

비정질 투회석 ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)에 대한 상변이 연구

김영호, 황길찬

경상대학교 지구환경과학과 (yhkim@gsnu.ac.kr)

1. 서언

투회석 고용체 ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$)의 상변이 관계는 맨틀전이대에 대한 광물학적인 모델로 제시된 피클로자이트 모델 (Piclogite model)을 평가하는데 매우 중요하다. 이러한 중요성은 이 고용체가 칼슘 (Ca) 및 철 (Fe)의 포용광물로 부각되었기 때문인데, 태양구성성분에 대한 새로운 분석결과 이러한 원소가 기존의 추산치에 비해 마그네슘 (Mg), 알루미늄 (Al) 및 규소 (Si)에 비해 증가하였기 때문이다. 따라서, 지구내부의 광물물리화학적 측면에서 투회석에 대한 고온 및 고압 하에서 상변이에 대한 많은 연구가 이루어 졌으나 (Mao et al., 1978; Liu, 1987; Tamai and Yagi, 1989; Irifune et al., 1989, Kim, 1994) 실험 결과는 서로 큰 차이를 보이고 있다. 특히, 다이아몬드 앤빌 기기를 이용한 연구 결과, 투회석은 21 GPa 이상 고압에서 등축정계에 속하는 CaSiO_3 페롭스카이트 상과 사방정계에 속하는 MgSiO_3 페롭스카이트 상으로 분리되는 연구결과 (Mao et al., 1978; Tamai and Yagi, 1989)와, 이에 반해 유사한 실험기기를 이용하였으나, 출발시료를 비정질 투회석으로 이용하였을 때, 23 GPa 이상인 압력에서 등축정계에 속하는 페롭스카이트 상으로 상변이 하는데 이 고압상은 압력을 제거하면 결정구조가 유지되지 못하고 비정질로 되돌아가는 단상의 결정구조인 결과가 발표되었다 (Liu, 1987). 이러한 연구결과는 출발시료의 차이점은 물론 이용한 고압기기 차이에 의한 영향인 것으로 판단된다. 본 연구에서는 자연산 투회석에 대한 연구 (Kim, 1994)와 동일한 기기 및 방법을 이용하고, 합성 비정질 투회석을 출발시료로 하여 상기한 고온-고압 하에서 상변이 계통을 점검해 보았다.

2. 시료 및 실험방법

출발시료인 비정질 투회석 ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)은 텍사스 대학에서 합성되었다. 합성시료를 상온-상압 및 상온-고압상태에서 x-선 회절분석한 결과 비정질임이 확인되었다. 합성시료에 대한 화학조성은 전자현미분석을 시행하여 $\text{Ca}_{0.99}\text{Mg}_{1.01}\text{Si}_2\text{O}_6$ 로 결정되었다.

압력은 개스킷이 장착된 바셋 형 다이아몬드 앤빌 기기 (gasketed Bassett-type DAC)를, 온도는 약 레이저 가열기기 (YAG laser heating system)를 각각 이용하였다. 시료 방의 압력은 DAC에 가해지는 피스톤의 하중과 루비 압력 값 (ruby pressure scale)을 보정시킨 것으로부터 추정하였으며, 레이저로 가열한 시료의 온도는 광학적 측정기기 (optical pyrometer)로부터 약 1000 °C로 추정하였다.

고압 하에 있는 시료에 x-선을 방사하여 회절상을 얻기 위해 이용한 x-선은 Mo-K α 선이며, 고압 하에서 레이저로 가열한 후, x-선을 조사한 몇몇 시료는 상압 (즉, 0.1 MPa)으로 압력을 제거한 후 디바이-윌러 카메라를 이용하여 x-선 회절상을 얻었다. 이 때 이용한 x-선은 빔의 크기를 적절하게 조정된 Cu-K α 선이었다.

3. 결과 및 고찰

합성 비정질 투회석에 대한 상변이 연구는 압력값 8, 13, 14, 18, 24, 27 및 30 GPa에서 각각 시행되었으며, 선택된 x-선 회절계통이 Fig 1에 나타나 있다. 각 압력에서 약 레이저

로 조사하여 1000 °C로 가열하였다.

약 8 GPa에서 x-선 회절상은 모두 단사정계 투회석에 속하는 것으로 판명되었다. 약 13 GPa에서는, 투회석 이외에, 등축정계 페롭스카이트 상 (cubic perovskite phase, CPv)에 속하는 회절선이 나타나고 있다. CPv의 격자상수는 3.539 Å이다. 24 GPa에서는, x-선 회절선 모두가 CPv에 속하며 따라서 완전한 상변이가 이루어져 단일상 (즉, (Ca,Mg)SiO₃)으로 변이 되었음을 알 수 있다. 등축정계에 속하는 이 고압상의 격자상수는 3.503(5) Å으로 계산되었는데, 이 값은 Liu (1987)가 발표한 23 GPa 이상 압력에서의 격자상수 값 (3.437 Å)보다 약 2 % 정도 높은 값이다.

24 GPa보다 높은 압력, 즉 27 GPa와 30 GPa에서도 CPv만 관찰되었다. 24, 27 및 30 GPa에서 고압상태 실험을 한 후, 압력을 상압상태 (즉, 0.1 MPa)로 제거한 후 얻은 회절선은 모두 투회석에 속하는 것이었다. 이 결과는 Liu (1987)의 실험결과와 대치되는 것으로, Liu는 압력을 제거한 후에는 모든 결정상이 비정질 상으로 되돌아간다고 발표하였다. 고압하에서의 본 실험결과는 Liu (1987)의 결과와 근본적으로 일치하고 있지만 압력을 제거한 후의 결과는 서로 일치하지 않고 있다. 이러한 결과는 온도가 다른 조건에서 서로 상이하게 작용하는 동력학적인 영향 (kinetics effect)에서 기인하는 것으로, 실험결과가 서로 차이점을 보이는 것은 온도변이에 대한 추적 문제를 포함하여 압력을 제거하는데 수반된 시간문제 (decompression rate), 시료에 포함된 불순한 원소의 존재량 차이도 동력적 반응에 차이를 줄 수 있는 인자가 될 수 있다. 또한 출발시료를 합성하는데 따른 문제, 즉 합성에 이용하기 및 초기이용 시료 (즉, MgO, CaO, SiO₂) 등도 이러한 차이를 줄 수 있다.

13 GPa 이상의 압력에서 관찰된 CPv의 격자상수가 Table 1에 요약되어 있다. 이 Table에는 CPv의 단위포 부피 ($Z=1$, Z 는 단위포 내의 분자 수)에 4배를 하였는데 이는 MgSiO₃ 페롭스카이트 상 (MgSiO₃-pv, $Z=4$) 및 CaSiO₃ 페롭스카이트 상 (CaSiO₃-pv phase, $Z=1$)과 비교를 하기 위해서 이다. 비교 결과, MgSiO₃-pv와 CaSiO₃-pv의 단위포 부피 (역시 4배)는 일정한 관계를 보이는데 비해, 본 실험결과 (즉, (Ca,Mg)SiO₃-pv)는 매우 높은 부피 값을 나타내 주고 있다. 이러한 문제는 본 실험에 사용한 시료의 차이와 관련이 있는지 또는 결정구조에 있어 서로 차이가 있는지 또는 데이터 처리상 외삽에 문제가 있는지 좀 더 고찰이 필요한 부분이다.

본 실험에서 관찰된 (Ca,Mg)SiO₃-pv의 체적탄성률을 Birch-Murnaghan equation of state를 이용하여 계산하였다 : 264(10) GPa 및 261(9) GPa. 이렇게 계산된 체적탄성률 값은 MgSiO₃-pv의 값과 대비되며, CaSiO₃-pv 값보다는 낮은 값을 나타내고 있다. 이러한 어떠한 일정한 계통 (systematics)을 보여주지 않는 측면은 등축정계 (Ca,Mg)SiO₃ 페롭스카이트 결정구조가 MgSiO₃ 페롭스카이트나 CaSiO₃ 페롭스카이트에 비해 10 GPa와 30 GPa 사이 압력구간에서 열역학적으로 안정하지 않은 결정구조일 가능성도 배제할 수 없다.

이 실험결과로부터 내포된 지구내부에 관한 사항은 (Ca,Mg)SiO₃ 페롭스카이트 결정상이 칼슘을 포용하는 광물구조로서 맨틀전이대의 하부나 하부맨틀에 존재할 수 있다는 것이다. 또한 광물에 소량원소가 미량이나마 존재하고 있으면 맨틀조건에 해당하는 온도 및 압력이나 산소분압의 차이가 존재하는 환경 하에서 광물조합에 적지 않은 영향을 받을 수 있는 것을 간과할 수 없다.

4. 참고문헌

Irifune, T., Susaki, J.I. Yagi, T. and Sawamoto H. (1989) Phase transformations in diopside CaMgSi₂O₆ at pressures up to 25 GPa, Geophys. Res. Lett., 16(2), 187-190

- Kim, Y.H. (1994) A study of phase transitions on natural diopside under high pressure, Jour. Geol. Soc. Korea, 30(2), 159-167
- Liu, L.G. (1987) New silicate perovskites, Geophys. Res. Lett., 14(11), 1079-1082
- Mao, H.K., Yagi, Y. and Bell, P.M. (1978) Mineralogy of the Earth's deep mantle: Quenching experiments on mineral compositions at high pressure and temperature, Carnegie Yearb 1977-1978, 502-504
- Tamai, H. and Yagi, T. (1989) High-pressure and high-temperature phase relations in CaSiO₃ and CaMgSi₂O₆ and elasticity of perovskite-type CaSiO₃, Phys. Earth Planet. Inter., 54, 370-377

Table 1. Lattice parameters and volumes of (Ca,Mg)SiO₃-perovskite from glassy diopside

P, GPa	a, Å	4*V, Å ³
13	3.539(6)	177.3
14	3.533(10)	176.4
18	3.523(1)	174.0
24	3.503(5)	172.1
27	3.496(4)	171.5
30	3.493(3)	170.5