

FeS₂의 압축성 연구

김용관, 김영호

경상대학교 지구환경과학과 (S_gwan@gshp.gsnu.ac.kr*, yhkim@nongae.gsnu.ac.kr)

1. 서론

지구 외핵은 철 보다 가벼운 원소가 철과 화합물을 이루고 있는데 가장 가능성이 있는 원소는 황 (S)으로 추정되며, 이에 따라 철과 황철석에 대한 고압 실험 결과는 핵의 성분 및 온도를 추정하는데 이용되었다 (Jephcoat & Olson, 1987). 또한, 지구상에 존재하고 있는 황의 양이 지구내부로부터 공급되어지는 황의 양에 비해 현저히 작다. 이는 화산활동 등을 통한 지구내부 물질의 분출에도 불구하고 이처럼 황의 양이 현저히 감소하게 된 이유는 황이 황철석의 생성에 관여하였기 때문으로 생각되며, 판구조 운동에 의해 황을 포함하고 있는 다양한 광물들이 섭입대를 통해 지구내부로 되돌아가기 때문으로 판단된다 (Decker & Decker, 1981).

지구내부 조건과 유사한 환경을 만들어 지구내부에 존재할 가능성이 높은 물질에 대한 상변이 및 상태방정식에 대한 연구는 매우 중요하며 (Jeanloz, 1994), 지구 외핵의 구성성분으로 생각되는 황을 포함하고 있는 황철석에 대한 실험 결과를 바탕으로 지구내부에 대한 특성을 추정할 수 있다. 황철석 (FeS₂)에 대한 고온-고압 하에서 연구는 현재까지 미흡한 실정이며, 따라서 고압 하에서 황철석의 상태방정식 (Equation of State, EOS)에 대한 X-선 회절 실험을 상온에서 시행하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시료는 경남 하동군 횡천 일대에 분포되어 있는 석영 맥 속에 결정화되어있는 것을 현미경 하에서 황철석 입자를 분리한 후에 분말형태로 준비하였다. 이 출발 시료를 X-선 회절 분석기를 통해 정성분석을 한 결과 대부분이 황철석으로 판명되었으나, $d=2.790 \text{ \AA}$ 에 황철석에 속하지 않는 intensity가 비교적 낮은 peak가 나타나고 있다. 황철석의 격자상수는 $5.400(61) \text{ \AA}$ (c.f., PDF card 42-1340, $a_0 = 5.418 \text{ \AA}$)으로 계산되었다.

황철석 분말 시료에 대한 상온에서의 고압 X-선 회절 실험은 방사광 (Synchrotron Radiation), 마오-벨 타입 다이아몬드 앤빌기 (Mao-Bell type Diamond anvil cell, DAC)와 에너지 분산 X-선 회절법 (Energy dispersive X-ray diffraction, EDXRD)을 이용하였다 (Kim et al., 1997).

황철석 시료에 대해 두 번의 압축 실험을 시행하였는데 압력 값을 측정하기 위해 시료 #1은 NaCl 분말을, 시료 #2는 MgO 분말을 각각 2 : 1 정도로 혼합하였다. 시료 #1은 NaCl 분말이 시료 입자 사이에서 압력의 전달자 (pressure medium) 역할을 하여 시료방을 의사정압 상태 (Quasi-hydrostatic conditions)로 유지시켜 주며, 시료 #2의 경우는 정압 상태를 유지하기 위하여 MEW (methanol : ethanol : water = 16 : 3 : 1)를 시료방에 넣어 주었다.

3. 실험 결과

에너지 분산 X-선 회절법은 Bragg 방정식과 $E=h \cdot c/\lambda$ 의 두 식을 이용하여 얻은 'E · d=상수' 관계식을 이용하고 있다. 시료 #1의 경우 $E \cdot d=37.329$, 시료 #2는 $E \cdot d=40.149$ 이었다. 시료 #1 (Fig. 1)에서 NaCl peak와 황철석 peak 9개, 시료 #2 (Fig. 2)에 MgO peak와

황철석의 peak 7개가 나타나고 있다. 고압상태에서의 압력 값은 MgO와 NaCl의 상태방정식을 이용하여 결정하였다 (Jamieson et al., 1982).

측정된 peak의 d-spacing과 밀러 지수를 이용하여 고압 하에서의 격자 상수를 구하였고, 이를 이용하여 부피의 압축률을 계산하였다 (Fig. 3 & Fig. 4). 체적 탄성률 (bulk modulus, K)은 버치-머내한 상태방정식 (Birch-Murnaghan EOS)을 이용하여, 시료 #1은 126.1(15.9) GPa, 시료 #2는 87.8(1.6) GPa로 각각 계산되었다. 고압 실험 결과, 본 실험의 압력 범위 내에서는 상변이가 발견되지 않았다.

4. 토의

동일 시료에 대한 실험 결과, 체적 탄성률의 차이는 시료 준비와 실험의 차이점에서 발생하고 있다. 시료 #1의 경우, NaCl 분말이 의사 정압 상태를 유지한 반면, 시료 #2는 액체로 시료의 공극을 채워주어 정압 상태를 유지시켜 압축성에 차이가 생긴 것이다. 이는 정압 상태의 압축성이 그러하지 않은 경우보다 낮아야 하는 일반적인 예측을 만족시켜 주고 있다. 그러나, 본 실험의 결과를 이 전의 데이터와 비교하여 보면 ($K = 147.9 \sim 216$ GPa, Jephcoat et al., 1983), 상당한 차이점을 보여주고 있다 (Table 1). 이는 NiS_2 (즉, $K = 109$ GPa)와 CoS_2 (즉, $K = 118$ GPa)와 비교하여 보면 실험 방법의 차이에 관계없이 매우 높은 값임을 알 수 있다. 이는 FeS_2 , NiS_2 및 CoS_2 의 formula weight와 격자상수 값의 관계로 미루어 보아도 매우 상이한 값을 나타내 주고 있다. 이는 매우 높은 황철석의 체적탄성률을 이용하여 추정된 지구 내핵의 성분과 지구 내부 온도 값에 변화가 있어야 함을 뜻하며, 본 실험을 통하여 얻은 값을 이용한 결과가 앞으로 토의될 것이다.

5. 참고문헌

- Decker R. and Decker B., 1981, Volcanoes, Ch. 11, Origin of the Sea and Air, p 244, Freeman
- Endo S., Mitsui T. and Miyadai T., 1973, X-ray study of metal-insulator transition in NiS_2 , Physics Letter, 46A, 29-30
- Fujii T., Yoshida A., Tanaka K., Marumo F. and Noda Y., 1986, High pressure compressibilities of pyrite and catterite, Mineral. J., 13, 202-211, 1986
- Jamieson J.C., Fritz J.N., and Manghnani M.H., 1982, Pressure measurement at high temperature in X-ray diffraction studies, Advances in Earth and Planetary Sciences, 12, 27-48
- Jeanloz R., 1994, Materials synthesis and processing at ultra-high pressures: Applications of the diamond anvil cell, Advanced Materials, 94, 217-222
- Jephcoat A.P., Mao H.K. and Bell P.M., 1983, Pyrite: Hydrostatic compression to 40 GPa, AGU Transactions, EOS, 64(45), F847
- Jephcoat A.P. and Olson P., 1987, Is the inner core of the Earth pure iron?, Nature, 325(22), 332-335
- Kim Y.H., Yi Z. and Ming L.C., 1997, A high pressure X-ray phase transition study on a natural ilmenite at room temperature, AGU Transactions, EOS, 78, F775

Figure 1. EDXRD pattern of pyrite #1 at ambient pressure

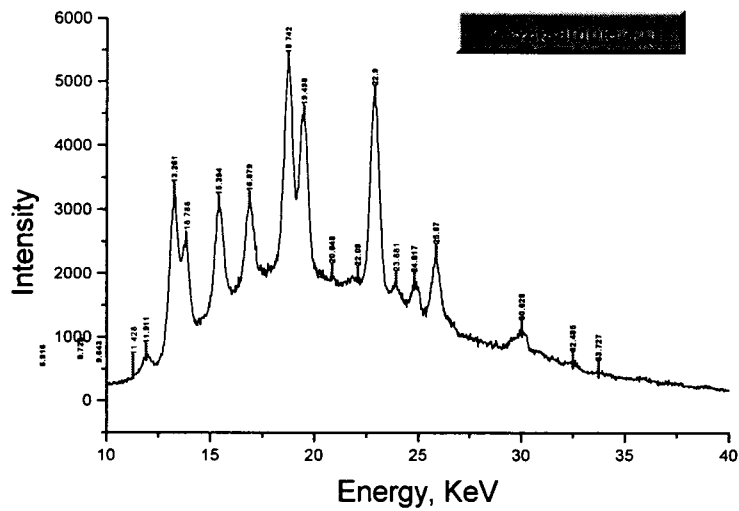


Figure 2. EDXRD pattern of pyrite #2 at ambient pressure

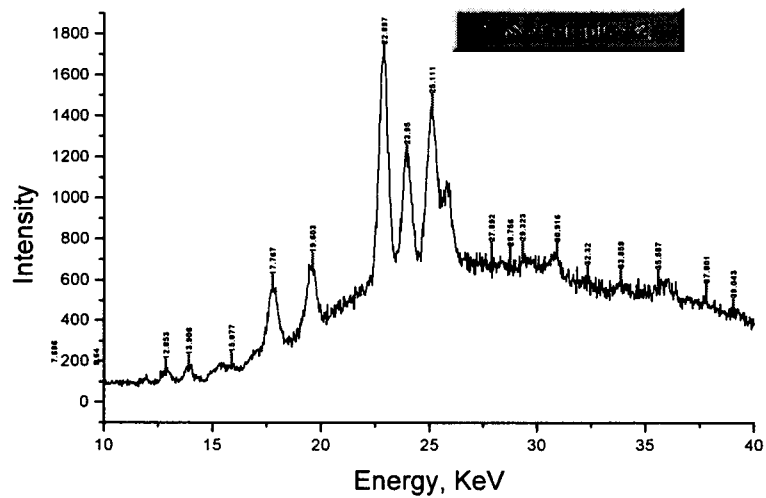


Figure 3. The equation of state of pyrite #1

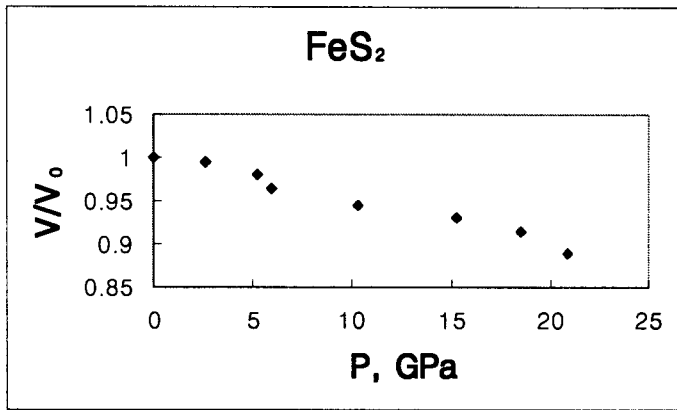


Figure 4. The equation of state of pyrite #2

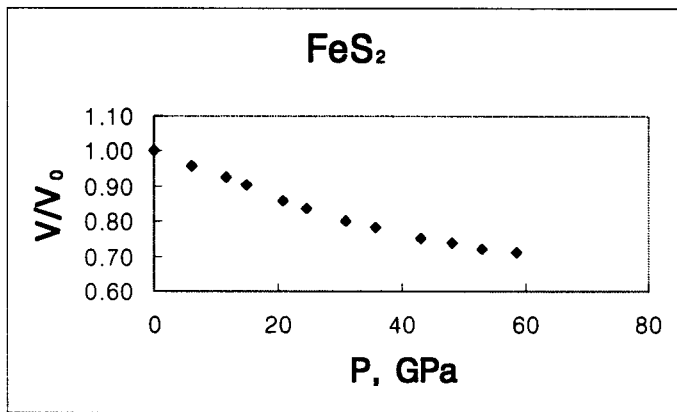


Table 1. Bulk moduli of pyrite-type minerals

Name	Composition	a, Å	K, GPa	Remark	Reference
Cattierite	CoS ₂	5.539	118.3	DAC	*5
Vaesite	NiS ₂	5.687	109.6(6)	Bridgman anvil	*6
Pyrite	FeS ₂	5.418	147.9(5) ^{*1} 216(2) ^{*2}	DAC	*7
Sample #1	FeS ₂	5.408	126.1(15.9) ^{*3}	DAC	This study *
Sample #2	FeS ₂	5.415	87.8(1.6) ^{*4}	DAC	This study

*1. Hydrostatic conditions. *2. Non-hydrostatic conditions.

*3. Quasi-hydrostatic conditions (sample #1). *4. Hydrostatic conditions (sample #2).

*5. Fujii et al., 1986. *6. Endo et al., 1973. *7. Jephcoat et al., 1983