

티탄철석-적철석 용출시료의 구조분석과 상태방정식 연구

Structure Refinement and Equation of State Studies of the Exsolved Ilmenite-Hematite

황길찬(Gil Chan Hwang) · 김영호(Young-Ho Kim)*

경상대학교 지구환경과학과
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Sciences,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 용출구조를 보이는 티탄철석-적철석 광석시료에 대한 구조분석을 리트벨트법을 이용하여 시행하였다. 구조유사체인 두 광물의 분석결과, 기본구조인 팔면체의 형태는 티탄철석의 Ti를 중심으로 한 팔면체(M2)가 정팔면체에 가장 가까운 형태를 보여주며, 다음은 티탄철석의 Fe를 중심으로 한 팔면체(M1)이다. 적철석 팔면체의 경우 M1과 M2 중간정도이다. 고압실험은 두 광물의 회절선이 중첩되는 5.8 GPa까지 시행하였다. 이 압력구간에서 티탄철석은 정상적인 압축성을 보이나, 적철석의 압축은 미미하게 발생하는 비정상적인 거동을 보인다. 이러한 이상거동은 두 광물의 압축성 차이에 의한 차등대응에 의한 것으로 판단된다.

주요어 : 용출, 티탄철석, 적철석, 리트벨트 법, 압축성, 이상거동

ABSTRACT : Exsolution intergrowth of ilmenite and hematite was studied by the Rietveld refinement method. According to the analysis on these two structural analog minerals, it was found that octahedron (M2) of Ti in ilmenite is in the least deformation, then that (M1) of Fe in ilmenite is deformed next, and octahedron deformation of Fe in hematite is between M1 and M2. High pressure compression experiment was performed up to 5.8 GPa, where two minerals' XRD peaks merged completely. Ilmenite shows normal compression behavior, whereas hematite shrinks in very small amount. This kind of abnormal behavior might be due to the differential response to the applied pressure corresponding to the different compressibilities of the minerals each other.

Key words : Exsolution, ilmenite, hematite, Rietveld refinement, compression, abnormal behavior

서론

캐나다 퀘벡의 알라드호수(Allard lake) 인근에는 티탄철석과 적철석이 용출구조를 이루고 있는 광상이 거대하게 분포하고 있다. 1950년대 이후 이 광상을 이루고 있는 광석에 대한 광물학적 특성

및 잔류자기 생성 메커니즘과 더불어 화성(Mars)의 자기이상과 잔류자기가 연계된 연구가 최근까지 집중적으로 시행되어 왔다(Carmichael, 1961; Robinson *et al.*, 2004; McEnroe *et al.*, 2007). 이런 연구의 대부분은 자기(magnetization)의 생성원리와 생성조건에 대한 지질학 및 광물학적인 측면을 연구하는 데 집중되었다.

티탄철석구조를 갖는 규산염광물, $^{VI}Mg^{VI}SiO_3$ -아

*교신저자: yhkim@gnu.ac.kr

키모토이트(akimotoite)가 고온-고압 조건에서 발견된 이후, 티탄철석 및 구조유사체에 대한 많은 연구가 수행되고 있다(Tomioka and Fujino, 1999; Ming *et al.*, 2006). 감람석 다음으로 상부맨틀에 많이 분포할 것으로 예상되는 휘석이 아키모토이트 구조로 상변이하는 것으로 알려져 있으므로, 티탄철석 및 구조유사체는 상부맨틀 하부 또는 맨틀 전이대에 존재할 수 있는 고압광물 중의 하나가 될 수 있다. 또한 FeTiO_3 -티탄철석이 맨틀 내에 독립적으로 존재할 가능성을 배제할 수 없다. 이것은 현재 지구내부에 알려져 있는 부구성광물 외에 FeTiO_3 티탄철석이 소량으로 존재한다면 지구내부의 지진 파속도 등에 많은 영향을 줄 수 있다. 아키모토이트와 같은 새로운 결정구조의 발견과 같이, 고온-고압하에서 티탄철석에 대한 결정구조 연구(Wechsler and Prewitt, 1984) 및 상전이 연구가 이루어졌다(Ito and Matsui, 1979; Syono *et al.*, 1980; Kim, 2002; Ming *et al.*, 2006). 연구 시료는 티탄철석 단성분에 대한 연구가 주류를 이루었다. 이에 반해 Liu (1975)는 MgTiO_3 가 약 40 mol%인 티탄철석에 대한 고온-고압 상변이 연구결과 페롭스카이트로 상변이한 후, 보다 높은 고온-고압 조건에서 산화물로 분해되는 상변이 계통을 밝혀냈다.

본 연구의 목적은 티탄철석이 지구내부의 부구성광물로서의 존재가능성에 대한 기초자료 획득과, 적철석과 용출구조를 이루고 있는 광석시료의 광물학적인 특성을 밝히는 데 있다. 본 논문은 크게 두 부분으로 구성되어 있는데, 하나는 용출조작을 이루고 있는 티탄철석-적철석 시료에 리트벨트법을 적용하여 각 광물의 구조분석을 시행하는 것이다. 다른 하나는 상온에서 고압 실험을 실시하여 압축성에 대한 연구를 하는 것이다.

실험방법

시료

본 연구에 이용한 시료는 캐나다 퀘벡의 알라드 호수 인근에서 채취된 것으로 티탄철석(FeTiO_3)과 적철석(Fe_2O_3)이 용출구조를 이루고 있으며, 대체적인 구성비는 티탄철석이 3/4, 적철석이 1/4이다. 이 지역에 분포하는 대규모 티탄철석광체는 선캠브리아기 회장암에 배대되어 암맥, 렌즈, 암상 등의 형태로 산출되고 있다(Hammond, 1952). 본 연구에 사용한 시료는 하와이대학교 지질학 및 지구

물리학과와 소장품으로 Li Chung Ming 교수가 제공하였다. 광석의 주구성광물은 티탄철석과 적철석이고, 황철석, 운모 등이 미량 포함되어 있다. 화학 분석은 JXA-8100 (JEOL)을 이용하여 전자현미분석(EPMA)을 시행하였다. 실험시료는 분쇄 후 실체현미경하에서 부구성광물이 없는 순수한 티탄철석-적철석 용출시료를 선별하였다. 이 시료를 분말로 만들어 x-선 회절분석 및 고압실험을 시행하였다.

X-선 회절분석

X-선 회절분석은 포항방사광원(Pohang Light Source, PLS)의 8C2 빔라인에서 다중 검출방식 x-선 회절분석기로 시행하였다. 분석범위는 $15^\circ \sim 136^\circ/2\theta$ 이며, 측정간격은 $0.005^\circ/2\theta$ 로 4초/스텝으로 측정하여 총 24,201개의 데이터를 수집하였다. 측정시간은 약 30 rpm의 회전속도로 6 h 30 min간 실시하였다. X-선 파장은 Si[111] 단색화 장치를 이용한 1.5490 \AA (8.0042 keV)의 단색선을 사용하였다. 검출기는 다중검출시스템(multiple detector system)으로, 7개의 검출기가 구간(2θ)별로 동시에 측정하여 짧은 시간에 고해상도의 회절데이터를 다수 획득할 수 있는 시스템이다. 회절선의 누락방지 및 보정을 위해 각 구간별로 약 $1^\circ/2\theta$ 씩 중첩하여 측정하였으며, 이 구간에서 발생하는 에너지 및 측정각의 차이에 따른 값을 보정하였다.

고압실험

고압하에서 x-선 회절실험은 PLS 5A (high flux x-ray scattering, HFXS) 빔라인에서 이미지 플레이트(image plate, IP)와 마오-벨 타입 다이아몬드 앤빌기(Mao-Bell type diamond anvil cell, MB-DAC)를 이용하여 상온에서 시행하였다. 5A 빔라인은 위글러(wiggler)장치가 삽입되어 있어 보다 집중된 방사광(synchrotron radiation, SR)을 이용할 수 있다(이동녕과 신현준, 2002). MB-DAC는 다이아몬드 앤빌이 각각 부착된 피스톤, 실린더 및 레버암(lever arm)으로 구성되어 있으며, 회절각 2θ 는 최대 45° 로 고정되어 있다(Xu *et al.*, 1986). 각분산 x-선 회절법(angular dispersive x-ray diffraction method)을 적용하였으며, x-선의 파장은 0.61992 \AA (20 keV)였다. DAC 내부에 위치한 시료와 IP 사이의 거리는 표준시료 LaB_6 (lanthanum hexaboride)의 회절선을 이용하여 317.935 mm 로

결정하였다. 고압하에서 압력 결정은 직경이 10~30 μm 인 루비볼(ruby ball)의 압력에 의한 파장 변화를 이용하였으며, 레이저로 루비볼 조사(irradiation)했을 때 발생하는 형광파를 분광기로 측정한다. 다음 Mao *et al.* (1986)의 $P(\text{GPa}) = 1904/7.665 [1 + (\Delta\lambda/\lambda_0)^{7.665} - 1]$ 계산식을 사용하였다. 여기서 P는 압력, λ 는 파장이다. 시료방 안에서 압력전달 환경을 정수압상태로 유지하기 위해 메탄올과 에탄올의 부피비율이 4:1인 혼합액을 주입하였다.

결과 및 토의

시료분석

티탄철석은 $\text{TiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 의 3성분계에서 루틸(rutile)과 우스타이트(wüstite)의 중간성분이며 적철석은 단성분을 이루고 있다(Putnis, 1992). 본 광석시료의 표면은 흑회색의 금속광택을 띠고 있으며, 표면에서 티탄철석과 적철석을 육안으로 구분하기 쉽지 않으나 연마한 면에서는 가능하다. 티탄철석, 적철석, 강옥(Al_2O_3)은 육방정계로 적철석군에 속하며 화성암의 부구성광물로 흔하게 산출된다(Klein and Hurlbut, 2002). 일반적으로 천연산 티탄철석의 경우 적철석이 소량으로 동반 산출되며, 본 시료의 경우는 적철석이 다량으로 용출(exsolution)되어 나타나고 있다.

그림 1은 전자현미분석에 의한 BSE (back scattered electron) 이미지이다. 40배로 확대하였을 경우, 티탄철석은 약간 어두운 색의 기질부분을 형성하며 적철석은 티탄철석보다 밝은 부분으로 선구조(lineation)형태의 방향성을 보인다(그림 1a). 이러한 구조를 500배로 확대하면 티탄철석 안에 적철석이, 적철석 안에 다시 티탄철석이 선형의 미세한 용출조직을 이루고 있는 것을 관찰할 수 있다(그림 1b). 이것은 McEnroe *et al.* (2007)의 연구결과와 일치하고 있다.

출발시료에 대한 x-선 회절분석결과 티탄철석은 ICDD PDF 75-1211 (Wechsler and Prewitt, 1984)과 적철석은 PDF 86-0550 (Maslen *et al.*, 1994)의 결과와 일치하였다(그림 2). 그림 2에 나타난 티탄철석과 적철석의 회절패턴은 두 광물이 구조 유사체이므로 거의 동일하게 나타나며, 면 간격(d-spacing)값 역시 회절피크가 인접하고 있어 서로 근사한 값을 보인다. 티탄철석의 회절피크 강도는 대체적으로 적철석에 비해 약 2배 정도 높다.

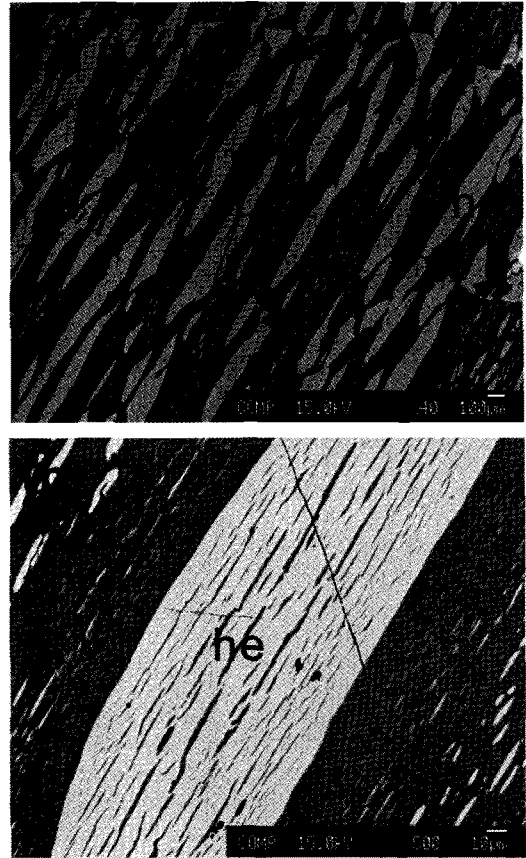


Fig. 1. Back scattered electron images of the exsolved ilmenite and hematite by EPMA. Dark-grey color is for (il)ilmenite and light-grey color for (he)hematite. Black spots are carbon lumps. (a) magnified in 40 times, (b) magnified in 500 times.

리트벨트 구조분석

구조분석은 Fullprof (v2009) 소프트웨어(Rietveld, 1969; Rodríguez-Carvajal, 2001)를 이용하였다. 출발모델로 티탄철석은 Harrison *et al.* (2000)의 결과와 적철석은 Rozenberg *et al.* (2002)의 연구결과를 이용하였다. 공간군은 티탄철석이 $R\bar{3}$ (148), 적철석이 $R\bar{3}c$ (167)이며 모두 육방정계이다(Harrison *et al.*, 2000; Harrison and Redfern, 2001). 회절선 계산은 Tompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt 함수를 사용하였다(Finger *et al.*, 1994). 회절선의 반치폭(full-width half maximum, FWHM) 계산을 위한 U, V, W (instrumental resolution function, IRF)는 0.0000030, 0.0000050, 0.0000110을 이용

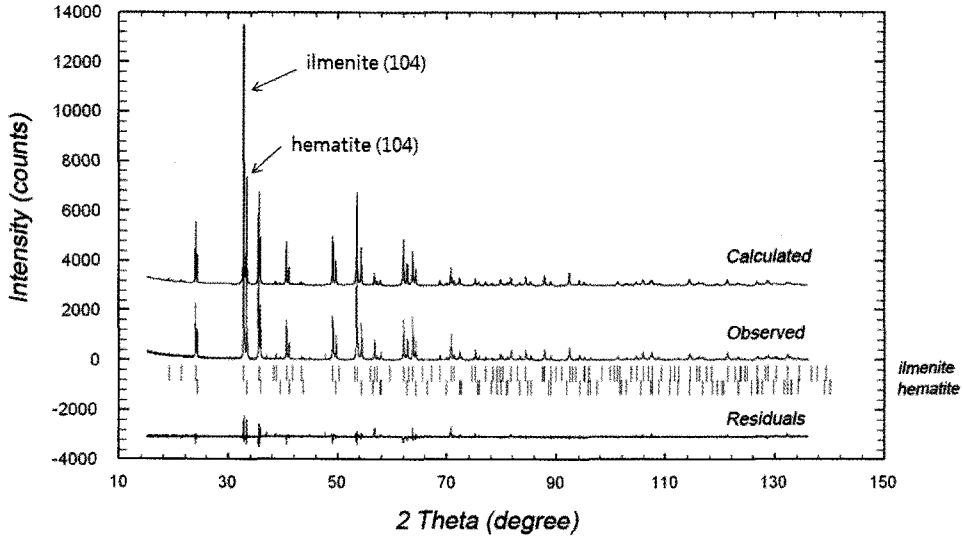


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for Rietveld refinement of the exsolved ilmenite and hematite using Fullprof suite. Starting models used for ilmenite and hematite were Harrison *et al.* (2000) and Rozenberg *et al.* (2002), respectively. Vertical bars are Bragg reflection, which upper ones are for ilmenite and lower ones for hematite.

하였으며(Fullprof man-wl p21), 이것은 PLS 8C2 고분해능 x-선 회절분석기의 고유값이다. 다음으로 리트벨트 구조정밀화 순서는 ① 기저선(background)을 먼저 설정하고, 다음으로 ② 스케일(scale factor), ③ 단위포 격자상수($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), ④ 방향성(preferred orientation), ⑤ 비대칭성(asymmetry parameters) 순서로 계산한 후 ⑥ 결정형(shape), ⑦ 열등방성(isotropic displacement)을 고려하였으며 마지막으로 ⑧ 원자좌표(atomic coordinates)를 계산하였다(Rodríguez-Carvajal, 2001). 계산된 회절패턴 및 R-factors 값들은 신뢰할 수 있는 범위에 들어올 때까지 반복 계산하였다. 그림 2는 리트벨트 구조분석 회절패턴이다. 상부 수직바는 티탄철석의 브래그 회절 위치이고 하부는 적철석의 위치이다. 시료로부터 측정된 회절선(observed)과 계산된 회절선(calculated)의 차이값(residuals)이 국부적인 곳을 제외하면 전체적으로 계산된 값이 잘 일치함을 알 수 있다. R-factors 값은 $R_p = 11.5\%$, $R_{wp} = 15.4\%$, $R_{exp} = 9.69\%$, $R_B = 7.00\%/5.25\%$ (ilmenite/hematite), S (goodness of fit) = 1.6, $\chi^2 = 2.54$ 이다(표 1). 티탄철석의 계산된 격자상수는 $a = 5.08287(2)$ Å, $c = 14.0511(1)$ Å 이고, 체적은 $V = 314.382(3)$ Å³이다. 적철석은 $a = 5.04378(4)$ Å, $c = 13.7757(2)$ Å 이고, 체적은 $V = 303.499(5)$ Å³이다.

표 2는 리트벨트 구조해석에 의한 원자자리와

Table 1. Experimental details of the PLS 8C2 and final parameters for structure refinements of the exsolved ilmenite and hematite (Young, 1993)

	Ilmenite	Hematite
Equipment	High resolution X-ray diffractometer at the PLS 8C2 beamline	
Radiation/Monochromator	Synchrotron/Si[111] (8.0042 keV = 1.5490 Å)	
Rietveld software	Fullprof suite v2009 (Rodríguez-Carvajal, 2001)	
Space group	$R\bar{3}$	$R\bar{3}c$
Step size/step time	0.005°2 θ /4 sec	
2 θ scan range	15°~136°	
No. of steps	24201	
R_p (%)	11.5	
R_{wp} (%)	15.4	
R_{exp} (%)	9.69	
R_B (%)	7.00	5.25
S (Goff)	1.6	
D-W	1.9613	

자리점유를 값이다. 티탄철석의 Fe와 Ti 이온은 6c

Table 2. Atomic positions of ilmenite and hematite determined by Rietveld structure refinement

Atom Site	x	y	z	k
Ilmenite				
Fe 6c	0	0	0.3556(2)	0.338(2)
Ti 6c	0	0	0.1461(2)	0.362(3)
O 18f	0.3250(7)	-0.7100(7)	0.2440(5)	
Hematite				
Fe 12c	0	0	0.35524(8)	0.683(5)
O 18e	0	0.3027(9)	0.25	

k: site occupancy

(0, 0, 0.3556), (0, 0, 0.1461)에, O는 18f(0.3250, -0.7100, 0.2405)에 위치하며 자리점유율은 M1(FeO₆)이 0.348(2), M2(TiO₆)가 0.362(3)이다. 적철석의 Fe는 12c (0, 0, 0.35524) 자리에, O는 18e(0, 0.3027, 0.25)에 위치하며 자리점유율은 0.683(5)이다. 티탄철석의 경우 같은 시료를 일반 Cu x-선원을 사용하여 얻은 회절데이터로 분석한 결과 O는 18f (0.289, -0.034, 0.2478)에 위치하고 있다. 두 분석값을 비교하면 x-자리값과 y-자리값은 차이가 있는데, 특히 y-값은 -0.7100과 -0.034로 다소 큰 차이를 보인다. 또한 출발 값인 0.0242(1)와도 다소 차이가 있다. 이렇게 차이가 나는 이유는 이용한 x-선원이 다르고 이에 의해 야기된 계산의 정밀도 차이에 의한 결과로 판단된다. 즉 방사광은 Si[111]을 이용한 단색선으로 24,201개(15°~136°/2θ)의 데이터를, 후연단색화장치가 부착된 Cu x-선원으로 5,501개(10°~120°/2θ)의 데이터를 각각 획득하여 분석에 이용하였다.

표 3은 원자간 거리와 결합각이다. 티탄철석의 Fe1-Fe1, Fe1-Ti1 양이온간의 거리는 3.0080(4) Å, Fe1-Fe2, Fe1-Ti2의 거리는 2.940(2) Å이다. 적철석의 Fe-Fe 양이온간의 거리는 2.897(1) Å, 2.9732(2) Å이다. 티탄철석의 FeO₆(M1) 팔면체의 Fe-O1 결합거리는 2.248 Å × 3, 2.103 Å × 3이고, 결합각 O1-Fe1-O1은 75.2(2)° × 3, 87.5(2)° × 3, 92.6(2)° × 3, 160.8(3)° × 3, 101.8(2)° × 3이다. TiO₆(M2) 팔면체의 Ti-O1 결합거리는 2.077 Å × 3, 1.822 Å × 3이고, 결합각 O1-Ti2-O1은 80.4(2)° × 3, 94.2(2)° × 3, 163.0(2)° × 3, 82.6(2)° × 3, 101.8(3)° × 3이다. 적철석 팔면체 FeO₆의 Fe-O1 결합거리는 2.11 Å × 3, 1.91 Å × 3이고, 결합각 O-Fe-O은 78.1(2)° ×

Table 3. Interatomic bond distances and angles of the ilmenite and hematite

	Distance (Å)	Angle (°)
Ilmenite		
cation-cation	Fe1-Fe1, Ti1: 3.0080(4)	
	Fe1-Fe2, Ti2: 2.940(2)	
FeO ₆	O1-Fe1-O1: 75.2(2)×3, 87.5(2)×3, 92.6(2)×3, 101.8(2)×3, 160.8(3)×3	
	Fe1-O1: 2.248(3)×3, 2.103(3)×3	
cation-cation	Ti2-Fe1, Ti1: 2.940(2)	
	Ti2-Fe2, Ti2: 2.9828(4)	
TiO ₆	O1-Ti2-O1: 80.4(2)×3, 82.6(2)×3, 94.2(2)×3, 101.8(3)×3, 163.0(2)×3	
	Ti1-O1: 2.077(3)×3, 1.822(3)×3	
Hematite		
cation-cation	Fe-Fe: 2.897(1), 2.9732(2)	
	O-Fe-O: 78.1(2)×3, 86.0(1)×3, 90.6(1)×3, 102.5(2)×3, 162.1(3)×3	
FeO ₆	Fe-O: 2.112(3), 2.112(1)×2, 1.951(3), 1.951(2)×2	

3, 162.1(3)° × 3, 90.6(1)° × 3, 86.0(1)° × 3, 102.5(2)° × 3이다. 팔면체들의 체적은 M1=12.92 Å³, M2=9.75 Å³, 적철석=11.82 Å³이다(Crystallmaker v2.5). 이렇게 계산된 원자 간의 각도를 보면 티탄철석과 적철석을 이루는 팔면체는 모두 찌그러진 형태이다. 상대적으로 찌그러짐 정도가 심한 순서는 티탄철석의 Fe를 중심으로 한 M1 팔면체 > Ti를 중심으로 한 M2 팔면체이고, 적철석과 함께 비교해 보면 M1 > 적철석의 팔면체 > M2의 순서이다. 전체적으로 티탄철석의 M2 팔면체가 정팔면체에 보다 가까운 형태를 보여준다.

그림 3은 (a) 티탄철석과 (b) 적철석구조이다. 티탄철석과 적철석 모두 팔면체(octahedron)로 구성되어 있으며 티탄철석은 1:1층 구조로 ABAB로 반복적으로 구성된다. A는 FeO₆이고, B는 TiO₆의 팔면체다. 티탄철석과 적철석의 구조는 유사한 구조를 가지며 그림의 정면은 [1̄1̄0]에서 구조 전체를 관찰하기 위해 단위격자를 약간 앞으로 기울인 형태이다. 티탄철석과 적철석구조를 상부 [001] 면

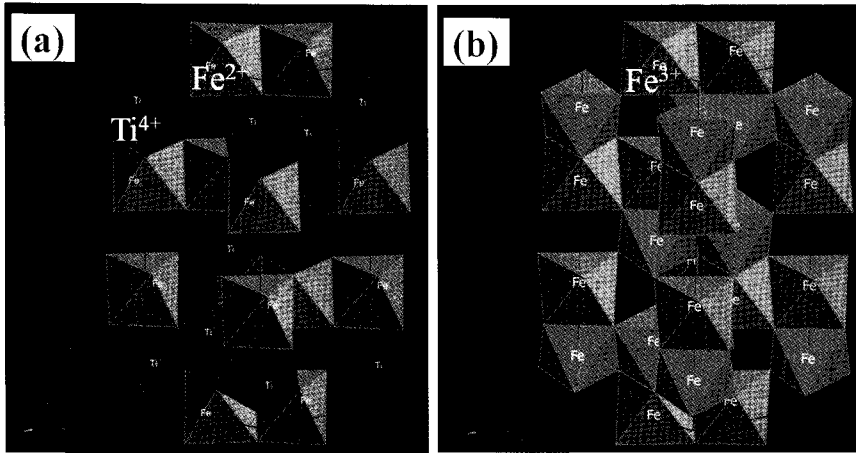


Fig. 3. (a) Ilmenite ($R\bar{3}$) and (b) hematite ($R\bar{3}c$) structures showing rhombohedra system.

에서 볼 경우 6각 환형 형태를 가지며 이웃한 팔면체끼리 능(edge)을 공유하고 팔면체 내의 양이온의 위치는 지그재그 형태로 구성되어 있다. 이것은 이웃한 팔면체끼리 반대 방향으로 능을 공유하면서 6각 환형구조를 이루기 때문이다. 6각 환형구조를 형성하기 위해서는 팔면체끼리 180°씩 반대로 번갈아 가면서 능을 공유해야 하며, 이때 6각 환형의 가운데는 비어 있는 형태이다. [001]면에서 티탄철석 양이온의 가로 배열형태는 ABVBVABV.....로 분포하고, 적철석은 AAVAAV...형태로 반복적으로 분포한다. 여기서 A는 Fe, B는 Ti, V는 빈공간이다. 일반적으로 티탄철석의 Fe는 2가 철이며 적철석의 Fe는 3가 철로 구성되는 것으로 연구되었다(최진범과 조현구, 1996). 최진범과 조현구(1996)의 피스파우어 연구에서 티탄철석의 M1($Fe^{2+}O_6$), M2($Ti^{4+}O_6$) 팔면체에서 M2에도 Fe^{2+} 가 일정부분을 차지하고, 적철석과의 고용체에서는 Fe^{3+} 가 M1, M2 모두에 일정부분 차지하며 M2에 더 우호적으로 치환하는 것으로 연구되었다. 고용체에서 적철석의 함량이 증가할 경우 Fe^{2+} , Ti^{4+} 를 Fe^{3+} 가 치환을 하게 되며 이것은 M2 자리에 더 우호적으로 치환하는 것으로 연구하였다. 본 연구의 리트벨트 해석결과 M1의 k가 101.5%, M2가 108.6%이다(표 2).

고압실험

그림 4는 압력에 따른 회절패턴이다. 상온상압조건에서 티탄철석의 회절패턴(012), (104), (110), (006), (113), (021), (202), (024), (11 $\bar{6}$), (018)이

Table 4. Variations of lattice parameters and volume with pressures

P (GPa)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	V/V ₀
Ilmenite				
0.0	5.0799	14.0364	313.678	1.0000
1.0	5.0773	14.035	313.326	0.9989
1.2	5.0755	14.0344	313.090	0.9981
1.5	5.0689	14.0321	312.225	0.9954
2.1	5.0671	14.032	312.001	0.9947
2.8	5.0562	14.0236	310.474	0.9898
3.8	5.0292	14.0697	308.177	0.9825
4.5	5.0214	14.0517	306.829	0.9782
4.9	5.0211	14.0087	305.854	0.9751
5.8	5.02	13.9233	303.856	0.9687
Hematite				
0.0	5.0409	13.7622	302.846	1.0000
1.0	5.0403	13.7556	302.629	0.9993
1.2	5.0401	13.7539	302.567	0.9991
1.5	5.04	13.7515	302.503	0.9989
2.1	5.0397	13.7498	302.429	0.9986
2.8	5.0396	13.7489	302.397	0.9985
3.8	5.0397	13.7406	302.227	0.9980
4.5	5.0322	13.7622	301.802	0.9966
4.9	5.0296	13.7674	301.604	0.9959
5.8	5.0273	13.7705	301.396	0.9952

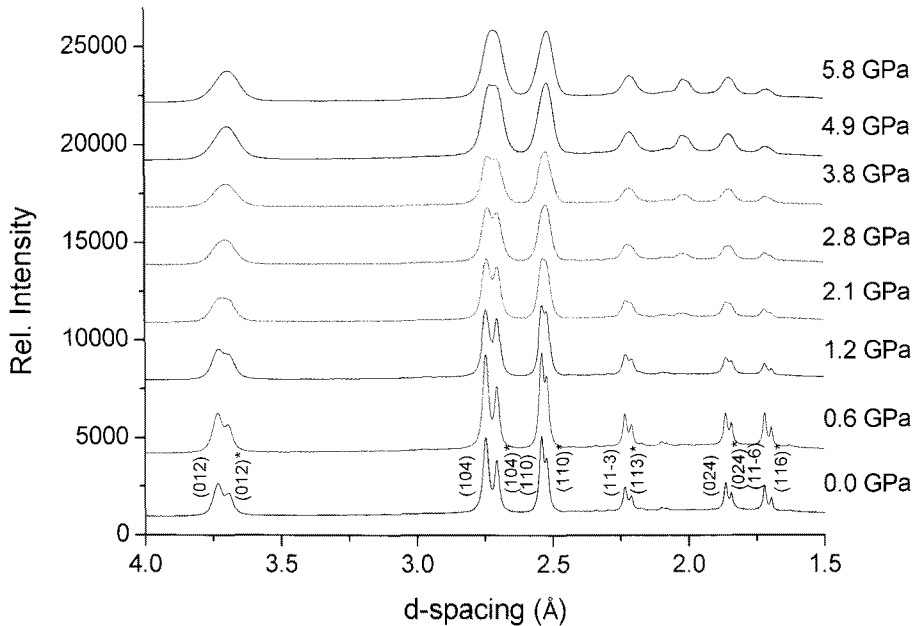


Fig. 4. A series of XRD pattern with increasing pressures. Asterisks are for hematite peaks.

Table 5. Comparison of the bulk moduli of hematite structural analogs

Phase	K_0 (GPa)	K_0'	Reference
ilmenite	177 ± 3	4	Wechsler and Prewitt (1984)
ilmenite	168 ± 3	5 ± 1	Liu and Liu (1986)
ilmenite	210 ± 3	4	This study
hematite	225	4	Finger and Hazen (1980)
hematite	199 ± 6	4	Willburn and Bassett (1978)
hematite	228 ± 15	4	Bassett and Takahashi (1974)
hematite	178 ± 4	4	Sato-Sorensen (1983)
hematite	1241 ± 5	4	This study
corundum	253 ± 1	5 ± 0.4	Richet <i>et al.</i> (1988)
corundum	226 ± 2	4	Sato and Akimoto (1979)
corundum	257 ± 6	4	Finger and Hazen (1978)

관찰되었고, 적철석은 회절피크 (012), (104), (110), (006), (113), (202), (024), (116), (018)이 관찰되었다. 고압실험에서도 상온상압에서와 같이 티탄철석 (104)가 주 회절피크로 관찰되나 고압상태에서 상온상압상태와 같은 고해상도의 회절패턴을 얻기 어렵기 때문에 가깝게 존재하는 두 광물상(phase)의 회절피크는 몇몇 회절피크를 제외하고는

뚜렷하게 구분되지 않는다. 특히 압력이 증가할수록 두 상의 중첩으로 회절피크의 구분이 점점 어려워져 고압실험은 5.81 GPa까지 시행된 데이터만 이용하였다. 이러한 이유는 가압을 할 경우, 시료의 약 3/4을 차지하는 티탄철석이 적철석보다 더 빠르게 압축되기 때문이다. 즉 체적탄성률이 낮기 때문에 쉽게 압축되어 티탄철석의 회절피크가 적철석의 회절피크와 중첩되어 5.81 GPa 이상에서 구분이 불가능하게 된다. 이 문제를 해결하기 위해서는 더 높은 상 분해능을 가지는 조건에서 실험을 실시하면 되나, 고압실험의 특성상(즉, 방사광, 고압기기, 검출기) 이러한 조건을 구현하기는 쉽지 않다. 그림 4에서 d-값이 약 2.01 Å인 회절피크가 1.5 GPa 관찰되며 승압시 회절강도가 점점 증가하고 있다. 이 회절피크의 존재를 확인하기 위해 독립적인 고압실험을 시행하였으나 반복하여 관찰하지는 못하였다. 티탄철석은 약 14 GPa 이상의 압력을 받으면 페롭스카이트상 내지 LiNbO_3 상으로 상변이 한다(Ko and Prewitt, 1988; Ross *et al.*, 1989). 그러나 본 실험의 5.81 GPa까지의 압력범위는 매우 낮기 때문에 상변이가 발생하기는 어려워 새로운 상의 회절피크일 가능성은 적은 것으로 판단된다. 이것은 준안정(metastable)한 상태의 광물상일 가능성이 높은 것으로 판단된다. 압력에 따

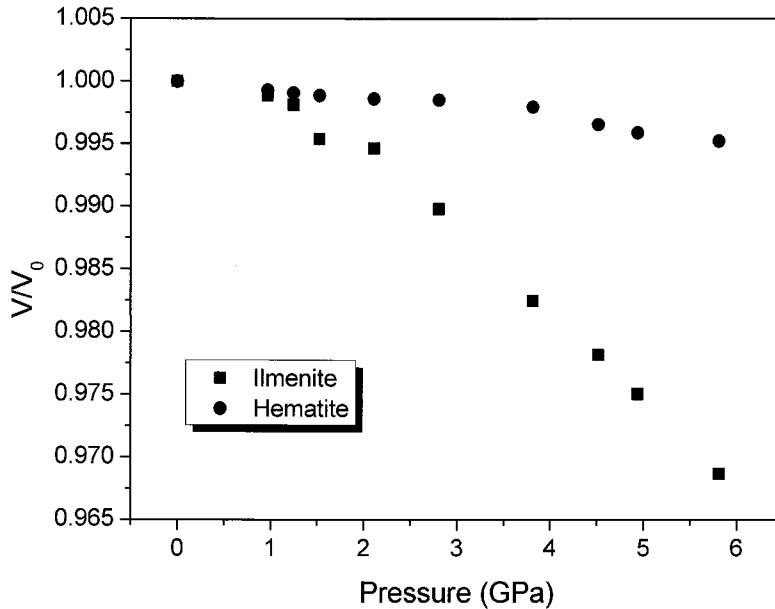


Fig. 5. Compression of the exsolved ilmenite and hematite.

른 격자상수 및 체적변화값을 표 4 및 그림 5에 표시하였다.

체적탄성률(bulk modulus)은 머네한 상태방정식(Murnaghan equation of state), $P = K_0/K_0' [(V_0/V^{K_0'}) - 1]$ 을 이용하여 계산하였다(Murnaghan, 1951; Xu *et al.*, 1994). 여기서 P는 압력이며, K_0 는 체적탄성률, K_0' 은 체적탄성률의 압력에 따른 미분값이다. 계산된 체적탄성률은 티탄철석이 210 ± 3 GPa, 적철석이 1241 ± 2 GPa이다. 표 5에서 체적탄성률의 선행연구에 의하면 티탄철석은 약 168~177 GPa, 적철석은 178~228 GPa, 강옥은 226~257 GPa의 범위의 값을 갖는다. 본 연구의 티탄철석의 체적탄성률(K)이 다소 높은 값을 보이는 이유는 시료의 화학성분 조성과 시료 환경으로 고려해 볼 수 있다. EPMA에 의한 티탄철석의 광물조성은 FeTiO₃ 87.1 wt%, MgTiO₃ 12.9 wt%이며, Fe가 Mg에 의해 치환되어 있을 경우 압축성에 영향을 받을 수 있다. 이러한 대표적인 예로 올리빈의 경우 Mg 단성분인 폴스테라이트(forsterite)가 Fe 단성분인 페이알라이트(fayalite)에 비해 높은 체적탄성률을 보이고 있다. 적철석의 경우 K값이 1,241 GPa로 상상을 초월하는 비현실적인 값이다. 지구물질 중 이런 물질은 존재하지 않는다. McMillan (2002)에 의하면 가장 높은 체적탄성률을 보이는 것은 MoN으로 487 GPa이다. 이렇게 적철석이 비정상적인

값이 관측된 이유는 두 종류의 광물이 혼합된 시료에 압력이 가해질 경우 압축성이 높은 광물구조가 먼저 반응하여 압력을 흡수함에 따라 적철석이 상대적으로 완화되어 압력에 비해 압축성이 낮게 적용되어 비정상적으로 매우 높은 체적탄성률을 보이는 것으로 판단된다. 즉 약 ~1 GPa까지의 저압 부분에서 시료가 정상적인 압력을 받지 못한 것이다. 이것은 실험의 압력범위가 높아질 경우 적철석에 정상적으로 가압이 이루어질 것으로 판단된다. 따라서 적철석의 체적탄성률은 고압에서 상분리가 가능한 조건하에서 보다 넓은 범위의 압력값을 이용하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

결론

전자현미분석에 의한 BSE 이미지에 의해 티탄철석과 적철석이 서로 미세한 용출조직을 이루고 있는 것을 확인하였다. 리트벨트 구조분석에 의한 티탄철석 및 적철석 팔면체의 찌그러짐 정도는 티탄철석의 경우 M1 > M2이고, 적철석과 비교하면 M1 > 적철석의 팔면체 > M2의 순서이다. 고압실험은 5.81 GPa에서 티탄철석과 적철석의 회절선이 중첩되므로 이 이상의 압력에서 압축거동을 판단하기는 어렵다. 체적탄성률은 티탄철석이 210 ± 3 GPa, 적철석이 1241 ± 2 GPa이다. 적철석의 K값이

1,241 GPa로 비정상적인 것은 압축률이 낮은 티탄 철석이 압력을 흡수하기 때문에 발생한 현상으로 판단된다. 적철석의 체적탄성률은 고압에서 상분리가 가능한 조건하에서 보다 넓은 범위의 압력값을 이용하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이다(과제번호 2009-0073578). 포항방사광가속기는 교육과학기술부와 POSTECH의 지원에 의해 운영되며, 본 실험의 x-선 회절분석은 8C2 빔라인에서, 고압실험은 5A 빔라인에서 각각 시행하였다. 포항방사광가속기의 지원에 감사드린다. 시료를 제공해준 하와이대학 지질학 및 지구물리학과 Li Chung Ming 교수에게 감사드린다. 본 논문을 심사하고 많은 조언과 지적을 해주신 최진범 교수, 이용재 교수께 감사사를 드린다.

참고문헌

이동녕, 신현준 (2002) 방사광과학입문. 청문각, 485.
 최진범, 조현구 (1996) 하동 화강암체 내에서 산출하는 티탄철석의 결정화학. 한국광물학회지, 9, 43-53.
 Bassett, W.A. and Takahashi, T. (1974) X-ray diffraction studies up to 300 kbar. In: Wentorf, R.H. (ed.), *Advanced in High Pressure Research*, Academic Press, New York, 165-247.
 Carmichael, C.M. (1961) The magnetic properties of ilmenite-hematite crystals. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 243, 508-530.
 Finger, L. and Hazen, R.M. (1978) Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar. *J. Appl. Phys.*, 49, 5823.
 Finger, L. and Hazen, R.M. (1980) Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃ and V₂O₃ to 50 kbar. *J. Appl. Phys.*, 51, 5362-5367.
 Finger, L.W., Cox, D.E., and Jephcoat, A.P. (1994) A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. App. Crys.*, 27, 892-900.
 Hammond, P. (1952) Allard lake [Quebec] ilmenite deposits. *Economic Geology*, 47, 634-649.
 Harrison, R.J., Redfern, S.A.T., and Smith, R.I. (2000) In-situ study of the $R\bar{3}$ to $R\bar{3}c$ phase transition in the ilmenite-hematite solid solution using time-of-flight neutron powder diffraction. *Am. Mineral.*, 85, 194-205.
 Harrison, R.J. and Redfern, S.A.T. (2001) Short- and long-range ordering in the ilmenite-hematite solid solution. *Phys. Chem. Min.*, 28, 399-412.

Ito, E. and Matsui, Y. (1979) High pressure transformations in silicates, germanate, and titanates with ABO₃ stoichiometry. *Phys. Chem. Minerals*, 4, 265-273.
 Kim, Y.-H. (2002) Phase transition study on ilmenite under high pressure and temperature. *J. Miner. Soc. Korea*, 15, 161-169.
 Klein, C. and Hulbut, Jr. C.S. (2002) *Manual of mineralogy* (20th ed), John Wiley and Sons, 596p.
 Ko, J. and Prewitt, C.T. (1988) High-pressure phase transition in MnTiO₃ from the ilmenite to the LiNbO₃ structure. *Phys. Chem. Minerals*, 15, 355-362.
 Liu, L. (1975) High pressure phase transformations and compressions of ilmenite and rutile: I. experimental results. *Phys. Earth & Planet. Int.*, 10, 167-176.
 Liu, M. and Liu, L. (1986) Compressions and phase transitions of tin of half a megabar. *High Temp.-High Press*, 18, 79-85.
 Mao, H.K., Xu, J., and Bell, P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.*, 91, 4673-4676.
 Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Streltsova, N.R., and Ishizawa, N. (1994) Synchrotron x-ray study of the electron density in α -Fe₂O₃. *Acta Cryst.*, 50, 435-441.
 McEnroe, S.A., Robinson, P., Langenhorst, F., Frandsen, C., Terry, M.P., and Ballaran, T.B. (2007) Magnetization of exsolution intergrowths of hematite and ilmenite: Mineral chemistry, phase relations, and magnetic properties of hemo-ilmenite ores with micron- to nanometer-scale lamellae from Allard Lake, Quebec. *J. Geophys. Res.*, 112.
 McMillan, P.F. (2002) New materials from high-pressure experiments. *Nature Materials*, 1, 19-25.
 Ming, L.C., Kim, Y.H., Uchida, T., Wang, Y., and Rivers, M. (2006) In-situ x-ray diffraction study of phase transitions of FeTiO₃ at high pressures and temperatures using a large-volume press and synchrotron radiation. *Am. Mineral.*, 91, 120-126.
 Murnaghan, F.D. (1951) *Finite deformations of an elastic solid*. Wiley, New York.
 Putnis, A. (1992) *Introduction to mineral sciences*. Cambridge University Press, p. 457.
 Reichen, L.E. and Fahey, J.J. (1962) An improved method for the determination of FeO in rocks and minerals including garnet. *USGS, Bull.*, 1144B, 1-5.
 Richet, P., Mao, H.K., Hazen, P.M., and Bell, P.M. (1988) Static compression and equation of state of CaO to 1.35 Mbar. *J. Geophys. Res.*, 93, 15279-15288.
 Rietveld, H.M. (1969) A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 2,

- 65-71.
- Robinson, P., Harrison, R.J., McEnroe, S.A., and Hargraves, R.B. (2004) Nature and origin of lamellar magnetism in the hematite-ilmenite series. *Am. Mineral.*, 89, 725-747.
- Rodríguez-Carvajal (2001) Fullprof 2000 manual (v2001).
- Ross, N.L., Ko, J., and Prewitt, C.T. (1989) A new phase transition in $MnTiO_3$: $LiNbO_3$ -perovskite structure. *Phys. Chem. Minerals*, 16, 621-629.
- Rozenberg, G.K., Dubrovinsky, L.S., Pasternak, M.P., Naaman, O., Le Bihan, T., and Ahuja, R. (2002) High-pressure structural studies of hematite Fe_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 65, 064112.
- Sato, Y. and Akimoto, S. (1979) Hydrostatic compression of four corundum-type compounds: $\alpha-Al_2O_3$, V_2O_5 , Cr_2O_3 and $\alpha-Fe_2O_3$. *J. Appl. Phys.*, 50, 5285-5291.
- Sato-Sorensen, Y. (1983) Phase transitions and equations of state for the sodium halides: NaF, NaCl, NaBr and NaI. *J. Geophys. Res.*, 88, 3543-3548.
- Syono, Y., Yamauchi, H., Ito, A., Someya, Y., Ito, E., Matsui, Y., Akaogi, M., and Akimoto, S. (1980) Magnetic properties of the disordered ilmenite $FeTiO_3$ II synthesized at very high pressure in FERRITES: Proceedings of International Conference, Japan, 192-195.
- Tomioka, N. and Fujino, K. (1999) Akimotoite, $(Mg, Fe)SiO_3$, a new silicate mineral of the ilmenite group in the Tenham chondrite. *Am. Mineral.*, 84, 267-271.
- Wechsler, B.A. and Prewitt, C.T. (1984) Crystal structure of ilmenite ($FeTiO_3$) at high temperature and at high pressure. *Am. Mineral.*, 69, 176-185.
- Wilburn, D.R. and Bassett, W.A. (1978) Hydrostatic compression of iron and related compounds: an overview. *Am. Mineral.*, 63, 591-596.
- Xu, J.A., Mao, H.K., and Bell, P.M. (1986) High-pressure ruby and diamond fluorescence: observations at 0.21 to 0.55 terapascals, *Science*, 232, 1404-1406.
- Xu, J., Hu, J., Ming, L., Huang, E., and Xie, H. (1994) The compression of diaspore, $AlO(OH)$ at room temperature, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 161-164.
- Young, R.A. (1993) *The Rietveld method*. IUCr., Oxford, p. 298.

접수일(2011년 8월 24일), 수정일(1차 : 2011년 9월 22일),
 게재확정일(2011년 9월 22일)