

고압 하에서 어안석(KF)의 거동 연구

High Pressure Behavior Study of the Apophyllite (KF)

김영호(Young-Ho Kim)^{1,*} · 최진원(Jinwon Choi)¹ · 허소희(Sohee Heo)¹ · 정난경(Nangyeong Jeong)¹ · 황길찬(Gil Chan Hwang)²

¹경상대학교 지질학과 및 기초과학연구소

(Department of Geology and Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang National University, Jinju, Korea)

²연세대학교 지구시스템학과

(Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul, Korea)

요약 : 층상규산염광물인 천연산 어안석(KF)($K_{0.84}Ca_{3.99}Si_{7.70}O_{20}F_{0.72} \cdot 8H_2O$)에 대한 고압실험을 상온에서 시행하였다. 출발시료의 격자상수 값은 다음과 같다: $a_0 = 8.954(2) \text{ \AA}$, $c_0 = 15.795(2) \text{ \AA}$, $V_0 = 1266.4(4) \text{ \AA}^3$. 방사광과 대칭형 다이아몬드엔빌기 및 각분산 X-선회절법을 이용하여 상온에서 7.7 GPa까지 15개의 고압 X-선회절데이터를 획득하였다. 어안석(KF)의 체적탄성률은 K_0' 을 4로 고정하였을 때 59(4) GPa로 계산되었다. 압력구간에서 1차상변이를 지시하는 근거는 관찰되지 않았으나, 2차상변이에 대한 징후는 정규화압력 및 정규화응력변형 분석결과로부터 배제할 수 없다.

주요어 : 어안석(KF), 체적탄성률, 상변이, 정규화압력, 정규화응력변형

ABSTRACT : Apophyllite (KF)($K_{0.84}Ca_{3.99}Si_{7.70}O_{20}F_{0.72} \cdot 8H_2O$), one of the sheet silicates, was compressed up to 7.7 GPa at ambient temperature and 15 high pressure data were obtained. Lattice parameters of the starting specimen were as follows: $a_0 = 8.954(2) \text{ \AA}$, $c_0 = 15.795(2) \text{ \AA}$, $V_0 = 1266.4(4) \text{ \AA}^3$. Symmetrical diamond anvil cell was employed with synchrotron radiation in the mode of angular dispersive X-ray diffraction. Bulk modulus was determined to be 59(4) GPa when K_0' is 4. No clear first order phase transition symptom was observed in the series of XRD pattern. However, second-order phase transition cannot be ruled out from the correlation between normalized pressure and strain.

Key words : apophyllite (KF), bulk modulus, phase transition, normalized pressure, normalized strain

서 론

어안석(apophyllite, $(K,Na)Ca_4Si_8O_{20}(F,OH) \cdot 8H_2O$)은 층상규산염 광물이며, 결정계는 정방정계, 공간군은 $P4/mnc$ 이다(Colville *et al.*, 1971). 이전에는 어안석그룹에 속한 광물의 이름은 특정광물로 불렀으나, 1978년에 국제광물협회(IMA)에서 고용체

로 구성된 유사한 화학구조의 광물군을 모두 나타내기 위해 이를 아우르는 기준을 정립하였다. 이에 따라 어안석 광물군에 속하는 광물은 다음과 같이 표시하고 있다: fluorapophyllite (KF), hydroxyapophyllite (KOH), natroapophyllite (NaF)(Dunn *et al.*, 1978; Matsueda *et al.*, 1981). 어안석광물군의 격자는 칼슘, 나트륨, 칼륨, 불소, 물 층과 규

*Corresponding author: +82-55-772-1472, E-mail: yhkim@gnu.ac.kr

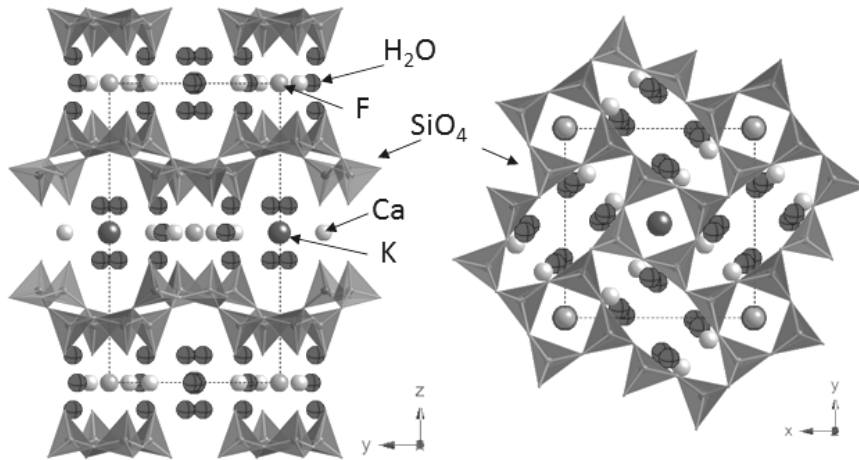


Fig. 1. Crystal structure of appophyllite(KF) viewed down[010](right) and [001](left)(after Stahl, 1993). Silicate sheets are composed of inter-connected four and eight member rings.

산염시트가 교대로 쌓인 층상구조를 이루고 있다 (Matsueda *et al.*, 1981)(Fig. 1). 그러나 다른 층상 규산염 광물군과는 달리, 어안석광물군의 규산염 시트(sheet)는 4개의 SiO₄-사면체가 하나의 고리를 이루며 단위포 내에서 다른 8개의 사면체와 서로 연결되어 있다(Colville *et al.*, 1971). 이와 같은 사면체의 배열 때문에 어안석군에 속한 광물은 전형적인 정방정계이거나 유사-정방정계를 이루고 있다(Fan *et al.*, 2013). 어안석군 광물은 현무암의 기공이나 연계되어 있는 화성암에서 전형적인 2차광물로 산출된다(Fleming *et al.*, 1999).

어안석(KF)에 대한 고압라만분광연구에 의하면 시료가 정압상태에서는 5 GPa까지는 결정구조를 유지하지만, 비정압상태에서는 비정질 상(amorphous phase)으로 상변이하며, 정압상태일 때는 5 GPa 이내에서 압력이 증가함에 따라 대부분의 밴드(band) 파수(wavenumber)는 선형으로 변화하지만 예외적인 밴드도 존재하고 있다(Goryainov *et al.*, 2012). 본 연구에서는 어안석(KF)를 정압상태에서 압력을 가했을 때 발생할 수 있는 결정구조의 변이 가능성을 알아보며 압력에 따른 부피의 변화량을 측정하였다. 이에 더하여 수집한 데이터를 분석하고, 상태방정식 이용해 얻은 체적탄성률을 다른 층상규산염 광물 및 관련 광물군과 비교하였다. 또한 압축데이터의 압축경향과 체적탄성률의 신뢰도를 평가하여 상변이의 개연성을 알아보는데 중점을 두었다.

연구방법

시료분석

천연산 어안석을 분쇄한 다음 실체현미경을 이용하여 불순물이 없는 어안석 알갱이를 분리·선택하였다. 시료의 화학분석은 단결정체를 연마편으로 제작하여 극지연구소의 JXA-8530F (JEOL)를 이용하여 전자현미분석(EPMA)을 총 10회 실시하였다. 연마편은 탄소코팅을 하였으며 분석조건은 15 kV/10 nA이며 빔의 크기는 5 μm이다.

분말 시료는 경상대학교 지질과학과의 SIEMENS D5005 (Bruker-AXS) 고분해능 X-선(Cu K_α) 회절분석기기를 이용하여 5~90°/2θ, 40 kV/40 mA, 0.02 %s 스텝 스캔 조건에서 데이터를 수집한 다음 EVA V 7.0 (Bruker-AXS)을 이용하여 정성분석하였다.

고압실험

방사광(Synchrotron Radiation, SR)을 이용한 상온-고압실험은 포항방사광연구소(Pohang Light Source, PLS-II)의 빔라인(Beam Line, BL) 10C에서 시행되었다. BL-10C에 제공되는 X-선의 파장은 0.61992 Å (20 KeV)이며, 시료로 입사하는 X-선은 직경이 50 μm인 핀홀(pinhole)을 통과하게 된다. 압력발생장치는 대칭형 다이아몬드 앤빌 기

기(symmetrical type diamond anvil cell, SDAC)이며, Type-I인 다이아몬드 앤빌의 쿨렛(culet) 직경은 375 μm 이다.

고압실험을 시행하기 위한 기기의 배치 모드는 각 분산 X-선 회절법(angular dispersive X-ray diffraction method, ADXRD)이며, 데이터를 수집하기 위해 이용한 검출기(detector)는 Mar345 (marXperts) 이미지 플레이트(image plate, 3450 \times 3450 pixels)이다. 시료분석을 하기 위한 제원값과 시료와 검출기 사이의 거리는 표준물질인 LaB₆ (SRM 660a)를 이용하여 측정하였다(Kim *et al.*, 2009).

피스톤과 실린더의 다이아몬드 앤빌 사이에 위치하는 개스킷(gasket)의 재질은 스프링 스틸(spring steel)이며, 이 개스킷의 중앙에 직경이 250 μm 인 홀(hole)을 천공하여 시료방으로 이용하였다. 분말 시료를 넣은 후, 시료방 안의 압력환경을 정압상태(hydrostatic condition)로 유지시켜주기 위해 증류수(pure water)를 주입하였다. 압력 측정은 직경이 약 20 μm 정도인 공모양의 루비볼을 이용하였는데, 레이저(475 nm)로 루비를 조사(irradiation)했을 때 발생하는 형광파의 R1 (694.3 nm) 피크의 위치를 분광기(Acton spectrapro 300i with CCD detector)로 측정하여 압력값을 결정하였다. 루비형광법(ruby fluorescence method)은 압력이 상승하면 루비의 형광파장이 높은 영역으로 이동하는데 이때 이동한 파장의 차이($\Delta\lambda$)를 이용하여 압력을 계산할 수 있다(Bell *et al.*, 1986; Mao *et al.*, 1986; Chijoi *et al.*, 2005). 본 실험에서 결정된 압력값은 다음의 계산식을 이용하였다: $P(\text{GPa}) = 1904/7.665[(1+(\Delta\lambda/\lambda_0))^{7.665}-1]$ (Mao *et al.*, 1986).

상태방정식(equation of state, EOS)은 압력(P), 부피(V), 온도(T)의 상관관계이다. 고체지구물질에 대해 일반적으로 사용되는 상태방정식은 Birch-Murnaghan식(BM EOS)과 Murnaghan식이 있으며 이 외에도 Tait식, natural strain식, Vinet식이 있다(Angel *et al.*, 2014).

- BM EOS,

$$P = 1.5 K_0(x^{-7}-x^{-5})[1-0.75(4-K_0')(x^{-2}-1)],$$

여기서, $x = (V/V_0)^{1/3}$, $K_0' = (dK/dP)_T$

- Murnaghan EOS,

$$P = \frac{K_0}{K_0'}(x^{-k_0'} - 1),$$

여기서, $x = (V/V_0)^{1/3}$, $K_0' = (dK/dP)_T$

- Tait EOS,

$$P = \frac{1}{b} \left[\left(\frac{V_P/V_0}{a} + a - 1 \right)^{-1/c} - 1 \right]$$

여기서, $V_P = V_0(1-a(1-(1+bP)^c))$

$$a = \frac{1+K_0'}{1+K_0'+K_0K_0''}$$

$$K_0 = \frac{1}{abc}$$

$$b = \frac{K_0'}{K_0} - \frac{K_0''}{1+K_0'}$$

$$K_0' = \frac{c+1}{ac} - 1$$

$$c = \frac{1+K_0'+K_0K_0''}{(K_0')^2+K_0'-K_0K_0''}$$

$$K_0'' = \frac{b}{a}(1-a)(c+1)$$

- natural strain EOS,

$$P = 3K_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{f_N} + \frac{3}{2} (K_0' - 2)^{f_N} + \frac{3}{2} (K_0K_0'' + 1 + (K_0' - 2) + (K_0' - 2)^2)^{f_N}$$

여기서, $f_N = \frac{1}{3} \ln \left(\frac{V_0}{V} \right)$

- Vinet EOS,

$$P = K_0 \frac{3f_V}{(1-f_V)^2} \exp(\eta f_V)$$

여기서, $f_V = 1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3}$, $\eta = \frac{3}{2}(K_0' - 1)$

결과 및 토의

시료

어안석 출발시료에 대한 상온-상압 X-회절 데이터는 다음과 같다: 5~90°/2 θ 에서 (101), (110), (103), (004), (212), (114), (220), (105), (214), (215), (116), (315), (420), (317), (0010), (328) 등의 회절선이 관찰되었다(Table 1). 관찰된 회절선 중 가장 강한 것은 (105)인데, (105) 회절선의 최대 강도를 100%로 설정한 다음 나머지 회절선의 상대적인 회절강도를 배정하였다. X-선 회절 데이터로부터 계산한 d-값과 밀러지수를 이용하여 결정된 어안석의 격자상수는 다음과 같다: $a = 8.954(2) \text{ \AA}$, $c = 15.795(2) \text{ \AA}$, $V = 1266.4(4) \text{ \AA}^3$. ICDD PDF (#01-071-1778)의 격자상수($a = 8.9560 \text{ \AA}$, $c = 15.7810 \text{ \AA}$, $V = 1265.79 \text{ \AA}^3$)와 Marriner *et al.*, (1990)의 데이터($a = 8.963(2) \text{ \AA}$, $c = 15.804(2) \text{ \AA}$, $V = 1269.6(4) \text{ \AA}^3$)와 서로 일치하는 것을 알 수 있다.

천연산 어안석에 대한 전자현미분석 결과가 Table 2에 나타나 있다. SiO₂ 함량이 전체의 51.19 wt%를

Table 1. XRD data of apophyllite (KF) at ambient conditions

| I/I_0^* | d_{obs} (Å) | d_{cal} (Å) | (h k l) |
|-----------|----------------------|----------------------|----------|
| 25 | 7.7621 | 7.7895 | (1 0 1) |
| 5 | 6.3266 | 6.3316 | (1 1 0) |
| 35 | 4.5345 | 4.5385 | (1 0 3) |
| 40 | 4.4727 | 4.4771 | (2 0 0) |
| 60 | 3.9417 | 3.9487 | (2 1 1) |
| 35 | 3.5691 | 3.5715 | (2 1 2) |
| 15 | 3.3412 | 3.3505 | (1 1 4) |
| 20 | 3.1677 | 3.1658 | (2 2 0) |
| 100 | 2.9746 | 2.9790 | (1 0 5) |
| 10 | 2.8093 | 2.8117 | (2 1 4) |
| 60 | 2.4785 | 2.4802 | (3 2 0) |
| 15 | 2.4313 | 2.4307 | (4 0 2) |
| 20 | 2.1082 | 2.1085 | (3 2 4) |
| 10 | 2.0038 | 2.0022 | (4 2 0) |
| 20 | 1.7637 | 1.7646 | (3 1 7) |
| 35 | 1.5796 | 1.5795 | (0 0 10) |
| 10 | 1.5463 | 1.5455 | (3 2 8) |

* Relative intensities were determined visually. Lattice parameters were calculated on the basis of the present experimental data; $a = 8.954(2)$ Å, $c = 15.795(2)$ Å, $V = 1266.4(4)$ Å³

차지하며 CaO 24.75 wt%, K₂O 4.39 wt%, F 1.52 wt%이다. TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, FeO, MnO, MgO, Na₂O 등은 극소량이 포함되어 있으며, 이러한 미량 원소는 화학식을 결정하는 과정에서 제외하였다. 이로부터 유도한 화학식은 K_{0.84}Ca_{3.99}Si_{7.70}O₂₀F_{0.72} · 8H₂O이다. 이렇게 결정된 어안석(KF)의 화학식은 27개의 시료를 분석하여 발표한 다양한 어안석(KF)의 화학분석 값과 주요원소의 함량 등이 대체로 일치함을 알 수 있으며(Table 2, Marriner *et al.*, 1990), 본 연구에서 미량원소가 다수 검출된 것은 보다 진보된 기기를 사용한 결과이다.

고압실험

상압(0.0001 GPa)에서부터 7.7 GPa까지 15번의 가압과정을 거쳐 X-선 회절패턴을 수집하였으며, 6

Table 2. Chemistry of the apophyllite (KF)

| elements | (wt%) |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 51.187 |
| TiO ₂ | 0.007 |
| Al ₂ O ₃ | 0.523 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.009 |
| FeO | 0.004 |
| MnO | 0.004 |
| MgO | 0.003 |
| CaO | 24.749 |
| Na ₂ O | 0.172 |
| K ₂ O | 4.386 |
| F | 1.518 |
| Total | 82.573 |

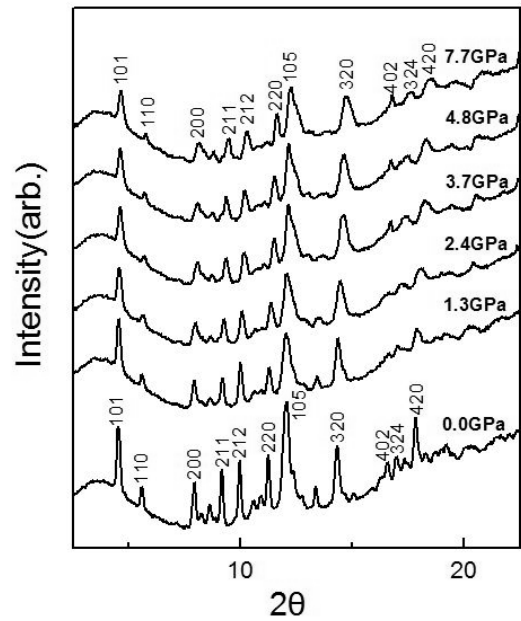


Fig. 2. A series of apophyllite (KF) high pressure XRD patterns.

개의 회절 스펙트럼을 선택하여 일련의 패턴으로 나타내었다(Fig. 2). 압력이 증가하면서 (101), (110), (200), (211), (212), (220), (105), (320), (420) 피크의 강도는 약간의 차이를 보이지만 유의할 만한 변이는 아니며, 또한 새로운 회절피크의 출현도 관찰

Table 3. Lattice parameters, volume and its ratio at each high pressure

| P (GPa) | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>V</i> (Å ³) | <i>V/V</i> ₀ |
|---------|--------------|--------------|----------------------------|-------------------------|
| 0.0 | 8.948(3) | 15.781(9) | 1263.4(10) | 1.000 |
| 0.4 | 8.933(2) | 15.766(7) | 1258.1(7) | 0.9958 |
| 0.7 | 8.925(3) | 15.700(7) | 1250.6(8) | 0.9898 |
| 0.9 | 8.915(3) | 15.627(7) | 1241.9(8) | 0.9830 |
| 1.3 | 8.898(4) | 15.595(1) | 1234.6(1) | 0.9772 |
| 1.5 | 8.884(5) | 15.561(1) | 1228.1(1) | 0.9720 |
| 1.7 | 8.853(9) | 15.545(2) | 1218.3(3) | 0.9643 |
| 2.0 | 8.844(9) | 15.537(2) | 1215.4(3) | 0.9620 |
| 2.4 | 8.836(9) | 15.516(2) | 1211.5(3) | 0.9589 |
| 2.9 | 8.827(8) | 15.484(2) | 1206.3(2) | 0.9548 |
| 3.7 | 8.811(8) | 15.465(2) | 1200.5(2) | 0.9502 |
| 4.4 | 8.770(7) | 15.408(2) | 1185.0(2) | 0.9379 |
| 4.8 | 8.745(7) | 15.409(2) | 1178.3(2) | 0.9326 |
| 5.3 | 8.726(8) | 15.391(2) | 1172.0(2) | 0.9276 |
| 7.7 | 8.649(1) | 15.242(3) | 1140.3(3) | 0.9023 |

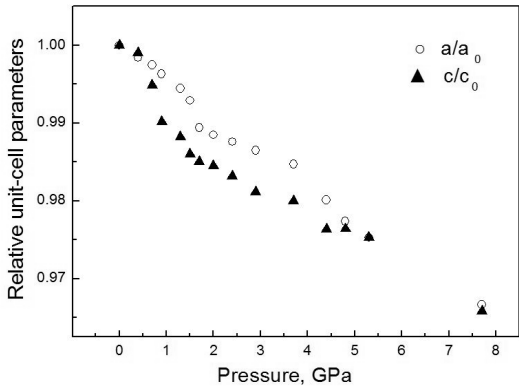


Fig. 3. Axial compression of apophyllite (KF) with pressure.

할 수 없었다.

고압 하에서 수집한 각각의 X-선 회절 데이터로부터 *d*-값을 계산한 다음, 각 피크의 밀러지수를 이용하여 계산한 어안석(KF)의 격자상수와 부피값 및 부피비가 Table 3에 나타나 있다. 압력이 증가함에 따라 *a*축은 8.948(3) Å에서 8.649(1) Å로 *c*축은 15.781(9) Å에서 15.242(3) Å으로 감소한다. 압력의 증가에 따른 격자상수 *a*와 *c*의 압축 패턴이 Fig. 3에 나타나 있다. 0.4 GPa에서 1.3 GPa 구간

에서는 *a*축에 비해 *c*축이 매우 빠르게 압축되고 있다. 격자상수 간에 이러한 압축상태의 차이는 단위 포를 이루는 원소의 배열에 기인한 것으로 판단된다. *c*축을 따라서는 SiO₄ 사면체가 8개 연결되어 있는 층 사이에 Ca 및 K, 그리고 F 및 H₂O가 위치하고 있어 처음으로 압력이 시료에 가해지면 *a*축에 비해 *c*축 방향으로 압력에 의한 영향이 더 크다. *c*축으로 압축이 진행된 상태에서 압력을 더 가하게 되면 1.5 GPa에서 1.7 GPa 구간에서 *a*축의 압축이 더 심하게 나타나는데, 이는 *c*축의 압축이 어느 정도 안정된 상태에 이른 다음 추가로 가해진 압력이 *c*축보다는 *a*축에 영향을 끼치는 것으로 추론할 수 있다. 또 하나의 추론은 시료방에 주입한 증류수의 영향이다. 물은 2 GPa 정도에서 얼음으로 상변이 하는데 얼음과 시료의 반응에 의한 영향을 배제할 수는 없다. 압력이 증가함에 따라 FWHM가 넓어지는 경향을 보이고 있는데(Fig. 2), 이러한 현상은 어안석(KF)가 압력이 증가함에 따라 결정구조가 불안정하게 되어 압력을 더 높이게 되면 비정질화의 가능성도 예상된다. 이러한 가능성을 배제한 상황을 바탕으로 계산한 *a*축과 *c*축의 선형압축계수는 $\beta_a = 4.33 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_c = 4.44 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ 이다. 즉, *a*축과 *c*축의 변화는 *c*-축의 압축률이 *a*-축에 비해 더 높다(Fig. 3).

Table 4. Bulk moduli of several zeolite minerals related to apophyllite. Estimated standard deviations are given in parentheses

| Sample | Formula | K_0 (GPa) | K_0' | Reference |
|-------------------|---|-------------|--------|-------------------------------|
| heulandite | $\text{Na}_{1.7}\text{Ca}_{2.7}\text{Al}_{9.3}\text{Si}_{26.7}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ | 27.5(2) | 4.0 | Comodi <i>et al.</i> , (2001) |
| zeolite Na-A | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ | 22.3(3) | 4.0 | Hriljac (2006) |
| zeolite levyne | $(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | 48(1) | 4.0 | Gatta <i>et al.</i> , (2005) |
| scolecite | $\text{Ca}_{7.9}(\text{Al}_{15.7}\text{Si}_{24.3}\text{O}_{80}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 54.6(7) | 4.0 | Comodi <i>et al.</i> , (2002) |
| apophyllite (KOH) | $\text{K}_{0.95}\text{Ca}_{3.97}\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{OH}_{0.94} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 86(3) | 4.0 | Fan <i>et al.</i> , (2013) |
| apophyllite (KF) | $\text{K}_{0.84}\text{Ca}_{3.99}\text{Si}_{7.70}\text{O}_{20}\text{F}_{0.72} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 59(4) | 4.0 | this study |

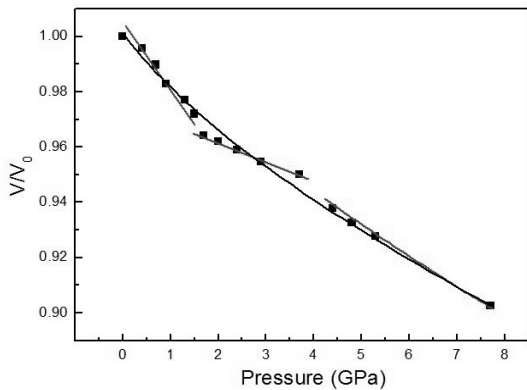


Fig. 4. Compression of the unit cell volume of apophyllite (KF) with pressure.

체적탄성률

부피(V)는 1263.4(10) Å³에서 1140.3(3) Å³로 축소하고 있으며, 이러한 변화 데이터와 패턴이 Table 3과 Fig. 4에 각각 나타나 있다. 이러한 데이터를 BM EOS을 이용하여 어안석(KF)의 체적탄성률(K_0)을 계산하였다. $P = 1.5K_0(x^{-7}-x^{-5}) [1-0.75(4-K_0')(x^{-2}-1)]$. 여기서, $x = (V/V_0)^{1/3}$, $K_0' = (dK/dP)_T$ 이다. $K_0' = 4$ 로 가정하였을 때 어안석(KF)의 체적탄성률은 59(4) GPa로 결정되었다. 이 값을 기존 연구에서 이미 발표된 어안석군 및 불석군에 속하는 광물의 체적탄성률과 비교하였다(Table 4). 불석(zeolite)과 비교를 한 이유는 불석과 어안석이 생성될 때 받는 변성작용의 환경조건이 저온·저압이며 함수광물이라는 유사점 때문이다(Fleming *et al.*, 1999). 그러나 불석은 어안석과 같은 층상규산염(phyllsilicate)이 아니라 텍토규산염(tectosilicate)의 아류(subclass)이며 망상구조(network)를 갖는 광물이다(Colville *et al.*,

Table 5. Bulk moduli of apophyllite (KF) by various equation of state fittings

| EOS* | K_0 (GPa) | K_0' |
|-----------------|-------------|--------|
| Birch-Murnaghan | 59.1(4.0) | 4.0 |
| Murnaghan | 58.9(4.0) | 4.0 |
| Tait | 59.2(4.0) | 4.0 |
| natural strain | 59.3(4.0) | 4.0 |
| Vinet | 59.2(4.0) | 4.0 |

*All EOS were referred from Angel *et al.*, (2014)

1971). 불석광물군에 속하는 나트롤라이트(zeolite Na-A)와 휘불석(heulandite) 및 질불석(scolecite)의 체적탄성률은 각각 22.3, 27.5 GPa 및 54.6 GPa로 대체로 낮은 값을 보이고 있다. 이는 결정구조 내에 존재하는 물분자의 영향에 의한 것으로 판단되며, 각 광물의 결정계, 즉 사방정계인 나트롤라이트, 단사정계에 속하는 휘불석 및 질불석 등 결정구조의 차이로부터 영향을 받을 수도 있다. 불석광물 중의 하나인 레바인(zeolite levyne)의 체적탄성률은 48 GPa로 나트롤라이트에 비해 물 분자 수가 감소함에 따라 압력에 대한 저항도가 증가함을 나타내주고 있다. 어안석(KOH)는 86 GPa로 어안석(KF)의 59 GPa에 비해 높은 체적탄성률을 보이고 있다. 어안석(NaF), 즉 natroapophyllite의 체적탄성률에 대한 발표된 데이터가 없어 비교를 하지 못하였으며, 추후 이에 대한 고압연구가 필요하다.

본 연구에서 얻은 압축데이터를 EoSFit7 프로그램(Angel *et al.*, 2014)을 사용하여 상기한 5종의 상태방정식에 따른 체적탄성률을 계산하였다(Table 5). $K_0'=4$ 로 가정하였을 때, 계산한 결과 값은 모두 58.9 GPa에서 59.3 GPa로 오차의 한계 내에서 거

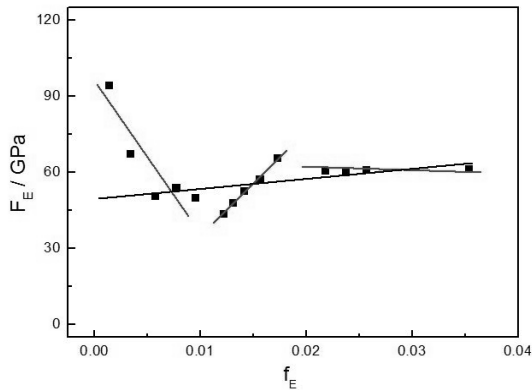


Fig. 5. The relationship between the normalized strain (f_E) and the normalized stress (F_E) for apophyllite (KF) up to 7.7 GPa.

의 같은 값을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 압력의 범위가 넓지 않은 경우에는 상기한 5개의 상태 방정식 중 어느 것을 적용해도 유의하다는 것을 시사하고 있다.

본 연구에서 결정된 어안석(KF)의 체적탄성률은 BM EOS을 이용하여 계산되었는데 이에 대한 신뢰도를 평가하였다. 이렇게 하는 이유는 압력의 증가에 따른 부피의 압축이 보인 비정상적인 거동 때문이다. Fig. 4에, 압력을 3구간 즉, 1.5 GPa~1.7 GPa, 1.7 GPa~3.7 GPa 및 4.4 GPa~7.7 GPa로 분리하여 각각의 압축데이터를 사선으로 표시하였다. 각 구간의 경계에서는 부피의 감소가 있는 것이 확실하지만 이미 지적한대로 c축을 따라 배열하고 있는 원자들에 의한 비정상적인 압축에서 기인한 것으로 볼 수밖에 없다. 왜냐하면 가장 결정적인 증거인 XRD 패턴에서 전 압력 구간에서 새로운 결정구조에서 기인한 것으로 볼 수 있는 회절 피크의 출현이 없기 때문이다. 이러한 경우 1차상변이는 발생하지 않았으며, 2차상변이를 고려해 볼 수 있다. 2차상변이는 부피의 급격한 변화가 없으며, 결정구조가 새로운 고압상으로 변이한 것이 아니라, 외부환경에 적응하기 위해 압축을 받는 결정의 열용량, 압축률 및 열팽창계수 등의 변화가 나타나기 때문이다(Liu and Bassett, 1986).

본 연구에서 계산된 어안석(KF)에 대한 체적탄성률에 대한 신뢰도를 평가하기 위해 유한응력변형분석법(finite strain analysis)을 적용하여 분석하였다(Jeanloz R., 1981). 분석법은 다음과 같다: F_E 는 정규화된 압력값(normalized pressure)이며, 다음과

같이 표현된다, $F_E = P/[3f_E(1+2f_E)^{2.5}]$. 응력변형은 f_E 로 표시하며, 다음과 같다, $f_E = 0.5[V/V_{01}]^{2/3}-1$. F_E - f_E 데이터를 유한응력변형 전개에 적합하도록 전개해 주면 다음과 같다; $F_E = a + bf_E + cf_E^2 + \dots$. 여기서 상수 a, b, c 는 다음과 같이 유도되었다; $a = [(a^2-1)/2] \alpha^6 K_{02}[1+\xi(1-\alpha^2)]$, $b = \alpha^7 K_{02}[1+2\xi(1-\alpha^2)]$, $c = -2\xi \alpha^9 K_{02}$, 여기서, $\alpha = (V_{01}/V_{02})^{1/3}$, $\xi = 0.75(4-K'_{02})$ 이다. K_{02} 와 K'_{02} 는 상수 a, b 및 c 를 상기한 방정식에 피팅(fitting)하여 결정하였다(Jeanloz and Hazen 1991; Ming *et al.*, 1995).

Table 3에 있는 압력과 부피의 변화 데이터를 정규화된 압력값(F_E)과 정규화된 응력변형 값(f_E)으로 전환한 패턴이 Fig. 5에 표시되어 있다. 패턴의 경향은 3가지로 나누어 사선으로 표시하였다. 1.5 GPa까지 기울기는 음의 방향이며, 이후 3.7 GPa까지는 양의 방향, 그리고 7.7 GPa까지 뚜렷하지 않은 방향성을 보이고 있다. 이 경우 음의 방향은 K_0' 의 값이 4.0보다 작은 것을 나타내며, 반대의 경우는 4.0보다 큰 값을 갖고 있음을 의미한다. 지금의 데이터와 같이 3가지 방향을 나타내는 것은 1.5 GPa와 3.7 GPa 경계에서 압력에 따른 결정의 내부구조가 a축과 c축 간의 차이 즉, 이방성을 가지고 변형된다고 판단되지만 정확한 메커니즘을 추정하기는 어렵다. Goryainov *et al.*, (2012)은 어안석(KF)에 대해 라만분광실험을 시행하여 1.33, 3.43 GPa 및 4.8 GPa에서 각각 3개의 고압 스펙트럼을 측정하였다. 이렇게 제한된 압력의 범위에서 측정된 소수의 데이터에서 관찰된 현상 즉, 대부분의 밴드의 파수(wavenumber)가 선형으로 이동(shift)하지만, 파수 3558, 668, 269 및 227 cm^{-1} 에서 관찰된 밴드의 비선형 특성이 본 실험에서 주장하는 2차 상변이와 같은 물리적 특성의 변이와 관련이 있는지는 추후 확인이 필요하다.

사 사

본 연구는 2015년도 경상대학교 연구년제 연구교수 연구지원비에 의해 수행되었다. 전자현미분석에 도움을 준 극지연구소 문정진 연구원에게 감사한다. 포항방사광연구소(PLS-II)에서의 실험은 교육과학기술부(MEST)와 포항공과대학교(POSTECH)의 지원을 받아 시행되었다(2014-1st-10C-017). 논문 초고에 대해 세심한 지적을 한 익명의 심사자에게 고마움을 표한다.

REFERENCES

- Angel, R.J., Gonzalez-Platas, J., and Alvaro, M. (2014) EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations. *Zeitschrift für Kristallographie*, 229, 405-419.
- Bell, P.M., Xu, J., and Mao, H.K. (1986) Static compression of gold and copper and calibration of the ruby pressure scale to 1.8 Megabars, in *Shock Waves in Condensed Matter*, Gupta, Y.M. (eds), Plenum Pub. Co., New York, 125-130.
- Chijioko, A.D., Nellis, W.J., Soldatov, A., and Silvera, I.F. (2005) The ruby pressure standard to 150 GPa. *Journal of Applied Physics*, 98, 1149051-1149059.
- Colville, A.A., Anderson, C.P., and Black, P.M. (1971) Refinement of the crystal structure of apophyllite: I. X-ray diffraction and physical properties. *American Mineralogist*, 56, 1222-1233.
- Comodi, P., Gata, G.D., and Zanaazi, P.F. (2001) High-pressure structural behaviour of heulandite. *European Journal of Mineralogy*, 13(3), 497-506.
- Comodi, P., Gata, G.D., and Zanaazi, P.F. (2002) High-pressure structural behaviour of scolecite. *European Journal of Mineralogy*, 14(3), 567-574.
- Dunn, P.J., Rouse, R.C. and Norberg, J.A. (1978) Hydroxyapophyllite, a new mineral, and a re- definition of the apophyllite group, I. Description, occurrences, and nomenclature. *American Mineralogist*, 63, 196-202.
- Fan, D.W., Wei, S.Y., and Xie, H.S. (2013) An in situ high-pressure X-ray diffraction experiment on hydroxyapophyllite. *Chinese Physics B*, 22(1), 010702(1)-010702(4).
- Fleming, T.H., Foland, K.A., and Elliot, D.H. (1999) Apophyllite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and Rb-Sr geochronology: Potential utility and application to the timing of secondary mineralization of the Kirkpatrick Basalt, Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 104(B9), 10, 20081-20095.
- Gatta, G.D., Comodi, P., Zanazzi, P.F., and Ballaran, T.B. (2005) Anomalous elastic behavior and high-pressure structural evolution of zeolite levyne. *American Mineralogist*, 90, 645-652.
- Goryainov, S.V., Krylov, A.S., Pan, Y., Madyukov, I.A., Smirnov, M.B., and Vtyurin, A.N. (2012) Raman investigation of hydrostatic and non-hydrostatic compression of OH- and F-apophyllites up to 8 GPa. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, 439-447.
- Hriljac, J.A. (2006) High-pressure synchrotron X-ray powder diffraction studies of zeolites. *Crystallography Reviews*, 12, 181-193.
- Jeanloz, R. (1981) Finite-strain equation of state for high-pressure phases. *Geophysical Research Letters*, 8(12), 1219-1222.
- Jeanloz, R. and Hazen, R.M. (1991) Finite-strain analysis of relative compressibilities: Application to the high-pressure wadsleyite phase as an illustration. *American Mineralogist*, 76, 1765-1768.
- Kim, Y.H., Hwang, G.C., and Kim, S.O. (2009) Compression study on a synthetic geothite. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 22(4), 325-330 (in Korean with English abstract).
- Liu, L.G. and Bassett, W.A. (1986) *Elements, Oxides and Silicates, High-pressure phases with implications for the Earth's interior*, Oxford University Press, New York, p. 250.
- Mao, H.K., Xu, J., and Bell, P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91, 4673-4676.
- Matsueda, H., Miura Y., and Rucklidge, J. (1981) Natroapophyllite, a new orthorhombic sodium analog of apophyllite I. description, occurrence, and nomenclature. *American Mineralogist*, 66, 410-423.
- Marriner, G.F., Tarney, J., and Langford, J.J. (1990) Appophyllite group: effects of chemical substitutions on dehydration behaviour, recrystallization products and cell parameters. *Mineralogical Magazine*, 54, 567-577.
- Ming, L.C., Jayaraman, A., Shieh, S.R. and Kim, Y.H. (1995) In situ high-pressure x-ray diffraction study of TiReO_4 to 14.5 GPa: Pressure-induced phase transformations and the equation of state. *Physical Review B*, 51(18), 12100-12106.
- Stahl, K. (1993) A neutron powder diffraction study of partially dehydrated fluorapophyllite, $\text{KCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{F}_{0.6}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *European Journal of Mineralogy*, 5, 845-849.

Received December 4, 2015, Revised December 21, 2015, Accepted December 23, 2015, Responsibility Editor: JeongJin Kim