

## 스티쇼바이트에 고용하는 알루미늄과 수소와의 관계

정정인<sup>1</sup>, 카기 히로유키<sup>2</sup>

<sup>1</sup>공주대학교 과학교육연구소 (chungji@kongju.ac.kr), <sup>2</sup>동경대학교 지각실험연구소

### 1. 서론

SiO<sub>2</sub>의 고압 동질이상체 (high-pressure polymorph)인 스티쇼바이트 (stishovite)는 10 GPa 이상의 압력에서 안정한 맨틀의 광물이다. 그 결정구조는 Si<sup>4+</sup>이온에 대하여 O<sup>2-</sup>이온이 6배위의 루틸(rutile)형 구조를 하고 있다. 천연의 eclogitic rutile에는 07~0.8 wt.%의 H<sub>2</sub>O가 함유되며, OH<sup>-</sup>이온은 3가 이온과의 차지밸런스에 의해 결정구조 안에 결합된다고 알려져 있다 [Rossmann and Smyth, 1990]. 루틸과 동질 구조를 갖는 스티쇼바이트도 같은 메커니즘으로 OH<sup>-</sup>이온을 함유할 가능성이 높다. Pawley et al. (1993)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O의 단순계에서 스티쇼바이트를 고온·고압에서 합성하여 분석한 결과, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1.5 wt.%고용하면, Al를 고용하지 않는 경우보다 10배의 H<sub>2</sub>O를 함유한다고 보고하였다. 온도증가에 따라 스티쇼바이트에 고용되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양도 증가하는 경향이 있으므로[Ono, 1999], 그것에 따른 H<sub>2</sub>O함량도 증가할 수 있는 가능성이 기대된다. 본 연구에서는 천연계 물질에서 스티쇼바이트를 합성하여, 온도, 압력, Al를 포함한 다른 성분들이 스티쇼바이트의 H<sub>2</sub>O함량에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실험

출발물질은 피스톤 실린더형 고압장치를 이용하여, 용융(1 GPa, 1200~1300℃) 급랭하여 H<sub>2</sub>O가 첨가된 현무암의 함수 유리질의 분말을 준비하였다. 이 함수 유리질 성분은 FTIR측정을 하여 H<sub>2</sub>O에 포화(~10 wt.% H<sub>2</sub>O)된 상태를 확인하였다. 스티쇼바이트는 MA-8형 고압발생장치 (ERI 2000)로 합성하였다. 조성분석과 수소농도 측정은 grain-by-grain basis로 결정하였으며, 각각 EPMA, micro FTIR spectrophotometer (Spectrum 2000, Perkin Elmer Co Ltd)로 측정하였다. 스티쇼바이트의 함수량은 Paterson (1982) 측정의 흡수밴드(absorption band)를 적분하여 계산하였다.

$$C_{OH} = \frac{X_i}{150\zeta} \int \frac{K(\nu)}{(3780 - \nu)} d\nu \quad (1)$$

이 식에서  $C_{OH}$ 는 OH의 함량 (H/10<sup>6</sup> Si),  $\zeta$ 는 orientation factor,  $K(\nu)$ 는 파장  $\nu$ 일 경우의 absorption coefficient (cm<sup>-1</sup>), 그리고  $X_i$ 는 density factor (스티쇼바이트의 경우 1.4104 H/10<sup>6</sup> Si).

### 3. 결과 및 고찰

고압실험은 압력 10-15 GPa, 온도는 1000-1500℃의 여러 조건에서 행하여졌지만, IR측정에 사용할 수 있는 스티쇼바이트의 적절한 크기를 얻을 수 있는 run products는 2개(HB 13-11: 10 GPa, 1200℃ and HB 13-5: 15 GPa, 1400℃)였다. run products를 구성하는 광물은 garnet, pyroxene, stishovite, 그리고 liquid phase (H<sub>2</sub>O-rich phase)이다. 함수광물은 발견되지 않았다.

Figure 1은 상온에서의 편광 흡수 스펙트럼이다. 스티쇼바이트의 OH 신축 진동영역의

적외흡수 스펙트럼에서는 3111 cm<sup>-1</sup>부근에서 피크가 관찰되었다. 편광스펙트럼의 결과는 OH<sup>-</sup>이온이 스티쇼바이트 결정의 c축과 수직방향으로 배향하고 있는 것을 보여준다. HB13-11에서 6개, HB 13-5에서 8 개의 스티쇼바이트 결정의 수소함량이 결정되었다. 각 결정의 수소함량은 불균일하며, 최대치는 5628 ± 291 H per 10<sup>6</sup> Si (844 ± 44 ppm H<sub>2</sub>O)이다. HB 13-11의 평균함량은 2128 ± 536 H per 10<sup>6</sup> Si (319 ± 80 ppm H<sub>2</sub>O)이며, HB 13-5의 평균함량은 4629 ± 595 H per 10<sup>6</sup> Si (694 ± 89 ppm)이다. 본 연구에서 얻어진 수소함량은 단순계보다 3배 이상의 높은치를 나타낸다.

스티쇼바이트의 charge-balance mechanism은 조성분석의 결과 단순계에서 제기되었던 Al<sup>3+</sup> ↔ Si<sup>4+</sup> + Ov (a vacancy on an oxygen site)와 Si<sup>4+</sup> ↔ Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup>만으로는 설명하기 힘들다는 것이 밝혀졌다. M<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup> ↔ Si<sup>4+</sup> 와 M<sup>3+</sup> + M<sup>+</sup> ↔ Si<sup>4+</sup> 그리고 M<sup>2+</sup> + 2M<sup>5+</sup> ↔ 3Si<sup>4+</sup> 와 M<sup>3+</sup> + M<sup>5+</sup> ↔ 2Si<sup>4+</sup>의 치환이 필요하다. 이러한 메카니즘은 온도, 압력, 그리고 공존광물에 의해서 영향을 받는다.

본 연구의 결과는 스티쇼바이트가 섭입대나 하부맨틀에서 중요한 함수상 (water-containing phase)이 될 수 있다는 것을 지지한다.

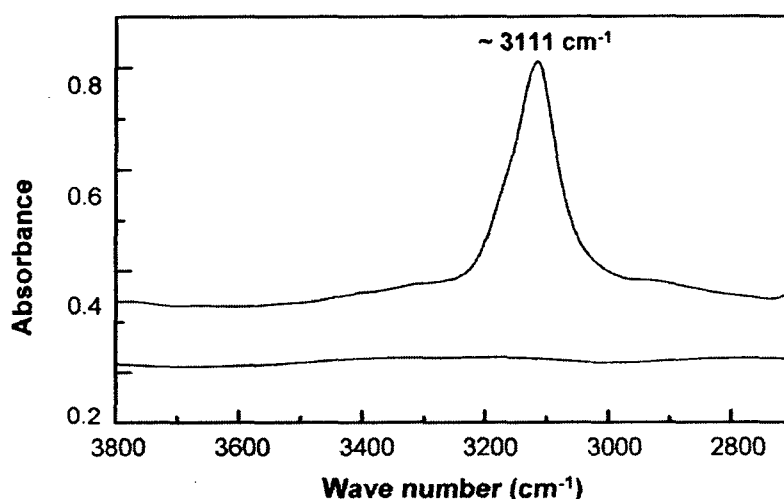


Figure 1. Polarized IR spectra of a single crystal of stishovite. The upper spectrum and the lower spectrum were obtained with incident IR light whose electric vector was perpendicular and parallel to the c axis, respectively.

#### 4. 참고문헌

- Chung, J. I. and H. Kagi, High concentration of water in stishovite in the MORB system, *Geophys. Res. Lett.* 29(21), 2020, doi:10.1029/2002GL015579, 2002
- Ono, S., High temperature stability limit of phase egg, AlSiO<sub>3</sub>(OH), *Contrib. Mineral. Petrol.*, 137, 83-89, 19
- Paterson, M. S., The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz silicate glasses and similar materials, *Bull. Mineral.*, 105, 20-29, 1982
- Pawley, A. R., P. F. McMillan, and J. R. Holloway., Hydrogen in stishovite, with

implications for mantle water content, *Science*, 261, 1024-1026, 1993

Rossmann G. R., Studies of OH in nominally anhydrous minerals, *Phys. Chem. Minerals*  
23, 299-304, 1996