

거도광산 열수변질대의 광물상과 상평형 연구

Mineral Phases and Phase Diagram of Hydrothermal Alteration Zone in Geodo Mine, Korea

최진범 (Jin Beom Choi)¹ · 김수진 (Soo Jin Kim)²

경상대학교 지구환경과학과, 경상대학교 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang
National University, Jinju 660-701, Korea, E-mail: jbchoi@gsnu.ac.kr)

²서울대학교 지구환경과학부
(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

요약: 흔히 발견되지 않는 광물상들이 후기 열수변질광물로서 거도광산에서 관찰된다. 열수광물들은 스카른 광물들을 열수변질시키거나 공간충진 정출작용으로 산출된다. 즉, 투회석, 석류석 및 장석들을 교대하여 녹니석과 포도석, 일라이트 및 펌펠리아이트 등을 산출하거나 열극이나 정동에서 정출한 것으로 포도석, 펌펠리아이트, 클리노조이사이트, 일라이트 및 Ca-불석(스틸바이트와 스텔러라이트) 등이 있다. 이들 열수광물들에 대해 X-선 회절분석, 주사전자현미경 관찰 및 전자현미분석을 통해 광물상과 산출상태 등이 상세히 규명되었다. 후기 공간충진 열수광물들을 대상으로 슈라이네마크 작도법에 의한 상평형 관계를 규명하였으며, 등온-등압 $\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$ 상평형도를 작도하였다. 그 결과 초기에 정출된 포도석, 펌펠리아이트, 클리노조이사이트, 일라이트 및 녹니석은 비교적 높은 CO_2 분압과 낮은 H_2O 분압 하에서 먼저 정출되었으며, 그 후 H_2O 분압이 증가하면서 일라이트와 수반되어 스텔바이트와 방해석이 정출되었다.

주요어: 포도석, 펌펠리아이트, 클리노조이사이트, 슈라이네마크 작도법, 평형반응, 상평형도

ABSTRACT: Rare and unusual occurrence of hydrothermal minerals were found in Geodo mine area. They are developed in the late stage of hydrothermal alteration of earlier skarns and later by the open-space filling crystallization. The alteration of earlier skarns of clinopyroxene, garnet, and plagioclase formed mainly chlorite or sometimes uncommon hydrothermal minerals of prehnite, illite, and pumpellyite. Open-space filling crystallization characterized by hydrothermal minerals developed in open space or geod are prehnite, pumpellyite, clinozoisite, illite, and Ca-zeolites of stilbite and stellerite. Mineral phases and paragenesis are examined in detail by microscopy, XRD, SEM, and EPMA. Using the Schreinemaker's method, equilibrium reactions among these minerals are established and isothermal-isobaric phase diagrams of $\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$ are plotted. Hydrothermal minerals such as prehnite, pumpellyite, clinozoisite, illite, and some chlorite were formed under high partial pressure of CO_2 with relatively low H_2O fugacity. Later, stilbite and calcite in association with illite crystallized under relatively both high partial pressure of CO_2 and high H_2O fugacity.

Key words: prehnite, pumpellyite, clinozoisite, Schreinemaker's method, equilibrium reaction, phase diagram

서 언

강원도 태백산 일대에는 스카른형 대규모 광상들이 부존하고 있다. 상동 텅스텐 광산(So, 1968; Kim, 1976; Moon, 1983; Chang, 1988), 거도 철-동 광산(Ko and Kim, 1982; Choi, 1989), 연화 연-아연 광상(Yun, 1978; Jeong, 1986) 및 울진 연-아연 광상(Yun, 1978; Kim *et al.*, 1988)들이 조선계 대석회암통을 따라 서쪽에서 동쪽으로 대상 분포하고 있다. 이들 광상들은 화성암의 관입에 의해 석회암을 교대하면서 생성된 스카른 광상으로, 계속된 열수의 공급이나 스카른 광물들의 후퇴작용(retrogressive reaction)으로 양기석, 녹니석, 녹립석, Ca-불석 등의 열수변질들이 2차적으로 생성된다.

열수광물들은 주로 스카른대에서 스카른 광물들을 교대하거나 열극이나 정동에서 공간충진 상태로 정출하면서 산출하여 후기 열수변질대를 이루고 있으며, 주로 Ca, Si 및 Al을 주성분으로 하는 Ca가 풍부한 함수 규산염광물로 특징지을 수 있다. 거도 광산에서는 이러한 열수광물 중에서 산출이 흔치 않는 광물상들이 관찰되었는데 과학적으로도 매우 흥미를 끈다(Choi, 1989).

이러한 함수광물상들은 포도석(prehnite), 펌펠리아이트(pumpellyite), 클리노조이사이트(clinozoisite), 일라이트 및 스틸바이트(stilbite)와 스틸러라이트(stellerite)로 감정된 Ca-불석 등이다. 이들 열수광물들은 저온-저압 하에서 생성된 변성도가 매우 낮은 저변성광물로 알려져 있다(Liou *et al.*, 1985). 그러나 이러한 광물들이 거도광산처럼 열수기원으로 발견되는 것은 전 세계적으로 매우 드물게 산출된다(Pouliot *et al.*, 1984; Ferry, 1985a, 1985b). Pouliot 등(1984)은 캐나다 퀘벡주의 섬록암의 열수변질 산물로서 알바이트, 포도석, Mn-조이사이트 및 피몬타이트(peidmontite) 등을 기재하였으며, 또 다른 산출로는 스코트랜드 북서부의 스카이어 섬에서 반려암(Ferry, 1985a)과 화강암(Ferry, 1985b)의 열수변질 산물로서 이때 생성된 2차 광물로는 변질된 장석, 포도석, 녹니석, 몬모릴로나이트, 및 Ca-불석 등이 기재되었다. 거도광산을 포함하여 이들 지역에서 산출되는 광물공생군들은 저온(<300°C)과 저압(약 0.5~1 kb)의 조건하에서 생성된 것으로 밝혀졌다(장호완과 박기화, 1982; Ferry, 1985a, 1985b).

따라서 이들 흔치 않은 산출상태를 보이는 열수광물들을 대상으로 광물상의 감정 및 조직 관찰, 산출상태에 대한 상세한 기재를 하고자 한다.

광물생성의 지질학적 환경 규명이나 실험적인 합성 연구에 있어 광물상평형에 대한 열역학적 접근을 통해 상평형도를 작성하는 것은 매우 중요한 도구 중의 하나이다. 그동안 광물과 열수 용액간의 반응에 대한 열역학적 자료들이 충분히 축적되어 특정의 시스템에서 상평형을 이해할 수 있게 되었으며(Gordon and Greenwood, 1970; Skippen, 1971, 1974; Slaughter *et al.*, 1975; Ogasawara *et al.*, 1981, 1982), 화학적 열역학방정식을 적용하여 광물공생군들 간의 상평형 조건을 구할 수 있다. 이번 연구에서 관찰된 열수광물들은 2단계의 산출상태를 보이는데, 초기의 기존 스카른 광물들을 열수교대하여 변질 산물로 산출하는 것과 후기의 열극이나 공간을 충전하여 정출하는 것으로 나뉜다. 특히 후기 공간충진 열수광물들은 열수용액으로부터 정출하면서 밀폐된 계에서 완전평형을 이루고 있다. 따라서 후기 열수광물에 대해서는 슈라이네마크 작도법(Korzhinskii, 1970; Zen, 1966)을 사용하여 $\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$ 시스템에 대한 등온-등압 상평형도를 작성하여 열수광물들의 광물생성 조건을 규명하고자 한다.

연구 방법

편광현미경과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 열수광물상들의 감정과 조직을 실시하였다. 보다 정확한 감정을 위하여 X-선 분말회절 분석을 실시하였으며, 이들 광물들의 조성을 구하기 위해 전자현미분석(EPMA)을 실시하였다. 전자현미분석으로 구해진 광물조성은 생성조건을 구하기 위한 상평형 방정식에 이용되었다.

X-선 회절분석은 JEOL JDX-5P 회절기를 사용하였으며, Ni 필터를 사용한 CuK α 파장을 30 kV의 전압과 14 mA의 전류조건으로 실시하였다. 단위포의 refinement는 애플만-에반스 프로그램인 "LSUCRIPC" (Least square unit cell refinement with indexing on the personal computer)을 사용하여 이루어졌다(Appleman and Evance, 1973; Garvey, 1986; Benoit, 1987).

전자현미분석은 JEOL JXA-733 Superprobe 모델을 사용하여 가속전압 15 kV, 빔전류 0.01

μA , 빔직경 5~10 μm 조건하에서 과장분산법(WDX)으로 실시되었다.

광물상과 산출상태

열수변질광물들로 포도석, 펌펠리아이트, 클리노조이사이트, 일라이트 및 스틸사이트와 스텔라이트로 감정된 Ca-불석 등이 관찰된다. 이들은 기존의 스키르 광물들을 열수교대하거나 공간충진 정출상태로 산출된다. 초기의 스키르 광물의 열수변질은 투회석, 석류석 및 장석을 교대하여 녹니석, 포도석, 펌펠리아이트, 일라이트 등을 산출한다. 후기의 공간충진 정출과정은 몇 종류의 광물공생군으로 특징지을 수 있다. 포도석-일라이트-펌펠리아이트 공생군, 펌펠리아이트-녹니석-클리노조이사이트-일라이트 군, 펌펠리아이트-클리노조이사이트-포도석 군들이 열극을 따라 또는 정동에서 정출하는 것과 그 이후 계속된 열수의 공급으로 다소 넓은 공간에서 서서히 정출하면서 큰 결정으로 산출되는 것으로 스틸사이트, 스텔라이트 및 방해석이 일라이트와 함께 수반된다.

포도석

포도석은 열수변질 광물로 흔하게 산출된다. 주로 내성 스키르대에서는 단사휘석과 장석을 교대(Fig. 1A)하거나 외성 스키르대에서는 단사휘석과 석류석을 교대(Fig. 1B)하고 있다. 포도석은 열극충진 광물로도 산출되는데, 이때 일라이트, 클리노조이사이트 및 Ca-불석 등과 공생하고 있다.

포도석은 미립 내지 세립의 집합체로서 주사전자현미경 하에서 다발을 이루거나(Fig. 3A) 구형체로 관찰된다. 결정들은 대부분 (001)면에 평행하게 발달한 판상을 이룬다. 포도석은 백색 내지 유백색을 띠며 현미경 하에서는 무색이지만 연황색 내지 밝은 청색의 특징적인 간섭색을 보여주며, 부분적으로 파동소광을 보여준다.

포도석의 화학분석치를 Table 1에 나타내었다. 대부분의 포도석은 광물화학적으로 이상적인 값을 보여주며, 분석된 여러 값들 간의 조성 변화는 거의 없었다. 포도석의 평균화학조성은 $(\text{Ca}_{2.02}\text{K}_{0.01})(\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Al}_{1.96})\text{Si}_{3.01}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 이며, 단순화시키면 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 이 된다. X-선 회절

분석에 의하면 포도석은 공간군 $P2_1cm$, 단위포 $a=4.638$, $b=5.489$, $c=18.499$ Å로 결정되었다. 포도석을 특징짓는 회절선은 5.26 Å (011), 3.54 Å (110), 3.48 Å (111), 3.28 Å (015) 및 3.07 Å (015) 등이다.

펌펠리아이트

펌펠리아이트는 포도석과 마찬가지로 내성(Fig. 1A) 및 외성(Fig. 1B) 스키르대에서 스키르 광물의 변질산물로 산출되거나, 열극을 충전하는 미립의 집합체로 산출된다. 펌펠리아이트는 주로 포도석, 클리노조이사이트 및 일라이트와 수반된다(Fig. 2A-C).

펌펠리아이트는 섬유상 내지 방사상 정벽을 보여주는데(Fig. 2A, B), 현미경 하에서는 떡갈나무 잎의 형태를 보여주기도 한다. 주사전자현미경 관찰에서는 미립(<10 μ)의 불규칙한 집합체로 산출되는데(Fig. 3B), 이는 현미경 하에서 섬유상으로 관찰되기도 한다. 색은 백색 내지 연황색을 띠며, 개방 니콜 하에서 무색 내지 황색의 미약하나마 다색성을 보여주기도 한다. 펌펠리아이트의 간섭색은 2단계 푸른색을 띠며 철 함량이 많을 경우 암청색이나 암회색을 띠기도 한다.

펌펠리아이트의 화학조성을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 펌펠리아이트는 9.23~10.64 wt.%의 철 함량을 보여주는 반면에 Mg는 거의 없는 것(<0.1 wt.%)이 특징적인데, 일반적으로 저변성 암석에서 관찰되는 펌펠리아이트는 통상 Fe보다 Mg의 함량이 높은 경향을 보여주는 것과는 구별된다. 펌펠리아이트의 평균 화학조성은 $\text{Ca}_{4.1}(\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}^{2+}_{0.9})(\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Al}_{4.8})\text{Si}_{6.0}\text{O}_{23}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이며, 단순화시키면 $\text{Ca}_4\text{Al}_3\text{FeSi}_6\text{O}_{23}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이 된다.

일라이트

일라이트는 외성 스키르대에서 단사휘석이나 석류석을 교대하며, intergrowth 내지 가상으로 산출되기도 한다(Fig. 1B). 또한 일라이트는 열극이나 균열대를 따라 산출되기도 하는데 포도석과 펌펠리아이트와 공생하고 있다(Fig. 2A, B). 일라이트는 정동벽을 따라 발달하기도 한다(Fig. 2D).

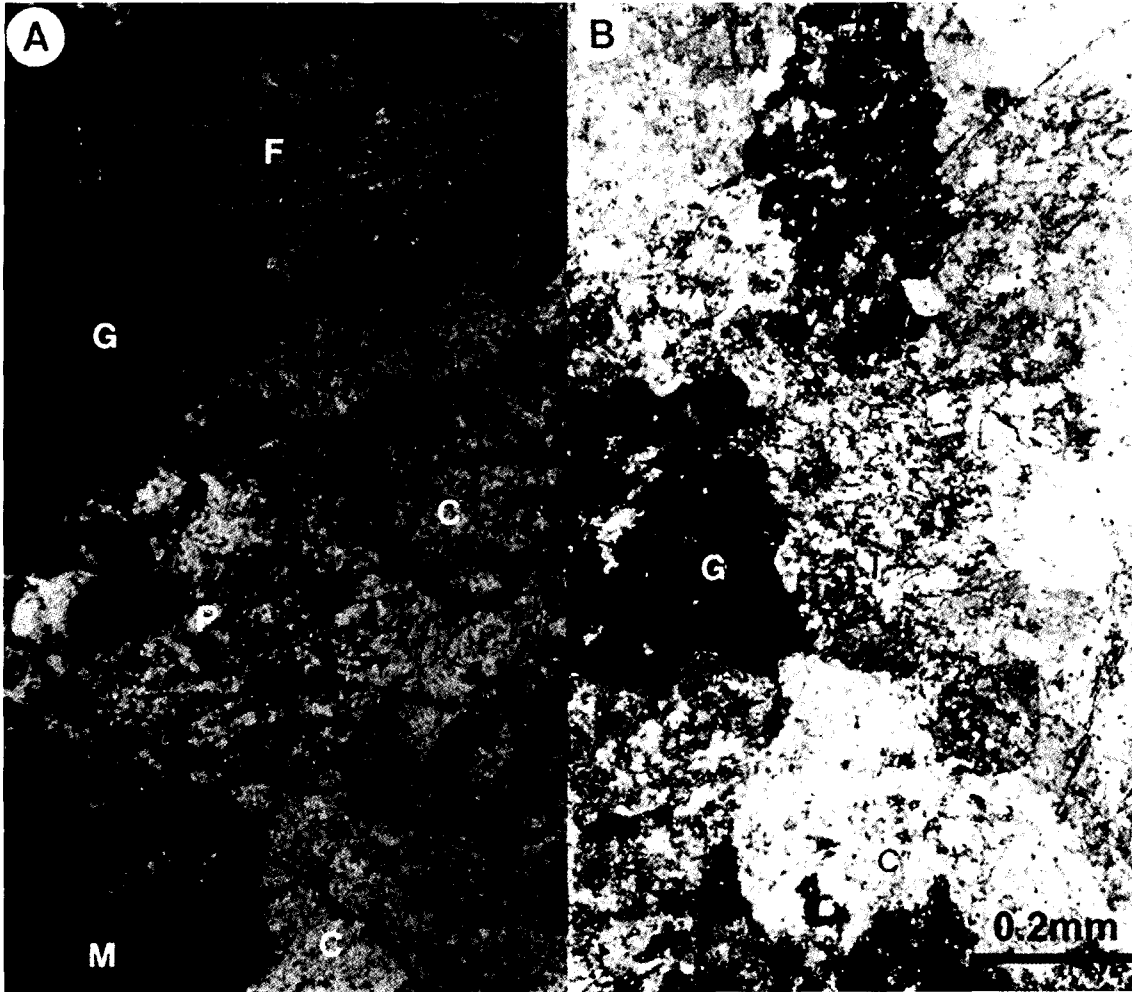


Fig. 1. Photomicrographs showing hydrothermal alteration of earlier skarn minerals (under crossed polars). A: Endoskarn of turbid plagioclase (F) and prehnite (P) and pumpellyite (M) in clinopyroxene (C), B: Exoskarn of clinopyroxene and garnet (G) showing illite (I), prehnite, and pumpellyite fine aggregate in the upper right part.

일라이트는 포도석과 펌펠리아이트 결정보다 상대적으로 크게 산출되며 불규칙한 판상 내지 편상의 정벽을 보여준다. 주사전자현미경 하에서는 운모의 특징적인 층상구조를 관찰할 수 있다(Fig. 3C). Fig. 3C(왼쪽 가장자리)에서 보듯이, (001)면에 평행하게 쌓인 수많은 층들이 관찰된다. 일라이트는 육안에서는 백색 내지 유백색을 띠며, 현미경 하에서 무색을 띤다. 간섭색은 통상 황색이나 간혹 2단계 청색까지 올라가기도 한다.

일라이트의 화학조성을 Table 3에 나타내었

다. 모든 일라이트는 6~7 wt.% 함량의 물을 포함하고 있는데, 운모에 비해 약 2배 정도의 물을 함유하고 있다. 일라이트의 평균 화학조성은 $(\text{Na}_{0.04}\text{K}_{2.03})(\text{Ca}_{0.07}\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{3.90})(\text{Si}_{6.11}\text{Al}_{1.89})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 이며, 단순화시키면 $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 가 된다. 일라이트의 구조는 백운모-2M1형과 같은 공간군 $C2/c$ 을 가정하여 정밀화하였으며, 구해진 단위포는 $a=5.161, b=8.864, c=20.074 \text{ \AA}$, $\beta=96.23^\circ, V=912.9 \text{ \AA}^3$ 이다. 일라이트의 특징적인 회절선은 9.98 \AA (002), 4.44 \AA (110), 3.33 \AA (006) 및 2.552 \AA (116) 등이다.

Table 1. Chemical analyses of prehnite by EPMA

Wt%	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	43.39	43.32	43.76	43.11	42.69	42.01	42.07	42.74
Al ₂ O ₃	23.66	23.46	23.52	23.39	24.05	23.54	23.84	23.33
TiO ₂	0.02	0.01	0.01	-	tr.	tr.	-	0.01
FeO*	0.09	0.09	0.06	0.13	0.08	0.04	0.25	0.25
MgO	tr.	0.01	-	0.01	0.01	-	0.04	0.07
MnO	0.08	0.04	0.05	0.07	0.18	0.05	0.03	0.05
CaO	27.52	27.16	27.69	27.08	27.18	26.73	26.67	26.58
Na ₂ O	0.04	-	0.03	0.02	-	0.04	0.03	0.12
K ₂ O	0.01	0.19	0.05	0.05	-	-	0.01	0.40
Total	94.79	94.28	95.16	93.85	94.18	92.41	92.93	93.15
Number of ions on the basis of 24 (O,OH)								
Si	6.030	6.052	6.057	6.048	5.973	5.986	5.964	6.029
Al(IV)	-	-	-	-	0.027	0.014	0.036	-
Σ	6.03	6.05	6.05	6.05	6.00	6.00	6.00	6.03
Al(VI)	3.876	3.863	3.837	3.868	3.939	3.939	3.948	3.900
Ti	0.002	0.002	tr.	-	tr.	tr.	-	0.030
Fe ³⁺	0.011	0.011	0.007	0.015	0.009	0.005	0.029	0.014
Mg	tr.	0.002	-	0.002	0.001	-	0.008	0.006
Mn	0.009	0.004	0.007	0.009	0.021	0.006	0.004	0.001
Σ	3.90	3.88	3.85	3.89	3.96	3.94	3.98	3.95
Ca	4.096	4.066	4.107	4.070	4.075	4.082	4.051	4.018
Na	0.011	-	0.007	0.007	-	0.012	0.007	0.072
K	0.002	0.033	0.009	0.009	-	-	0.003	0.032
Σ	4.11	4.10	4.12	4.09	4.08	4.09	4.06	4.12

* FeO as total Fe²⁺

클리노조이사이트

함Mn 클리노조이사이트 또는 Mn-클리노조이사이트는 표본에서는 특징적인 핑크색을 보여준다. 이러한 클리노조이사이트는 그동안 조이사이트의 Mn 변종인 툴라이트(thulite)로 오해되기도 한다(Deer *et al.*, 1963). 툴라이트라는 광물명은 과거 여러 문헌에서 사용되었으나(Kerr, 1977; Abrecht, 1981; Pouliot *et al.*, 1984), 특징적인 푸른색의 간섭색과 화학조성상으로 조이사이트로 밝혀졌으며, 구조적으로 정방정계인 조이사이트와 같아 더 이상 툴라이트라는 별도의 광물명은 사용하지 않고 조이사이트의 Mn 변종으로 불리고 있다. 거도 광산의 특징적인 핑크빛을 띠는 Mn-변종은 외형상 툴라이트라 불리는 Mn-조이사이트로 보이는데, X-선 회절분석 결과 정방정계가 아닌 단사정계인 클리노조이사이트

이트임이 밝혀졌다. 거도광산의 클리노조이사이트는 Mn을 함유하는 것을 제외하면 화학적으로 클리노조이사이트와 유사하지만 광물의 색은 현저하게 다르다.

클리노조이사이트는 세립질의 반자형 내지 타형의 주상 결정으로 산출된다. 클리노조이사이트는 열극을 충전하면서 정출하고 있다. 주로 일라이트, 포도석 및 펌펠리아이트와 공생하고 있다(Fig. 2B, C). 함 Mn 클리노조이사이트는 특징적인 핑크빛 색과 소량의 Mn 함유로 인하여 보통의 클리노조이사이트나 녹염석과는 판연히 구별된다. 개방니콜 하에서는 무색이나 직교니콜 하에서는 특이한 푸른색의 간섭색을 보여준다.

클리노조이사이트의 화학조성을 Table 4에 나타내었다. 모든 클리노조이사이트는 소량의 Mn (0.16~0.74 wt.%)을 함유하고 있으며, 평균 화

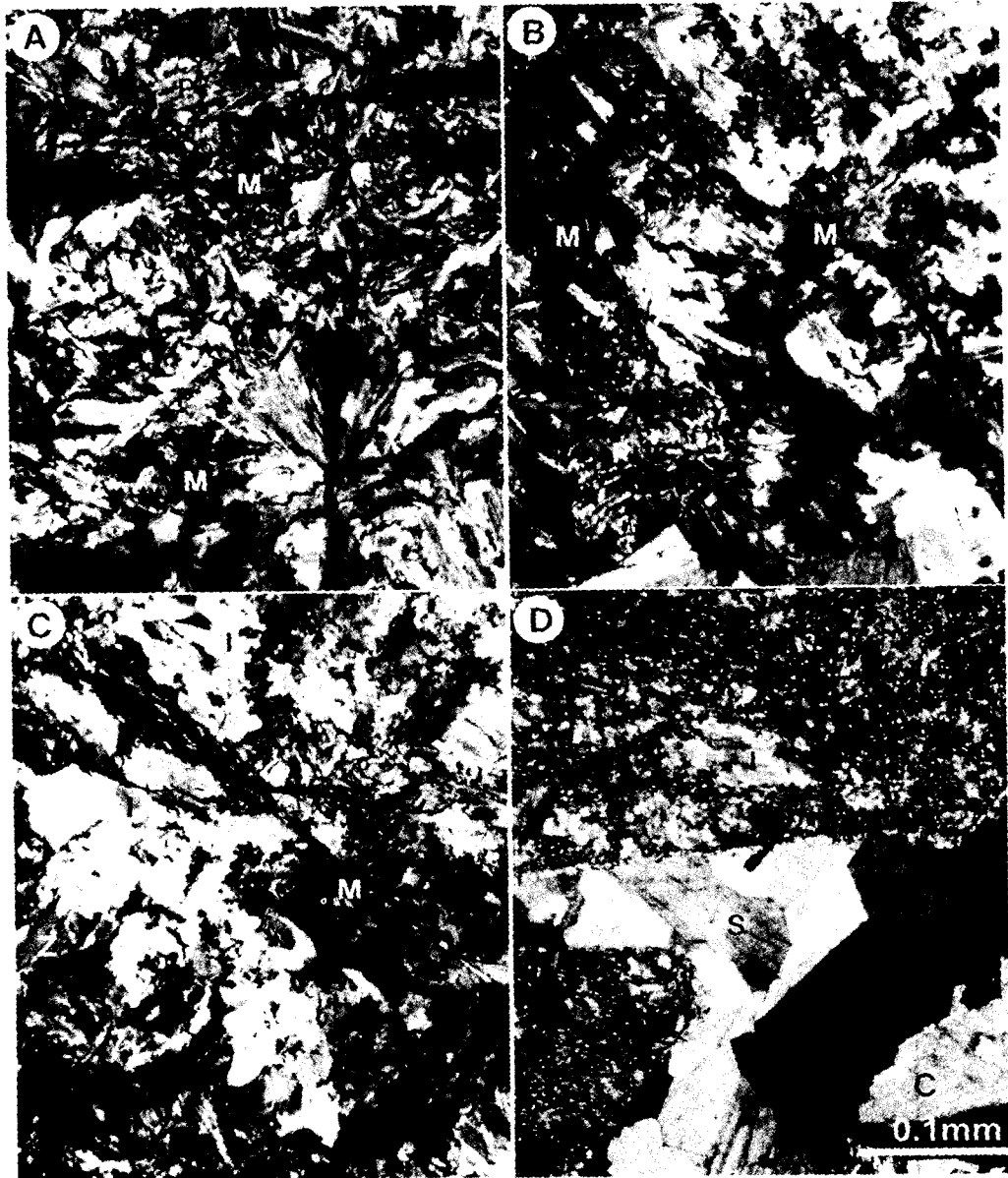


Fig. 2. Photomicrographs showing occurrence of hydrothermal minerals in the open space. (All are same in scale and under crossed polars.) A: Clinozoisite (Z)-prehnite (P)-pumpellyite (M) assemblage. The irregular fine aggregates of pumpellyite shows fibrous texture. B: Illite (I)-pumpellyite-prehnite-chlorite assemblage. C: Illite-clinozoisite-pumpellyite assemblage. D: Stilbite (S)-calcite (C)-illite assemblage. Stilbite together with calcite fills open space. Illite is developed along cavity wall.

화조성은 $\text{Ca}_{2.01}(\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}^{3+}_{0.02}\text{Al}_{2.95})\text{Si}_{3.00}\text{O}_{12}(\text{OH})$ 이며, 간단하게 $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ 로 표현된다. X-선 회절분석에 의해 클리노조이사이트는 단사정

계로서 공간군 $P2_1/m$ 으로 결정되었으며, Seki (1959)의 방법으로 정밀화된 단위포는 $a=8.838$, $b=5.563$, $c=10.113 \text{ \AA}$, $\beta=115.60^\circ$ 및 $V=448.0 \text{ \AA}^3$

Table 2. Chemical analyses of pumpellyite by EPMA

Wt%	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	37.36	37.34	37.25	37.12	37.27	37.71	37.76	37.66
Al ₂ O ₃	26.30	24.54	24.59	23.97	21.48	25.17	23.63	25.09
TiO ₂	-	tr.	0.11	-	0.36	0.01	0.03	0.02
FeO*	7.51	9.78	9.23	10.49	11.99	7.63	10.51	8.87
MgO	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.05	0.05
MnO	0.83	0.08	1.09	0.17	0.56	0.16	0.02	0.04
CaO	23.82	23.66	22.92	23.67	23.55	23.86	23.47	24.28
Na ₂ O	-	-	0.01	0.01	0.01	0.02	-	tr.
K ₂ O	-	-	0.01	-	-	-	tr.	0.02
Total	95.84	95.40	95.24	95.43	95.25	94.56	95.47	96.83
Number of ions on the basis of 26 (O,OH)								
Si	5.953	6.031	6.028	6.026	6.135	6.076	6.112	6.027
Al(IV)	0.047	-	-	-	-	-	-	-
Σ	6.00	6.03	6.03	6.03	6.14	6.08	6.11	6.03
Al(VI)	4.893	4.672	4.689	4.586	4.167	4.780	4.508	4.733
Ti	-	tr.	0.013	-	0.045	0.001	0.003	0.002
Fe ³⁺	0.118	0.334	0.385	0.448	0.736	0.052	0.437	0.178
Σ	5.01	5.01	5.09	5.03	4.95	4.83	4.95	4.91
Fe ²⁺	0.987	0.883	0.864	0.976	0.914	0.976	0.986	0.982
Mg	0.005	0.002	0.008	0.001	0.008	0.002	0.011	0.012
Mn	0.112	0.011	0.149	0.023	0.078	0.022	0.003	0.006
Σ	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ca	4.066	4.096	3.974	4.118	4.153	4.119	4.070	4.162
Na	-	-	0.004	0.003	0.003	0.007	0.001	tr.
K	-	-	0.001	-	-	-	tr.	0.004
Σ	4.07	4.10	4.00	4.12	4.16	4.12	4.07	4.17

* FeO as total Fe²⁺

Table 3. Chemical analyses of illite by EPMA

Wt%	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	44.65	45.37	45.00	45.07	44.88	44.74	45.06	43.31
Al ₂ O ₃	35.55	35.36	35.06	35.06	36.27	36.10	36.77	36.97
TiO ₂	0.02	-	0.01	tr.	tr.	0.02	0.02	0.01
FeO*	0.16	0.28	0.14	0.15	0.19	0.24	0.24	0.47
MgO	0.33	0.37	0.31	0.46	0.28	0.01	0.01	0.35
MnO	-	0.03	0.21	-	0.02	0.17	0.17	0.07
CaO	0.73	0.65	0.44	0.66	0.68	0.14	0.14	0.34
Na ₂ O	0.21	0.17	0.30	0.21	0.18	0.08	0.08	0.35
K ₂ O	11.15	11.06	11.71	10.93	11.29	11.80	11.80	11.24
Total	92.60	93.12	92.99	92.53	93.78	94.30	94.30	93.12
Number of ions on the basis of 24 (O,OH)								
Si	6.106	6.161	6.156	6.166	6.073	6.079	6.071	5.906
Al(IV)	1.895	1.839	1.844	1.834	1.927	1.921	1.929	2.094
Σ	8.00	8.008	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Al(VI)	3.834	3.822	3.808	3.818	3.858	3.860	3.911	3.848
Ti	0.002	-	0.001	tr.	tr.	-	0.003	0.001
Fe ³⁺	0.019	0.032	0.016	0.017	0.022	0.055	0.027	0.053
Mg	0.067	0.075	0.062	0.093	0.056	0.006	0.003	0.071
Mn	-	0.004	0.002	-	0.003	0.032	0.020	0.075
Ca	0.107	0.095	0.064	0.097	0.099	0.043	0.030	0.050
Σ	4.03	4.03	3.95	4.03	4.04	4.00	3.99	4.10
Na	0.056	0.045	0.079	0.056	0.047	0.023	0.020	0.094
K	1.945	1.916	2.043	1.908	1.949	2.070	2.027	1.951
Σ	2.00	1.96	2.12	1.96	2.00	2.07	2.05	2.05

* FeO as total Fe²⁺

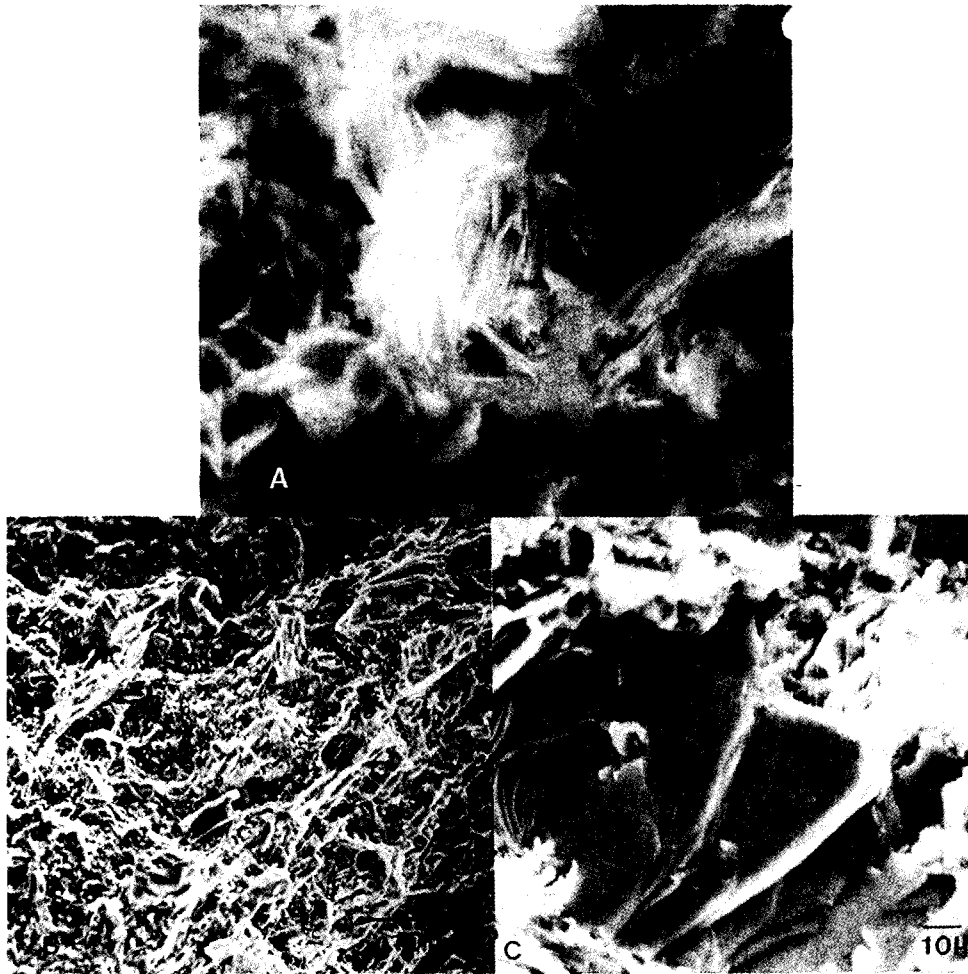


Fig. 3. SEM photographs of prehnite, pumpellyite, and illite. A: Prehnite showing sheaflike (center) and tabular habits (bottom). B: Very fine irregular aggregates of pumpellyite showing fibrous texture. C: Illite showing sheet structure. The broken surface (left) shows a number of layers stacking parallel to (001).

으로 구해졌다. 특징적인 회절선은 5.00 Å (10 $\bar{2}$), 3.99 Å (220), 3.18 Å (201), 2.888 Å (112) 및 2.880 Å (113) 등이다.

Ca-불석

연구 지역에서 산출되는 Ca-불석은 스틸바이트와 스텔라이트이다. 이들 광물들은 모두 열수용액에 의한 최종 정출 산물이다. Ca-불석들은 아름다운 자형의 결정으로 열극을 충전하거나 정동에서 정출하고 있다(Fig. 2D). 주로 방해석, 일라이트와 수반되어 산출된다.

스틸바이트는 단사정계의 주상 정벽을 보여 주며, 대부분 쌍정으로 산출되는 특징을 갖는다. 주사전자현미경 관찰에 의하면, 스틸바이트는 (001) 쌍정면을 갖는 평행쌍정을 발달시키고 있다(Fig. 4A). 스텔라이트는 단순한 능면체의 주상 결정이나 직사각형의 외관을 갖는(010) 방향의 엽상 정벽을 보여준다(Fig 4B). 육안 관찰에서는 스틸바이트는 옅은 붉은 벽돌색을 띠며, 스텔라이트는 무색을 띤다. 현미경 하에서는 모두 무색이며, 간섭색은 회색 내지 연황색을 띤다. 모두(010) 방향의 완전한 벽개를 보여준다.

스틸바이트의 화학조성을 Table 5에 나타내었



Fig. 4. SEM photographs of stilbite and stellerite. A: Common appearance of stilbite showing twinned morphology. B: Typical crystals of stellerite showing orthorhombic symmetry.

다. 스틸바이트는 소량의 Na를 함유하지만 거의 단종에 가까운 이상적인 Ca-불석으로 밝혀졌으며, 평균 화학조성은 $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72})30\text{H}_2\text{O}$ 이다. 스틸바이트의 refinement는 Slaughter (1970)와 Galli (1971)의 방법에 의해 단사정계의 공간군 $C2/m$ 으로 결정하고, 단위포는 $a=13.604$, $b=18.324$, $c=11.265 \text{ \AA}$, $\beta=127.7^\circ$ 및 $V=2214.1 \text{ \AA}^3$ 으로 구해졌다. 스틸바이트의 특징적인 회절선은 9.13 \AA (020, 001), 8.91 \AA ($\bar{1}31$, 130), 4.06 \AA (041, $\bar{1}32$) 및 3.03 \AA ($\bar{1}52$, 151) 등이다. 스틸러라이트는 정방정계의 공간군 $Fmmm$ (Galli and Passaglia, 1973; Alberti, 1976)을 갖으며, 단위포는 $a=13.595$, $b=18.200$, $c=17.840 \text{ \AA}$ 및 $V=$

4414.2 \AA^3 로 구해졌다. 특징적인 회절선은 9.01 \AA (020, 002), 4.05 \AA (137, 042) 및 3.03 \AA (060, 153) 등이다.

광물상 평형

광물공생군

열수변질광물들은 2종류의 다른 산출상태를 보여준다. 기존의 스카른 광물들을 교대한 것과 공간 충전 정출에 의한 것으로 나뉜다. 일반적으로 교대작용은 열역학적 관점에서 개방시스템이므로 광물학적 평형을 이룰 수 없기 때문에, 국부적 평형을 이룰 수 있는 공간 충전 정출에 의해 형성된 광물공생군에 대해 상평형 조건을 적용한다. 이러한 광물공생군은 포도석(Pr)-펄펠리아이트(Pm)-일라이트(Il), 펄펠리아이트-클리노조이사이트(Zo)-일라이트-녹니석(Chl), 또는 클리노조이사이트-포도석-펄펠리아이트 공생군 및 스틸바이트(St)-방해석(Cc)-일라이트 공생군이 관찰되며, 이들을 산출상태와 공생관계를 근거로 2개의 공생군으로 묶을 수 있다. 즉, 초기 공생군인 포도석-펄펠리아이트-클리노조이사이트-일라이트-녹니석-방해석 군과 후기 공생군인 스틸바이트-포도석-일라이트-석영-방해석 군이다. 이들 광물의 약어와 화학식은 Table 6에 정리하였으며, 각각의 공생광물군을 삼각다이아그램에 표시하였다(Fig. 5).

Fig. 5(A)는 초기 공생군을 결정하는 주요 성분으로 CaO , Al_2O_3 및 $\text{MgO}(+\text{FeO})$ 를 3성분으로 하였으며, Fig. 5(B)는 후기 공생군에 대한 것으로 SiO_2 , CaO 및 Al_2O_3 를 주요 3성분으로 하였다. 이때 자철석(Fe_3O_4)은 과포화 성분으로 고려되고 K_2O , H_2O 및 CO_2 는 완전한 모바일 성분으로 평형반응에서 다른 공생군을 형성하는 결정적인 요인으로 작용한다.

상평형도

열수광물 공생군을 대상으로 슈라이네마르크 작도법(Korzhinskii, 1970; Zen and Thomson, 1974)을 사용하여 주어진 광물 공생군에 대하여 univariant line을 따라 평형반응식이 구해졌다(Table 7). Table 7에 나타내었듯이, 각 반응식에 참여한 광물상들의 반응 계수는 행렬식으로 구

Table 4. Chemical analyses of clinozoisite by EPMA

Wt%	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	38.80	38.74	38.98	38.66	38.98	38.65	39.19
Al ₂ O ₃	32.26	31.41	31.58	31.65	31.65	30.38	31.64
TiO ₂	-	-	0.01	0.01	-	0.01	tr.
FeO*	0.62	1.83	0.58	0.83	0.74	2.21	0.35
MgO	-	tr.	-	tr.	tr.	0.03	0.02
MnO	0.62	0.32	0.18	0.18	0.16	0.74	0.20
CaO	23.63	24.50	23.26	24.67	25.03	24.33	24.33
Na ₂ O	-	-	0.02	0.02	0.01	-	0.09
K ₂ O	-	-	0.64	-	0.01	-	0.09
Total	95.93	96.79	95.24	95.88	96.57	96.38	95.74
Number of ions on the basis of 13 (O,OH)							
Si	3.014	2.996	3.046	3.009	3.013	3.014	3.022
Al(IV)	-	0.004	-	-	-	-	-
Σ	3.01	3.00	3.05	3.01	3.01	3.01	3.02
Al(VI)	2.953	2.860	2.909	2.891	2.883	2.793	2.875
Ti	-	-	tr.	tr.	-	0.001	tr.
Fe ³⁺	0.036	0.107	0.034	0.049	0.043	0.130	0.020
Mg	-	tr.	-	tr.	tr.	0.004	0.002
Mn	0.041	0.021	0.012	0.012	0.010	0.049	0.013
Σ	3.02	2.99	2.96	2.95	2.94	2.928	2.91
Ca	1.967	2.031	1.947	2.058	2.073	2.033	2.093
Na	-	-	0.003	0.002	0.001	0.003	0.004
K	-	-	0.064	-	0.001	-	0.009
Σ	1.97	2.03	2.01	2.06	2.07	2.04	2.11

* FeO as total Fe²⁺

Table 5. Chemical analyses of stilbite by EPMA

Wt%	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	61.89	59.63	58.20	57.77	59.83	59.99	59.44
Al ₂ O ₃	14.31	15.68	15.64	15.68	16.80	14.28	14.36
TiO ₂	tr.	-	tr.	-	-	0.02	tr.
FeO*	0.04	-	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03
MgO	0.02	0.02	-	0.03	tr.	-	tr.
MnO	0.05	0.03	-	-	-	0.22	0.02
CaO	8.35	8.06	8.23	8.12	8.28	8.28	8.37
Na ₂ O	0.06	0.63	0.67	1.15	0.92	0.12	0.26
K ₂ O	0.10	0.30	0.52	0.47	0.44	0.19	0.13
Total	84.82	84.34	83.27	83.25	86.30	82.91	82.61
Number of ions on the basis of 72 (O,OH)							
Si	28.157	27.438	27.234	27.107	27.020	27.977	27.868
Al(IV)	7.764	8.507	8.627	8.673	8.940	7.850	7.934
Σ	35.83	35.95	35.86	35.78	35.96	35.83	35.80
Ti	0.001	-	0.001	-	-	0.006	tr.
Fe ²⁺	0.017	-	0.004	0.008	0.009	0.003	0.013
Mg	0.011	0.012	-	0.019	0.003	-	0.002
Mn	0.018	0.010	-	-	-	0.007	0.008
Ca	4.072	3.976	4.127	4.084	4.006	4.139	4.204
Na	0.051	0.559	0.610	1.050	0.809	0.111	0.117
K	0.061	0.175	0.308	0.280	0.255	0.110	0.153
Si/Al	3.63	3.23	3.16	3.13	3.02	3.56	3.51
E%**	-7.5	-2.3	-5.9	-8.7	-1.6	-7.8	-8.6

* FeO as total Fe²⁺

** E% means charge balance error.

Table 6. Abbreviation and composition of mineral phases

Mineral	Abbrev.	Composition
prehnite	Pr	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
pumpellyite	Pm	$\text{Ca}_4\text{Al}_5\text{FeSi}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_7$
illite	Il	$\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
clinozoisite	Zo	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_2$
chlorite	Chl	$(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{4.5})\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{20}$
stilbite	St	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
calcite	Cc	CaCO_3
quartz	Q	SiO_2

해졌으며, 괄호에 표시된 각각의 광물들은 해당 평형반응식에 참여하지 않은 광물을 지시한다. 이때 완전한 모바일 성분 중에서 H_2O 와 CO_2 성분의 분압 변화가 열수광물 생성과정 중에 다른 공생군을 형성하는데 가장 결정적인 영향을 미치게 된다. 따라서 univariant 반응으로 얻어진 평형반응식을 $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$ 를 변수로 하는 등 온도-압력 상평형도에 작도하여 생성할 수 있는 모든 열수광물 공생군을 나타내었다(Figs. 6 and 7) Fig 6은 초기에 생성된 열수광물인 포도석-펌펠리아이트-클리노조이사이트-일라이트-녹니석-방해석 광물상의 상평형도이며, Fig. 7은 후기 열수광물인 스틸바이트-포도석-일라이트-석영-방해석 광물상의 상평형도이다.

Fig. 6과 7에서 보듯이, 이들 상평형도에서 H_2O 와 CO_2 의 분압의 변화에 따라 서로 다른 특징적인 공생군들이 생성되는 것을 알 수 있다. 다시 말해서 상평형도는 특정 광물 공생군이 생성되는 물리-화학적 생성조건에 관한 정보를 제공하게 된다. Fig. 6에서 보듯이, H_2O 와 CO_2 의 분압이 모두 낮을 경우 포도석-클리노조이사이트-녹니석 공생군 또는 포도석-방해석-녹니석 공생군이 생성하게 된다. 그러나 방해석-클리노조이사이트-녹니석 군이나 일라이트나 펌펠리아이트를 포함하는 다른 공생군은 이러한 조건 하에서는 생성되지 못하게 된다.

초기 공간충진 정출과정에서 산출된 포도석-펌펠리아이트-일라이트 공생군, 일라이트-펌펠리아이트-클리노조이사이트-녹니석 공생군, 또는 클리노조이사이트-포도석-펌펠리아이트 공생군은 Fig. 6에서 반응선 (Cc)와 (PrP(Chl)) 사이의 영역에 존재하고 있는 것으로 보아 비교적 높은 CO_2 분압과 낮은 H_2O 분압의 조건 하에서

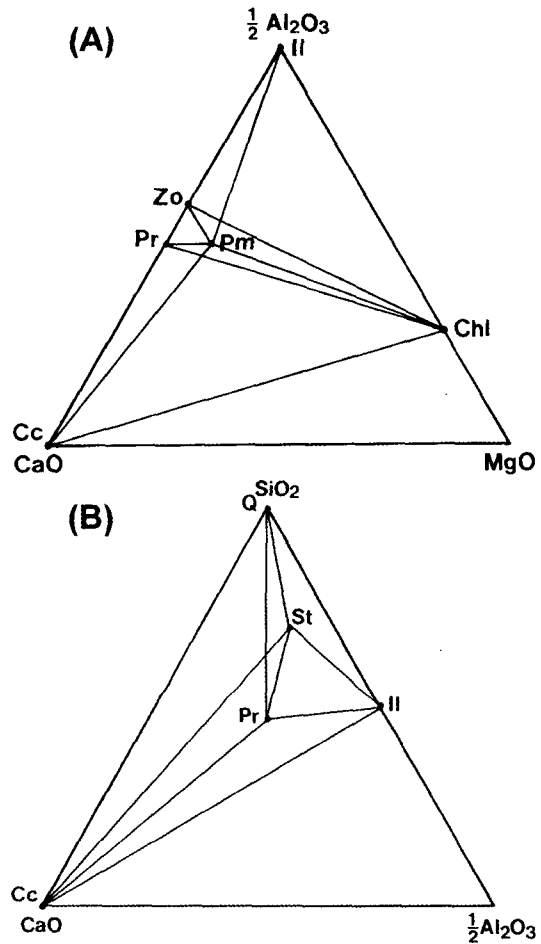


Fig. 5. The paragenesis diagrams showing possible mineral assemblages in open-space crystallization. (A) $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ system in early stage. (B) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ system in late stage.

생성된 것으로 생각된다. 한편, 후기 공간충진 정출시 생성된 일라이트-스틸바이트-방해석 공생군은 Fig. 7에서 반응선 (Q)와 (Pr) 사이의 영역에 놓이는 것을 알 수 있는데, 상대적으로 H_2O 및 CO_2 의 분압이 모두 높은 조건에서 생성된 것을 지시한다. 이는 열수가 열극을 따라 또는 정동을 충전하면서 광물이 정출될 때, CO_2 의 분압은 계속 높은 상태를 유지하였으나 열수광물 정출이 계속되면서 수증기의 유입이 많아지고 점점 상대적으로 H_2O 분압은 계속 올라간 것으로 생각할 수 있다.

Table 7. Univariant reaction for hydrothermal minerals

Pr-Pm-II-Chl-Cc assemblages

- (Cc) : $12 \text{ Zo} + 8 \text{ Pr} + 2 \text{ Chl} + 15 \text{ H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 10 \text{ Pm} + \text{II}$
 (Zo) : $12 \text{ Cc} + 4 \text{ Pr} + \text{Chl} + 2.5 \text{ II} + 2.5 \text{ H}_2\text{O} = 5 \text{ Pm} + 2.5 \text{ K}_2\text{O} + 12 \text{ CO}_2$
 (Pr) = (Pm) = (Chl) : $2 \text{ Zo} + \text{H}_2\text{O} + 4 \text{ CO}_2 + \text{K}_2\text{O} = 4 \text{ Cc} + \text{II}$
 (II) : $5 \text{ Pm} + 2 \text{ CO}_2 = 2 \text{ Cc} + 5 \text{ Zo} + 4 \text{ Pr} + \text{Chl} + 7 \text{ H}_2\text{O}$

St-Pr-II-Q-Cc assemblages

- (Q) : $5.4 \text{ Cc} + 0.6 \text{ St} + 0.8 \text{ II} = 3 \text{ Pr} + 0.8 \text{ K}_2\text{O} + 5.4 \text{ CO}_2 + 2.8 \text{ H}_2\text{O}$
 (Cc) : $10.8 \text{ Q} + 1.2 \text{ Pr} + 0.4 \text{ II} + 14.8 \text{ H}_2\text{O} = 2.4 \text{ St} + 0.4 \text{ K}_2\text{O}$
 (St) : $6 \text{ Q} + 12 \text{ Cc} + 2 \text{ II} + 2 \text{ H}_2\text{O} = 6 \text{ Pr} + 2 \text{ K}_2\text{O} + 12 \text{ CO}_2$
 (Pr) : $6 \text{ Q} + 1.2 \text{ Cc} + 0.4 \text{ II} + 0.76 \text{ H}_2\text{O} = 1.2 \text{ St} + 0.4 \text{ K}_2\text{O} + 1.2 \text{ CO}_2$
 (II) : $4 \text{ Q} + \text{Pr} + 6 \text{ H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Cc} + \text{St}$

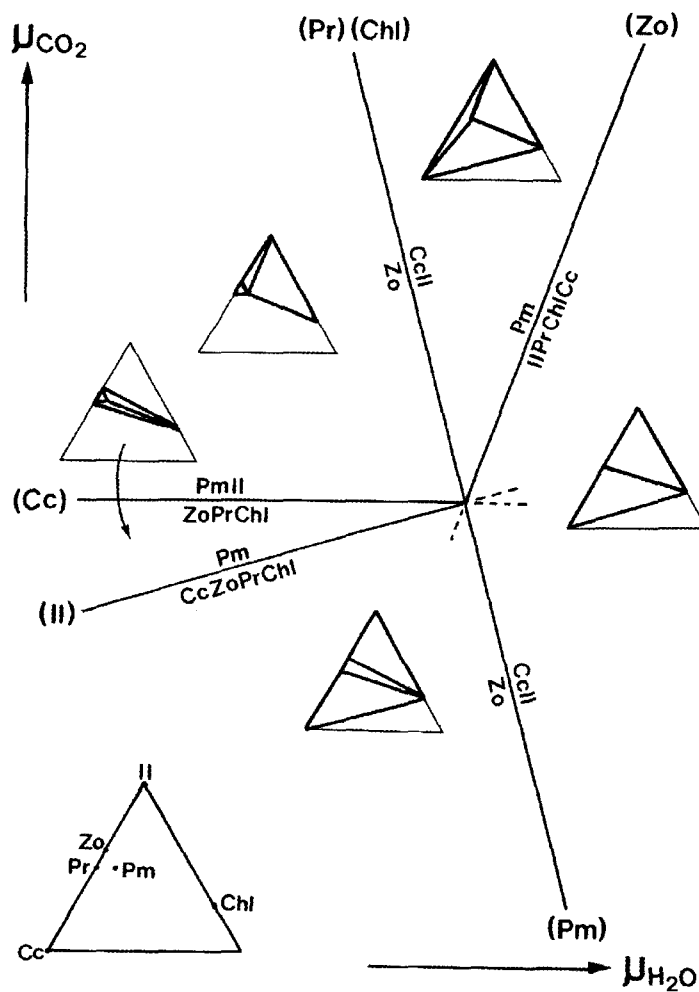


Fig. 6. Schematic isobaric-isothermal phase diagram of $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$ for the mineral assemblages in the early open-space crystallization.

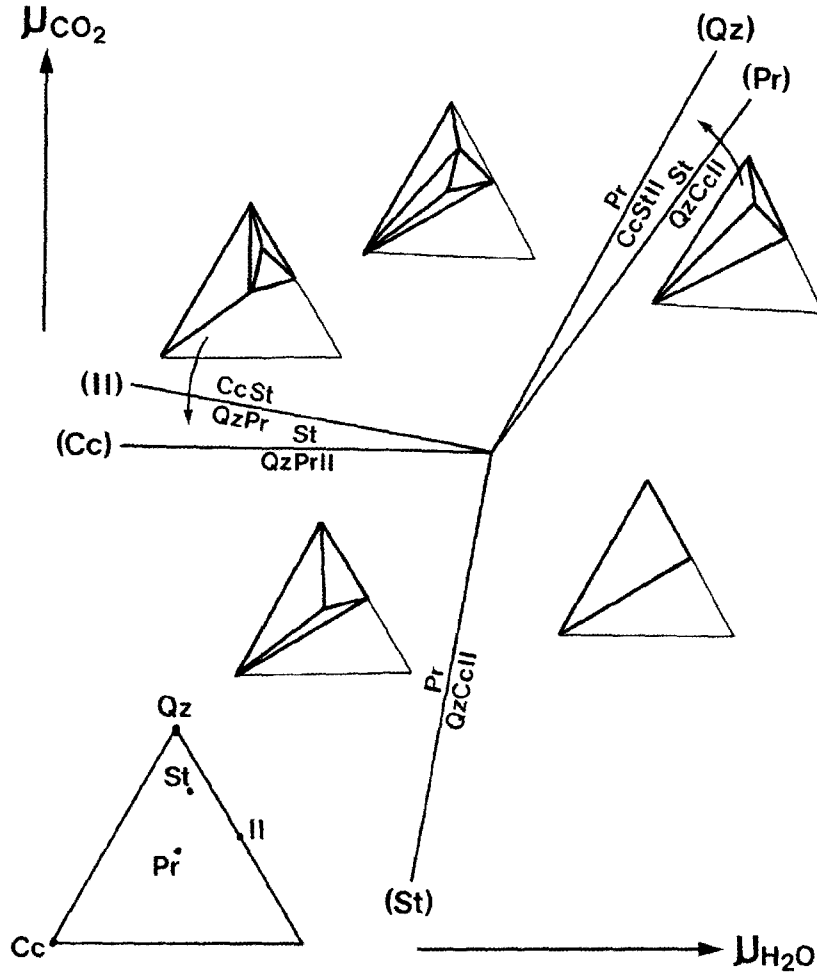


Fig. 7. Schematic isobaric-isothermal phase diagram of $\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$ for the mineral assemblages in the late open-space crystallization.

결론

산출이 혼치 않는 후기 열수광물들로 포도석, 펌펠리아이트, 일라이트, 클리노조이사이트 및 Ca-불석 등이 거도광산에서 관찰된다. 이들에 대해 X-선 분말회절 분석, 전자현미분석 및 주사전자현미경 관찰을 통해 상세한 감정 및 조직 관찰, 공생군에 대한 산출상태 등이 연구되었다. 특히 특징적인 핑크빛을 띠는 Mn-조이사이트는 X-선 분석 결과 정방정계의 조이사이트가 아니라 단사정계의 클리노조이사이트로 밝혀졌다.

이들 열수광물들의 산출상태는 전기에는 투휘석, 석류석 및 장석들을 교대하여 녹니석, 포

도석, 펌펠리아이트, 일라이트 등을 산출한다. 후기의 공간충진 정출과정은 다시 포도석, 펌펠리아이트, 녹니석, 클리노조이사이트 등이 열극을 따라 또는 정동에서 정출하는 것과 그 이후 계속된 열수의 공급으로 다소 넓은 공간에서 서서히 정출하면서 다소 큰 결정으로 산출되는 것으로 Ca-불석과 방해석이 있다.

공간을 충전하는 열수광물들의 산출상태와 공생관계로 2단계로 구분할 수 있으며, 초기 공생군인 포도석-펌펠리아이트-클리노조이사이트-일라이트-녹니석-방해석 군과 후기 공생군인 스틸바이트-포도석-일라이트-석영-방해석 군이다. 이들에 대한 H₂O와 CO₂ 분압을 변수로 등온-등압

상평형 관계를 규명하였다. 그 결과, 포도석, 일라이트, 펄펠리아이트 및 일부 녹니석은 비교적 높은 CO₂ 분압과 낮은 H₂O 분압 하에서 먼저 정출된 후, H₂O 분압이 증가하면서 (수증기의 유입이 더욱 많아지면서) 일라이트에 수반되어 스틸바이트와 방해석이 정출된 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 장호완, 박기화 (1982) 거도지역 함 Fe-Cu 스카른의 성인. 금속광상 보고서, 한국지질자원연구소, 14, 129-155.
- Abrecht, J. (1981) Pink zoisite from the Aar massif, Switzerland. *Mineral. Mag.*, 44, 45-49.
- Alberti, A. (1976) The use of structure factors in the refinement of unit-cell parameters from powder diffraction data. *Jour. Appl. Cryst.*, 9, 373-374.
- Appleman, D.E. and Evance, H.T.Jr. (1973) Job 9214: Indexing and least-square refinement of powder diffraction data. U.S. Geol. Surv., Computer Contrib., 20, U.S. National Technical Information Serv., Doc. PB2-16188.
- Benoit, P.H. (1987) Adaptation to microcomputer of the Appleman-Evance program for indexing and least-squares refinement of powder diffraction data for unit-cell dimensions. *Am. Mineral.*, 72, 1018-1019.
- Chang, S.W. (1988) Mineralogy of Tungsten Ores from Sangdong Mine. Unpub. Ph.D. thesis, Seoul National University.
- Choi, J.B. (1989) Mineralogy of Skarns and Associated Minerals in the Geodo Mine, Korea. Unpub. Ph.D. thesis, Seoul National University.
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (1963) *Rock-Forming Minerals*, Vol. 1-4. John Wiley and Sons, New York.
- Ferry, J.M. (1985a) Hydrothermal alteration of Tertiary igneous rocks from the Isle of Skye, northwest Scotland: I. gabbros. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, 264-282.
- Ferry, J.M. (1985b) Hydrothermal alteration of Tertiary igneous rocks from the Isle of Skye, northwest Scotland: II. granites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, 283-304.
- Galli, E. (1971) Refinement of the crystal structure of stilbite. *Acta Cryst.*, B27, 833-841.
- Galli, E. and Passaglia, E. (1973) Stellerite from Villanova Monteleone, Sardinia. *Lithos*, 6, 83-90.
- Garvey, R. (1986) Computer program "LSUCRIPC" (Least squares unit cell refinement with indexing on the personal computer). *Powder Diffraction*, 1, 114-114.
- Gordon, T.M. and Greenwood, H.J. (1970) The reaction: dolomite + quartz + water = talc + calcite + carbon dioxide. *Am. Jour. Sci.*, 268, 225-242.
- Jeong, J.I. (1986) Ore Mineralogy and Petrology of Zinc-Lead-Silver Ores from the Yeonhwa I Mine, Republic of Korea. Unpub. Ph.D. thesis, Waseda University, Japan.
- Kerr, P.H. (1977) *Optical Mineralogy* (4th ed.). McGraw-Hill, 492p.
- Kim, S.J., Noh, J.H., and Choi, J.B. (1988) Crystal chemistry of Ca-garnets from Ulchin Pb-Zn deposits: a study of mineral spectroscopy. *Jour. Mineal. Soc. Korea*, 1, 20-31.
- Kim, S.Y. (1976) Geology, Mineralogy, and Geochemistry of Tungsten Deposits of the Sangdong-Ogbang Area, Southern Korea. Unpub. Ph.D. thesis, University of Leeds, England.
- Ko, J.D. and Kim, S.J. (1982) Mineralogy and genesis of Fe-Cu and Au-Bi-Cu deposits in the Geodo mine, Korea. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, 15, 189-204.
- Korzhinskii, D.S. (1970) Theory of Metazomatic Zoning (trans. by Agrell, J.). Oxford Univ. Press, London, 162p.
- Liou, J.G., Maruyama, S., and Cho, M. (1985) Phase equilibria and mineral parageneses of metabasites in low-grade metamorphism. *Mineral. Mag.*, 49, 321-333.
- Moon, K.J. (1983) The Genesis of the Sangdong Tungsten Deposit, the Republic of Korea. Unpub. Ph.D. thesis, Tasmania University, Australia.
- Ogasawara, Y., Uchida, E., and Imai, N. (1981) Thermochemical recalculation for thermal dissociation equilibrium of dolomite - thermochemical studies in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂-H₂O (1). *Bull. Sci. Eng. Res. Lab., Waseda Univ.*, 95, 15-26.
- Ogasawara, Y., Uchida, E., and Imai, N. (1982) Thermochemical study on phase equilibria in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂-H₂O. *Bull. Sci. Eng. Res. Lab., Waseda Univ.*, 98, 1-24.
- Pouliot, G., Trudel, P., Valiquette, G., and Samson, P. (1984) Armenite-thulite-albite veins at Remigny, Quebec: the second occurrence of armenite. *Can. Mineral.*, 22, 453-464.
- Seki, Y. (1959) Relation between chemical composition and lattice constants of epidote. *Am. Mineral.*, 44, 720-730.
- Skippen, G.B. (1971) Experimental data for reactions in siliceous marbles. *Jour. Geol.*, 79, 457-481.

- Skippen, G.B. (1974) An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble. *Am. Jour. Sci.*, 274, 487-609.
- Slaughter, J., Kerrick, D.M., and Wall, V.J. (1975) Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂. *Am. Jour. Sci.*, 275, 143-162.
- Slaughter, M. (1970) Crystal chemistry of stilbite. *Am. Mineral.*, 55, 387-397.
- So, C.S. (1968) Die Scheelite-Lagerstätte, Sangdong. Unpub. Inaug. Diss., Universität Munich, West Germany.
- Yun, S.K. (1978) Geology and Skarn Ore Mineralization of the Yeonhwa-Ulchin Zinc-Lead Mining District, Southeastern Taebaegsan Region, Korea. Unpub. Ph.D. thesis, Stanford University, California.
- Zen, E.-A. (1966) Construction of pressure-temperature diagrams for multicomponent systems after the method of Schreinemakers - a geometric approach. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1225, 1-56.
- Zen, E.-A. and Thompson, A.B. (1974) Low grade regional metamorphism: mineral equilibrium relations. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2, 179-212.

2003년 2월 22일 원고접수, 2003년 3월 14일 게재승인.