

## 천연산 석류석(almandine)의 압축성 연구

황길찬\*, 김영호

경상대학교 지구환경과학과(geohgc@hanmail.net, yhkim@gsnu.ac.kr)

### 1. 서언

상부맨틀 660 km 깊이에서 존재가능성이 있는 광물중의 하나로 석류석이 알려져 있다. 석류석( $(Ca,Mg,Fe)_3Al_2Si_3O_{12}$ )은 등축정계에 속하며, 많은 양이온이 치환을 하여 다양한 성분을 나타내고 있다. 석류석 구조는 매우 넓은 온도 및 압력 조건 하에서 안정하며 광물물리적으로 보면, 석류석은 대부분 상부맨틀 (660 km 깊이 및 약 1400 °C)에서 상변이하진 않으나, 하부맨틀 경계인 660 km 이하에서 페롭스카이트(perovskite) 구조와 코런덤(corundum) 구조로 분리되는 상변이를 하는 것으로 알려져 있다(Anderson, 1989). 현재까지 연구가 되어온 대부분의 석류석 광물은 Mg 단성분의 파이로프(pyrope)를 대상으로 많은 연구가 이루어진 반면, Fe가 풍부한 알만딘(almandine)에 대한 연구가 상대적으로 많지 않았다. 알만딘에 대한 기존연구로는  $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$  석류석의 고압상분리 연구등이 있었다(Masaki et al., 1998). 본 연구는 알만딘의 고압하에서의 거동에 대한 것이다.

### 2. 시료 및 실험방법

시료는 WARD사의 천연산 석류석 결정을 실체 현미경을 통하여 1차 감정을 하였고, 이 결정을 아게이트 몰타르(agate mortar)를 이용하여 분말화 한 후에, ADXRD 분석(SIEMENS D5005)을 통해 순수한 석류석을 확인 하였다. 또한 정확한 화학조성을 알기위해 석류석 결정의 연마편을 제작하여 전자현미분석(EPMA, CAMECA SX-50)을 실시하였다. 전자현미분석을 통해 얻은 이 시료의 정확한 화학조성은 Table 1과 같고, 이 결과값을 이용하여 유도한 화학식은  $(Fe_{2.52}Ca_{0.21}Mg_{0.18}Mn_{0.12})Al_{2.23}Si_{2.97}O_{12}$  이며, 석류석군 중 Fe가 풍부한 알만딘(almandine)에 해당한다.

Table 1. Chemical analysis of garnet by EPMA. (wt. %)

Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	total
0.015	36.229	20.953	1.436	0.006	2.347	0.049	36.860	1.701	99.671

고압실험은 포항가속기연구소의 1B2 Beamline(white x-radiation)에서 1, 2차에 걸쳐 시행하였다. 1, 2차 모두 동일 시료와 조건하에서 실험하였으나, SSD(solid state detector)는 1차에서 Si(Li) SSD, 2차에서는 Ge SSD 를 사용하였다. 고압기기는 Mao-Bell 형 DAC(diamond anvil cell)를 이용했다.

### 3. 결과 및 고찰

EDXRD 분석법은  $E = \frac{hc}{\lambda}$  와 브래그 방정식  $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ 로 부터 얻은 회절각도  $2\theta$ 는 1차에서 17.82°, 2차에서 12.11° 이다. 실험 온도는 상온(≈25 °C)에서 실시하였고, 실험과정은 먼저 압력지시물질로 상태방정식이 잘 알려져 있는 MgO(periclase)의 회절패턴으로 부터 얻은  $E \cdot d$  는 1차 40.02, 2차 58.83 이었다(Bill and Glen, 1967). 시료는 1, 2차 모두 알만딘

과 MgO를 2:1의 비율로 혼합하였으며, 메탄올(CH<sub>3</sub>OH)과 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)을 4:1의 비율로 혼합한 액체를 주입하여 정수압상태(hydrostatic pressure)를 유지하였다. 상압에서 고압과정(loading process)을 거쳐 회절패턴을 얻었다.

1차 실험을 통하여 얻은 최고압력은 11.3 GPa 이었다(Table 2). 1차 실험에서 얻은 11.3 GPa의 압력값은 상부맨틀 220 km ~ 410 km 사이의 압력값으로 알만딘이 이 조건하의 압력값에서 안정한 광물임을 확인할 수 있었다. 이 압력 조건하의 알만딘의 격자상수는 11.464 Å에서 최고압 상태의 11.332 Å까지 나타났다(Fig 1(a)). 2차 실험에서 얻은 최고압력은 52 GPa(Fig 1(b))이며 하부맨틀에 해당하는 압력이다. 이 압력값에서 상변이를 하지 않은(Table 2) 이유는 온도에 따른 열역학적인 인자들의 상호작용 일 것으로 생각한다. 이것을 확인하기 위해서는 온도가 포함된 기존연구들과 비교분석 및 실험이 필요할 것이다. 체적탄성율(bulk modulus)은 Birch-Murnaghan equation of state :

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left[ 1 - \frac{3}{4} (4 - K_0') \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right]$$

을 이용하였으며, 여기서  $K_0' = \frac{dK}{dP}$  의 값이 3 ~ 5 사이 범위에서  $K_0$  는 1차 152.1 GPa, 2차 156.0 GPa이다.

Table 2. XRD results and lattice parameters of garnet

I/I <sub>0</sub> *	E, keV	d(obs), Å	(hkl)	a, Å	d(cal), Å**	phase
1 <sup>st</sup> run at 11.3 GPa						
6	14.16	2.826	400	11.304	2.822	garnet
21	15.83	2.528	420	11.305	2.524	garnet
6	17.30	2.313	422	11.331	2.304	garnet
5	18.13	2.207	431	11.254	2.214	garnet
11	19.52	2.050	200	4.100	2.050	MgO
100	20.19	1.982	440	11.211	1.995	garnet
5	21.79	1.836	611	11.320	1.831	garnet
2 <sup>nd</sup> run at 52 GPa						
90	21.77	2.702	400	10.809	2.694	garnet
100	24.47	2.404	420	10.751	2.409	garnet
10	26.70	2.203	422	10.794	2.200	garnet
10	30.32	1.940	200	3.880	1.940	MgO
5	33.74	1.744	611	10.748	1.748	garnet

\* Relative intensities were determined visually on spectrum.

\*\* These d-spacings were calculated on the basis of the following lattice parameter; a = 11.288 Å(1<sup>st</sup> run) / 10.775 Å(2<sup>nd</sup> run)

#### 4. 참고문헌

Anderson, D.L. (1989) Theory of the earth. Blackwell Scientific Publications, Oxford, p35, p339, p344

- Bill C. and Glen E. (1967) X-ray Diffraction New High-Speed Technique Based on X-ray Spectrography, *Science*, 159, 973-975
- Masaki A., Naoko O. and Toshihiro S. (1998) High-pressure dissociation of  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  garnet: phase boundary by phase equilibrium experiments and calorimetry, *Phys. Earth & Planetary Interiors*, 106, 103-113
- Vinet P. and Ferrante J. (1987) Compressibility of Solids, *J. Geophys. Res.*, 92, 9319-9325
- Wataru U., Donald J. and Robert C. (1998) Volume Measurement of MgO at High Pressure and High Temperatures, *AGU*, 101, 327-333
- Leger, J.M., A.M. Redon and C. Chateau, (1990) Compressions of synthetic pyrope, spessartine and uvarovite garnets up to 25 GPa, *Phys. Chem. Mineral.*, 17, 161-167
- Olijnyk, H., E. Paris, C.A. Geiger and G.A. Lager (1991) Compressional study of katoite  $(\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$  and grossular garnet, *J. Geophys. Res.*, 96, 14313-14318
- Hazen, R.M. and L.W. Finger (1989) High-pressure and high-temperature crystal chemistry of beryllium oxide, *J. Appl. Phys.*, 59, 3728-3733

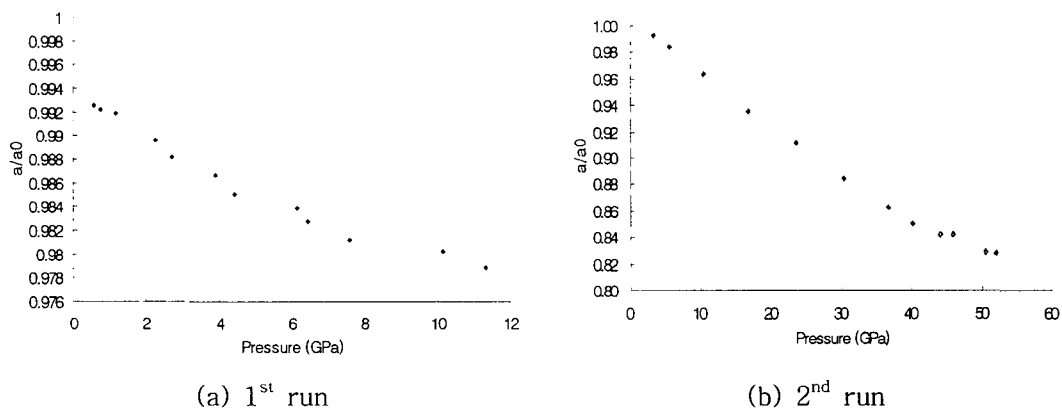


Fig 1. Compression of the unit cell volume of garnet with pressures

Table 3. Bulk modulus by the other compositions

composition	$K_0$	$K_0'$	reference
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (pyrope)	172.8	3.8	Leger et al., 1990
$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (spessartine)	174.2	7.0	"
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (grossular)	168.4	6.1	Olijnyk et al., 1991
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (andradite)	159	4.0	Hazen et al., 1989
$\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (uvarovite)	162	4.7	Leger et al., 1990
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{SiO}_4)(\text{OH})$ (hydrogrossular)	66	4.1	Olijnyk et al., 1991
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (almandine)	152.1	4.0	this study (1 <sup>st</sup> run)
"	156	4.0	" (2 <sup>st</sup> run)