

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

A Phase Transformation Study on Amorphous Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)

김 영 호 (Young-Ho Kim)*

경상대학교 기초과학부 (지구환경과학 전공), 경상대학교 기초과학연구소
(Department of Earth and Environment Science and the Research Institute of Natural Science,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약: 합성 비정질 투회석(Ca,MgSiO_3)에 대한 상변이 연구를 압력은 다이아몬드엔빌기기를 이용하여 ~ 30 GPa까지, 온도는 약(YAG) 레이저 가열기기를 이용하여 ~ 1000 °C에서 조사(scanning)하여 시행하였다. 비정질 투회석은 고온-고압 하에서 곧바로 등축정계에 속하는 단상의 (Ca,MgSiO_3) 페롭스카이트 결정구조로 상변이 하였다. 이러한 결과는 고온-고압 하에서 사방정계에 속하는 MgSiO_3 페롭스카이트 상과 등축정계에 속하는 CaSiO_3 페롭스카이트 상으로 분리되는 상변이를 하는 결정질 투회석의 상변이 계통과는 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 차이는 출발시료의 차이점이 나 특히 온도가 상변이에 큰 영향인자로 작용하여 기인한 것으로 판단된다. 이러한 상변이 관계는 맨틀의 온도, 압력 및 산소분압 차이 등에 의해 맨틀전이대나 하부맨틀을 구성하는 광물상의 조합에 영향을 줄 수 있다.

주요어 : 비정질 투회석, 다이아몬드엔빌기기, YAG 레이저 가열기기, 페롭스카이트 상, 상변이 계통

ABSTRACT: A phase transformation study on a synthetic amorphous diopside, (Ca,MgSiO_3) has been carried out up to ~ 30 GPa, and ~ 1000 °C using a diamond anvil cell and YAG laser heating system, respectively. A starting amorphous material shows a direct transition to cubic (Ca,MgSiO_3) perovskite at high pressure, which contradicts to the crystalline diopside phase transformation sequence disproportionating into mixtures of the orthorhombic MgSiO_3 perovskite and the cubic CaSiO_3 perovskite phases. This discrepancy might be due to the different starting materials as well as the temperature variations at each specific experiment performed. The present phase transformation sequence would modify the mineralogical assemblage in the Earth transition region and the lower mantle depending upon the pressure, temperature and the oxygen partial pressure.

Key words: amorphous diopside, diamond anvil cell, YAG laser heating system, perovskite phase, phase transformation sequence

*교신저자: yhkim@gsnu.ac.kr

서 언

투회석 고용체($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$)는 지구맨틀에 대한 광물조성 모델링을 하는데 매우 중요한 광물계열 중의 하나이다(Bass and Anderson, 1984; Anderson and Bass, 1986). 따라서, 이 광물계열에 대한 고온 및 고압 하에서의 물리적 특성과 상변이 계통에 대한 정보와 지식은 지구맨틀에서 지진과 속도에 대한 해석을 하는데 매우 중요한 제약성을 내포하고 있다. 특히, 맨틀전이대에 대한 광물학적인 모델로 제시된 피클로자이트 모델(Piclogite model)을 평가하는데 투회석 고용체의 상변이 계통은 매우 중요하다. 이러한 중요성은 투회석 고용체가 칼슘(Ca) 및 철(Fe)의 포용광물(host mineral)로 부각되었기 때문인데, 이는 Anderson (1989)의 태양구성성분에 대한 새로운 분석결과 이러한 원소가 기존의 추산치와 비교하여 볼 때 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al) 및 규소(Si)에 비해 원소존재량이 증가하였기 때문이다.

투회석 고용체($(\text{Ca,Mg})\text{SiO}_3$ - $(\text{Ca,Fe})\text{SiO}_3$)의 단성분인 투회석(diopside, $(\text{Ca,Mg})\text{SiO}_3$)은 현무암이나, 에클로자이트(eclogite), 그리고 감람암에 있어 중요한 광물이다. 따라서, 투회석은 지구내부의 맨틀전이대를 구성하는 주요한 광물 중의 하나로 인식되고 있다. 이러한 지구내부의 광물 물리화학적 중요성을 바탕으로 하여, 투회석에 대한 고온 및 고압 하에서 많은 연구가 이루어졌다: 우선 고온-고압 상변이에 대한 연구(Mao *et al.*, 1978; Liu, 1987; Tamai and Yagi, 1989; Irifune *et al.*, 1989, Kim, 1994)와 결정구조에 대한 연구(Levin and Prewitt, 1981), 탄성(elasticity)에 대한 연구(Levin *et al.*, 1979; Matsui and Busing, 1983), 그리고 상태방정식(equation of state)에 대한 연구가 있다(Finger and Ohashi, 1976).

그러나, 이러한 연구 중에서 실험결과가 서로 큰 차이를 보이고 있는 분야는 상변이 계통에 관한 것이다. 다이아몬드 앤빌 기기(diamond anvil cell, DAC)를 이용한 독립적인 연구결과를 보면, 투회석은 21 GPa 이상되는 고압 하에서 등축정계에 속하는 CaSiO_3 페롭스카이트 상(CaSiO_3 perovskite phase)과 사방정계에 속하는 MgSiO_3 페롭스카이트 상(MgSiO_3 perovskite phase)으로 분리되는 상변이 계통 연구결과가 있다(Mao *et al.*, 1978; Tamai and Yagi, 1989; Kim, 1994). 그

러나, 이에 반해 유사한 실험기기를 이용하였으나, 출발시료를 비정질 투회석(amorphous diopside)으로 하였을 때, ~23 GPa 이상의 압력에서 이 투회석은 등축정계에 속하는 페롭스카이트 상(cubic perovskite of $(\text{Ca,Mg})\text{SiO}_3$ phase)으로 상변이 하는데 이 고압상(high-pressure phase)은 압력을 제거하면 결정구조가 유지되지 못하고 비정질로 되돌아가는 단상의 결정구조(unquenchable single phase) 임이 관찰되었다(Liu, 1987). 다이아몬드 앤빌기기가 아닌 다중 앤빌기기(multi-anvil apparatus)를 이용하여 Irifune *et al.* (1989)은 결정질 투회석이나 비정질 투회석 모두 24.5 GPa 압력과 1500 °C 온도에서 CaSiO_3 페롭스카이트 상과 MgSiO_3 페롭스카이트 상으로 분리되어 상변이한다는 연구결과를 발표하였다. 이러한 연구결과로부터 알 수 있는 것은 출발시료의 차이점 이외에 어떠한 고압기기를 이용하여 시료에 고압의 응력을 전달하였는가 하는 것도 실험 결과에 영향을 줄 수 있다라는 것이다.

본 연구에서는 자연산 투회석에 대한 연구(Kim, 1994)와 동일 기기 및 방법을 이용하고, 합성 비정질 투회석(synthetic amorphous diopside)을 출발시료로 하여 고온-고압 하에서 상기한 상변이 계통을 점검해 보았다.

실 험

시 료

이 연구에 이용한 비정질 투회석 시료는 텍사스 대학의 테칭 류에 의해 합성되었다. 합성을 위한 출발 물질은 SiO_2 , MgO 와 CaO 분말이었으며, 이 물질들은 화학량론적인 비율(stoichiometric proportions)로 혼합되었다. 혼합된 분말시료를 기체 튜브(gas tube) 안에 장착된 백금 도가니 안에 넣어 1550 °C 이상 온도에서 완전히 녹인 다음 상온의 증류수 속으로 담금질(quenching)하였다.

담금질 후 얻은 백색의 덩어리를 아게이트 몰탈을 이용하여 매우 미세한 분말로 만든 후, 상온상태에서 X-선을 이용하여 감정하였다. X-선 회절분석 결과 어떠한 회절선도 관찰하지 못하였으며, 따라서 합성된 시료는 비정질임이 증명되었다. 다이아몬드 앤빌 기기를 이용하여 비정질 합성 투회석을 약 5, 7 및 10 GPa까지 각각 압력

을 높은 상태에서 상온($\sim 22^\circ\text{C}$)에서 X-선 회절 분석을 시행하였으나 어떠한 회절선도 얻지 못하였다. 따라서, 이 시료는 압력만 가해준 조건 하에서는 여전히 비정질 결정구조임을 알 수 있었다.

합성시료에 대한 화학조성을 알기 위해 전자현미분석(electron microscope analysis)을 시행하였다(Table 1). 이 분석결과를 Klein and Hurlbut 방법(1985)을 이용하여 유도한 화학식은 $\text{Ca}_{0.99}\text{Mg}_{1.01}\text{Si}_2\text{O}_6$ 이었으며, 다른 불순한 원소가 출발시료에 포함되어 있지 않음을 알 수 있었다.

실험방법

압력을 시료에 가해 주기 위해 개스킷이 장착된 바셋 형 다이아몬드 앤빌 기기(gasketed Bassett-type DAC)를 이용하였으며, 온도를 가하기 위해서는 약 레이저 가열기기(YAG laser heating system) (Quantronix Corp., Smithtown, NY, USA)가 이용되었다. 사용된 개스킷은 판상의 인코넬 718 합금(Inconel 718 plate) (Teledyne Rodney Metals of California, Pico Rivera, CA, USA)을 이용하였으며, 개스킷의 두께는 0.125 mm 이며 중앙부에 천공한 원형 시료 방의 지름은 0.25 mm이었다.

레이저로 시료를 가열할 때, 시료 자체가 열에 의한 화학적 변화를 방지하기 위하여 시료 방에 압력전달물질(pressure medium)이나 압력을 측정하기 위한 내부 삽입 물질(internal pressure calibrant, 예, 루비 조각 또는 NaCl 분말 등)을 넣지 않았다. 따라서 시료 방의 압력은 기기에 가해지는 피스톤의 하중과 루비 압력 값(ruby pressure scale)을 이미 서로 보정시킨 것으로부터 추정하였다(Barnett *et al.*, 1973; Ming and Manghani, 1978). 이렇게 추정된 시료 방의 압력 값의 오차는 약 10% 내외이었다. 레이저로 가열한 시료의 승온 온도는 광학 측정기기(optical pyrometer)로부터 추정되었는데 온도의 오차한계는 매우 크다(약 $\pm 200^\circ\text{C}$) (Ming and Bassett, 1974). 비정질 합성 투회석 시료는 색이 흰색으로 적외선 약 레이저 파장을 흡수하지 않으므로, 매우 적은 양의 흑연분말(전체 시료 방 부피의 약 1~2% 정도)을 혼합하였다. 흑연분말은 약 레이저 파장을 흡수하여 고압 하에서 시료에 골고루 열을 전달하는 역할을 하게 된다. 전체 시료의 표면

Table 1. Composition of CaMgSi₂O₆ glass by electron microprobe analysis

Oxide	Weight %
SiO ₂	53.90
CaO	26.34
MgO	19.13
total	99.37

에 레이저를 조사(scanning)하여 가열하는 시간은 약 5분에서 10분 정도면 충분하다. 레이저 조사가 끝나면 시료의 온도는 상온상태로 되므로, 시료 방 압력은 약간의 변화가 있으나 이러한 차이는 무시할 만 하다. 고압 하에 있는 시료에 X-선을 방사하여 회절상을 얻기 위해 이용한 X-선은 Mo-K α 선으로 빔의 크기는 개스킷의 천공 지름인 0.25 mm 보다 작게 조절하였다. 평균 조사시간은 약 70시간 정도이었으며, 이 때 X-선 기기는 50 kV와 20 mA를 유지하였다. 고압 하에서 레이저로 가열한 후, X-선을 조사한 몇몇 시료는 상압(즉, 0.1 MPa)으로 압력을 제거한 후 반경을 28.648 mm로 수정 제작한 디바이-셀러 카메라(modified Debye-Scherrer camera) (Phillips, Netherland)에 장착하여 X-선 회절상을 얻었다. 이 때 이용한 X-선은 빔의 크기를 적절하게 조정된 Cu-K α 선이었으며, 평균 X-선 조사시간은 40 kV와 15 mA에서 약 100시간 정도이었다.

결과 및 고찰

본 실험에서 합성 비정질 투회석에 대한 상변이를 연구하기 위해 시행한 고압 값은 $\sim 8, 13, 14, 18, 24, 27$ 및 30 GPa이며, 이 중 선택된 X-선 회절 계통이 Fig. 1에 나타나 있다.

시료에 하중을 가한 상태에서, 약 레이저로 가열한 후, 시료 방의 압력을 약 8 GPa로 설정하였을 때 나타나는 X-선 회절 상은 모두 단사정계 투회석에 속하는 것으로 판명되었다(Table 2). 각각의 d -값은 X-선 필름에서 읽은 것이며, 회절선의 강도는 눈으로 판단한 것으로 상대적인 값이다. 물론 강도 역시 표준 값과 대체적으로 일치하는 것으로 판명되었다.

압력 값을 약 13 GPa로 승압한 상태에서는 투회석 회절선 이외에, 등축정계에 속하는 페롭스카이트 상(CPv)의 회절선이 나타나고 있다. d -값이 2.495 Å에서 CPv(110), 2.046 Å에서 CPv

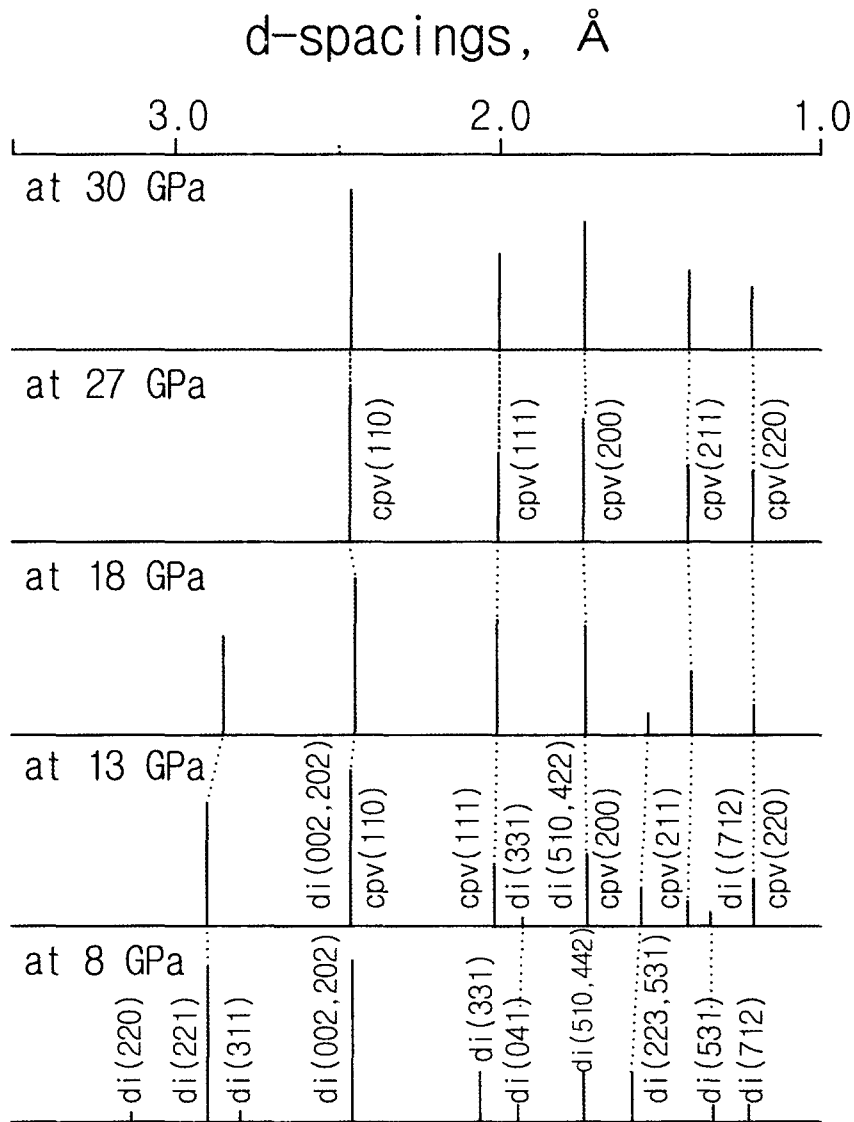


Fig. 1. A series of the schematic x-ray diffraction patterns of a laser-heated amorphous diopside (Ca,Mg)SiO₃ at high pressures with *d*-spacings. The unit of *d*-spacings is Å. Note that diopside phase (i.e., di (221) and di (223, 531)) sustains up to ~18 GPa.

(111), 1.770 Å에서 CPv(200), 1.446 Å에서 CPv(211), 1.252 Å에서 CPv(220)가 나타난다. 이러한 회절선 중 CPv(111)과 CPv(211)은 투회석에 속하지 않는 새로운 회절선으로 상변이가 이미 나타났음을 지지해주고 있다. CPv에 속하는 회절선에 근거하여 계산된 격자상수는 $a = 3.539$ Å이며, 이로부터 계산된 *d*-값이 Table 3에

나타나 있는데, 계산값과 관찰값이 잘 일치함을 알 수 있다. CPv 회절선과 겹쳐서 나타나는 투회석 회절선의 강도는 매우 높은 반면, 상대적으로 유지되는 투회석에만 속한 회절선의 강도는 감소함을 알 수 있다. 투회석은 CPv로 바로 상변이하지 않고 매우 넓은 압력의 범위에서 혼합되어 나타나는데, 이 두 결정상은 ~14 GPa에서도 안

Table 2. X-ray diffraction data of the post-lasered amorphous diopside at ~8 GPa

I/I ⁰ *	d(obs.), Å	phase(s)
10	3.168	diop(220)
100	2.929	diop(221)
5	2.837	diop(311)
100	2.489	diop(002,202), (131)
30	2.091	diop(331)
20	1.977	diop(041),(402,240)
25	1.778	diop(510), (422)
25	1.625	diop(223)
10	1.376	diop(531)
10	1.265	diop(712)

* Relative intensities were determined visually on XRD film.

Table 3. X-ray diffraction data of the post-lasered amorphous diopside at ~13 GPa

I/I ⁰ *	d(obs.), Å	phases	d(calc.), Å**
40	2.922	diop (221)	
100	2.495	cpv (110), diop(002, 202)	2.502
70	2.046	cpv(111), diop(331)	2.043
10	1.967	diop(041), (402, 240)	
80	1.770	cpv(200), diop(510, 422)	1.770
5	1.593	diop(223, 531)	
35	1.446	cpv(211)	1.445
10	1.352	diop(531)	
30	1.252	cpv(220), diop(712)	1.251

* Relative intensities were determined visually on XRD film.

** These *d*-spacings were calculated on the basis of the following lattice parameter : perovskite; *a* = 3.539(6) Å.

정하게 나타나며 ~18 GPa에서는 투회석 결정상으로부터 회절되는 강도가 CPv 상에 비해 매우 감소하였음이 관찰되었다.

24 GPa에서는, X-선 회절선 모두가 CPv에 속하며 따라서 완전한 상변이가 이루어져 단일상, 즉 (Ca,Mg)SiO₃으로 변이 되었음을 알 수 있다 (Table 4). 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. 이러한 차이는 심각한 것이 아니라 인정 범위에 있다할 수 있는데, 이는 두 실험에서 압력을 측정하는 방법의 차이에서 기인한 것 같다.

Table 4. X-ray diffraction data of the post-lasered diopside glass at ~24 GPa

I/I ⁰ *	d(obs.), Å	phases	d(calc.)**, Å
100	2.474	cpv (110)	2.477
70	2.026	cpv (111)	2.022
80	1.753	cpv (200)	1.752
70	1.428	cpv (211)	1.430
60	1.238	cpv (220)	1.238

* Relative intensities were determined visually on XRD film.

** These *d*-spacings were calculated on the basis of the following lattice parameter : perovskite; *a* = 3.503(5) Å.

Liu (1987)는 지름이 0.25 mm인 개스킷 구멍의 언저리에 루비 조각(ruby chip)을 넣어 루비형광 압력측정방법(ruby fluorescence pressure calibration method) (Barnett *et al.*, 1973)을 이용하여 압력을 측정하였으므로 중앙부에 있던 시료의 실제 압력은 23 GPa보다 높은 것으로 추정하는 것이 옳다.

24 GPa보다 높은 압력, 즉 27 GPa와 30 GPa에서도 CPv만 관찰되었다(Fig 1). 24, 27 및 30 GPa에서 고압상태 실험을 한 후, 상압 상태(0.1 MPa)로 압력을 제거하여 디바이-윌러 카메라를 이용하여 X-선 회절실험을 하였다. 이러한 상태에서 얻은 회절선은 모두 투회석에 속하는 것이었다. 이 중 30 GPa에서 압력을 0.1 MPa로 낮춘 실험결과가 Table 5에 나타나 있다. 이 결과는 Liu (1987)의 실험결과와 대치되는 것으로, Liu는 압력을 제거한 후에는 모든 결정상이 비정질 상으로 되돌아간다고 발표하였다. 본 실험결과는 고압 하에서 Liu (1987)의 결과와 근본적으로 일치하고 있지만 압력을 제거한 후의 결과는 서로 일치하지 않고 있다. 이러한 차이는 wollastonite (CaSiO₃)에 대한 실험에서도 관찰할 수 있는데 상변이가 온도에 종속적인 경우에 해당된다. 상대적으로 낮은 온도(700~900 °C)에서 합성을 하면 CaSiO₃ 페롭스카이트 상은 비정질 물질로 변이하지만, 보다 높은 온도(900~1100 °C)에서 합성을 하면 ε-CaSiO₃ 상이 비정질보다 많이 존재하는 결정상으로 변이한다(Rigngwood and Major, 1971). 이러한 결과는 온도가 다른 조건에서 서로 상이하게 작용하는 동력학적인 영향(kinetics effect)에서 기인하는 것 같다. 이 실험에서 볼 수 있는 것 같이, 동일한 실험기기에 동일한 시

Table 5. X-ray diffraction data of the post-lasered amorphous diopside unloaded from ~30 GPa to 0.1 MPa (i.e., ~1 bar)

I/I0*	d(obs.), Å	phase(s)
10	3.356	diop(021)
35	3.229	diop(220)
100	2.994	diop(221)
50	2.899	diop(311)
10	2.623	diop(131)
60	2.524	diop(002)
10	2.383	diop(131)
20	2.300	diop(311)
25	2.208	diop(112)
40	2.135	diop(331)
40	2.026	diop(041)
20	1.974	diop(132)
15	1.840	diop(312)
30	1.760	diop(150)
15	1.662	diop(042),(313)
60	1.628	diop(223)
10	1.509	diop(133)
5	1.487	diop(060)
25	1.420	diop(531)
10	1.371	diop(243)

* Relative intensities were determined visually on XRD film.

료를 이용한 실험에서도 온도가 동력적인 반응에 영향을 미치는 유일한 인자로 작용하고 있다. 서로 다른 실험(본 실험과 Liu (1987) at the Australia National University)에서 이용한 다이아몬드 앤빌 기기의 실험 결과가 서로 차이점을 보이는 것은 온도변이에 대한 추적 문제, 즉 각 실험에서 야기된 불확실성 문제를 포함하여 압력을 낮추는데 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 이용한 기기 및 초기이용 시료(즉, MgO, CaO, SiO₂) 등도 이러한 차이를 줄 수 있다. 하나 더 고려할 만한 사항은 시료를 가열하는 걸리는 시간이다. 다이아몬드는 열전도도가 매우 높으므로 시료를 가열하는데 걸린 시간, 즉 5~10 분 정도의 가열시간이 상변이를 완전하게 완료하는데 충분하지 않을 가능성 역시 배제할 수 없다. 본 실험에 이용된 시료에 대한 화학분석 데이터가 Table 1에 나타나 있으나, Liu (1987)의

Table 6. Lattice parameters and volumes of (Ca,Mg) SiO₃-perovskite from amorphous 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

출발시료에 대한 화학조성은 알려져 있지 않다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 동일한 시료에 대한 동일한 기기를 이용하여 압력조절과 온도측정에 있어 고온-고압실험이 각각 독립적으로 시행될 필요성이 제기된다.

13 GPa 이상의 압력에서 관찰된 CPv의 격자 상수가 Table 6에 요약되어 있다. 이 Table 6에는 CPv의 단위포 부피(Z=1, Z는 단위포 내의 분자수)에 4배를 하였는데 이는 MgSiO₃ 페롭스카이트 상(MgSiO₃-pv, Z=4) 및 CaSiO₃ 페롭스카이트 상(CaSiO₃-pv, Z=1)과 비교를 하기 위함이다(Fig 2). 이 그림에서 보면, 압력을 제거한 후, 즉 0.1 MPa에서의 MgSiO₃-pv와 CaSiO₃-pv의 단위포 부피가 표시되어 있는데, CaSiO₃-pv의 단위포 부피 역시 4배로 표시되어 있다. 이 그림에서 MgSiO₃-pv 부피 값 $V_0 = 162.75 \text{ Å}^3$ (Yagi *et al.*, 1978); $V_0 = 162.35 \text{ Å}^3$ (Ito and Matsui, 1978), CaSiO₃-pv 부피 값 $V_0 = 189.75 \text{ Å}^3$ (Ringwood and Major, 1971); $V_0 = 182.32 \text{ Å}^3$ (Tamai and Yagi, 1989); $V_0 = 181.24 \text{ Å}^3$ (Mao *et al.*, 1989); $V_0 = 181.65 \text{ Å}^3$ (Kim, 1994) 등이 표시되어 있다. 본 실험결과도 이들과 비교하기 위하여 Table 6에 있는 6개의 고압 데이터를 0.1 MPa 조건으로 변환하기 위해 다항식을 이용, 외삽(extrapolation)하여 얻은 부피($V_0 = 186.2 \text{ Å}^3$)가 표시되어 있다. CaSiO₃-pv의 단위포 부피는 R&M (Ringwood and Major, 1971)을 제외하면 182 Å^3 에 근접한 값을 보이고 있으며 사방정계에 속하는 MgSiO₃-pv의 평균값과 직선으로 연결하면 구조상 어떤 일정한 관계를 추정할 수 있다. 그러나 본 실험 결과에서 보여주는 (Ca,Mg)SiO₃-pv는 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 좀더 고찰이

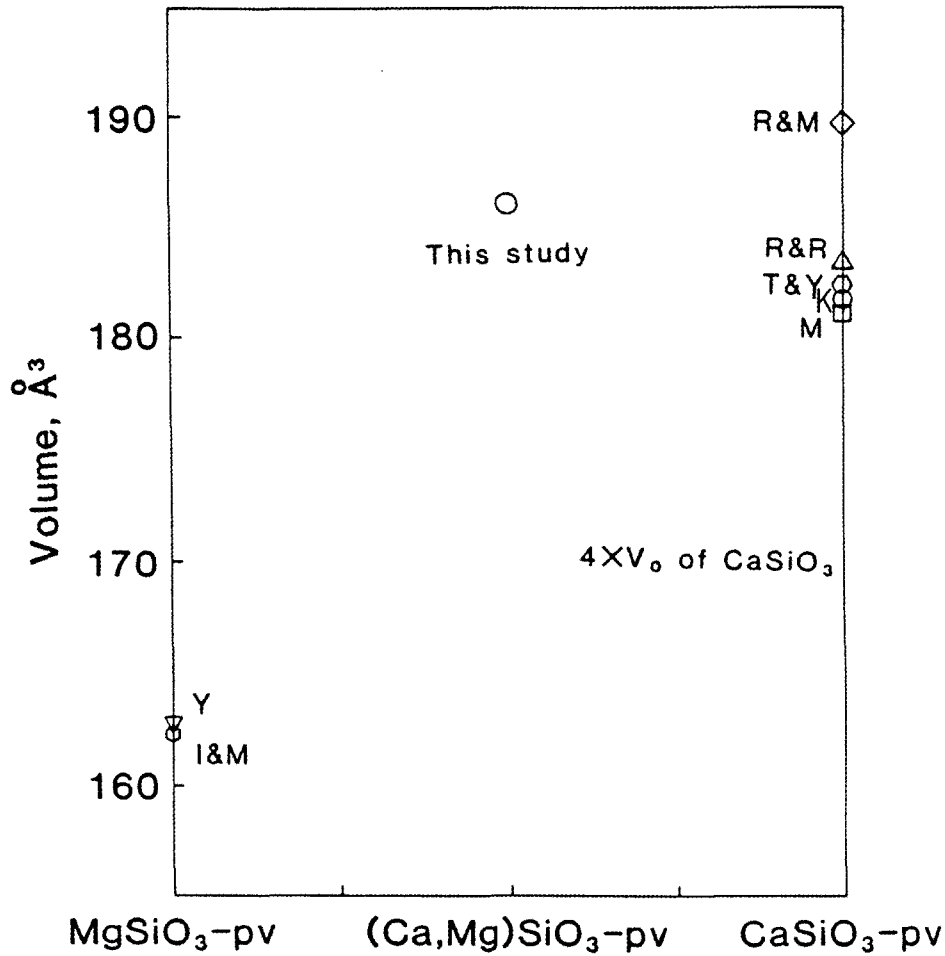


Fig. 2. Unit cell volumes of various chemical compositions of perovskite phases at 0.1 MPa. In MgSiO₃-pv, Y is for Yagi et al. (1978), and I&M for Ito and Matsui (1978). In CaSiO₃-pv, R&M is for Ringwood and Major (1971), R&R for Reid and Ringwood (1975), T&Y for Tamai and Yagi (1988), K for Kim (1994), and M for Mao et al. (1989). See text for each volume shown in this Fig.

필요한 부분이다.

본 실험에서 관찰된 (Ca,Mg)SiO₃-pv의 체적탄성률(bulk modulus)은 다음의 Birch-Murnaghan equation of state를 이용하여 계산하였다 :

$$P = \frac{3}{2} * K'_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{5}{3}} \right] * \left(1 - \xi \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right)$$

여기서 $K'_0 = \frac{dK}{dP}$ 값을 4.0 (Tamai and Yagi, 1989)으로 가정하여 계산하면 체적탄성률은 264 (10) GPa이며, 이 값을 4.3 (Mao et al., 1989)으로 가정하여 계산하면 261(9) GPa이다. 이렇게

계산된 체적탄성률 값은 MgSiO₃-pv의 값, 즉 $K_0 = 266$ GPa (Knittle and Jeanloz, 1987); $K_0 = 260$ GPa (Yagi et al., 1978)과 대비되며, CaSiO₃-pv 값, 즉 $K_0 = 325$ GPa (Tamai and Yagi, 1989); $K_0 = 273$ GPa (Mao et al., 1989); $K_0 = 288$ GPa (Yagi et al., 1987)보다는 낮은 값을 나타내고 있다. 이러한 차이점은 본 실험에 얻은 데이터 수가 한정되어 있고, 이러한 데이터를 수학적으로 처리하는 과정에서 야기된 문제일 수도 있다.

결론

비정질 투회석은 고온-고압 하에서 곧바로 등축정계에 속하는 단상의 $(Ca,Mg)SiO_3$ 페롭스카이트 결정구조로 상변이 하였다. 이러한 결과는 결정질 투회석의 상변이 계통과는 큰 차이를 보이고 있다. 결정질 투회석은 사방정계에 속하는 $MgSiO_3$ 페롭스카이트 상과 등축정계에 속하는 $CaSiO_3$ 페롭스카이트 상으로 분리되는 상변이를 하고 있다. 이러한 실험결과가 지시하는 것은 고온-고압 상변이 연구에서 출발시료의 차이(즉, 결정질과 비정질)는 서로 다른 고압결정구조 상으로 변이하는 계통을 보여준다는 것이다. 이러한 결과를 바탕으로 하여 이전에 시행되었던 실험결과와 차이에 대한 원인에 대한 설명이 가능하게 되었다.

등축정계 $CaSiO_3$ 페롭스카이트와 사방정계 $MgSiO_3$ 페롭스카이트는 Fig. 2에 보이는 것과 같이 부피간에 일정한 관계가 있는 것으로 나타났으나, 본 실험에서 관찰한 등축정계 $(Ca,Mg)SiO_3$ 페롭스카이트 결정구조는 이러한 면에서 어떠한 일정한 계통을 보여주지 않는다. 이것은 등축정계 $(Ca,Mg)SiO_3$ 페롭스카이트 결정구조가 $MgSiO_3$ 페롭스카이트나 $CaSiO_3$ 페롭스카이트에 비해 10 GPa와 30 GPa 사이 압력구간에서 열역학적으로 안정하지 않은 결정구조일 가능성도 배제할 수 없다.

이 실험결과로부터 내포된 지구내부에 관한 사항은 $(Ca,Mg)SiO_3$ 페롭스카이트 결정상이 칼슘을 포용하는 광물의 결정구조로서, 맨틀전이대의 하부나 하부맨틀에 존재할 수 있다라는 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.

사 사

저자는 실험에 이용한 비정질 투회석을 합성하여 제공해준 Dr. T.C. Liu에게 감사의 뜻을 전한다. 또한 본 실험을 하는 동안이나 실험데이터 분석에 도움을 준 하와이대학의 Prof. Li Chung Ming에게도 감사한다. 또한 본 논문을 심사하여 발전적인 제안을 해주신 기초과학지원연구소의

김윤중 박사와 충북대학교의 안중호 교수에 감사한다. 이 논문에 실린 그림은 경상대학교 광물물리실험실의 황길찬이 준비하였다.

참고 문헌

- Anderson, D.L. (1989) Composition of the Earth, *Science*, 243, 367-370.
- Anderson, D.L. and Bass, J.D. (1986) Transition region of the Earth's upper mantle, *Nature*, 320(6060), 321-328.
- Barnett, J.D., Block, S., and Piermarini, G.J. (1973) An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in diamond anvil cell, *Rev. Sci. Instrum.*, 44, 1-9.
- Bass, J.D. and Anderson, D.L. (1984) Composition of the upper mantle, geophysical tests of two petrological models, *Geophys. Res. Lett.*, 11, 237-240.
- Finger, L.W. and Ohashi, Y. (1976) The thermal expansion of dioside to 800 °C and a refinement of the crystal structure at 700 °C, *Am. Mineral.*, 61, 303-310.
- Irifune, T., Susaki, J.I. Yagi, T., and Sawamoto H. (1989) Phase transformations in diopside $CaMgSi_2O_6$ at pressures up to 25 GPa, *Geophys. Res. Lett.*, 16(2), 187-190.
- Ito, E. and Matsui, Y. (1978) Synthesis and crystal chemical characterization of $MgSiO_3$ perovskite, *Earth & Planet. Sci. Lett.*, 38, 443-450.
- Kim, Y.H. (1994) A study of phase transitions on natural diopside under high pressure, *Jour. Geol. Soc. Korea*, 30(2), 159-167.
- Klein, C. and Hurlbut Jnr, C.S. (1985) *Manual of Mineralogy*, 19th ed., John Wiley & Sons, NY, p 595.
- Knittle, E. and Jeanloz, R. (1987) Synthesis and equation of state of $(Mg,Fe)SiO_3$ perovskite to over 100 GPa, *Science*, 235, 668-670.
- Levin, L. and Prewitt, C.T. (1981) High pressure study of diopside, *Am. Mineral.*, 66, 315-323.
- Levin, L., Weidner, D.J., and Prewitt, C.T. (1979) Elasticity of diopside, *Phys. Chem. Mineral.*, 4, 105-113.
- 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.
- Mao, H.K., Chen, L.C., Helmley, R.J., Jephcoat, A.P., Wu, Y., and Bassett, W.A. (1989) Stability and

- equation of state of CaSiO₃ perovskite to 134 GPa, *J. Geophys. Res.*, 92(B12), 17889-17894.
- Matsui, M. and Busing, W.R. (1983) Calculation of the elastic constants and high-pressure properties of diopside, CaMgSi₂O₆, *Am. Mineral.*, 69, 1090-1095.
- Ming, L.C. and Bassett, W.A. (1974) Laser heating in the diamond anvil press up to 2000 °C sustained and 3000 °C pulsed at pressures up to 260 kilobars, *Rev. Sci. Instrum.*, 45, 1115-1118.
- Ming, L.C. and Manghnani, M.H. (1978) Isothermal compression of bcc transition metals to 100 kbar, *J. Appl. Phys.*, 49(1), 208-212.
- Reid, A.F. and Ringwood, A.E. (1975) High-pressure modification of ScAlO₃ and some geophysical implications, *J. Geophys. Res.*, 80, 3363-3370.
- Ringwood, A.E. and Major, A. (1971) Synthesis of majorite and other high pressure garnets and perovskite, *Earth & Planet. Sci. Lett.*, 12, 411-418.
- 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.
- Yagi, T. Mao, H.K., and Bell, P.M. (1978) Structure and crystal chemistry of perovskite-type MgSiO₃, *Phys. Chem. Mineral.*, 3, 97-110.
- Yagi, T. Akaoki, M. Shimomura, O. Tamai, H., and Akimoto, S. (1987) High pressure and high temperature equations of state of majorite, *High-pressure research in mineral physics*, edited by M.H. Manghnani and Y. Syono, 141-148.
-
- 2003년 5월 20일 원고접수, 2003년 6월 10일 게재승인.