

스티쇼바이트에 고용하는 알루미늄과 수소와의 관계

Solid-Solution Mechanism of Aluminum and Hydrogen in Stishovite

정 정 인 (Jung In Cheong)^{1,*} · 김 희 수 (Hee-Soo Kim)²

¹공주대학교 과학연구소

(Institute of Science Education, Kongju National University, Gongju 314-701, Korea)

²공주대학교 지구과학 교육과

(Department of Earth Science Education, Kongju National University, Gongju 314-701, Korea)

요약: 본 연구에서는 10~15 GPa의 압력, 1000~1400°C의 온도 조건에서 함수 현무암질 물질로부터 합성된 스티쇼바이트의 함수량을 결정하였고, 스티쇼바이트에 고용하는 알루미늄과 수소와의 치환 메커니즘을 고찰하였다. 단결정 스티쇼바이트의 최대 함수량은 844±44 ppm H₂O이며, 수소 고용은 3가 이온(주로 알루미늄)에 비례하여 증가하며, 다른 원소들보다 온도에 민감하다. 이러한 결과는 무수광물 중에서 스티쇼바이트는 중요한 함수상임을 시사하며, 하부맨틀로 물을 수송하는 중요한 운반매체 역할을 한다고 판단된다.

주요어: 스티쇼바이트, 알루미늄, 수소, 함수 현무암질 물질, 맨틀

ABSTRACT: Stishovite was synthesized from hydrous basaltic starting materials at 10~15 GPa and 1000~1400°C. Water content of synthetic stishovite has been determined, and solid solution mechanism of H₂ and Al in stishovite was investigated. The maximum water content obtained from stishovite single crystal was up to 844±44 ppm H₂O. The concentration of hydrogen increased with increasing substitution of trivalent cation, mainly Al. The temperature effect on the hydrogen content in stishovite is more sensitive than that on any other impurities. Among the nominally anhydrous mantle-minerals, stishovite could be an important water-containing phase and contribute to the transportation of H₂O to lower mantle.

Key words: stishovite, aluminum, hydrogen, hydrous basaltic materials, mantle

서 론

맨틀과 지각을 구성하는 여러 규산염 그리고 산화물 광물의 결정은 물(분자수(H₂O) 또는 수산화 이온(OH⁻))을 포함할 수 있다는 것이 천연산

광물의 스펙트럼 관찰과 고온·고압실험의 결과 밝혀지고 있다. 광물 결정구조에 포함된 물의 존재와 그 메커니즘에 대한 구명은, 지구형성초기 지구의 탈가스·분화과정에 대한 중요한 실마리를 제공하며, 또한, 지각으로부터 맨틀로 물의 지구내부 순환을 고찰하는데 있어서 매우 중요하다. 맨틀 구성광물은 물의 함유 유무에 따라 광물의 물리, 화학적, 그리고 변형 특성에 변화를 일으킨

*교신저자: chungji@kongju.ac.kr

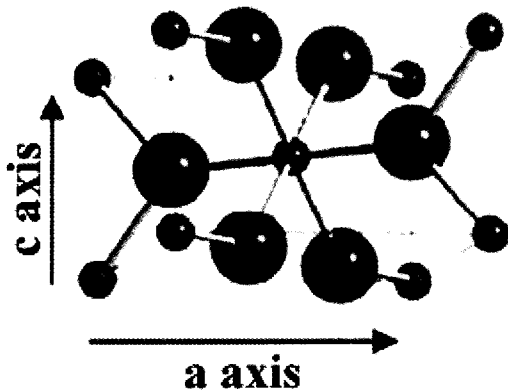


Fig. 1. Stishovite structure : Small and large solids represent silicon and oxygen ions, respectively.

다. 이것은 맨틀 구성물질의 용점이나 상변화에 큰 영향을 미치며, 지진파 속도 해석이나 지구내부 물성 등을 설명하는데 필수불가결한 기초정보이다. 최근, 함수광물(DHMS : dense hydrous magnesium silicates)뿐만 아니라, 일반적으로 물을 함유하고 있지 않다고 생각되고 있던 광물, 소위 무수광물(NAMs : nominally anhydrous minerals)에서의 물의 존재나 함수량이 크게 주목받고 있다. 상부맨틀의 주 구성광물인 감람석과 그 고압상인 스피넬은 수 wt%의 물을 함유하며(Smyth, 1994), 또한 하부맨틀의 주 구성광물인 페롭스카이트는 2~4 wt%의 물을 함유할 수 있다고 보고되었다(Murakami *et al.*, 2002). 또한 감람석, 휘석, 석영 등 무수광물도 수~수백 ppm의 물을 함유할 수 있는 것으로 밝혀졌다(e.g., Rossman, 1996; B-Casanova *et al.*, 2000; Mosenfelder, 2000).

석영(SiO₂)의 고압 동질이상체(high-pressure polymorph)인 스티쇼바이트(stishovite)는 10 GPa 이상 압력조건에서 안정한 맨틀의 광물이며, 그 결정구조는 Si⁴⁺이온의 배위수가 6인 루틸(rutile) 구조이다(Fig. 1). 천연산의 eclogitic rutile은 0.7~0.8 wt%의 H₂O를 함유하며, OH⁻이온은 3가 이온과의 차지밸런스에 의해 결정구조 안에 결합되는 것으로 알려져 있다(Rossman and Smyth, 1990). 그러므로 루틸과 동일 구조를 갖는 스티쇼바이트도 같은 메커니즘으로 OH⁻이온을 함유할 가능성이 높다. Pawley *et al.* (1993)은 Al₂O₃-SiO₂-H₂O 단순계에서 스티쇼바이트를 10 GPa에서 합성하여, Al₂O₃가 1.5 wt%고용하면, Al를 고

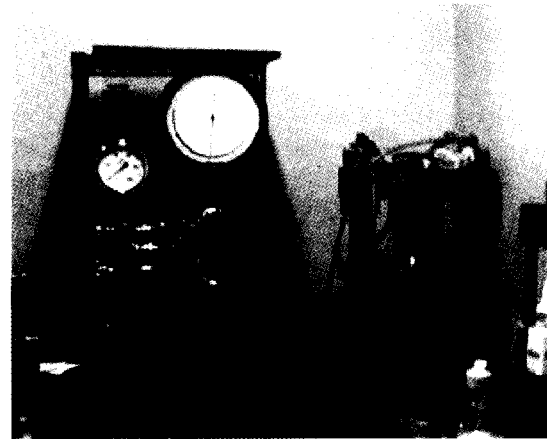


Fig. 2. Piston-cylinder apparatus at ERI (Earthquake Research Institute) in Japan.

용하지 않는 경우보다 10배의 H₂O를 함유한다고 보고하였다. 또한, 온도증가에 따라 스티쇼바이트에 고용되는 Al₂O₃양도 증가하는 경향이 있으므로(Ono, 1999), 그것에 따른 H₂O함량도 증가할 가능성이 기대된다. 본 연구에서는 천연계인 현무암질 물질을 이용하여 스티쇼바이트를 합성, Al₂O₃의 고용에 따른 스티쇼바이트의 H₂O함량을 측정하였다.

실험 방법

시료 합성

함수광물의 합성에 앞서, 출발물질을 만들기 위해 피스톤 실린더 고압기기를 사용하였다(Fig. 2). 피스톤 실린더 고압기기는 약 3 GPa의 압력까지 비교적 다량의 시료를 합성할 수 있다. 이 기기를 이용하여, 1 GPa의 압력과 1200~1300℃ 온도 조건에서 물을 다량으로 함유한 현무암을 급랭시켜 함수 유리질 출발물질을 준비하였다. 출발물질의 함수량은 Stöpler(1982)의 물농도 흡수계수를 이용한 적외선 흡수밴드에 의해 결정되었다. 이렇게 결정된 출발물질의 함수량은 약 10 wt%이었다. 출발물질을 이용하여, 스티쇼바이트 합성 고압실험은 10~15 GPa의 압력, 1000~1500℃의 온도에서 Kawai 타입 고압기기(ERI 2000)를 이용하여 시행하였다. 고압장치의 내부는 Fig. 3과 같다. 압력결정은 Ono(1999)와 Chung and Kagi(2002)에 따라, 코에사이트-스티쇼바이트의

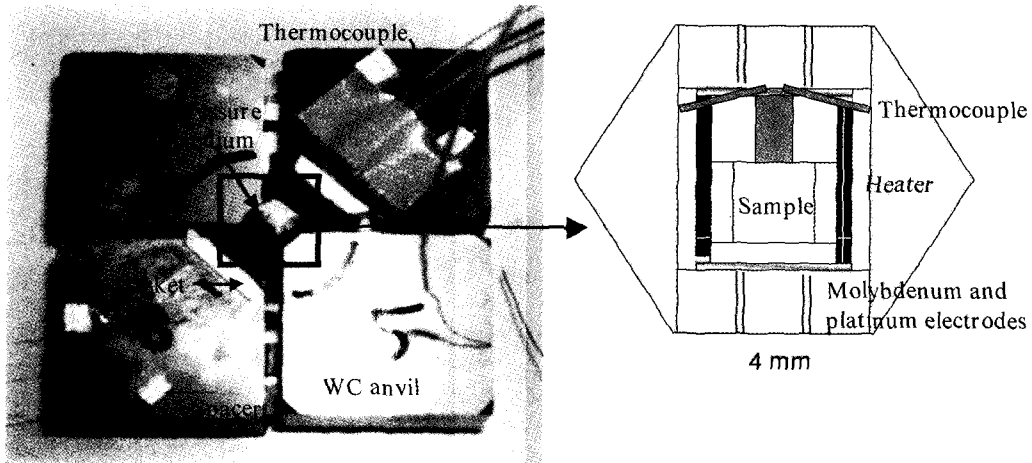


Fig. 3. Second stage of eight cubic anvils of tungsten carbide with truncation edge length which compress octahedral pressure mediums. The first stage of 2000-ton uniaxial press is a tool sphere split into six parts, glued permanently into upper and lower guide blocks, and enclosing a cubic cavity which contains the second stage anvil assembly. Starting materials with average volume of 2.0 mm^3 were loaded into a $\text{Au}_{25}\text{Pd}_{75}$ container. The pressure medium of semi-sintered magnesium oxide octahedron and a cylindrical LaCrO_3 furnace was used with molybdenum disks and platinum electrodes.

상변화, 그리고 α - β 스피넬의 상변화를 이용하였다. 온도는 $\text{W}3\%\text{Re}25\%/\text{W}25\%\text{Re}3\%$ 열전대 (thermocouple)로 측정하였다. 히터의 중앙부인 고온부와 가장자리인 저온부에 2개의 열전대를 설치, 측정샘플내의 온도차를 측정한 결과, 온도차는 약 150°C 이었다. 샘플을 고압장치에 넣어 압력을 서서히 높인 후 가열하고, 50시간의 가열 후 파워를 급격히 차단함으로 냉각시키고, 그 후에 아주 천천히 압력을 감소시키고 시료를 회수하였다.

시료 분석

고압실험에서 합성한 시료에서 스티쇼바이트 결정은 handpicking으로 분리하여, 크리스털 본드(crystal bond)로 고정시키고 양면을 연마하였다. 크리스털 본드는 아세톤으로 쉽게 분리가 되므로, 양면을 연마한 후 아세톤으로 깨끗이 제거하였다. 결정을 고정시킬 때에는, 결정축을 결정하여 c 축을 플레이트에 평행하게 고정시켜 a 나 b 축을 연마하였다. 스티쇼바이트 결정의 결정축과 두께는 광학 편광현미경으로 결정하였다. 스티쇼바이트 결정의 두께는 $11\sim 31 \mu\text{m}$, 길이는 $30\sim$



Fig. 4. Image of polished single stishovite synthesized at 15 GPa and 1400°C .

$100 \mu\text{m}$ 이었다. 결정의 두께는 결정면의 상·하에 초점을 맞추어 광학현미경의 마이크로미터로 측정하였다. 상당수의 스티쇼바이트 결정은 c 축 방향으로 길게 늘어나 있으며(Fig. 4), 쌍정(twin)이 많았다. 스티쇼바이트는 결정구조의 특성상 c 축방향보다 a 축 방향으로의 압축률이 높다 (Ross *et al.* 1990). 결정축은 편광 적외선 스펙트라

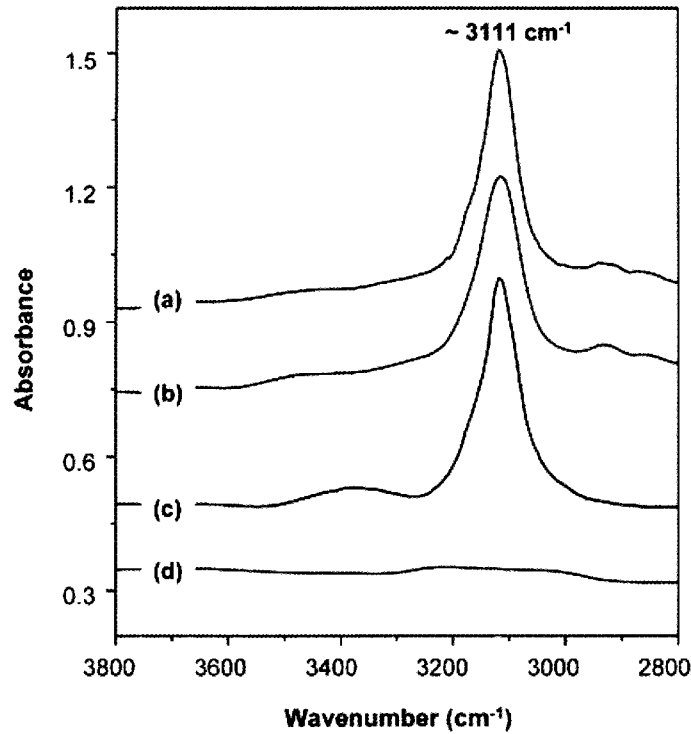


Fig. 5. Polarized IR spectra of the single crystal of stishovite before polishing. When the incident IR light transmitted parallel to the c axis, spectra of (a) and (b) were obtained for the electric vector (polarization) perpendicular and parallel to the c axis, respectively. When the incident IR light normal to the c axis, spectra of (c) and (d) were obtained for the electric vector (polarization) perpendicular and parallel to the c axis, respectively.

(polarized IR spectra)로 확인하였다. Pawley *et al.* (1993)에 의하면, 스티쇼바이트 결정내의 OH 신축진동 방향은 c축과 수직이다. 그러므로 Fig. 5 결과처럼, 적외선의 방향이 c축과 수평일 때에는, 편광의 성질에 관계없이 (a), (b)와 같은 스펙트라가 얻어진다. 그러나 적외선의 방향이 c축과 수직일 때에는, 편광의 성질을 이용하면 입사파의 electric vector가 c축과 수직일 경우는 (c), 수평일 경우는 (d)와 같은 스펙트라가 얻어진다.

수소농도는 micro FTIR spectrophotometer (Spectrum 2000, Perkin Elmer Co. Ltd)로 측정하였다. 이 기기는 Globar (탄화규소) 광원, Kbr (브롬화 규소) beam-splitter 그리고 MCT반도체(Hg_{1-x}Cd_xTe) 검출기로 구성되어 있다. MCT는 매우 감도가 높은 반도체 검출기로 액체질소 온도 이하

에서 작동한다. 본 연구에서는 MCT를 이용하였다. 시료에 대해 적외선을 측정하는 동안은 분광장치가 놓여있는 실험실의 온도와 습도에 주의하여 현미경내에 건조한 공기와 질소가스를 흘려보내어 시료환경의 변화가 발생하지 않도록 주의하였다. 수증기의 흡수밴드는 관찰되지 않았다. 편광자로서는 CdTe polarizer를 사용하였다. 적외선 측정 후, 스티쇼바이트의 함수량은 Paterson (1982)에 의한 흡수밴드(absorption band)의 적분 값을 이용하여 다음 식으로 계산하였다.

$$C_{OH} = \frac{Xi}{150\xi} \int \frac{K(v)}{(3780-v)} dv \quad (1)$$

(1) 식에서 C_{OH} 는 OH의 함량 (H/10⁶ Si), ξ

Table1. Chemical composition of starting material and the phases observed in run products, and the maximum water content of stishovite single crystal

| | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | V ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | NiO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | Total | H* |
|---------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----|-------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|-------------|
| Starting | 48.952 (0.555) | 1.628 (0.073) | 13.537 (0.394) | n.a. | n.a. | 8.485 (0.290) | n.a. | 6.724 (0.431) | 9.727 (0.236) | - | 1.450 (0.234) | 0.171 (0.017) | n.a. | 90.674 (0.884) | |
| <i>HB13-11 (10 GPa, 1200 C)</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| St 11-1 | 98.553 (0.935) | 0.075 (0.027) | 0.752 (0.257) | 0.020 (0.011) | 0.014 (0.008) | 0.019 (0.004) | 0.039 (0.021) | - | 0.021 (0.006) | - | 0.006 (0.003) | 0.004 (0.002) | - | 99.503 (1.134) | 473 (17) |
| Gt 13-11 | 40.557 (0.180) | 0.345 (0.062) | 21.087 (0.236) | 0.059 (0.029) | 0.025 (0.018) | 13.786 (0.378) | 0.336 (0.036) | 11.257 (0.235) | 12.211 (0.439) | - | 0.407 (0.044) | 0.009 (0.006) | 0.070 (0.023) | 100.148 (0.544) | |
| Cpx 13-11 | 56.106 (0.672) | 0.160 (0.033) | 14.603 (0.632) | 0.042 (0.023) | 0.032 (0.017) | 6.006 (0.410) | 0.035 (0.019) | 5.188 (0.268) | 8.079 (0.424) | - | 9.535 (0.380) | 0.018 (0.009) | 0.015 (0.011) | 99.818 (1.155) | |
| <i>HB13-5 (15 GPa, 1400 C)</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| St 5-23 | 99.085 (0.906) | 0.035 (0.020) | 1.317 (0.054) | 0.024 (0.018) | 0.015 (0.012) | 0.025 (0.013) | 0.031 (0.020) | 0.008 (0.008) | 0.042 (0.016) | - | 0.011 (0.007) | 0.010 (0.006) | - | 100.537 (0.904) | 844 (44) |
| Gt 13-5 | 41.765 (0.215) | 0.493 (0.066) | 20.817 (0.262) | 0.058 (0.028) | 0.064 (0.022) | 11.456 (0.443) | 0.263 (0.036) | 10.663 (0.260) | 12.769 (0.228) | - | 1.183 (0.060) | 0.015 (0.008) | 0.048 (0.021) | 99.591 (0.503) | |
| Cpx 13-5 | 55.497 (0.752) | 0.114 (0.026) | 18.947 (0.532) | 0.064 (0.018) | 0.041 (0.015) | 3.321 (0.356) | 0.073 (0.005) | 2.805 (0.275) | 3.906 (0.546) | - | 10.352 (0.257) | 0.013 (0.006) | 0.024 (0.011) | 95.157 (1.675) | |

Water concentration estimated using the equation (1) by Paterson [1982].

St, stishovite; Gt, Garnet; Cpx, clinopyroxene; Starting, starting material; n.a., not analyzed.

Oxide concentrations are given in weight percent and water concentrations are in ppm H₂O.

The values in parentheses represent one standard deviation.

The error of H concentration was calculated from uncertainties in the measurement of the sample-thickness.

The chemical compositions of garnet and pyroxene are the average values of each run product.

는 orientation factor, $K(\nu)$ 는 파장 ν 일 경우의 absorption coefficient (cm^{-1}), 그리고 X_i 는 density factor (스티쇼바이트의 경우 $1.4104 \text{ H}/10^6 \text{ Si}$)이다.

화학조성분석은 grain-by-grain basis로 결정하였으며, electron microprobe (JEOL JXA-8800)로 측정하였다. 가속전압은 15 kV, 전류는 12 nA 이었으며, 전자빔의 반경은 1 μm 이하였다. IR 측정 후 각각의 스티쇼바이트 결정들은 화학 조성분석에 이용되었다.

결과 및 고찰

고온·고압합성실험은 압력 10~15 GPa, 온도는 1000~1500°C의 여러 조건에서 시행되어졌지만, 적외선 측정에 사용할 수 있는 스티쇼바이트의 적절한 크기를 얻을 수 있는 회수 시료는 2개 (HB 13-11: 10 GPa, 1200°C and HB 13-5: 15 GPa, 1400°C)였다(Table 1 참조). 회수 시료는 석류석, 휘석, 스티쇼바이트의 광물들과 액상 (H₂O-rich phase)으로 구성되어 있었으며, 함유광물은

발견되지 않았다.

Fig. 6은 상온에서의 편광 적외선 흡수 스펙트럼이다. 편광 적외선을 사용한 스펙트럼의 결과는 OH⁻이온이 스티쇼바이트 결정의 c 축과 수직 방향으로 배향하고 있는 것을 보여준다. 스티쇼바이트의 OH 신축 진동영역의 적외선 흡수 스펙트럼에서는 3111 cm^{-1} 부근에서 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 Pawley *et al.* (1993)의 결과와 일치하였다. 그러나, Pawley *et al.* (1993)과 Mosenfelder (2000)에서 보고된 것과 같은 3240, 3311 그리고 3351 cm^{-1} 부근에서의 피크는 관찰되지 않았다. 3111 cm^{-1} 부근에서의 강한 흡수는 유체 포유물이나 표면의 흡착수 등에 의한 오염에 의한 것이 아니며, 격자 내에 결합된 OH⁻이온이라는 것을 보여준다. 스티쇼바이트의 3111 cm^{-1} 부근에서 피크는, Mg-perovskite 이외의 석류석이나 휘석 등의 고압합성광물에서 발견되는 피크보다 OH 신축진동의 진동수가 낮다. 이러한 OH 신축진동의 진동수는 광물 내에 형성되는 수소결합의 정도에 강하게 의존한다. Nakamoto *et*

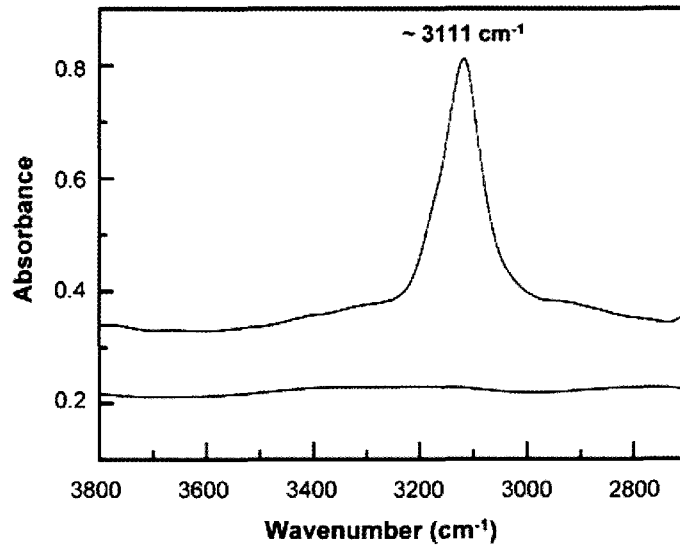


Fig. 6. Polarized IR spectra of a single crystal of double polished stishovite synthesized at 15 GPa and 1400 °C in the OH stretch region.

al. (1955)에 의하면, 수소결합을 포함하는 결합 거리가 감소할수록 OH 신축진동의 진동수도 감소한다. 그러므로 스티쇼바이트 내의 수소결합은 다른 고압광물들에 비하여 그 결합정도가 매우 강함을 알 수 있다.

HB 13-11과 HB 13-5의 스티쇼바이트 결정의 함수량은 Fig. 7에 나타나 있다. 각 결정의 함수량은 불균일하며, 최대치는 HB 13-11에서는 473 ± 17 ppm H₂O, HB 13-5에서는 844 ± 44 ppm H₂O이다. 여기서 오차는 결정의 두께에 기인한다. HB 13-11의 평균 함수량은 328 ± 15 ppm H₂O이며, HB 13-5의 평균 함수량은 672 ± 39 ppm이다. 이러한 함수량은 (1) 식을 사용하여 결정한 것으로, Al₂O₃-SiO₂-H₂O의 단순계의 결과보다 수배의 함수량을 나타낸다.

Pawley *et al.* (1993)은 SIMS를 이용하여 스티쇼바이트의 적분 흡수 계수를 결정, Beer-Lambert 식을 이용하여 함수량을 결정하였다.

$$C_{OH} = \frac{A}{d} \times \frac{\text{molecular weight of SiO}_2 \times 10^6}{\rho} \times \frac{1}{I} \quad (2)$$

(2) 식에서 C_{OH}는 OH의 함량 (H/10⁶ Si), A는 OH신축진동의 적분한 흡수 값, d는 결정의 두께, ρ는 광물의 밀도, I는 진동의 적분한 물 흡수 계

수이다. 본 연구에도 Pawley *et al.* (1993)의 적분 흡수 계수를 사용하여, Pawley *et al.* (1993)의 합성조건(10 GPa, 1200 °C)과 같은 조건에서 합성된 HB 13-11에서의 최대 값을 구하면 291 ± 11 ppm H₂O이다. HB 13-11에서의 최대 값은 그들의 값인 ~83 ppm보다 3.5배나 크다. 같은 조건에서도 이러한 차이가 발생하는 것은, 고압에서의 water fugacity, 고압상에서 공존하는 다른 물질과의 상호작용, 흡수밴드의 측정의 오차 등 여러 원인에 기인한다. Pawley *et al.* (1993)는 Al₂O₃-SiO₂-H₂O의 단순계에서 스티쇼바이트를 합성하였고, 본 연구는 현무암 물질인 복합계에서 합성하였기 때문에, 물이 존재하고 작용하는 환경이 서로 다르다. 또한, Pawley *et al.* (1993)은 고압실험에서 Pt container를 사용하였는데 그것은 수소가 통과하기 매우 쉬운 물질로, 가압과 가열과정에서 수소를 잃어버릴 가능성이 크다. 그에 비해, 본 연구는 Au₂₅Pd₇₅ container를 사용하여 수소의 조락을 방지하였다. 그리고 Pawley *et al.* (1993)은 편광을 사용하지 않았는데, 이것은 편광을 사용하여 OH 흡수도로부터 계산한 함수량에 비해 부정확성을 나타낸다(Libowitzky and Rossman, 1996).

Table 1의 조성분석의 결과에서 보는 바와 같이 복합계에서 합성된 스티쇼바이트는 Al이외에도 여러 불순물이 함유되어 있다. 그러므로 스티

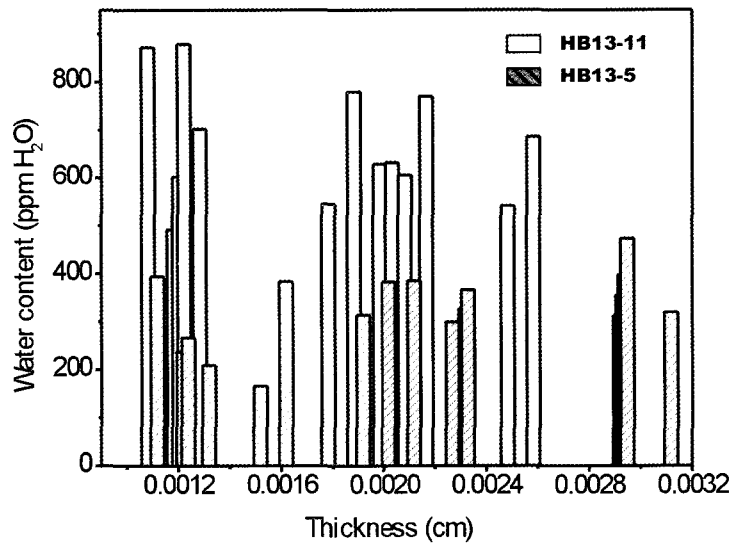
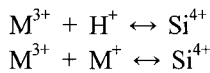
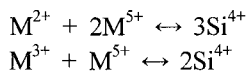


Fig. 7. Water content as a function of sample thickness in the polarized spectra of stishovite.

쇼바이트의 차지 밸런스 메커니즘(charge-balance mechanism)은 $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 의 단순계에서 제기되었던 $Al^{3+} \leftrightarrow Si^{4+} + Ov$ (a vacancy on an oxygen site)와 $Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+} + H^+$ 만으로는 설명하기 힘들다. 본 연구에서 H^+ 와 1가의 원소들(Na^+ 과 K^+)은 3가의 원소들(Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+})과 2가의 원소들(Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} 과 Ca^{2+})과의 차지 밸런스를 맞추기 위해 Si^{4+} 와 치환된다. 즉, H^+ 와 1가의 원소들은 3가의 원소들과 다음과 같은 차지 밸런스가 필요하며,



그리고 2가의 원소들의 차지 밸런스 메커니즘은 Vlassopoulos et al.(1993)의 제안과 같이



의 치환이 필요하다. 그러나 Fig. 8에서 보면, 2가의 원소의 함유량은 3가의 원소의 함유량의 1%도 미치지 않는다. 그러므로 2가의 원소는 Si^{4+} 치환의 차지 밸런스에는 거의 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다. 또한, 3가의 원소 대 H의 비는 약 3:1이며, 3가의 원소:1가의 원소의 비

는 67:1이다. 3가의 원소의 대부분은 Al인데, 스티쇼바이트 내의 이러한 Al 함량은 H나 1가 원소의 치환으로는 설명할 수가 없다. 이러한 결과로부터 스티쇼바이트의 주된 차지 밸런스 메커니즘은 다음과 같다.

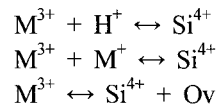


Fig. 9에서 보면, H의 함량은 3가 원소, 주로 Al의 함량에 비례하여 상승한다. 그러나 HB 13-5와 HB 13-11의 상승경향이 조금 다르다. Ono (1999)에 의하면, 스티쇼바이트 내의 Al 함량은 온도에 비례하여 증가한다고 하였다. 그렇다면, H의 함량도 온도에 비례하여 증가할 가능성이 크다. 일반적으로 고압실험에서는 시료내의 온도차가 존재한다. 본 연구에서도 약 150°C의 온도차가 존재하므로, 이것은 같은 시료 내에서 합성된 스티쇼바이트라도 Al과 H의 함량에 영향을 미칠 것이다. 그런데, HB 13-5의 스티쇼바이트에서의 H 함량의 경향을 보면 Al의 증가에 비해 온도에 대해 더 빨리 반응한다. 즉, Al보다 H가 온도의 증가에 따라 더 빨리 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 메커니즘은 온도뿐 아니라 압력 및 공존광물에 의해서도 다소 영향을 받을

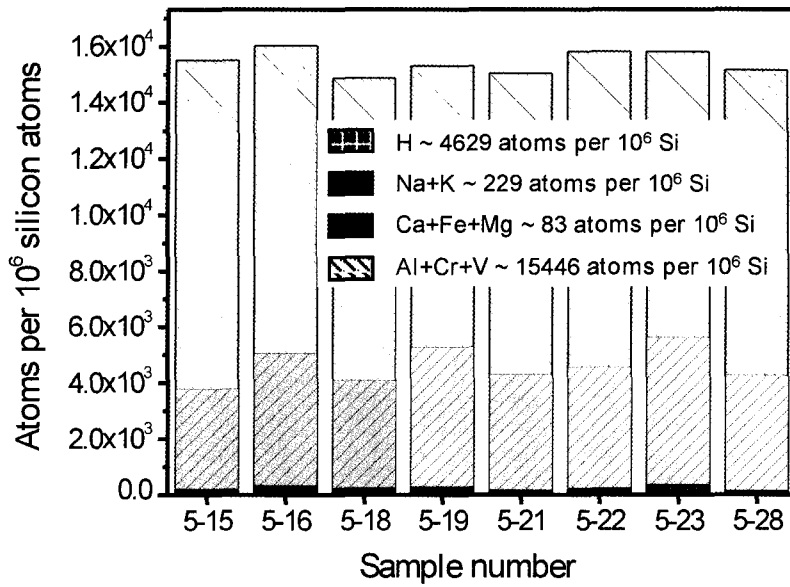


Fig. 8. Minor component and hydrogen atoms per 10^6 Si of stishovite in the run product of HB 13-5.

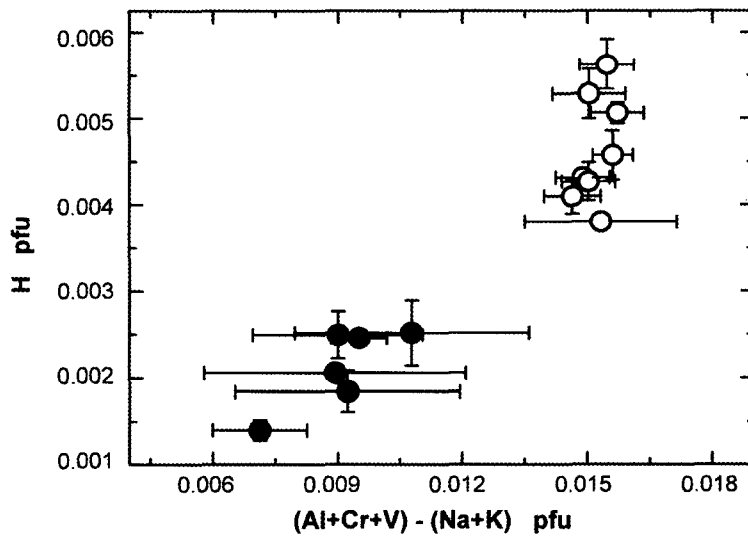


Fig. 9. Correlation between hydrogen and the substituted minor cations (the balances of trivalent cations minus monovalent cations) per formula unit in stishovite. Solid circles are the results from HB13-11 and open symbols are those from HB13-5. The plots were obtained from the grain-by-grain analysis of FTIR and EPMA on the single crystals of stishovite. Error bars of minor cations represent standard deviation. On the other hands, those of hydrogen were calculated from uncertainties in the measurement of sample thickness.

것이다(Chung and Kagi, 2002). 만일, 압력이 높을수록 스티쇼바이트의 H함량이 Al함량보다 온도에 더 빨리 반응한다면, 본 연구 결과보다 더 높은 압력과 더 높은 온도, 그리고 물에 포화된 조건에서는 Al함량에 동등한 H함량이 치환될 수 있는 것으로 기대된다.

스티쇼바이트는 맨틀 깊이 300 km에서부터 결정화되기 시작하며, CaCl₂ 구조로 상변화 되기 전까지는 하부맨틀에서도 안정하다(Andrault *et al.*, 1998). 섭입대의 현무암질 지각은 300 km 부근의 깊이부터 휘석이 석류석으로 고용되기 시작하면서부터 eclogitic crust는 garnetite crust로 상변화를 일으킨다(Irifiune and Ringwood, 1993). 휘석은 맨틀 천이대에서 전부 석류석으로 고용되며, 석류석은 660 km 불연속면에서 페롭스카이트로 상변화된다. 그러므로 섭입대의 지각부분에서는 스티쇼바이트만이 유일하게 하부맨틀로 섭입되는 광물이다. 최근, 많은 무수광물의 함수량 결정에 관한 연구로 많은 광물의 함수량이 결정되고 있는데, 휘석은 약 500~1300 ppm H₂O, 석류석은 약 200~700 ppm H₂O를 함유할 수 있다고 보고 되었다(B-Casanova *et al.*, 2000; Rossman, 1996). 압력에 따른 이러한 무수 광물의 분해와 함수광물들의 탈수가 스티쇼바이트의 생성과 동시에 발생한다면, 맨틀내부의 고압, 고온의 부분에서는 스티쇼바이트 내에 다량의 물이 함유될 수 있다고 기대된다. 이러한 다량의 물을 함유한 스티쇼바이트가 하부맨틀로 섭입 된다면, 지구내부의 함수량 결정에 매우 중요한 정보를 제공할 수 있다.

사 사

본 연구는 학술진흥재단의 연구비 지원(KRF-2001-005-B22004)에 의해 수행되었다. 그리고 본 연구를 수행하는데 있어 많은 도움을 주신 일본 동경대학교 지각화학 실험실의 H. Kagi 교수, 동경대학교 지진연구소 T. Fujii, A. Yasuda 교수, 그리고 본 논문을 심사하고 교열해 주신 한국기초과학 연구소의 김윤중 박사, 경상대학교 김영호 교수, 최진범 교수에게 사의를 표한다.

참 고 문 헌

Andrault, D.G., Guyot, F.F., and Hanfland, M. (1998)

- Pressure-in Landau-type transition in stishovite, *Science*, 282, 720-724.
- N. B-Casanova, Keppler, H., and Rubie, D.C. (2000) Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO-SiO₂-H₂O system up to 24 GPa: implications for the distribution of water in the Earth's mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 182, 209-221.
- Chung, J.I. and Kagi, H. (2002) High concentration of water in stishovite in the MORB system, *Geophys. Res. Lett.* 29(21), 2020, doi:10.1029/2002GL015579.
- Irifiune, T. and Ringwood, A.E. (1993) Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 117, 101-110.
- Libowitzky, E. and Rossman, G.R. (1996) Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals, *Phys. Chem. Minerals*, 23, 319-327.
- Mosenfelder, J.L. (2000) Pressure dependence of hydroxyl solubility in coesite, *Phys. Chem. Minerals*, 27, 610-617.
- M. Murakami, Hirose, K. Yurimoto, H. Nakashima, S., and Taka N. (2002) Water in earth's lower mantle, *Science*, 295, 1885-1887.
- K. Nakamoto, Margoshes, M., and Rundle, R.E. (1955) Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 6480-6486.
- Ono, S. (1999) High temperature stability limit of phase egg, AlSiO₃(OH), *Contrib. Mineral. Petrol.*, 137, 83-89.
- Paterson, M. S. (1982) The determination of hydroxyl by infrared absorption quartz silicate glasses and similar materials, *Bull. Mineral.*, 105, 20-29.
- Pawley, A.R., McMillan, P.F., and Holloway, J.R. (1993) Hydrogen in stishovite with implications for mantle water content, *Science*, 261, 1024-1026.
- Ross, N.L., Shu, J.-F., and Hazen, R.M. (1990) High-pressure crystal chemistry of stishovite, *Am. Mineral.* 75, 739-747.
- Rossman, G. R. (1996) Studies of OH in nominally anhydrous minerals, *Phys. Chem. Minerals*, 23, 299-304.
- Rossman, G.R. and Smyth, J.R. (1990) Hydroxyl contents of accessory minerals in mantle eclogites and related rocks, *Am. Mineral.* 75, 775-780.
- Smyth, J. R. (1994) A crystallographic model for hydrous wadsleyite(β -Mg₂SiO₄): An ocean in the Earth's interior? *Am. Mineral.*, 79, 1021-1024.
- Stolper, E. (1982) Water in Silicate Glasses: An infrared spectroscopic study, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 81, 1-17.

Vlassopoulos, D., Rossman, G. R., and Haggerty, S. E.
(1993) Coupled substitution of H and minor
elements in rutile and the implications of high OH
contents in Nb- and Cr-rich rutile from the upper

mantle, *Am. Mineral.*, 78, 1181-1191.

2003년 8월 15일 원고접수, 2003년 9월 8일 게재승인.