

## 보배 건운모 광상에서 산출하는 녹염석의 누대구조의 특징과 발달과정

추창오\*

경북대학교 지질학과

### Mineralogical Characteristics and Formation Processes of Zonal Textures in Hydrothermal Epidote from the Bobae Sericite Deposit

Chang Oh Choo\*

Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

Zoned epidotes formed by the propylitic alteration of the Bobae sericite deposit in western Pusan show complex compositional zoning patterns, such as multiple growth zoning, oscillatory zoning, patchy zoning and irregular zoning. The complex zoned epidote, in general, shows Al-rich cores and Fe-rich rims. Pistacite component (Ps) in the epidote ranges from 18.5 to 34.3 mol.%. Remnant textures in multiple growth zoning indicate that the earlier zone was partially resorbed prior to growth of later one. Multiple growth zoning and oscillatory zoning suggest that hydrothermal system underwent rapid changes and fluctuations in fluid chemistry, redox condition, or temperature.

**Key words** : epidote, propylitic alteration, multiple growth zoning, oscillatory zoning

부산 보배건운모 광상의 프로필리틱 열수변질대에서 형성된 녹염석은 다양한 누대구조를 수반하는데, 다중결정성장 누대구조, 진동누대구조, patchy 누대구조 및 강도가 약한 불규칙한 누대구조가 특징적이다. 누대구조는 주로 열수용액의 Al과 Fe의 활동도에 좌우되며, 전반적으로 결정의 중심부에서는 Al, 가장자리에서는 Fe의 함량이 높다. 녹염석의 Ps는 18.5~34.3 mol.% 범위이다. 여러 결정이 중첩하여 형성된 누대구조에서는 잔류조직이 부분적으로 흡수용해되었으며, 이후에 결정들이 새로 성장하였다. 다중결정성장 누대구조나 진동누대구조는 열수시스템의 유체의 화학 조성, 산화환원전위, 온도 등과 같은 물리화학적 변수들이 급격하게 변동하였음을 지시한다.

**주요어** : 열수변질대, 녹염석, 다중결정성장 구조, 진동누대구조

## 1. 서 언

녹염석군(epidote group)의 광물에는 녹염석, piemontite, allanite, zoisite, clinosoisite 등이 있으며, 이 가운데서 녹염석은 다양한 화성암과 변성암에서 중요한 수반광물로서 산출된다. 녹염석군 광물에서  $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  성분이 15 mol.% 정도이고 광학적으로 정(positive)이면, 이를 clinozoisite라 하며, 보다 철분이 많고 광학적으로 부(negative)이면 pistacite, 그리고  $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  성분이 15~33 mol.% 범위이면 일반적인 녹염석으로 부른다. 화학조성을 아는 경우에는 이론적인 pistacite 단성분의 값(Ps)을

$100 \times \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Al})$ 의 값으로 나타내는데, 대부분의 자연산 녹염석의 조성은 Ps<sub>33</sub> 이하의 값을 보인다(Deer *et al.*, 1986). 특히 녹염석은 저온의 열수변질환경에서 흔하게 관찰되는데 맥상이나 행인상구조를 보이거나 장석의 교대작용으로 형성되며, 화학조성이 다양한 것이 특징이다(Keith *et al.*, 1968; Bird and Helgeson, 1981; Bird *et al.*, 1984; Shikazono, 1984; Bird *et al.*, 1988; Caruso *et al.*, 1988). 이 같은 화학조성의 변화는 모암의 화학 조성, 온도, 압력, 산소와 이산화탄소 분압, 또는 용액의 pH 등에 좌우된다(Raith, 1976; Grapes and Watanabe, 1984; Anarson and Bird, 1992).

화학 조성의 변화에 의한 누대구조(compositional zoning)는 녹염석 뿐만 사장석, 감람석, 휘석, 석류석, 인회석, 방해석, 저어콘, 전기석과 같은 주요 조암광물

\*Corresponding author: chooco@knu.ac.kr

이나 부수광물에서 나타나는 중요한 특징들이다(Sibley *et al.*, 1976; Haase *et al.*, 1980; L'Heureux and Fowler, 1994; Jamtveit, 1991; Holten *et al.*, 1997; Tepper and Kuehner, 1999; Choo *et al.*, 2001). 일반적으로 누대구조의 양상은 용해반응, 또는 성장의 중단이나 매우 느린 성장기간 동안 결정의 성장시기의 단절과 잘 일치한다. 따라서 화학조성에 의한 누대구조의 원인을 규명하면 물리화학적 환경이 다양하게 변화하는 열수변질환경의 진화과정을 이해할 수 있다.

현재까지는 하나의 녹염석 결정에서 두 가지 이상의 누대구조가 함께 나타나는 복합 누대구조나, 두 개 이상의 결정이 경쟁적으로 성장하면서 최종적으로는 하나의 결정을 만드는 동안 형성되는 다중성장 누대구조가 보고된 바는 없다. 본 연구에서는 열수변질 환경에서 형성된 녹염석에서 나타나는 누대구조, 특히 진동 누대구조(oscillatory zoning)나 다중성장 누대구조(multiple growth zoning)와 같이 복잡하고도 복합적인 누대구조의 유형과 특징을 중점적으로 다루고자 한다.

## 2. 지질개요와 녹염석의 산상

부산 강서구 녹산에 위치하는 보배 건운도광상은 백악기 후기의 경상계 유천층군에 속하는 석영안산암질 응회암이 열수변질작용에 의하여 형성되었으며, 본 광상을 형성시킨 유체의 성인은 마그마 기원이 우세한 열수용액으로 밝혀진 바 있다(Kim *et al.*, 1991; 문지원과 문희수, 1995; Choo, 1996). 주 구성광물은 건운모와 석영이며, 소량의 스�멕타이트, 카올린, 엽납석, 녹니석, 홍주석, 알바이트, 황화물 등이 수반된다. 알바이트와 스�멕타이트는 맥상으로 발달하며, 알바이트 맥은 폭이 수 cm규모로서 부분적으로 고품위의 건운모로 변질되어 있다. 본 광상의 외곽부에는 약한 열수변질작용을 받은 프로필리틱 변질대가 2~3 km까지 넓게 분포하는데, 알바이트, 석영, 녹니석, 녹염석 및 황화물이 수반광물로 흔히 산출된다.

모암인 석영안산암질 응회암은 광체의 동부, 서부, 북부에서 분포하며, 화강섬록암은 남부에서 관입체로서 분포한다. 응회암은 일반적으로 회색이나 녹회색을 띠는데, 간혹 mafic 광물의 용탈로 인하여 회백색을 나타내기도 한다. 응회암은 흔히 유리질의 석기와 반정이 납작하게 배열된 용결구조(welding structure)를 보인다. 대개의 결정질 입자는 석영과 사장석 및 K-장석이고 석기는 유리질이나 미립질의 사장석으로 구성된다. 석영과 장석의 반정에서는 결정이 부분적으로 용식된

흡수만곡(resorption embayment)조직을 보인다. 광체의 중심부에서는 폭 1~2 m의 단층파쇄대가 있으며, 변질대 외곽부에는 수 많은 절리가 발달한다. 절리는 부분적으로 녹염석이나 황화물로 채워져 있다.

녹염석은 프로필리틱 변질대에서 흔히 장석의 교대물, 맥상, 또는 반정으로 산출한다. 사장석을 교대하는 녹염석은 흔히 사장석 내부에서 타형이나 간혹 반자형의 결정을 보이는데, 화학조성은 거의 균질한 편으로 뚜렷한 누대구조는 발달하지 않지만, 간혹 약한 누대구조가 나타나는 경우도 있다. 사장석을 교대하는 녹염석의 경우에는 사장석의 벽면이나 가장자리를 따라서 우세하게 산출되나, 결정의 내부에서 불규칙하게 산점상(dissemination)으로 형성되는 것도 있다.

## 3. 시료 및 실험방법

본 연구를 위하여 프로필리틱 변질대의 4 개공의 시추코아(심도 100 m)와 노두암석에서 산출되는 녹염석을 채취하였다. 야외에서 녹염석은 vug나 절리틈새를 채우는 맥상(vein)과 반정형태로 산출하는 것으로 구분된다. 특히 편광현미경하에서 녹염석의 누대구조는 반정에서 약하게 관찰되나 대부분의 녹염석 결정에서는 구분되지 않는다. 따라서 본 연구에서는 주로 후방산란전자영상(backscattered electron image, BSE) 분석을 이용하여 화학조성에 따른 누대구조를 관찰하였다. 녹염석의 화학분석은 경북대학교 공동실습관의 Shimazu 1600 전자현미분석기와 한국기초과학연구원의 Cameca SX50 전자현미분석기를 사용하였다. 화학분석시의 가속전압과 전류는 각각 20 kV, 15 nA이다. 녹염석의 누대구조를 따라 화학조성의 변동정도를 파악하기 위하여 전자빔의 직경을 1  $\mu\text{m}$ 으로 최소화시켰다. 누대구조의 띠(band)의 간격이 좁은 경우는 2~4  $\mu\text{m}$ 의 간격으로 분석하였으며, 누대구조의 띠 간격이 다소 넓은 시료는 필요에 따라서 적절하게 조정하여 분석하였다. 녹염석의 구조화석식당 산소 25개를 기준으로 양이온을 계산하였으며, 철은 녹염석에서는 3가 철이 우세하므로 본 광물에 존재하는 모든 철의 함량 계산은 +3가로 가정하였다(Deer *et al.*, 1986; Choo and Kim, 1996). BSE영상을 이용하여 누대구조를 보이는 미세조직내에서의 화학 조성 변화를 관찰하였으며, 이때의 가속전압과 전류는 각각 15 kV, 10 nA이다. 누대구조와 화학 조성변화의 원인을 보다 분명히 구분하기 위하여 Si, Al, Fe, Ca 성분 에 대한 X-ray map 영상을 얻었다.

#### 4. 누대구조의 특징

##### 4.1. 누대구조의 유형

후술할 화학분석결과를 참조하면 편광현미경하에서 관찰되는 녹색의 다색성은 높은 Fe의 함량, 그리고 오렌지 내지 주황의 다색성은 높은 Al 함량에 의한 것이다. BSE에서는 화학조성의 차이에 기인하는 누대구조가 뚜렷하게 관찰되는데, 대부분 Fe와 Al 성분비의 차이에 의한 것으로서 BSE영상에서 밝은 부분이 Fe, 어두운 부분이 Al의 함량이 높은 영역을 나타낸다.

본 녹염석에서의 누대구조는 다양한데, 사장석을 교대하는 녹염석에서는 누대구조의 강도가 약하면서도 불규칙적으로 나타난다. 사장석을 교대하는 녹염석의 경우에는 녹염석과 사장석의 조성변화가 함께 인지되는데, 녹염석은 사장석에 가까운 쪽에서 Al의 함량이 약간 더 높으며, 사장석의 아노사이트(An)성분은 사장석의 중심에서 높다. 그리고 녹염석은 약한 누대구조를 보이는데, 작은 타형의 사장석 입자들이 교대하는 녹염석의 결정에 잔존한다(Fig. 1).

반정으로 산출하는 녹염석 결정에서는 다중결정성장 및 진동누대구조가 가장 대표적이며, 부분적으로는

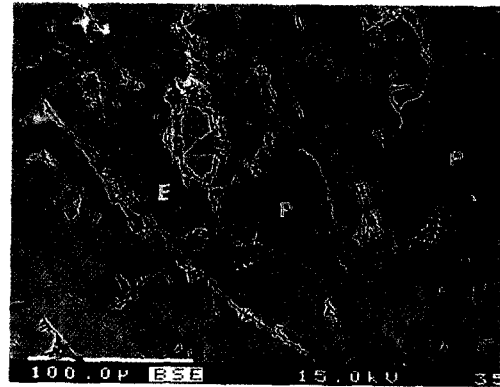


Fig. 1. Backscattered electron (BSE) image showing epidote replacing plagioclase (sample E4). Note weak chemical variation in epidote(E) coexisting with plagioclase(P). Bright and dark areas correspond to Fe-rich and Al-rich zones, respectively. Scale is 100 μm

patchy 누대구조가 관찰된다. 특히, 복합누대구조 및 다중결정성장 누대구조는 시료 C20-70에서 잘 나타난다(Fig. 2). 녹염석 결정의 내부에는 Fe함량이 높은 부분이 불규칙하게 분포하며, 삼각형이나 삼각형이 마주보는 듯한 리본형태로 산재한다. 결정의 외곽으로 갈수록

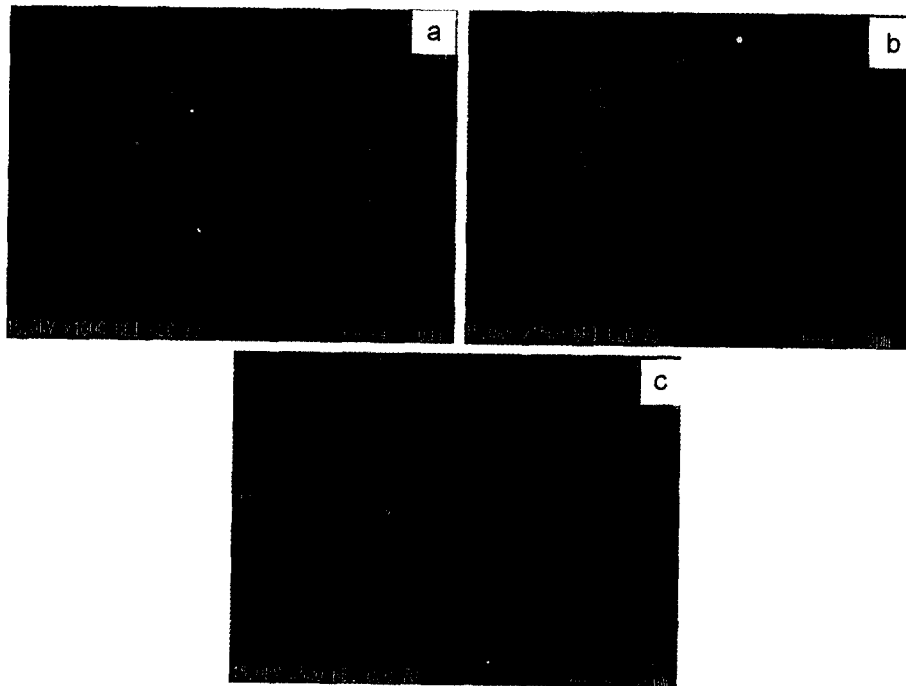


Fig. 2. BSE images showing various zoning patterns of epidotes from sample C20-70. (a) Complex zoning showing multiple growth. Note Fe-rich triangular relics. Scale is 10 μm. (b) Enlarged image of the right side in Fig. 2a shows fine-scale zoning less than few microns. Scale is 5 μm. (c) Patchy zoning showing discontinuous zonation or irregular relics. Scale is 20 μm.

록 누대구조는 뚜렷해지며, 누대 띠는 연속성이 좋은 편이다. 전체적인 결정형은 육각상(hexagonal) 내지 반육각상(pseudo-hexagonal)의 형태를 띤다. Fe함량이 높은 누대구조 띠는 두꺼워지고, 그 외곽으로는 수 마이크로 이하로 좁고 규칙적인 간격을 갖는 진동누대구조의 띠가 무수히 발달한다. 그 외에 일부에서는 patchy 누대구조가 관찰되는데 누대구조가 부분적으로 용해되어 잔류물로 불규칙적으로 남아 있거나, 누대구조의 띠가 횡적으로 단절되거나, 또는 횡적 연장성이 불량한 것이 특징이다(Fig 2c). 이 같은 구조는 국부적으로 불연속적 성장이나 용해흡수(resorption)의 결과로 형성된다(Manard and Spear, 1996).

4.2. 다중결정성장 누대구조와 진동누대구조

누대구조는 전체적으로 볼 때 결정의 내부에서 Al의 함량이 높고, 가장자리에서는 Fe의 함량이 높은 경향을 보인다. 그러나 여러 결정이 성장하면서 서로 중첩됨으로써 전체적인 누대구조는 결정성장의 양상에 따라 방해받을 수 있다. 또한 다중결정이 성장하면서 형성된 누대구조에는 먼저 형성된 부분이 일부 용해되거나 흡수되어 불규칙한 형태의 잔류물로 함유되기도 한다. Fig. 3은 Fig. 2a에서 사용된 동일한 시료(C20-70)에 대한 BSE 영상과 X-ray에 의한 성분영상을 나타낸 것으로서 다중결정성장 누대구조가 뚜렷하게 인지된다. 여러 개의 녹염석 결정이 경쟁적으로 동시에 성장하면서 중첩되어 Fe가 풍부한 가장자리의 일부가 용해되거나 흡수되었으며, 그런 후 다시 결정들은 접합되면서 후기에는 하나의 커다란 결정으로 성장하였다. 전체적으로는 결정의 외곽에서 Fe가 풍부하고, 개개의 작은 결정의 내부에는 결정성장 초기에 Al이 풍

부하지만 누대구조의 발달은 거의 없다. 그러다가 후기에 커다란 결정이 형성됨과 동시에 Fig. 2b에서 보듯이 굵은 Fe띠 바깥에서부터는 2~3  $\mu\text{m}$ 정도로 좁고 연장성이 양호한 진동누대구조가 발달한다. BSE상에서 관찰되는 누대구조의 발달양상은 X-ray 성분영상에

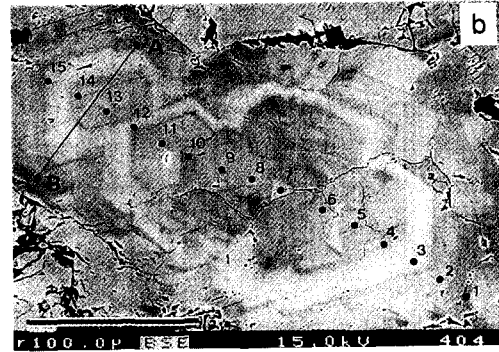
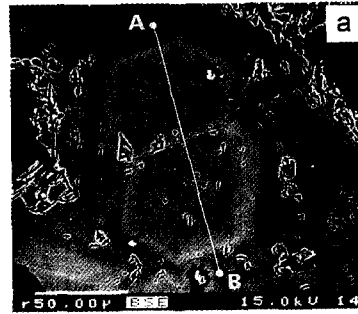


Fig. 4. BSE images of multiple growth zoning of epidote. Chemical analyses were made across the lines from A to B and on the points numbered. (a) Two euhedral crystals combined to form a larger one in sample BE 20. Oscillatory zoning formed in the later stage. Scale is 50  $\mu\text{m}$ . (b) Sample C20-70. Scale is 100  $\mu\text{m}$ .

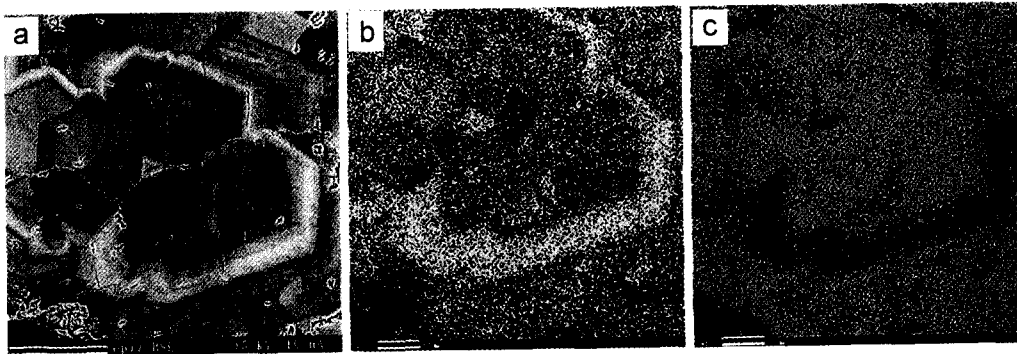


Fig. 3. BSE image and compositional X-ray maps of epidotes from sample C20-70. (a) Multiple growth zoning shows concomitant several crystals superimposed to form a large single crystal. Triangles and ribbons textures in the inner part indicate remnants or relics of the Fe-rich rims. (b) Fe distribution. (c) Al distribution. Scale is 100  $\mu\text{m}$  for (a) and 50  $\mu\text{m}$  for (b) and (c).



**Table 2.** Comparison of minimum, maximum, average and standard deviation values in representative chemical zones in epidotes.

Zone	BE20					C20-70-zone 1					C20-70-zone 2					
	Min.	Max.	Avg.	STD	Min.	Max.	Avg.	STD	Min.	Max.	Avg.	STD	Min.	Max.	Avg.	STD
SiO <sub>2</sub>	36.567	37.440	37.053	0.247	36.995	37.556	37.275	0.218	35.942	37.480	36.839	0.367	35.942	37.480	36.839	0.367
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.179	26.061	23.739	1.506	20.860	25.805	23.166	1.467	20.090	24.995	23.095	1.385	20.090	24.995	23.095	1.385
TiO <sub>2</sub>	0.013	0.327	0.099	0.100	0.000	0.417	0.178	0.160	0.000	0.452	0.138	0.150	0.000	0.452	0.138	0.150
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	9.270	15.936	12.260	1.795	9.518	15.389	12.450	1.665	10.352	16.425	12.469	1.754	10.352	16.425	12.469	1.754
MgO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
MnO	0.092	0.803	0.321	0.178	0.000	0.768	0.384	0.313	0.072	0.358	0.182	0.071	0.072	0.358	0.182	0.071
CaO	22.984	24.480	23.920	0.378	20.919	23.885	23.149	0.705	23.102	24.469	23.862	0.303	23.102	24.469	23.862	0.303
Na <sub>2</sub> O	0.000	0.047	0.011	0.016	0.000	0.018	0.005	0.006	0.000	0.077	0.017	0.021	0.000	0.077	0.017	0.021
K <sub>2</sub> O	0.000	0.028	0.003	0.006	0.000	0.011	0.002	0.003	0.000	0.019	0.005	0.006	0.000	0.019	0.005	0.006
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.181	0.318	0.240	0.035	0.000	0.130	0.029	0.071	0.181	0.318	0.257	0.031	0.181	0.318	0.257	0.031
Total (wt.%)	96.469	98.332	97.646	0.512	96.274	97.229	96.780	0.327	95.433	97.826	96.840	0.554	95.433	97.826	96.840	0.554
Si	5.859	6.005	5.936	0.038	5.953	6.118	6.012	0.039	5.906	6.005	5.957	0.026	5.906	6.005	5.957	0.026
Al(IV)	0.000	0.000	0.065	0.036	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.044	0.025	0.000	0.000	0.044	0.025
Sum (T)	6.000	6.005	6.000	0.001	6.000	6.118	6.012	0.030	6.000	6.005	6.000	0.001	6.000	6.005	6.000	0.001
Al(VI)	3.996	4.980	4.415	0.238	4.002	4.877	4.401	0.232	3.870	4.773	4.356	0.225	3.870	4.773	4.356	0.225
Ti	0.002	0.040	0.012	0.012	0.000	0.051	0.022	0.019	0.000	0.055	0.017	0.018	0.000	0.055	0.017	0.018
Fe <sup>3+</sup>	1.106	1.938	1.479	0.226	1.141	1.913	1.513	0.216	1.247	2.035	1.519	0.227	1.247	2.035	1.519	0.227
Sum (O)	5.852	5.962	5.906	0.028	5.847	5.986	5.928	0.048	5.841	5.940	5.890	0.025	5.841	5.940	5.890	0.025
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.104	0.052	0.042	0.010	0.048	0.025	0.010	0.010	0.048	0.025	0.010
Mn	0.013	0.108	0.043	0.024	3.703	4.103	3.999	0.116	4.076	4.204	4.134	0.033	4.076	4.204	4.134	0.033
Ca	3.996	4.213	4.105	0.056	0.000	0.006	0.002	0.002	0.000	0.024	0.005	0.007	0.000	0.024	0.005	0.007
Na	0.000	0.015	0.003	0.005	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.004	0.001	0.001	0.000	0.004	0.001	0.001
K	0.000	0.006	0.001	0.001	0.000	0.018	0.004	0.010	0.025	0.045	0.035	0.004	0.025	0.045	0.035	0.004
Sum (A)	4.064	4.232	4.152	0.041	3.786	4.139	4.058	0.170	4.148	4.266	4.200	0.033	4.148	4.266	4.200	0.033
Ps. (%)	18.545	32.177	24.834	3.870	19.111	31.959	25.618	3.677	20.913	34.297	25.666	3.834	20.913	34.297	25.666	3.834

\*Total Fe as ferric

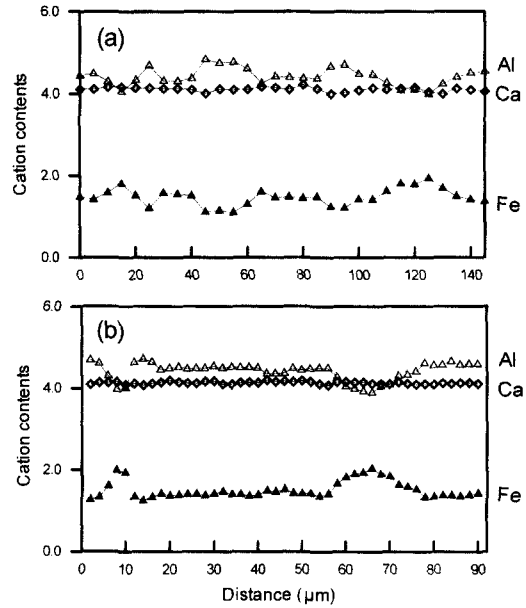
서 보듯이 Fe와 Al의 함량비에 전적으로 좌우됨을 알 수 있다. 한편, Ca와 Si에 의한 누대구조의 발달양상은 거의 인지되지 않는다.

이와 마찬가지로, 시료 BE20의 경우도 두 개의 자형의 결정이 인접하여 경쟁적으로 성장하면서 일부의 결정면을 공유하면서 접합되어 하나의 결정을 이루고 있다(Fig. 4a). 본 녹염석 결정은 결정성장의 초기에는 Al은 거의 균질한 함량분포를 나타내지만 외곽부에서 Al 함량이 급증한 직후에, 그 함량은 도리어 급감한다. 이와 더불어 결정의 외곽부에서는 Fe함량의 증가를 수반하면서 15  $\mu\text{m}$  정도의 두꺼운 Fe가 풍부한 띠를 형성한다. 그러다가 후기에 성장한 커다란 결정의 가장자리에서는 수 마이크로미터 간격의 좁은 띠를 가진 진동누대구조가 발달한다.

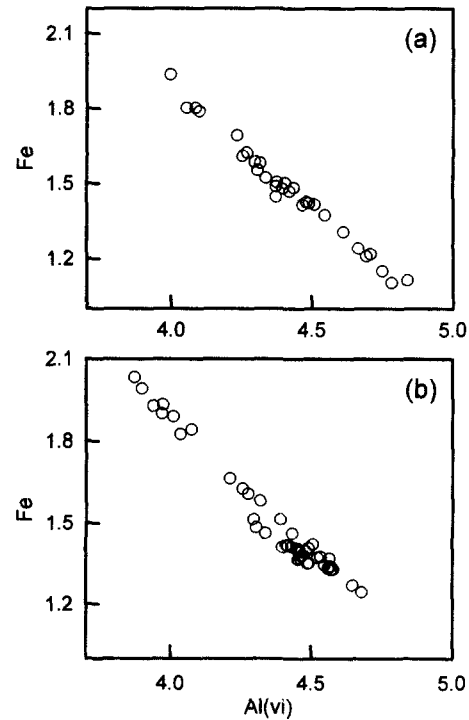
**4.3. 화학조성의 특징**

본 연구에서는 누대구조에 따른 화학조성의 변동을 파악하기 위하여 Fig. 4의 결정에서 나타난 누대구조에 대하여 A에서 B쪽 방향으로 시료 BE20에서 30개 지점, 시료 C20-70에서는 45개 지점(zone 2)을 등간격으로 정량분석을 실시하였다. 또한 Fig. 4(b)의 결정에서 장축방향으로 번호순서대로 15개 지점(zone 1)을 분석하였다(Table 1). Table 2는 시료 BE20과 시료 C20-70의 누대구조를 따라 분석된 화학성분값의 최대, 최소값 및 표준편차를 나타낸 것이다. BE20의 누대에서는 pistacite의 함량은 18.5~32.2 mol.% 범위이고, 평균치는 24.8 mol.%, 표준편차는 3.87%인데, 평균치는 다른 시료의 누대구조의 평균값보다는 약간 낮으나 표준편차는 약간 더 높다. 시료 C20-70에서 zone 1의 경우 결정내부에 있는 잔류조직과 가장자리의 두꺼운 띠에서 Fe의 함량이 높으나, Al의 함량은 낮으며, pistacite성분은 19~32 mol.%이고 표준편차는 3.68%이다. 특히 10  $\mu\text{m}$  이하 크기로 결정내부 중심부에 존재하는 삼각형의 잔류조직(분석점 7번)에서의 pistacite 함량은 26.5 mol.%로서 zone 1의 평균치보다는 약 1% 정도로 크게 높지 않은데, 분석된 삼각형조직 정중앙부에서는 BSE에서 보듯이 Fe의 함량이 상대적으로 낮기 때문이다. 한편, zone 2에서는 20.9~34.3 mol.% 범위이고, 평균치는 25.7 mol.%로서 zone 1과 비슷한 범위를 보인다.

녹염석의 누대구조에 기여하는 성분은 X-ray 영상과 Table 1 및 Table 2에서 보듯이 거의 Fe와 Al 뿐이며, 누대구조에 대한 Si, Ca, Mn, Ti의 기여도는 매우 낮다. Fig. 5는 Fig. 4의 A-B선을 따라 2~4  $\mu\text{m}$  간격



**Fig. 5.** Chemical concentration profiles obtained by point scanned analysis. (a) Sample BE 20 with 30 analysis points. (b) Sample C20-70 with 45 analysis points.



**Fig. 6.** Bivariate diagrams of the Fe and Al concentrations of epidotes from the chemical data. See the text for illustrations and refer to Fig. 4. (a) Sample BE20. (b) Sample C20-70.

으로 결정을 따라 정량분석한 값을 도시한 것으로서 녹염석에서 가장 중요한 세 가지 성분, 즉 Al, Ca, Fe에 대한 변동을 나타낸다. 다중결정성장 누대구조의 경우, 개개 결정의 경계부와 가장자리에 따라서 이들의 함량비는 주기적으로 진동하거나, 일정한 구간에서는 비슷한 수치를 나타낸다. 특히 Al과 Fe의 함량비는 거의 반대로 거동하며, Ca의 함량변화는 미약하게 나타난다. 이들 구간을 따라 정량분석한 값을 비교해 보면, 팔면체 자리의 Al과 Fe간의 치환관계가 특히 뚜렷한데 (Fig. 6), 이들은 뚜렷한 반비례의 관계를 잘 나타내므로 서로 동형치환함을 지시한다. 그러나, 시료 C20-70에서의 동형치환 정도는 시료 BE20 보다는 약간 불량함을 알 수 있다. 흥미로운 사실은 두 시료에서 공통적으로 특정한 성분범위가 존재하지 않는 성분 갭(gap)이 나타난다는 것이다. 즉, 팔면체 자리의 Al은 4.1~4.2, Fe는 1.7~1.8 구간에서 성분의 갭이 관찰된다.

## 5. 토 의

### 5.1. 누대구조의 발달과정

결정의 성장동안 유체의 화학조성의 변동을 반영하는 연속적인 누대간에도 조성의 차이가 발생하며, 이로써 다중결정성장과 진동누대구조가 형성된다. 사장석을 교대하는 녹염석의 경우, 사장석이 녹염석의 형성에 중요한 역할을 하였던 것으로 보인다. 이같은 녹염석에서의 Ca성분은 주로 사장석으로부터 유래하였을 가능성이 높다.

특히 반정으로 산출하는 녹염석에서 나타나는 누대구조와 다중결정의 발달과정은 매우 복잡하고도 복잡한데, 이들의 발달과정은 다음과 같이 설명할 수 있다. 결정성장의 첫번째 단계에서 여러 개의 자형의 결정이 동시에 형성되었는데, 개개의 결정성장의 초기에는 Fe의 활동도가 낮으며 누대구조는 거의 발달하지 않았으므로 산화환원조건이나 열수용액의 조성변동이 미약하였다. 각 결정의 성장이 거의 완료단계에 이르러서는 각 결정들의 가장자리에 해당하는 Fe함량이 높은 누대가 서로 접합되면서 흡수용해되고, 성장의 방해 받은 부분에서는 불규칙한 잔류조직이 남게 되었다. 후기단계에 이르러서는 다시 자형의 결정외관을 가지면서 성장하여 경쟁적인 성장경계선을 유지하거나, 결정의 경계부를 서로 공유하면서 서서히 하나의 커다란 결정으로 성장하였다. 최종적으로는 커다란 결정내부에는 경쟁적인 관계를 유지하였던 일부 결정의 외곽부 조직은 삼각형의 조각이나 이들이 결합하여 형성된

나비문양과 같은 조직으로 잔류하게 되었다. 이로 볼 때, 녹염석의 성장은 한번에 이루어지지 않았으며, 적어도 세 번 이상의 복잡한 결정성장의 단계를 거쳤던 것으로 해석된다.

다중결정의 성장은 온도, 압력과 같은 세기변수(intensive variable)가 외부에서 가해진 변동에 의하여 변하든지, 또는 개개의 결정과 이와 접하는 유체간에 국부적인 비평형상태, 또는 유체흐름속도의 변화에 기인한다(Yardley *et al.*, 1991). 조직간의 불연속성이나 연속적인 누대간 화학조성의 불규칙성은 녹염석이 성장하는 동안 열수시스템의 변화가 있었을 가능성을 지시한다. 이같은 열수시스템의 환경변화는 다중결정성장구조나 진동누대구조를 형성시켰던 것으로 보인다. 특히, 진동누대구조는 포화도가 매우 낮은 조건에서 형성되며, 핵생성이 최소화되고 결정성장이 느려서 비교적 커다란 결정으로 성장하는 이른바 느린 결정성장환경에서 형성되는 것으로 알려져 있다(Allégre *et al.*, 1981; Steele, 1995). 급속하게 진화하는 암석-유체시스템에서는 단일결정보다 더 작은 규모에서도 비평형상태가 존재하여 진동누대구조나 다중성장구조가 나타난다(Jamtveit, 1991). 따라서, 본 녹염석의 누대구조에서 인지되는 화학조성의 변화는 Fe와 Al성분의 느린 확산이나 급격한 유체의 화학조성의 변화에 기인하는 것으로 보인다.

일반적으로 단일결정에서 화학조성의 갑작스런 변화는  $Ps_{13}$ 과  $Ps_{23}$  사이에서의 성분의 혼성갭(miscibility gap)에 기인하는 것으로 보고된 바 있다(Hietanen, 1974; Raith, 1976). 그러나, 본 녹염석의 경우 Ps의 성분비는 이 보다 훨씬 높은 범위이면서도 누대구조가 잘 나타난다. 따라서 누대구조와 관련된 혼성갭은 여러 조성구간에 걸쳐서도 나타날 가능성이 있음을 시사한다. 그렇지만 이같은 현상을 설명하기 위해서는 다양한 조성범위를 갖는 녹염석들을 대상으로 더 많은 화학분석과 초미세조직의 관찰이 뒤따라야 할 것이다.

### 5.2. 누대구조와 열수변질 환경

본 점토광상 변질대에서 녹염석이나 이차광물이 절리를 흔히 채우는 것은 본 열수 변질 시스템이 개방시스템(open system)임을 지시하는 것이다. 개방시스템에서는 결정성장이 일어나는 지역으로 유체가 연속적이거나, 불연속적으로 유입된다(Yardley *et al.*, 1991; London and Manning, 1995; Holten *et al.*, 2000). 열수계에서 조성과 온도의 변동은 유체의 흐름속도, 경로의 변화를 일으키며, 에피택시 성장을 수반하기도 한



다(Jamtveit, 1991; Jamtveit *et al.*, 1993). 대부분의 누대구조는 유체의 공급이나 조성의 변동에 대응하여 형성되므로 녹염석에 형성된 누대구조는 산화환원조건과 철의 활동도가 급격하게 변동하는 동안에 형성된 것으로 볼 수 있다. 녹염석에서 화학조성에 따른 누대구조는 철분이 결정의 중심부에서 가장자리로 갈수록 증가하는 현상과 관련되는데 철의 함량의 차이는 녹염석이 형성되는 당시의 산소분압의 차이에 기인한다. 특히 산소분압이 증가하고 Fe/Al의 비가 증가할수록 녹염석은 점차 Fe가 풍부해 진다(Deer *et al.*, 1986). 누대구조를 보이는 녹염석의 Fe/Al의 활동도의 변화는 열수시스템내 이들의 변동을 반영하는 것이다. 본 열수시스템의 경우, 초기에는 Al의 활동도가 높다가 결정성장의 후기단계로 가면서 Fe의 활동도가 우세해졌으며, 이들의 활동도비는 반복적으로 변동하였다. 그러다가, 최종적인 결정성장 단계에서는 일정한 활동도비를 유지한 것으로 볼 수 있다.

Choo and Kim(1996)은 피스바우어 분광분석에 의하여 Fe<sup>3+</sup>와 Fe<sup>2+</sup>의 양이온의 점유율을 측정하여 이를 근거로 양이온 자리에 배치되는 철의 이온의 무질서도를 계산한 결과, 본 변질대에서의 맥상으로 산출하는 녹염석의 경우 형성온도를 200 °C 이하로 추정할 수 있다. 또한, 본 변질대에서 산출하는 녹니석에서 7 Å층과 14 Å층이 섞여 있는 혼합층상구조가 흔히 형성되어 있는 것으로 보아 프로펠리틱 변질대의 형성온도는 그다지 높지 않을 것으로 보인다(Choo and Kim, 2001). 따라서 본 녹염석을 형성시킨 프로펠리틱 변질대의 온도는 최대 200 °C 이하로 추정하는 것은 무리가 아니다.

녹염석과 전암간의 화학조성관계를 비교한 결과에 따르면, 본 지역의 녹염석은 전암의 화학조성에는 별다른 영향을 받지 않았으며, 그 보다는 유체의 조성이 녹염석의 화학조성을 좌우하는 중요한 요소이다(Choo, 1996). 본 지역의 모암이 석영안산암질 응회암임을 고려하여 모암내의 초기 사장석의 조성을 Ab70An30 정도로 가정 한 후, TWQ(Berman, 1991)를 이용하여 유체의 주요 성분의 몰비(mole fraction)를 계산해 본 결과, 녹염석과 관련된 열수유체의 X<sub>CO2</sub>는 0.01 이하로 매우 낮게 나타난다(Choo, 1996). 또한, pistacite 성분이 증가하는 경우에 녹염석의 안정영역은 보다 CO<sub>2</sub>가 풍부해지며, 사장석의 알바이트 성분이 증가할수록 보다 H<sub>2</sub>O가 풍부해 진다(Choo, 1996). 그러므로 용액중의 CO<sub>2</sub>의 몰비는 거의 무시할 만한 수준이다. 따라서 녹염석이 형성되는 단계에서 열수용액은 H<sub>2</sub>O가 풍부

하였던 것으로 보인다. 열수변질대 전반에 걸쳐 녹염석이 부수광물로만 소량으로 산출하는 사실도 이 같은 해석을 가능케 한다.

## 6. 결 론

프로펠리틱 열수변질대에서 형성된 녹염석은 다양한 누대구조를 수반하는데, 그 중에서도 다중결정성장 구조나 진동누대구조가 특징적이다. 누대구조는 주로 Al과 Fe의 활동도에 좌우되며, 다른 성분에 의한 기여도는 극히 작거나 무시할만한 것으로 보인다. 전반적으로 보아 녹염석의 Ps는 18.5~34.3 mol.% 범위이고, 누대의 띠에 따라서 성분의 차이를 보인다. 여러 결정이 중첩하여 성장한 다중결정성장이나 진동누대구조는 열수시스템의 화학조성과 온도, 산소분압 등과 같은 물리화학적 변수들이 급격하게 변동하였을 가능성을 시사한다. 녹염석이 형성되는 단계에서는 열수용액은 H<sub>2</sub>O가 풍부하였으며, 열수용액중의 CO<sub>2</sub>의 몰비는 거의 무시할 만한 수준으로 판단된다.

## 사 사

초교의 미비한 부분을 지적하고 개선점을 제시하여 주신 충북대학교 안중호 교수님과 익명의 심사위원께 심심한 사의를 표합니다.

## 참고문헌

- 문지원, 문희수 (1995) 부산보배 견운모광상의 산출상태와 생성환경. *자원환경지질*, 28권, p. 93-107.
- Allégre, C.J., Provost, A. and Jaupart, C. (1981) Oscillatory zoning: a pathological case of crystal growth. *Nature*, v. 294. p. 223-28.
- Arnason, J.G. and Bird, D.K. (1992) Formation of zoned epidote in hydrothermal systems. In: Kharaka, Y.K. and Maest, A.S. (eds.): *Water-Rock Interaction*. pp. 1473-1476.
- Berman, R.G. (1991) Thermobarometry using multiequilibrium calculations: A new technique, with petrological applications. *Can. Miner.*, v. 29, p. 833-855.
- Bird, D.K. and Helgeson, H.C. (1981) Chemical interaction of aqueous solutions with epidote-feldspar mineral assemblages in geologic systems. II. Equilibrium constraints in metamorphic/geothermal processes. *Am. Jour. Sci.*, v. 281, p. 576-614.
- Bird, D.K., Schiffman, P., Elders, W.A., Williams, A.E. and McDowell, S.D. (1984) Calc-silicate mineralization in active geothermal systems. *Econ. Geol.*, v. 79, p. 671-695.
- Bird, D.K., Cho, M., Janik, C.J., Liou, J.G. and Caruso, L.J. (1988) Compositional, order/disorder, and stable

- isotope characteristics of Al-Fe epidote, state 2-14 drill hole, Salton Sea geothermal system. *Jour. Geophys. Res.*, v. 93-B11, p. 13, 135-13, 144.
- Caruso, L.J., Bird, D.K., Cho, M. and Liou, J.G. (1988) Epidote-bearing veins in the state 2-14 drill hole: Implications for hydrothermal fluid composition. *Jour. Geophys. Res.*, v. 93-B11, p. 13, 123-13, 133.
- Choo, C.O. (1996) Mineralogy and genesis of napseok (sericite, pyrophyllite, dickite) in the Kimhae area, Korea. Ph D Thesis, Seoul National Univ. 190p.
- Choo, C.O. and Kim, S.J. (1996) FTIR and Mössbauer spectroscopic studies on the hydrothermal epidote from the Bobae clay deposit, Pusan, Korea. *Jour. Mineral. Soc. Korea*, v. 9, p. 55-63.
- Choo, C.O. and Kim, S.J. (2001) Occurrence of chlorite and interstratified 7-Å phase in rhyodacitic tuff, southeastern Korea, and implications for hydrothermal alteration conditions. *N. Jb. Mineral. Mh.* (in print).
- Choo, C.O., Kim, J.J. and Kim, Y. (2001) Complex zoned tourmaline in the diaspore nodule from a hydrothermal kaolin deposit, Miryang, south Korea. 11st Annual Goldschmidt Conference. Program, p. 147.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1986) Disilicates and ring silicates. In *Rock-forming Minerals*, vol. 1B. 2nd (ed.), Longman, London, p. 3-134.
- Grapes, R. and Watanabe, T. (1984) Al-Fe<sup>3+</sup> and Ca-Sr<sup>2+</sup> epidotes in metagreywacke-quartzofeldspathic schist, Southern Alps, New Zealand. *Am. Mineral.*, v. 69, p. 490-498.
- Haase, C.S., Chadam, J., Feinn, D. and Ortoleva, P. (1980) Oscillatory zoning in plagioclase feldspar. *Science*, v. 209, p. 272-274.
- Hietanen A. (1974) Amphibole pairs, epidote minerals, chlorite and plagioclase in metamorphic rocks, northern Sierra Nevada, California. *Am. Mineral.* v. 59, p. 22-40.
- Holten, T., Jamtveit, B., Meakin, P., Cortini, M., Blundy, J. and Austrheim, H. (1997) Statistical characteristics and origin of oscillatory zoning in crystals. *Am. Mineral.*, v. 82, p. 596-606.
- Holten, T., Jamtveit, B. and Meakin, P. (2000) Noise and oscillatory zoning of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 64, p. 1893-1904.
- Jamtveit, B. (1991) Oscillatory zonation patterns in hydrothermal grossular-andradite garnet: Nonlinear dynamics in regions of immiscibility. *Am. Mineral.* v. 76, p. 1319-1327.
- Jamtveit, B., Wogelius, R.A. and Fraser, D.G. (1993) Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution. *Geology*, v. 21, p. 113-116.
- Keith, T.E.C., Muffler, L.J.P. and Cremer, M. (1968) Hydrothermal epidote formed in the Salton Sea geothermal system, California. *Am. Mineral.* v. 53, p. 1635-1644.
- Kim, S.J., Choo, C.O., Park, H.I. and Noh, J.H. (1991) Mineralogy and genesis of hydrothermal deposits from the southeastern part of Korean peninsula: (2) Bobae sericitic deposit. *Jour. Miner. Soc. Korea*. v. 4, p. 93-114.
- L'Heureux, I. and Fowler, A.D. (1994) A nonlinear dynamic model of oscillatory zoning in plagioclase. *Am. Mineral.* v. 79, p. 885-891.
- London, D. and Manning, D.C. (1995) Chemical variation and significance of tourmaline from southwest England. *Econ. Geol.*, v. 90, p. 495-519.
- Raith, M. (1976) The Al-Fe(III) epidote miscibility gap in a metamorphic profile through the Penninic series of the Tauern Window, Austria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 57, p. 99-117.
- Shikazono, N. (1984) Compositional variations in epidote from geothermal areas. *Geochem. Jour.*, v. 18, p. 181-187.
- Sibley, D.F., Vogel, T.A., Walker, B.M. and Byerly, G. (1976) The origin of oscillatory zoning in plagioclase: A diffusion and growth controlled model. *Am. Jour. Sci.*, v. 276, p. 275-284.
- Steele, I.M. (1995) Oscillatory zoning in meteoritic forsterite. *Am. Mineral.*, v. 80, p. 823-32.
- Tepper, J.H. and Kuehner, S.M. (1999) Complex zoning in apatite from the Idaho batholith: A record of magma mixing and intracrystalline trace element diffusion. *Am. Mineral.*, v. 84, p. 581-595.
- Yardley, B.W.D., Rochelle, C.A., Barnicoat, A.C. and Lloyd, G.E. (1991) Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism. *Mineral. Mag.*, v. 55, p. 357-565.