

일라이트-백운모 전이과정과 십자석 생성과의 관계; 부여지역 백운사층 셰일에 대한 연구

Generation of the Staurolite Based on a Relation Between Illite-Muscovite Transition; A Study on the Shale of the Baekunsa Formation, Buyeo

최 승 현(Seung Hyun Choi)^{1,3} · 문 향 란(Hyang Ran Mun)^{1,4} ·
이 영 부(Young Boo Lee)² · 이 정 후(Jung Hoo Lee)^{1,3,*} · 유 장 호(Jangho Yu)⁵

¹전북대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea)

²한국기초과학지원연구원 전주센터

(Korea Basic Science Institute, Jeonju Center, Jeonju 561-756, Korea)

³전북대학교 지구환경시스템 연구소

(Institute of Earth's Environmental System, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea)

⁴(재)전북테크노파크

(Jeonbuk Technopark, Jeonju 561-844, Korea)

⁵한국광물자원공사 전략금속탐사팀

(Korea Resources Corporation, Resources Business Division, Seoul 156-706, Korea)

요약 : 충남 부여군 홍산면 일대의 백운사층 셰일에서 산출되는 운모류 광물(혼합상 백운모)과 십자석에 대한 EPMA 연구를 수행하여, 혼합상 백운모와 십자석 생성 과정과의 관계 및 백운사층 셰일의 변성환경을 규명하고자 하였다. 암석에서 산출되는 운모류 광물의 평균 화학조성은 $(K_{1.11}Na_{0.26}Ca_{0.04})(Al_{3.93}Fe_{0.21}Mg_{0.07})(Si_{6.08}Al_{1.92})O_{20}(OH)_4$ 로 층간 양이온 함량이 낮으며(1.41) 팔면체 자리에 Fe, Mg를 함유한 일라이트, 즉 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상($Mu_{70.5}Py_{23.5}Ch_{6.0}$)의 화학조성을 보인다. 한편 십자석은 암석 내에서 혼합상 백운모, 단일 결정의 파이로필라이트 및 알루미늄 규산염 광물과 함께 산출되는데, 이들 중 파이로필라이트가 십자석 생성에 참여한 것으로 판단된다. 혼합상 백운모에서 분리된 파이로필라이트와 녹니석이 반응하여 클로리토이드를 형성한 이후, 변성도가 증가하면서 파이로필라이트와 클로리토이드가 반응하여 십자석이 생성된 것으로 보이며, 이때 클로리토이드는 모두 소모되어 암석 내에서 관찰되지 않는 것으로 판단된다. 결국 일라이트가 백운모로 전이되는 과정에서 형성되는 혼합상 백운모는 십자석 생성에 필요한 광물을 공급하는 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. 이 반응이 300°C 이상에서 일어나는 점과 혼합상 백운모에서 분리된 파이로필라이트가 약 350°C에서 알루미늄 규산염 광물로 전이되는 점을 감안할 때, 백운사층 셰일은 300~350°C의 변성환경을 경험한 것으로 판단된다.

주요어 : 일라이트, 백운모, 파이로필라이트, 십자석, 백운사층, 부여, 혼합상

*Corresponding author: +82-63-270-3394, E-mail: jhlee@jbnu.ac.kr

ABSTRACT: The generation of staurolite from the mixed-phase muscovite and the metamorphic environment of shales in the Baekunsa formation, Hongsan, Buyeo, were studied using electron probe micro analysis (EPMA). The average chemical composition of mica-type mineral is $(K_{1.11}Na_{0.26}Ca_{0.04})(Al_{3.93}Fe_{0.21}Mg_{0.07})(Si_{6.08}Al_{1.92})O_{20}(OH)_4$, and shows a characteristics of the so-called illite with a low content of interlayer cations and Fe, Mg in octahedral sites. The mica-type mineral shows a typical chemical composition of the mixed-phase among muscovite, pyrophyllite, and chlorite (mixed-phase muscovite, $Mu_{70.5}Py_{23.5}Ch_{6.0}$). The staurolite, in general, occurs with the mixed-phase muscovites, pyrophyllites, and aluminosilicates in the rock. We consider that staurolite can be formed by a reaction involving pyrophyllite such as pyrophyllite+chloritoid. The chloritoid is formed by a reaction between pyrophyllite and chlorite and is supposed to be used up in the process of staurolite formation. As a result, the mixed-phase muscovite, formed during the transition of illite to muscovite, plays an important role for the generation of the staurolite. Considering that the reaction occurs at the temperature higher than 300°C and pyrophyllites transform into aluminosilicates at 350°C, the shale in the Baekunsa formation can be considered to have been experienced a metamorphic temperature between 300~350°C.

Key words : Illite, muscovite, pyrophyllite, staurolite, Baekunsa formation, Buyeo, mixed-phase

서 언

세일의 주 구성광물 중 하나인 일라이트는 Grim *et al.* (1937)에 의해 운모와 유사한 점토 크기 입자의 광물로 처음 알려진 광물로서, 현재에는 “자연에서 4 μm 이하로 산출되며 운모와 같은 결정구조를 갖는 광물”로 정의되어(Srodon and Eberl, 1984) 속성작용 및 열수변질작용에 의해 생성되는 백운모와 유사한 점토광물의 명칭으로 사용되고 있다(Kang, 2012; Song, 2012). 투과전자현미경(TEM; Transmission Electron Microscopy)을 이용한 일라이트에 대한 기존의 연구에서(Lee and Peacor, 1983; Lee *et al.*, 1984; Lee *et al.*, 1985), 일라이트는 스멕타이트의 속성작용으로부터 생성되어 스멕타이트/일라이트 혼합상(S/I)을 형성하며, 온도가 증가하면서 일라이트/녹니석 혼합상(I/C) 및 백운모/녹니석 혼합상(M/C)을 거쳐 각각의 광물로 분리되는 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 1985; Ahn and Peacor, 1986). 한편 최근의 일라이트에 대한 TEM 연구에서 기존에 알려진 일라이트/녹니석 혼합상(I/C) 및 백운모/녹니석 혼합상(M/C) 이외에 9.3 Å d_{001} 값을 갖는 파이로필라이트가 일라이트와 혼합상을 형성하는 것이 밝혀졌으며(Jiang *et al.*, 1990; Lee, 1993; Choi, 2009; Choi *et al.*, 2011), 특히 10 Å (d_{001}) 백운모와 파이로필라이트의 격자층이 단일 층 수준에서 층간 혼합(Interlayer mixing)과 층내 혼합(Intralayer mixing)된 모습이 발견되었다(Choi *et al.*, 2011). 이러한 TEM 연구 결과들(Lee and

Peacor, 1983; Lee *et al.*, 1984; Lee *et al.*, 1985; Ahn and Peacor, 1986; Jiang *et al.*, 1990; Lee, 1993; Choi, 2009; Choi *et al.*, 2011)과 소위 일라이트라 불리는 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)을 각 광물의 화학식으로 분리한 최근의 연구(Choi *et al.*, 2012b; Lee *et al.*, 2012)를 고려할 때, 일라이트는 단일 광물이 아닌 백운모로 전이되어가는 과정에서 나타나는 혼합상 백운모, 즉 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)으로 간주하여야 할 것이다(Choi *et al.*, 2012b).

이 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)은 저온의 변성작용 단계(anchizone)에서 각각의 광물(백운모, 파이로필라이트 및 녹니석)로 분리되는데(Lee *et al.*, 1985; Ahn and Peacor, 1986), 이때 분리된 파이로필라이트와 녹니석이 암석 내에서 다른 광물 혹은 서로 반응할 경우, 다른 광물로의 전이가 일어난다. 파이로필라이트는 K, Ca 등을 공급받아 백운모 또는 마가라이트와 같은 white mica로 전이되며(Montoya and Hemley, 1975; Frey, 1978), 녹니석은 백운모와의 반응으로 흑운모를 형성한다(Deer *et al.*, 1992). 한편 파이로필라이트와 녹니석이 약 280°C의 온도에서 반응할 경우 클로리토이드를 생성하는데(Zen, 1960; Paradis *et al.*, 1983), 경북 문경시 불정동 일대에 분포하는 고방산층 세일에서 이 반응으로 생성된 클로리토이드의 산출이 확인되었다(Choi *et al.*, 2012a). 또한 태백지역 만항층 세일에서도 클로리토이드의 존재가 보고되었는데(Park and Sun, 2001), 이 역시 파이

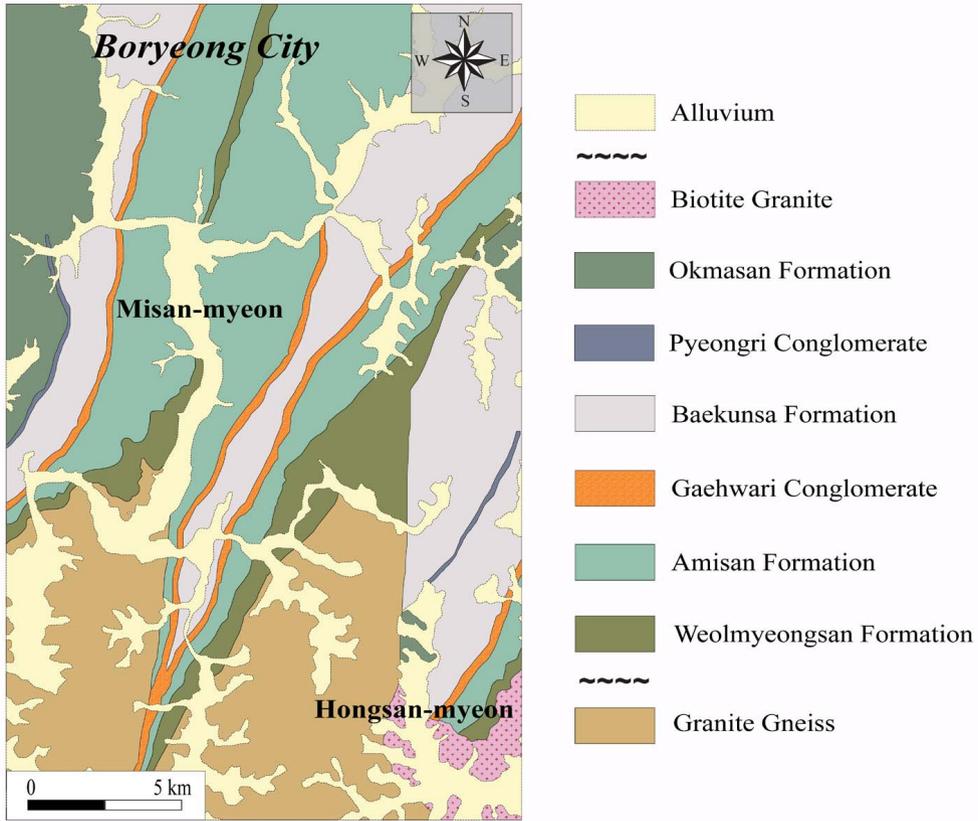


Fig. 1. Geological map of the study area (Modified from Shimamura, 1931).

로필라이트와 녹니석의 반응에 의해 생성된 것으로 추정된다.

이처럼 일라이트-백운모 전이과정에서 형성되는 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)은 저급 변성암의 변성광물 생성과 연관이 있는 것으로 추정되며, 특히 마가라이트와 클로리토이드처럼 Al-rich 변성광물 생성에 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. 또한 파이로필라이트 및 녹니석에 의해 생성되는 white mica 및 클로리토이드의 생성환경(Zen, 1960; Paradis *et al.*, 1983; Livi *et al.*, 2008)은 암석이 경험한 변성환경을 규명하는데 있어서 매우 유용한 것으로 판단된다.

최근 부여군 홍산면 일대의 백운사층 세일에서 십자석이 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)의 화학조성을 보이는 운모류 광물과 함께 산출되는 것이 확인되었다(Choi *et al.*, 2012c; Choi, 2013). Al이 풍부한 이질암의 중압 변성작용에 의해 생성되는 십자석은 대표적인 Al-rich 변성광물

중 하나로서(Deer *et al.*, 1992), 주로 클로리토이드와 다른 광물이 반응하면서 생성된다(Ghent *et al.*, 1989; Deer *et al.*, 1992; Spear, 1993). 암석 내에 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)이 존재하는 점과 클로리토이드처럼 Al-rich 변성광물인 십자석이 공존하는 점을 감안할 때, 문경지역 고방산층 세일의 클로리토이드의 생성과 같이(Choi *et al.*, 2012a) 십자석 생성에도 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)이 연관되어 있을 것으로 추정된다. 일라이트-백운모 전이과정에서 나타나는 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)과 십자석 생성과의 관계를 규명하기 위해 수행된 이번 연구는 BSE (Back Scattered Electron) image 관찰 및 EPMA 정량분석으로 암석의 구성광물의 산출상태 및 화학조성을 구하여 일라이트-백운모 전이과정이 십자석 생성과 어떠한 연관이 있는지 규명하고자 하였다. 또한 십자석의 생성환경을 바탕으로 백운사층 세일이 경험한 변성

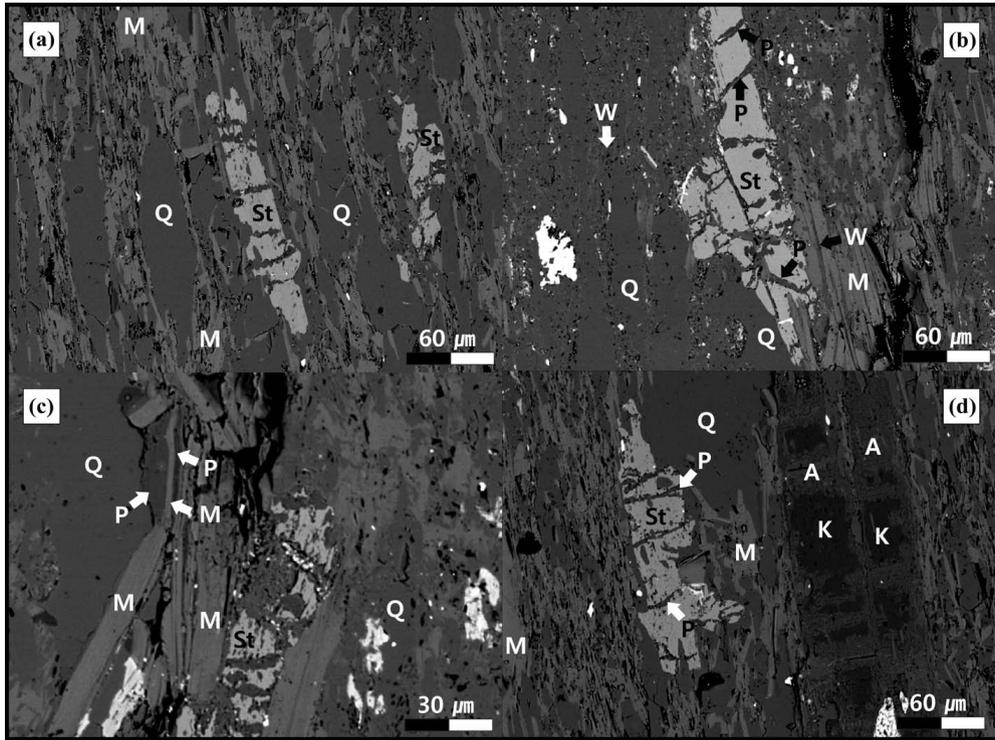


Fig. 2. BSE image of shale of the Baekunsa formation from the Buyeo area (M: Muscovite, P: Pyrophyllite, Q: Quartz, St: Staurolite, W: White mica, K: Kaolinite, A: Aluminosilicate).

환경을 추정하였다.

지 질 개 요

충남 부여군 홍산면 일대는 기반암인 선캄브리아기의 화강편마암이 분포하고 있으며, 이를 대동누층군이 부정합으로 피복하고 있다(그림 1). 연구지역 부근에서는 화강편마암과 대동누층군을 관입한 흑운모 화강암이 소규모로 분포한다. 이번 연구대상인 백운사층은 흑색 셰일을 주로 하여 사암과 역암이 협재되어 있으며, 월명산층, 아미산층, 개화리역암층, 평리역암층 및 옥마산층과 함께 대동누층군에 속하는 지층이다(Shimamura, 1931). 대동누층군의 층후는 약 3,350 m에서 4,650 m이며(Egawa and Lee, 2006), 하천-삼각주-호수 환경에서 퇴적된(Choi *et al.*, 1987; Choi, 1988) 대동누층군의 퇴적시기는 후기 트라이아스기-전기 쥐라기로 알려져 왔으나(Jeon *et al.*, 2005; Kimura, 1988), SHRIMP U-Pb 연대를 이용한 최근 연구에

서는 퇴적시기를 쥐라기 초기에서 중기로 해석하였다(Han *et al.*, 2006; Jeon *et al.*, 2007). 한편 연구지역 서쪽에 위치한 대천해수욕장 부근에서 산출되는 대동누층군 퇴적암의 변성환경은 560°C, 6.9~8.2 kbar로(Song *et al.*, 2008), 대동누층군은 퇴적된 이후 비교적 높은 정도의 변성작용을 경험한 것으로 보인다.

연구 방법

충남 부여군 홍산면과 외산면 일대에 분포하는 백운사층에서 시료를 채취하여 박편을 제작하였으며, 편광현미경 관찰과 EPMA 분석을 실시하였다. 편광현미경 관찰에 사용된 박편은 BSE (Back Scattered Electron) image 관찰을 실시하고 여기에서 분석할 입자를 선별하여 EPMA 정량분석을 수행하였다. EPMA 분석은 한국기초과학지원연구원 전주센터의 Shimadzu EPMA 1600을 사용하여 가속전압 15 kV, 빔 전류 20 nA, 빔 크기 1 μm의

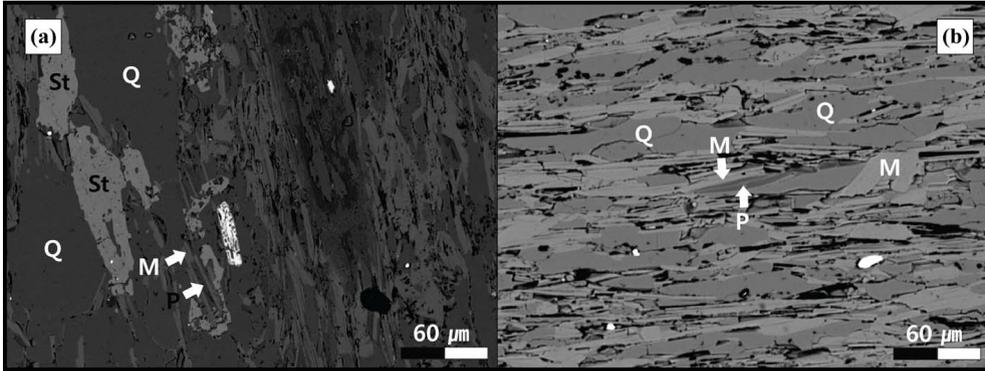


Fig. 3. Muscovite and pyrophyllite are observed as mixed-phases within single particles (a). Mixed-phase of muscovite and pyrophyllite also occur in other rocks of the Baekunsa formation (b). (M: Muscovite, P: Pyrophyllite, Q: Quartz, St: Staurolite).

조건에서 분석하였다.

연구 결과

백운사층 세일의 BSE image 관찰에서 주로 석영, 백운모, 파이로필라이트 및 십자석이 관찰되었다(그림 2). 파이로필라이트는 십자석 내부에 끼어 있는 모습으로 산출되기도 하며(그림 2a, 2b, 2d), 백운모와 단일 입자 내에서 백운모/파이로필라이트 혼합상(M/P)을 이루고 있는 모습도 확인되었다(그림 2c). 이 백운모/파이로필라이트 혼합상(M/P) 입자는 암석의 여러 부분에서 흔히 관찰되며(그림 3a), 백운사층의 다른 암석에서도 볼 수 있다(그림 3b). 문경지역 고방산층 세일의 연구(Choi *et al.*, 2012a)에서, 클로리토이드 내에 존재하는 파이로필라이트가 일라이트-백운모 전이과정에서 생성된 백운모/파이로필라이트 혼합상(M/P)에서 분리되어 클로리토이드 생성에 참여한 점을 감안할 때, 십자석 생성 과정에도 파이로필라이트가 참여하였을 것으로 보인다. 한편 그림 2b에서 십자석 우측에 보이는 백운모를 보면 입자 내에 명암을 달리하는 부분이 보이는데, 정량분석 결과 중간 양이온 자리에 K보다 Na와 Ca가 우세한 white mica이다. 이들 white mica는 십자석 좌측의 석영 주변에서도 확인되며(석영 주위에서 석영보다 약간 어두운 부분), Na와 Ca 성분이 풍부한 스펙타이트로부터 생성된 것(Chatterjee, 1973; Frey, 1978)으로 추정된다. 그림 2d에서는 카올린과 알루미늄 규산염 광물(Al_2SiO_5)이 관찰되며, 알루미늄 규산염 광물은 입자 내에서

파이로필라이트와 함께 흔히 공존하고 있지만, 이들은 거의 같은 명암을 보여 쉽게 식별되지 않는 다. 이러한 산출상태는 온도가 증가하면서 카올린이 파이로필라이트로 전이된 이후, 더 높은 온도의 변성단계에서 파이로필라이트가 홍주석 등의 알루미늄 규산염 광물로 전이되는 과정(Evans and Guggenheim, 1988; Ghent *et al.*, 1989)으로 생각 된다.

정량분석으로 분석된 백운모(표 1)의 평균 화학식은 $(K_{1.11}Na_{0.26}Ca_{0.04})(Al_{3.93}Fe_{0.21}Mg_{0.07})(Si_{6.08}Al_{1.92})O_{20}(OH)_4$ 로 중간 양이온 자리의 K 함량이 낮으며, 팔면체 자리에 약간의 Fe, Mg를 함유한 일라이트(Deer *et al.*, 1992), 즉 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)의 화학조성(Choi *et al.*, 2012b)을 보인다. 또한 K 이외에 Na와 Ca가 소량 존재하는 것으로 보아, 백운모 이외의 white mica (파라고나이트, 마가라이트)도 존재하는 것으로 판단 된다. 결국 분석된 백운모는 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)과 white mica 사이의 혼합상이거나, white mica 고용체와 파이로필라이트 및 녹니석의 혼합상인 것으로 추정된다. Choi *et al.* (2012b)의 혼합상 분리방법으로, 분석된 백운모의 평균 화학식으로부터 혼합상을 구성하는 각 광물의 함량을 계산하면, 백운모(파라고나이트, 마가라이트가 포함된) 70.5%, 파이로필라이트 23.5% 및 녹니석 6%이다. 파이로필라이트는 평균 $(K_{0.09}Na_{0.09}Ca_{0.05})Al_{4.02}(Si_{7.59}Al_{0.41})O_{20}(OH)_4$ 의 화학조성을 보이며(표 1), K 외에도 Na와 Ca를 K와 비슷하게 함유하고 있어서 백운모를 비롯한 다른 white mica도 파이

Table 1. Average EPMA data of the muscovite, pyrophyllite, staurolite, white mica, and kaolinite in shale from the Baekunsa formation. Calculations of muscovite, pyrophyllite, and white mica are based on 22 oxygens, staurolite and kaolinite are calculated based on 24, 14 oxygens, respectively

	Muscovite	Pyrophyllite	Staurolite	White mica	Kaolinite
SiO ₂	46.889	61.394	27.279	46.153	43.791
Al ₂ O ₃	38.105	30.330	55.872	38.216	38.843
FeO	1.512	0.381	11.678	0.436	0.232
MgO	0.273	0.043	1.041	0.054	0.018
CaO	0.460	0.341	0.005	2.235	0.030
Na ₂ O	1.241	0.384	0.032	2.700	0.032
K ₂ O	6.300	0.527	0.005	1.625	0.154
TiO ₂	0.157	0.020	0.547	0.029	0.010
MnO	0.011	0.010	0.148	0.005	0.008
Total	94.947	93.429	96.608	91.454	83.117
Mineral name	Chemical formula				
Muscovite	$(K_{1.11}Na_{0.26}Ca_{0.04})(Al_{3.93}Fe_{0.21}Mg_{0.07})(Si_{6.08}Al_{1.92})O_{20}(OH)_4$				
Pyrophyllite	$(K_{0.09}Na_{0.09}Ca_{0.05})Al_{4.02}(Si_{7.59}Al_{0.41})O_{20}(OH)_4$				
Staurolite	$(Fe^{2+}_{1.37}Mg_{0.22})(Al_{9.50}Fe^{3+}_{0.04}Ti_{0.06})(Si_{3.96}Al_{0.04})O_{24}$				
White mica	$(Na_{0.70}Ca_{0.32}K_{0.27})(Al_{4.06}Fe_{0.05}Mg_{0.01})(Si_{6.10}Al_{1.90})O_{20}(OH)_4$				
Kaolinite	$Al_{4.00}(Si_{3.91}Al_{0.09})O_{10}(OH)_8$				

로필라이트에 함유되어(11.5%) 있는 것으로 생각된다. 십자석의 평균 화학식은 $(Fe^{2+}_{1.37}Mg_{0.22})(Al_{9.50}Fe^{3+}_{0.04}Ti_{0.06})(Si_{3.96}Al_{0.04})O_{24}$ 로 이상화학식에 비해 높은 Al 함량을 보이는데(표 1), 십자석 뿐 아니라 암석 내 다른 광물들의 분석 결과에서도 Al 함량이 높게 분석되었다. 이러한 결과로 비추어 볼 때, 암석이 생성될 당시 Al 이온이 풍부하였던 것으로 보인다. 층간 양이온 자리에 K보다 Na와 Ca가 우세한 white mica의 평균 화학조성 $[(Na_{0.70}Ca_{0.32}K_{0.27})(Al_{4.06}Fe_{0.05}Mg_{0.01})(Si_{6.10}Al_{1.90})O_{20}(OH)_4]$ 을 보면(표 1), 층간 양이온(K+Na+Ca)의 합은 1.29로 이상화학식에 비해 낮으며, 백운모의 분석결과와 마찬가지로 팔면체 자리에 약간의 2가 양이온이 함유되어 있다. White mica의 분석 결과(표 1)와 기존의 마가라이트에 대한 TEM 연구(Rhee and Ahn, 2003)에서 마가라이트가 입자 내에서 녹니석과 혼합상을 형성하고 있는 것이 발견된 점을 감안하면, 분

석된 white mica 역시 파이로필라이트 및 녹니석과 혼합상을 이루고 있을 가능성이 매우 높을 것으로 생각된다. 카올린의 평균 화학식은 $Al_{4.00}(Si_{3.91}Al_{0.09})O_{10}(OH)_8$ 로 Al 함량이 약간 높지만 이상화학식에 근접하게 분석되었으며(표 1), 암석 내에 소량으로 존재하는 녹니석의 평균 화학식은 $(Fe_{5.59}Mg_{0.37}Al_{4.55})(Si_{6.12}Al_{1.88})O_{20}(OH)_{16}$ 이다.

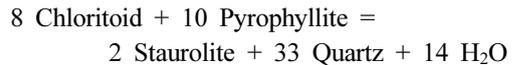
토 의

이번 연구에서 분석된 백운모는 층간 양이온 값이 낮은 일라이트, 즉 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)의 화학조성을 보이면서 층간 양이온 자리에 Na, Ca도 함유되어 있다(표 1). 이는 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)에 각각 Na와 Ca end-member인 파라고나이트와 마가라이트가 함유되었을 가능성을 시사한다. 비록 이

들이 white mica 간의 혼합상에 파이로필라이트와 녹니석도 혼합상으로 함유된 상태인지 혹은 white mica 고용체와 파이로필라이트 및 녹니석의 혼합상인지는 명확하게 알 수 없지만, white mica 간의 혼합상의 존재에 관한 최근의 STEM 연구(Livi *et al.*, 2008)를 감안할 때, 이번에 확인된 백운모가 혼합상 white mica와 파이로필라이트 및 녹니석과의 혼합상으로 구성되었을 가능성이 높을 것으로 판단된다. 한편 이번 연구에서는 중간 양이온이 Na (파라고나이트)가 우세한 white mica의 존재도 확인되었는데(표 1), 이들은 Na 성분이 풍부한 점토광물로부터 만들어진 것(Chatterjee, 1973; Frey, 1978)으로 판단된다. 이 과정을 유추해보면, Na가 풍부한 상태의 스멕타이트로부터 일라이트가 생성되고, 이때 K 이온과 교환되어 용탈되어야 할 Na가 모두 용탈되지 않고 잔류한 상태로 일라이트가 생성되어 Na 성분이 풍부한 white mica 혼합상 혹은 Na-K 고용체(Jiang and Peacor, 1993)로 진화한 것으로 판단된다. 이들의 중간 양이온 함은 이상화학적보다 낮으면서(1.29) 팔면체 자리에 소량의 Fe, Mg를 함유하고 있어서 white mica 내에도 파이로필라이트와 녹니석이 혼합되어 있는 것으로 생각된다. 앞으로 이들에 대한 TEM 격자상 연구가 진행된다면, 기존에 알려지지 않았던 새로운 형태의 혼합상을 발견할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 파이로필라이트의 분석 결과(표 1)에서도 Na의 함량이 K와 같은 값으로 나온 것을(각 0.9) 감안하면, 속성작용으로부터 파라고나이트가 생성되는 과정에서도 파이로필라이트가 형성되어 파라고나이트/파이로필라이트 혼합상(Pa/P)을 형성할 가능성도 높을 것으로 판단된다.

이번 연구 결과를 바탕으로 추정된 백운사층 세일의 십자석 생성과정은 크게 두 가지가 있다. 먼저 이번 연구 결과에서는 관찰되지 않았지만, 십자석 생성 이전에 존재하였을 것으로 추정되는 클로리토이드와 암석 내에 존재하는 알루미늄 규산염 광물이 반응하여 생성된 경우이다(Spear, 1993). 이 반응은 350~500°C 사이에서 일어나게 되는데, 이 과정을 보면, 350°C 이하에서 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)에서 분리된 각각의 광물과 클로리토이드가 공존하는 상태에서 파이로필라이트는 350°C에서 홍주석으로의 전이가 시작되어(Hemley *et al.*, 1980; Kerrick and Jacobs, 1981; Berman, 1988; Evans and Guggenheim, 1988; Ghent *et al.*, 1989), 400°C에서의 광물조합

은 클로리토이드+녹니석+홍주석+백운모이다(Spear, 1993). 변성온도가 450~500°C에 이르게 되면, 클로리토이드와 홍주석의 반응으로 십자석이 생성되며, 이때 클로리토이드는 모두 소모되어 홍주석+녹니석+십자석+백운모의 광물조합을 보이게 된다(Spear, 1993). 두 번째로 생각할 수 있는 십자석의 생성 과정은, 저온의 변성작용에서 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C)으로부터 분리된 파이로필라이트와 녹니석이 약 280°C에서 클로리토이드를 형성한 다음(Zen, 1960; Paradis *et al.*, 1983), 이때 생성된 클로리토이드와 클로리토이드를 생성하고 남은 파이로필라이트가 약 300°C에서 다음의 반응으로 십자석을 형성한 것으로 판단된다(Ghent *et al.*, 1989).



위에서 언급한 첫 번째의 십자석 생성 과정에서, 클로리토이드는 십자석을 형성하면서 없어지게 된다(Spear, 1993). 이 과정과 BSE image 관찰(그림 2)에서 클로리토이드가 관찰되지 않았던 점을 감안할 때, 백운사층 세일에서 산출되는 십자석은 450~500°C에서 첫 번째 과정에 의해 생성된 것으로 판단할 수 있다. 하지만 350~400°C에서 홍주석으로 모두 전이되어야 할 파이로필라이트가 여전히 존재하고 있기 때문에, 첫 번째 과정보다 더 낮은 온도의 두 번째 과정(Ghent *et al.*, 1989)에서 십자석이 생성되었을 가능성이 더 높은 것으로 판단된다. 물론 클로리토이드가 관찰되지 않아 두 번째 반응으로 십자석이 생성되었다고 단정하기는 어렵지만, 만약 저온 변성작용에서 분리되기 이전의 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(M/P/C) 내에 녹니석은 파이로필라이트에 비해 소량으로 존재하다가 혼합상으로부터 파이로필라이트와 분리된 이후, 파이로필라이트+녹니석 반응에 의해 클로리토이드가 소량 생성되고(이때 녹니석은 모두 소모되고 녹니석보다 풍부한 파이로필라이트는 암석 내에 계속 남아있는 상태이다), 이때 생성된 소량의 클로리토이드가 십자석 생성과정에서 모두 소모되었다면, 두 번째 반응으로도 충분히 십자석이 생성되어 현재와 같은 광물조합을 보일 수 있을 것으로 판단된다.

파이로필라이트+클로리토이드에 의해 십자석이 생성되는 환경과 암석 내의 카올린, 파이로필라이트

트 및 알루미늄 규산염 광물의 생성환경을 바탕으로 백운사층 세일의 변성환경을 추정해보면, 변성작용을 경험하기 이전부터 존재한 것으로 판단되는 카올린의 경우, 약 280°C에서 파이로필라이트로 전이되고(Frey, 1978; Brattli, 1997) 이때 생성된 파이로필라이트는 약 350°C에서 알루미늄 규산염 광물로 전이되었거나(Ghent *et al.*, 1989), 300~350°C에서 카올린이 파이로필라이트와 알루미늄 규산염 광물로 전이되었을 가능성도 있다(Ghent *et al.*, 1989). 이들 십자석과 알루미늄 규산염 광물의 생성환경을 감안하면, 백운사층 세일은 300~350°C의 변성작용을 경험한 것으로 판단된다.

이번 연구 결과를 종합하면, 백운사층 세일에서 산출되는 십자석은 약 300°C에서 파이로필라이트와 클로리토이드의 반응에 의해 생성된 것으로 판단된다. Ghent *et al.* (1989)이 제안한 십자석 생성 반응에는 파이로필라이트와 클로리토이드를 필요로 하는데, 파이로필라이트는 일라이트-백운모 전이과정에서 형성되는 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(MP/C)에서 유래된 것으로 생각되며, 클로리토이드는 이 혼합상에서 분리된 파이로필라이트와 녹니석의 반응으로 생성된 것으로 보인다. 결국 일라이트-백운모 전이과정은 클로리토이드, 십자석과 같은 Al-rich 변성광물 생성에 필요한 원료를 공급하는 중요한 역할을 하는 것으로 볼 수 있다. 이처럼 Al-rich 주요 변성광물 생성에 중요한 역할을 하는 일라이트-백운모 전이과정, 특히 이때 형성되는 백운모/파이로필라이트/녹니석 혼합상(MP/C)과 이번 연구에서 발견된 white mica (낮은 층간 양이온 값을 가지며 Na가 우세한)에 대한 TEM 격자상 연구가 지속적으로 수행된다면, 일라이트가 백운모로 전이되는 과정을 좀 더 명확히 규명할 수 있을 뿐 아니라, 기존에 알려지지 않았던 새로운 형태의 혼합상을 발견하는 데에도 기여할 것으로 판단된다. 또한 클로리토이드 및 십자석의 생성과정과 일라이트-백운모 전이과정 사이의 관계도 규명할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

원고를 심사하고 조언해주신 추창오 박사님과 익명의 심사위원께 감사드리며, 이번 연구를 위해 야외조사와 암석 시료 채취 및 시편 제작에 많은 도움을 준 광물 연구실의 김광영, 한유진 군과 이하연 양에게 감사의 뜻을 전한다.

참고문헌

- Ahn, J.H. and Peacor, D.R. (1986) Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. *Clays and Clay Minerals*, 34, 165-179.
- Berman, R.B. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. *Journal of Petrology*, 29, 445-522.
- Brattli, B. (1997) A rectorite-pyrophyllite-chlorite-illite assemblage in pelitic rocks from Colombia. *Clay Mineralogy*, 32, 425-434.
- Chatterjee, N.D. (1973) Low-temperature compatibility relations of the assemblage quartz-paragonite and the thermodynamic status of the phase rectorite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 42, 259-271.
- Choi, H.I. (1988) Lacustrine turbidite sequence in the Amisan Formation, Ogma area, Chungnam Coalfield: a sublacustrine fan deposit. *Journal of the Geological Society of Korea*, 24, 376-387.
- Choi, H.I., Kim, D.S., and Suh, H.G. (1987) Stratigraphy, depositional environment and basin evolution of the Daedong strata in the Chungnam coalfield. Korea Institute of Energy and Resources, KR-87(B)-3, 97p (in Korean with English abstract).
- Choi, S.H. (2009) A mineralogical study on the illite in the sedimentary rock from the Taebaek area : EPMA, TEM study. M.S. Thesis, Chonbuk National University, Jeonju (in Korean with English abstract).
- Choi, S.H. (2013) A study on the mixed-phase muscovite and the formation of Al-rich metamorphic minerals. Ph.D. Thesis, Chonbuk National University, Jeonju, 55-71 (in Korean with English abstract).
- Choi, S.H., Mun, H.R., Lee, Y.B., and Lee, J.H. (2011) A study on the muscovite-pyrophyllite mixed phase in the shale from the Manhang formation, Taebaek area. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 24, 313-320 (in Korean with English abstract).
- Choi, S.H., Mun, H.R., Lee, Y.B., Lee, J.H., and Kim, Y.M. (2012a) Mineralogical study on shales of the Sadong and Gobangsan formation, Munkyeong area. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 25, 1-8 (in Korean with English abstract).
- Choi, S.H., Mun, H.R., Lee, Y.B., and Lee, J.H. (2012b) Illite, reviewed on the chemical compositions - The mixed phase among muscovite, pyrophyllite and chlorite; EPMA quantitative analysis of shale from the Jigunsan formation at Seokgaegae in Samchuk-City, Gangwon-do. *Journal of the Mine-*

- rational Society of Korea, 25, 143-153 (in Korean with English abstract).
- Choi, S.H., Lee, Y.B., and Lee, J.H. (2012c) A mineralogical study on shale of the Baekunsa formation from the Hongsan area, Buyeo. Proceedings of the Annual Joint Conference, Petrological Society of Korea and Mineralogical Society of Korea (Abstracts), Seoul, Korea, May 17, 132-134 (in Korean).
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (1992) An introduction to the rock forming minerals. 2nd edition. John Wiley and Sons, New York.
- Egawa, K. and Lee, Y.I. (2006) Stratigraphy of the Nampo Group in the Ocheon and Oseosan areas: significance of conglomerates of the Jogyeri Formation for unconformity. Journal of the Geological Society of Korea, 42, 635-643 (in Korean).
- Evans, B.W. and Guggenheim, S. (1988) Talc, pyrophyllite, and related minerals. In: Bailey, S.W. (ed.) Hydrous phyllosilicates, Reviews in Mineralogy, Vol. 19, Mineral. Soc. America, 225-294.
- Frey, M. (1978) Progressive low-grade metamorphism of a black shale formation, Central Swiss Alps, with special reference to pyrophyllite and margarite bearing assemblages. Journal of Petrology, 19, 95-135.
- Ghent, E.D., Stout, M.Z., and Ferri, F. (1989) Chloritoid-paragonite-pyrophyllite and stilpnomelane-bearing rocks near Blackwater mountain, Western rocky mountains, British Columbia. Canadian Mineralogist, 27, 59-66.
- Grim, R.E., Bray, R.H., and Bradley, W.F. (1937) The mica in argillaceous sediments. American Mineralogist, 22, 813-829.
- Han, R., Ree, J.H., Cho, D.R., Kwon, S.T., and Armstrong, R. (2006) SHRIMP U-Pb zircon ages of pyroclastic rocks in the Bansong Group, Taebaeksan Basin, South Korea and their implication for the Mesozoic tectonics. Gondwana Research, 9, 106-117.
- Hemley, J.J., Montoya, J.W., Marinenko, J.W., and Luce, R.W. (1980) Equilibria in the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O and some general implications for alteration/mineralization processes. Economic Geology, 75, 210-228.
- Jeon, H., Cho, M., Kim, H., Horie, K., and Hidaka, H. (2007) Early Archean to Middle Jurassic evolution of the Korean Peninsula and its correlation with Chinese Cratons: SHRIMP U-Pb zircon age constraint. The Journal of Geology, 115, 525-539.
- Jeon, H.J., Cho, M.S., Kim, H.C., Horie, K., and Hidaka, H. (2005) U-Pb zircon geochronology of Early Jurassic Daedong Supergroup, South Korea: tectonic implications. 60th Annual Meeting of the Geological Society of Korea (Abstracts), Jinju, October 28-29, 9p.
- Jiang, W.T., Essene, E.J., and Peacor, D.R. (1990) Transmission electron microscopic study of coexisting pyrophyllite and muscovite : Direct evidence for the metastability of illite. Clays and Clay Minerals, 38, 225-240.
- Jiang, W.T. and Peacor, D.R. (1993) Formation and modification of metastable intermediate sodium potassium mica, paragonite, and muscovite in hydrothermally altered metabasites from northern Wales. American Mineralogist, 78, 782-793.
- Kang, I.M. (2012) About short-stacking effect of illite-smectite mixed layers. Economic and Environmental Geology, 45, 71-78 (in Korean with English abstract).
- Kerrick, D.M. and Jacobs, G.K. (1981) A modified Redlich-Kwong equation for H_2O , CO_2 , and H_2O - CO_2 mixtures at elevated pressures and temperatures. American Journal of Science, 281, 735-767.
- Kimura, T. (1988) Mesozoic floras of East and Southeast Asia, with a short note on the Cenozoic floras of Southeast Asia and China. Bulletin of Tokyo Gakugei University Section IV, 40, 147-164.
- Lee, J.H. and Peacor, D.R. (1983) Intralayer transitions in phyllosilicates of the Martinsburg Shale. Nature, 303, 608-609.
- Lee, J.H., Peacor, D.R., Lewis, D.D., and Wintsch, R.P. (1984) Chlorite-illite/muscovite interlayered and interstratified crystals: A TEM/STEM study. Contributions to Mineralogy and Petrology, 88, 372-385.
- Lee, J.H., Ahn, J.H., and Peacor, D.R. (1985) Textures in layered silicates : progressive changes through diagenesis and low-temperature metamorphism. Journal of Sedimentary Petrology, 55, 532-540.
- Lee, J.H., Choi, S.H., Lee, Y.B., and Mun, H.R. (2012) A review on illite - Mixed phase among muscovite, pyrophyllite and chlorite. Annual Conference of the Geological Society of Korea (Abstracts), Jeongseon, October 24-27, 144p (in Korean).
- Lee, Y.B. (1993) Mineralogical studies of phyllosilicates on the diagenesis and metamorphism of the Jigunsan and the Manhang formation : EPMA/TEM study. M.S. Thesis, Chonbuk National University, Jeonju (in Korean with English abstract).
- Livi, K.T., Christidis, G.E., Arkai, P., and Veblen, D. R. (2008) White mica domain formation : A model for paragonite, margarite and muscovite formation during prograde metamorphism. American Mineralogist, 93, 520-527.
- Montoya, J.W. and Hemley, J.J. (1975) Activity relations and stabilities in alkali feldspars and mica alteration reactions. Economic Geology, 70, 577-583.

- Paradis, S., Velde, B., and Nicot, E. (1983) Chloritoid-pyrophyllite-rectorite facies from Brittany, France. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83, 342-347.
- Park, S.I. and Sun, S.D. (2001) Conodont biostratigraphy of the Middle Carboniferous System in the Taebaek Area, Kangwondo, Korea. *Journal of Korean Earth Science Society*, 22, 558-570 (in Korean with English abstract).
- Rhee, S. and Ahn, J.H. (2003) Microstructural Intergrowth of margarite and chlorite in a schist from Unkyori formation of Miwon area. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 16, 255-263 (in Korean with English abstract).
- Shimamura, S. (1931) Geological atlas of Chosen, Ranpo sheet (1:50,000). Geological Survey of Chosen.
- Song, Y. (2012) Illite polytypes: The characteristics and the application to the fault age determination. *Economic and Environmental Geology*, 45, 169-180 (in Korean with English abstract).
- Song, Y.S., Choi, J., and Park, K.H. (2008) The Tectono-metamorphic evolution of Metasedimentary rocks of the Nampo Group outcropped in the area of the Daecheon Beach and Maryangri, Seocheon-gun, Chungcheongnam-do. *The Journal of the Petrological Society of Korea*, 17, 1-15 (in Korean with English abstract).
- Spear, F.S. (1993) The metamorphism of pelite. In: *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*, Mineral. Soc. America, 337-391.
- Srodon, J. and Eberl, D.D. (1984) Illite. In: Bailey, S.W. (ed.) *Micas, Reviews in Mineralogy*, Vol. 13, Mineral. Soc. America, 495-544.
- Zen, E-an (1960) Metamorphism of Lower Paleozoic rocks in the vicinity of the Taconic range in west-central Vermont. *American Mineralogist*, 45, 129-175.
-
- 접수일(2013년 2월 20일), 수정일(1차 : 2013년 3월 20일),
게재확정일(2013년 3월 25일), 책임편집위원 : 손병국