 어렵다. 그래서 수학적 방법으로 선정된 小成分系에서의 성분의 값을 직접 계산하는 방법이 개발되어 상평형을 연구하는데 많이 이용되어져 왔다(Spear, 1982; Veblen, et al., 1982). 즉 matrix를 이용한 것으로 "old component"를 "new component"로 전이시키는 방법이다. "old component"는 광물들의 화학조성을 나타내는 단위(산화물 또는 원소)로 구성되어지며 "new component"는 선정된 小成分系의 성분과 투영광물로써 구성되어 진다. 이렇게 구성된 square matrix[A]로 부터 inversion $[A]^{-1}$ 을 구하여 이로부터 小成分系上的 成分의 값을 직접 계산하는 방법이다.

"old component"가 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ 로 구성되어 있고 "new component"가 $a_1, a_2, a_3, \dots, a_i$ 로 구성되어져 있다면 matrix는,

$$\begin{matrix} \text{old component} & n_1 & n_2 & n_3 & \dots & n_i \\ \text{new component } a_1 & a_{1n_1} & a_{1n_2} & a_{1n_3} & \dots & a_{1n_i} \\ a_2 & a_{2n_1} & a_{2n_2} & a_{2n_3} & \dots & a_{2n_i} \\ & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_i & a_{in_1} & a_{in_2} & a_{in_3} & \dots & a_{in_i} \end{matrix} = [A] \dots \textcircled{1}$$

로 표시되어 진다. 이로부터 inversion $[A]^{-1}$ 을 구하여 피투영광물의 화학조성과 곱하여 값을 계산하면 된다. 이를 식으로 나타 내면

$$\begin{aligned} & (X_{n_1}, X_{n_2}, X_{n_3}, \dots, X_{n_i}) \times [A]^{-1} \\ & = (X_{n_1}', X_{n_2}', X_{n_3}', \dots, X_{n_i}') \dots \dots \dots \textcircled{2} \end{aligned}$$

과 같이 된다. 즉 小成分系上에서 피투영광물의 a_1 의 값은 $(X_{n_1}, X_{n_2}, X_{n_3}, \dots, X_{n_i}) \times (a_{1n_1}, a_{2n_1}, a_{3n_1}, \dots, a_{in_1})$ 으로 주어 진다(a_{in_1} 은 $[A]^{-1}$ 에서 n_1 行上的의 값), 이러한 과정중에 matrix의 行과 列의 수는 일치해야 하며 따라서 "new component"의 수는 선정된 小成分系의 성분의 수와 투영광물의 수에 의하여 제약받게 된다. 사장석의 경우 알바이트(Alb)와 아노르사이트(An)로 개별적으로 표시하는 경우와 Na-Ca 사장석으로 표시하는 경우 "new component"의 수가 달라지게 된다. 즉 후자의 경우 square matrix를 구성시키기 위하여 다른 광물을 투영광물로 첨가시켜야 한다. 이때 선정되는 투영광물로 가장 좋은 것은 ① 포화광물상으로 산출되어야 하며, ② "old component"에 Na와 Ca가 분리되어 있다면 Na와 Ca를 주성분으로 함유되지 않으며, 그리고 ③ 선정된 小成分系上에서 그 영향이 나타나지 않거나 고려되지 않아도 좋아야 하는 조건을 갖추고 있는 것이다.

이러한 과정을 거쳐 구해 진 小成分系上的 값을 백분율로 구하여 小成分系上에 직접 표시하면 그 위치는 피투영광물에 대한 투영광물의 화학적 영향이 고려되었던 결과이며, 위치상의 관계에 의하여 共存하는 광물들 사이의 元素分布相과 상평형 관계를 규명할 수 있게 된다.

岩石學的 應用

AFM系

양양지역에 분포하는 섬강암질 암석과 앰피볼라이트는 석영, 사장석(An_{80}), 미사장석, 각섬석, 양기석, 흑운모, 녹니석, 녹염석, 스피넬, 자철석, 적철석 및 일메나이트(12礦物相)로 주로 구성되어 있으며 이중 석영, 사장석, 미사장석 및 스피넬은 항상 산출되며(포화광물상) 다른 광물들은 이들과 공존하거나(최대 광물수는 8종류) 또는 산출되지 않기도 한다. 이러한 광물조성을 보이는 암석은 화학적으로 $SiO_2-Al_2O_3-FeO-Fe_2O_3-MgO-CaO-Na_2O-K_2O-TiO_2-H_2O$ 大成分系로 나타낼 수 있다. 이러한 大成分系에서 共存하는 광물들 사이의 상평형을 규명한다는 것은 대단히 어렵다. 그런데 공통적으로 산출되는 광물상들은 화학적으로 안정되어 있다고 생각되며 다른 광물들은 전체 화학조성, 광물 및 압력등의 물리화학적 조건의 변화와 共存하는 온도의 종류, 안정성 및 성분의 치환관계등에 의하여 화학 조성에 변화를 일으킬 수 있다. 따라서 이들 광물들 사이의 평형관계는 포화광물상을 통한 투영에 의하여 小成分系 즉 AFM系에서 규명하기도 한다. 小成分系上에 共存하면서 산출될 수 있는 광물상의 수(p)는

와 같이 되며, 이의 inversion은,

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & -2 & 0 & 0 & 3.3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1.4286 & 0 & 0 & 0 \\ -3 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & -3.33 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = [B]^{-1} \dots\dots\dots ⑦$$

와 같이 구해 진다. 따라서 "new component"의 A, F 및 M의 값은 식 ①에 의하여

$$\left. \begin{aligned} A &= Al - 2Ca - Na - K + 2Ti \\ F &= Fe^{\#} \\ M &= Mg \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots ⑧$$

로 나타내 진다.

식 ⑤와 ⑧을 비교하여 보면 A와 F의 값이 다르게 계산되어 짐을 알 수 있다. 식 ⑤에 있어서 F의 값은 일메나이트에 의한 영향을 나타 낸다. A의 값이 다른

것은 사장석내의 Na와 Ca에 의한 복합적 또는 개별적 영향에 의한 것임을 알 수 있다.

상기한 두 경우에 있어서 피투영광물들이 AFM계상에서 어떻게 위치하는가를 비교해 보기 위하여 각섬석,

Table 1 각섬석, 양기석, 흑운모 그리고 녹니석의 화학조성과 분자구조식. (in wt%)

	Horn-blende	Actinolite	Biotite	Chlorite
SiO ₃	45.93	52.23	36.10	28.01
Al ₂ O ₃	8.08	3.01	14.79	17.70
MgO	11.29	14.04	11.64	12.79
FeO*	19.02	16.13	21.15	25.39
CaO	11.57	11.31	0.53	0.22
Na ₂ O	1.25	0.23	0.23	0.09
K ₂ O	0.97	0.16	1.95	0.49
MnO	0.46	0.35	0.30	0.22
TiO ₂	0.73	0.16	1.95	0.49
total	99.30	98.26	96.30	88.50
Si	6.699	7.493	2.767	3.011
Al	1.389	0.509	1.336	2.236
Fe [#]	1.416	1.145	1.356	2.276
Mg	2.455	3.003	1.330	2.043
Ca	1.808	1.739	0.044	0.025
Na	0.353	0.064	0.034	0.019
K	0.180	0.144	0.941	0.342
Mn	0.057	0.043	0.019	0.020
Ti	0.080	0.017	0.112	0.039

FeO*: total iron as FeO*

Structural formulae are based on ΣFM=13 for hornblende and actinolite, and based on all ferrous state of iron for biotite and chlorite according to the method by Stout (1972).

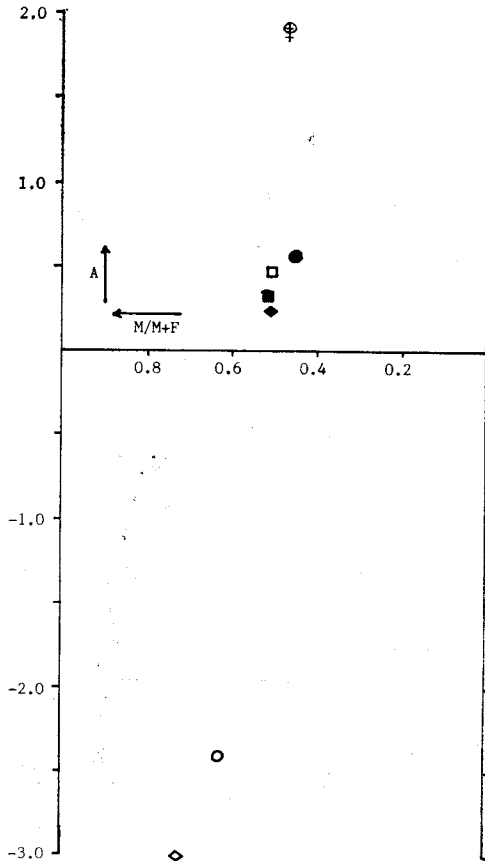


Fig. 1 A versus M/F+M.

●, ◆, ■, +; 각섬석, 양기석, 흑운모, 녹니석, 식 ⑤에 의한 것.
○, ◇, □, ⊕; 각섬석, 양기석, 흑운모, 녹니석, 식 ⑧에 의한 것.

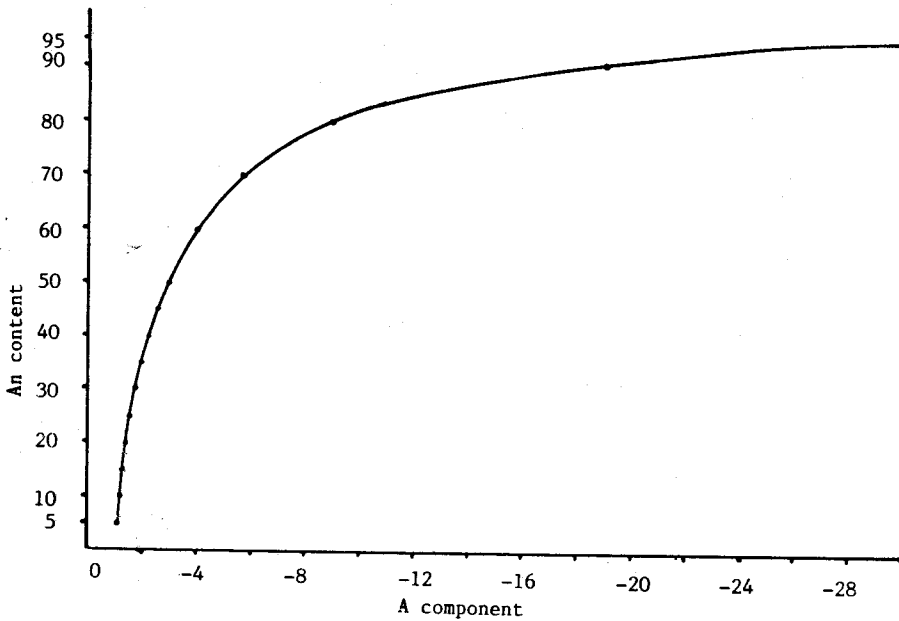


Fig. 2 An성분의 변화에 따른 AFM계의 A성분의 변화상태($\sum(AI+K)=0$ 으로 가정)

양기석, 흑운모 그리고 녹니석등의 분자식(Table 1)을 EPMA 분석자료로 부터 구하였다.

식 ⑤와 ⑧에 의하여 구한 AFM값을 계에 표시하던 그림 1과 같다.

Fig. 1.에서 보는 바와 같이 사장석을 단일복합성분으로 취급하였을 경우 세 성분의 값이 모두 +이며 따라서 상호관계를 규명하는데 편리하다. 반면에 개별적으로 취급하였을 경우 각섬석과 양기석의 A는 -값을 그리고 흑운모와 녹니석은 +값을 나타내며 분포상에 있어서도 매우 차이가 크다. 이러한 경우 상호간의 관계를 규명하는데 어려움이 있으며 실제 성분의 값이 -를 나타낼 때 鑛物化學的으로 해석상의 어려움도 갖고 있다.

An成分에 따른 A成分의 變化

AFM系上에서 A成分은 첨가투영광물인 일메나이트에 의하여 영향을 받지 않았다. 그런데 식⑤에서 나타난 바와 같이 A성분은 Na의 양에 따라 변화하며 이를 일반적으로 $A=Al-aNa-K$ (a는 변수)로 표시할 수 있다. 즉 a는 An 성분의 변화에 따라 다른 값을 갖게 됨을 알 수 있다. 실제 a의 값은 An₅인 경우 1.1053이며 An₉₅인 경우 39.00로 연속적으로 변화한다. An₀와 An₁₀₀의 경우는 Ca 또는 Na가 없기 때문에 고려되어 지지 않는다. 따라서 식⑤에서 $\sum(AI+K)=0$ 으로 두면 An성분의 변화에 따른 A성분의 값의 변화는 쉽게 알 수 있으며 이는 그림 2와 같이 나타 난다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 A성분은 An₅₀까지는 변화량이 크지 않으나 그 이상에서는 매우 크게 변화된다. 이는 사장석의 An성분이 많은 수록 투영광물로 사장석을 사용할 때 성분의 선정에 주의하여야 함을 시사한다.

結 論

상평형관계를 규명하는데 있어서 4成分系 이상인 경우 기하학적 방법에 의한 것 보다 포화광물상을 통한 투영법이 편리하며 이 때 matrix를 이용한 수학적 계산법을 사용하면 직접 투영된 小成分系의 성분의 값을 계산할 수 있다. 특히 사장석이 투영광물로 포함되는 복수투영에 있어서는 선정된 小成分系상에서의 피투영광물의 분포상태를 이해하는데 편리하다. 이러한 matrix 이용법에는 고용체를 이루고 있는 사장석의 성분을 단일복합성분으로 또는 개별성분으로 취급하느냐에 따라 小成分系上的 각 성분의 값이 영향을 받게 되며 이는 AFM계에서 특히 A成分의 차이와 변화로써 잘 나타난다. 투영광물로 사장석을 단일복합성분으로 할 때 다른 첨가투영광물이 필요한데 이때 어떤 광물을 선정하는 가에 따라 선정된 小成分系의 성분의 값이 영향을 받게 된다. 따라서 사장석의 주 구성성분인 Na와 Ca를 함유하지 않으며 혼히 산출되는 광물을 선택하는 것이 가장 좋을 것으로 생각된다. 선정된 小成分系의 성분계산에 Na나 Ca가 포함되어 질 때 그 값은

사장석의 Na나 Ca 즉 An 성분의 함량에 따라 크게 영향을 받으며 이러한 영향은 An_{50} 이상일 때 더욱 현저하게 나타난다.

matrix를 이용할 때 투영광물로 이용되는 광물들의 화학조성을 어떻게 설정하는 가는 대단히 중요하며 또 어떤 기본단위를 사용하느냐에 따라 matrix의 구성은 달라 질 수도 있다. 공존하는 광물상들의 元素分布相이나 평형관계를 연구하는 데 있어서는 stoichiometric 치환을 고려한 분자구조식이 편리하다고 생각된다.

matrix 이용법은 투영광물이 어떤 화학조성을 나타내더라도 그것의 괴투영광물에 대한 화학적 영향을 계산할 수 있으므로 특정 성분의 광물로 부터의 투영도 가능하다는 편리함을 제공해 준다.

參 考 文 獻

- Albee, A.L. (1965) A petrogenetic grid for the Fe-Mg silicates of pelitic schists. *Amer. J. Sci.*, v. 263, p. 512-536.
- Brady, J.B. and Stout, J.H. (1980) Normalizations of thermodynamic properties and some implications for graphical and analytical problems in petrology. *Amer. J. Sci.*, v. 280, p. 173-189.
- Brown, E.H. (1975) A petrogenetic grid for reactions producing biotite and other Al-Fe-Mg silicates in the Greenschist Facies. *J. Petrol.*, v. 16, p. 258-271.
- Day, H.W. (1972) Geometrical analysis of phase equilibria in ternary systems of six phases. *Amer. J. Sci.*, v. 292, p. 711-734.
- Greenwood, H.J. (1975) Thermodynamically valid projections of extensive phase relationships. *Mineral.*, v. 60, p. 1-8.
- Harte, B. and Graham, C.M. (1975) The graphical analysis of greenschist to amphibolite facies mineral assemblages in metabasites. *J. Petrol.*, v. 16, p. 347-370.
- Laird, J. (1980) Phase equilibria in mafic schist from Vermont. *J. Petrol.*, v. 21, p. 1-37.
- Maruyama, S. (1983) Greenschist-amphibolite transition equilibria at low pressures. *J. Petrol.*, v. 24, p. 583-604.
- Robinson, P. and Jaffe, H.W. (1969) Chemographic exploration of amphibole assemblages from Central Massachusetts and southwestern New Hampshire. *Miner. Soc. Amer. Spec.*, v. 282, p. 286-310.
- Spear, F.S. (1982) Phase equilibria of amphibolites from the Post Pond Volcanics. *Jour. of Petrol.*, v. 23.
- Stout, J.H. (1972) Phase petrology and mineral chemistry of coexisting amphiboles from Telemark, Norway. *J. Petrol.*, v. 13, p. 99-145.
- Thompson, A.B. (1976) Mineral reactions in pelitic rocks: I. Prediction of P-T-X (Fe-Mg) phase relations. *Amer. J. Sci.*, v. 276, p. 401-424.
- Thompson, J.B. Jr. (1957) The graphical analyses of mineral assemblages in pelitic schists. *Amer. Mineral.*, v. 42, p. 842-858.
- Thompson, J.B. Jr. et al. (1982) Reactions in amphibolite, greenschist and blueschist. *J. Petrol.*, v. 23, p. 1-27.
- Veblen, D.R. and Ribbe, P.H. ed. (1982) Amphiboles: petrology and experimental phase relations: Reviews in Mineralogy. *Mineral. Soc. Amer.*, v. 9B, 390p.
- Veblen, D.R. and Ribbe, P.H. ed. (1982) Characterization of metamorphism through mineral equilibria: Reviews in Mineralogy. *Mineral. Soc. Amer.*, v. 10, 397p.