

고압 하에서 녹연석의 압축성에 대한 연구

Compressibility Study of Pyromorphite at High Pressure

김영호(Young-Ho Kim)* · 이누리(Nuri Lee)

경상대학교 지질과학과 및 기초과학연구소

(Department of Geology and Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang National University,
Jinju 52828, Korea)

요약 : 인회석 광물 군에 속하는 녹연석($\text{Pb}_{4.85}(\text{P}_{1.02}\text{O}_4)_3\text{Cl}_{1.04}$)에 대한 상온-고압 상태방정식 연구를 시행하였다. 대칭형 다이아몬드 앤빌기기를 이용하여 33.4 GPa까지 압력을 증가시키면서 각분산 X-선 회절법과 방사광을 이용하여 회절 데이터를 검출하였으며, 시료에 가해진 압력은 루비 형광과의 파장 변화를 측정하여 결정하였다. 본 고압실험에서 시행한 압력의 범위 내에서 상변이는 관찰되지 않았으며, 정압상태에서 체적탄성률(K_0)은 $K_0' = 13(2)$ 일 때 80(7) GPa로 계산되었다. 본 연구에서 결정된 상온상태에서 녹연석의 체적탄성률 신뢰도를 정규화압력 및 정규화응력변형 분석을 하여 평가하였다.

주요어 : 녹연석, 상태방정식, 체적탄성률, 정규화압력, 정규화응력변형

ABSTRACT : Pyromorphite($\text{Pb}_{4.85}(\text{P}_{1.02}\text{O}_4)_3\text{Cl}_{1.04}$) which belongs to the apatite group was compressed up to 33.4 GPa for its equation of state at ambient temperature. High pressure experiment was performed with symmetrical diamond anvil cell employing the angle dispersive X-ray diffraction method. Pressure was determined by ruby fluorescence calibration method. No phase transition were observed and bulk modulus was determined to be 80(7) GPa when $K_0' = 13(2)$. Employing the normalized pressure-normalized strain analysis, reliability check of the compressible behavior was conducted.

Key words : pyromorphite, equation of state, bulk modulus, normalized pressure, normalized strain

서 론

인회석과 관련이 있는 광물군 중 하나인 녹연석(pyromorphite, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$)은 원통형 결정으로 산출되거나 구상의 집합체로 생성되는 인산염 광물이다. 일반적으로 $\text{A}_5(\text{BO}_4)_3\text{C}$ 로 표시되는 결정구조에서 B-자리에 위치하는 인(P)을 비소(As)나 바나듐(V)이 치환을 하면 황연석(mimetite, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$)과 갈연석(vanadinite, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$)이 되며, 단성

분 광물 사이에서 연속적인 화학성분 변이를 보이면서 다양한 고용체를 이루고 있다(Klein and Hurlbut Jr., 1985). 인회석광물군은 육방정계 결정 구조를 이루며 공간군은 $\text{P6}_3/\text{m}$ 에 속한다. 녹연석은 지표에서 납이 부화되어 있는 고품위 광상을 이루기도 하지만, 대규모로 산출되는 경우는 드물며, 납의 부광석이나 방연석(galena, PbS), 백연석(cerussite, PbCO_3) 및 갈철광(limonite, $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{nH}_2\text{O}$)과 함께 납광상의 산화대에서 소규모로 산출되고 있다

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

연구방법

시료분석

본 실험에 이용된 시료는 경상대학교 지질과학과에 소장되어 있는 천연산 녹연석 결정이다. 녹연석 단결정을 분쇄한 다음, 실체현미경을 이용하여 불순물과 섞여 있지 않은 결정의 입자를 선별하여 분말로 만들었다. 상온-상압조건에서 SIEMENS D5005 (Bruker-AXS) 고분해능 X-선(Cu-K α) 회절분석기기를 이용하여 5°~90°/2 θ , 40 kV/40 mA, 0.02°/s 스텝 스캔조건에서 녹연석 분말에 대한 회절 데이터 (Table 1)를 얻었으며, EVA V7.0 (Bruker-AXS)을 이용하여 정성분석을 하였다. 녹연석의 화학성분에 대한 전자현미분석(EPMA)은 극지연구소에서 8번 측정된 다음 평균값(Table 2)을 이용하였으며, 분석 조건은 15 kV/10 nA, 빔의 크기는 5 μ m이다.

고압실험

상온상태에서 방사광(Synchrotron Radiation, SR)을 이용하여 고압실험을 포항방사광연구소(Pohang Light Source, PLS-II)의 빔라인(Beam Line, BL) 10C에서 시행하였다. BL-10C에 제공되는 X-선의 파장은 0.61992 Å (20 KeV)이며, 시료로 입사하는 X-선은 지름이 50 μ m인 핀홀(pinhole)을 이용하여 입사경로를 조정하였다. 압력발생장치는 대한민국 국방과학연구소에서 개량한 대칭형 다이아몬드 앤빌 기기(modified symmetrical type diamond anvil cell, mS-DAC)를 이용하였다. mS-DAC에 장착된 다이아몬드 앤빌은 Type-I이며, 쿨릿(culet) 지름은 375 μ m이다.

고압실험을 위한 기기 및 시료의 배치 모드는 각 분산 X-선 회절(angular dispersive X-ray diffraction, ADXRD) 방법이며, 회절한 데이터는 Mar345 이미지 플레이트 검출기(marXperts image plate detector, 3450 × 3450 pixels)를 이용하여 수집하였다. 분말시료와 검출기 사이의 거리는 LaB $_6$ (SRM 660a)를 이용하여 결정하였다(Kim *et al.*, 2009).

시료방(sample chamber)으로 이용한 개스킷(gasket)은 스프링 스틸(spring steel)을 이용하였으며, 개스킷의 중앙에는 지름이 250 μ m인 홀(hole)을 뚫어 공간을 만들었다. 시료방에 분말시료를 넣은 후, 압력전달 환경을 정압상태(hydrostatic condition)로 유지하기 위해 메탄올과 에탄올을 4:1 부피비로

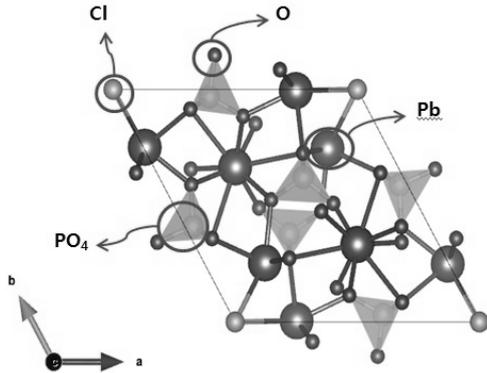


Fig. 1. Crystal structure of pyromorphite viewed along c-axis.

(Markl *et al.*, 2014).

A $_5$ (BO $_4$) $_3$ C에서 A-자리의 Pb는 Pb-O(1), Pb-O(2), Pb-O(3)가 삼각형 프리즘 모양의 다면체를 이루고 있으며, 변형된 프리즘 모양의 다면체인 PbO $_6$ 의 삼각형 끝(end) 두 개는 c-축을 중심으로 회전을 하면서 육방정계 네트워크(network)를 형성하고 있다(Beevers and McIntyre, 1946). B-자리의 PO $_4$ 사면체는 모서리(edge)가 O(1)을 거쳐 첫 번째 A-O 칼럼(column)에 연결되어 있으며, c-축을 따라 고리(ring) 구조를 만들어 육방정계 대칭을 이루고 있다(Fig. 1).

황연석 그룹에 속하는 광물, 즉 녹연석, 황연석, 갈연석은 지구환경과 관련하여 오염된 토양 복원이나 수질개선을 하는 공정에서, 금속성분을 격리시키는 시약(agent)으로 이용되고 있다(Ma *et al.*, 1993; Ruby *et al.*, 1994). 이것은 이 그룹에 속하는 광물의 구조와 특성을 이용한 것으로, 금속의 양이온뿐만 아니라 음이온착물(anionic complex)을 쉽게 치환시키기 때문이다(Pan and Fleet, 2002).

본 실험의 목적은 상온에서 압축하여 얻은 녹연석에 대한 체적탄성률을 구한 다음, 이미 발표된 결과와 비교하여 보는데 있다. 녹연석에 대한 압축성 연구는 상온에서 14.9 GPa까지 시행한 선행연구가 있으며(Wei *et al.*, 2013), 본 실험에서는 압력을 33.4 GPa까지 확대하여 압축성에 대한 연구를 하였다. 보다 높아진 압력에서 상변이 가능성을 확인하며, 격자상수와 부피가 축소하는 경향과 더불어 확장된 압력범위에서 결정된 체적탄성률의 신뢰도를 평가하는데 중점을 두었다.

Table 1. XRD data of pyromorphite at ambient conditions

I/I_0^*	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	(h k l)
5	8.645	8.641	(1 0 0)
5	5.591	5.593	(1 0 1)
10	4.995	4.989	(1 1 0)
25	4.324	4.321	(2 0 0)
35	4.128	4.126	(1 1 1)
5	3.725	3.723	(2 0 1)
10	3.668	3.668	(0 0 2)
25	3.377	3.377	(1 0 2)
35	3.265	3.266	(1 2 0)
95	2.985	2.984	(1 2 1)
100	2.954	2.955	(1 1 2)
60	2.880	2.880	(3 0 0)
5	2.797	2.796	(2 0 2)
5	2.683	2.681	(3 0 1)
5	2.494	2.495	(2 2 0)
5	2.397	2.397	(3 1 0)
5	2.283	2.278	(3 1 1)
10	2.266	2.265	(3 0 2)
20	2.196	2.196	(1 1 3)
10	2.161	2.160	(4 0 0)
5	2.130	2.128	(2 0 3)
40	2.063	2.063	(2 2 2)
20	2.006	2.006	(1 3 2)
15	1.982	1.982	(3 2 0)
25	1.958	1.958	(2 1 3)
20	1.914	1.914	(3 2 1)
20	1.885	1.886	(1 4 0)
35	1.861	1.864	(3 0 3)
10	1.835	1.834	(0 0 4)
5	1.722	1.721	(1 1 4)

* Relative intensities were determined visually. Lattice parameters were calculated on the basis of the present experimental data; $a = 9.978(2)$ Å, $c = 7.336(2)$ Å, $V = 632.6(3)$ Å³

혼합한 용액을 주입하였다(Hwang and Kim, 2013). 압력 측정은 지름이 약 20 μm 정도인 공 모양의 루비 단결정을 이용하였는데, 파장이 475 nm인 레

Table 2. Chemistry of pyromorphite by EPMA

Elements	KOPRI*	GNU**
	JXA-8530F (wt%, Avg. 1~8)	JXA-8100 (wt%, Avg. 1~3)
PbO	77.506	81.608
CaO	0.286	-
FeO	0.181	-
ZnO	0.029	-
CuO	0.010	-
BaO	0.015	-
P ₂ O ₅	15.846	16.885
As ₂ O ₅	0.118	-
V ₂ O ₃	0.013	-
Cl	2.702	1.394
Total	96.706	99.887

* KOPRI; Korea Polar Research Institute

** GNU; Gyeongsang National University

이저빔으로 루비를 조사(irradiation)하였을 때 발생하는 형광파 R1 (694.3 nm) 피크의 위치를 분광기 (Acton spectrapro 300i with CCD detector)로 측정된 다음 압력값을 결정하였다. 루비형광법(ruby fluorescence method)은 압력을 가하게 되면 루비의 형광파장이 높아지는 데 이때 증가한 만큼의 파장 차이($\Delta\lambda$)를 이용하여 압력을 계산할 수 있다 (Bell *et al.*, 1986; Chijoke *et al.*, 2005). 본 실험의 압력값을 결정하는 데 이용한 계산식은 다음과 같다: $P(\text{GPa}) = 1904/7.665[(1+(\Delta\lambda/\lambda_0))^{7.665}-1]$ (Mao *et al.*, 1986).

결과 및 토의

시료

녹연석 분말시료에 대한 상온-상압 X-선 회절 데이터를 5~90°/2θ에서 얻었다. 이렇게 획득한 스펙트럼으로부터 (110), (200), (111), (002), (102), (120), (121), (112), (300), (302), (113), (400), (222), (132), (320), (213), (321), (140), (303), (004)와 강도가 낮은 10개 등 모두 30개의 회절 피크가 관찰되었다(Table 1). 관찰된 회절 피크 중에서 가장 강한 것은 (112)인데, (112) 회절피크의 최대강도를 100%로 설정한 다음 나머지 회절피크

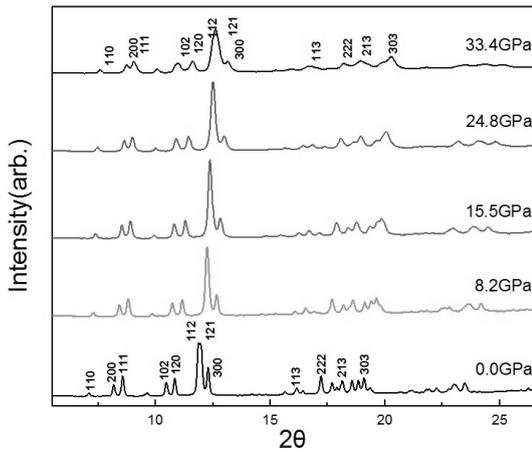


Fig. 2. A series of high pressure XRD patterns of pyromorphite.

의 상대강도를 결정하였다. X-선 회절 데이터로부터 얻은 d-spacing (d-값)과 피크별로 배정한 밀러 지수를 이용하여 계산한 녹연석의 격자상수는 다음과 같다: $a = 9.978(2) \text{ \AA}$, $c = 7.336(2) \text{ \AA}$, $V = 632.6(3) \text{ \AA}^3$. ICDD PDF (#01-084-2045)의 격자상수($a = 9.9764 \text{ \AA}$, $c = 7.3511 \text{ \AA}$, $V = 633.62 \text{ \AA}^3$)와 Wei *et al.* (2013)의 데이터($a = 9.9951(2) \text{ \AA}$, $c = 7.3501(3) \text{ \AA}$, $V = 635.92(3) \text{ \AA}^3$)와 근소한 차이를 보이지만 대체로 일치하고 있다.

녹연석에 대한 전자현미분석 결과, PbO가 77.5 wt%를 차지하며 P_2O_5 15.8 wt%, Cl 2.7 wt% 등이다(Table 2). CaO, FeO, ZnO, CuO, BaO, As_2O_5 , V_2O_3 등은 존재하는 양이 매우 적어, 화학식을 결정하는 과정에서는 고려하지 않았다. 이와 같은 미량원소 중 Ca, Fe, Zn, Cu 및 Ba 등은 Pb가 위치하는 A-자리에 Pb를 치환하는 것으로 판단된다. 또한 B-자리에 위치하는 녹연석의 P를 치환하면 동질이상체 황연석이 되는 As와 갈연광이 되는 V가 존재하고 있어 본 실험에 이용한 시료는 인산염 고용체에서 완전한 녹연석 단성분이 아님을 알 수 있다. 구성 원소 분석데이터에 근거하여 녹연석의 화학식을 계산하면 $Pb_{4.85}(P_{1.02}O_4)_3Cl_{1.04}$ 이다. 경상대학교 공동실험실습관에서 분석한 EPMA 결과를 참고로 Table 2에 기재하였다.

격자상수의 선형압축성

상압(0.0001 GPa)으로부터 33.4 GPa까지 모두

18번의 가압과정을 거쳐 X-선 회절패턴을 얻었으며, 고압 하에서 획득한 회절 스펙트럼 4개를 선택하여 일련의 패턴으로 나타내었다(Fig. 2). 압력이 증가함에 따라 회절강도가 낮은 피크는 강도의 차이를 보이기는 하지만 유의할 만한 수준은 아니며, 기존의 피크가 없어지거나 또는 새로운 회절피크의 출현도 관찰되지 않았다.

고압 하에서 수집한 각각의 X-선 회절 데이터로부터 d-값을 계산한 다음, 각 피크의 밀러지수를 이용하여 계산한 녹연석의 격자상수와 부피값 및 부피비가 Table 3에 나타나 있다. 압력이 증가함에 따라 a축은 $9.978(2) \text{ \AA}$ 에서 $9.337(15) \text{ \AA}$ 로 c축은 $7.336(2) \text{ \AA}$ 에서 $7.060(23) \text{ \AA}$ 으로 감소하고 있다. 최고압력 33.4 GPa에서 압력을 상압 상태로 급격하게 감소한 다음 얻은 a-값은 $9.962(5) \text{ \AA}$, c-값은 $7.327(7) \text{ \AA}$ 이다. 이는 출발 압력에서 얻은 격자상수 값에 비해 약간 작은 값으로 가압에 따라 전달되던 압력이 여전히 시료에 잔류하고 있음을 나타내 준다. Table 3에 기재되어 있는 압력의 증가에 따른 격자상수 a와 c의 압축 패턴이 Fig. 3에 나타나 있다. 압력에 따른 격자상수의 압축성을 계산한 결과인 a-축 선형압축계수와 c-축의 선형압축계수는 각각 $\beta_a = 1.93 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, $\beta_c = 1.13 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ 이다. a-축과 c-축의 압축 경향을 보면 c-축의 압축률이 a-축에 비해 약 1.71배 정도 더 높다(Fig. 3). 이러한 결과는 Wei *et al.* (2013)의 결과, 즉 c-축이 a-축에 비해 1.28배 높게 나타난 것과 차이를 보이는데 이러한 결과는 압축실험의 범위인 압력의 차이에서 기인한 것으로 볼 수 있다. Wei *et al.* (2013)은 B-자리에 위치하는 원소의 크기에 따라 a-축의 선형압축계수가 영향을 받는 것으로 보았으나, Wei *et al.* (2013)의 실험에서 이용한 시료에 대한 정확한 화학분석이 시행되지 않은 것으로 보아 이러한 차이점은 실험구간의 압력 차이로 보는 것이 타당하다.

체적탄성률

Table 3에 기재되어 있는 압력의 증가에 따른 부피의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 33.4 GPa 압력구간에서 부피는 약 15.8% 축소하고 있다. 최고 압력에서 압력을 갑자기 제거하여 상압상태로 회귀시킨 다음 얻은 부피 값은 출발 당시의 부피값과 약 0.5% 정도 차이를 보이고 있는데 이것은 가압에 따른 시료방의 압착에 의해 X-선이 통과하는

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

P (GPa)	a (Å)	a/a ₀	c (Å)	c/c ₀	V (Å ³)	V/V ₀
0.0	9.979(1)	1.000	7.338(2)	1.000	632.8(2)	1.000
1.8	9.874(3)	0.989	7.281(4)	0.992	614.7(4)	0.971
5.0	9.791(3)	0.981	7.235(5)	0.986	600.6(4)	0.949
6.5	9.751(5)	0.977	7.211(8)	0.982	593.8(9)	0.938
8.2	9.723(4)	0.974	7.203(6)	0.981	589.7(5)	0.932
9.4	9.695(3)	0.972	7.188(4)	0.979	585.2(4)	0.925
10.6	9.666(3)	0.969	7.182(4)	0.978	581.0(3)	0.918
11.8	9.643(3)	0.966	7.169(5)	0.977	577.3(5)	0.912
13.3	9.623(4)	0.964	7.166(7)	0.976	574.7(5)	0.908
14.2	9.609(3)	0.963	7.160(5)	0.975	572.6(4)	0.905
15.5	9.599(3)	0.962	7.146(8)	0.974	570.3(4)	0.901
17.0	9.593(4)	0.961	7.145(5)	0.973	569.4(4)	0.899
19.3	9.547(3)	0.957	7.125(5)	0.971	562.4(4)	0.889
22.3	9.513(3)	0.953	7.114(5)	0.969	557.5(4)	0.881
24.8	9.476(3)	0.950	7.101(5)	0.967	552.2(4)	0.873
26.6	9.452(5)	0.947	7.093(7)	0.966	548.8(5)	0.867
28.0	9.424(6)	0.944	7.093(8)	0.966	545.6(7)	0.862
31.5	9.366(8)	0.939	7.078(10)	0.965	537.7(9)	0.850
33.4	9.337(8)	0.936	7.060(12)	0.962	533.0(10)	0.842
0.0*	9.953(3)		7.332(4)		629.1(4)	0.995

* Unloaded to atmospheric pressure

시료의 두께의 차이에서 기인한다. 고압실험에 따른 오차의 범위로 보는 것이 타당하다. Table 3에 근거하여 녹연석 압축성의 역수인 체적탄성률(K_0)은 버치-머내한 상태방정식(Birch-Murnaghan equation of state)을 이용하여 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(Angel *et al.*, 2014). 녹연석의 체적탄성률은 K_0' 을 4로 가정하였을 때, 130(3) GPa로 결정되었다. 이 값은 Wei *et al.* (2013)의 78(4) GPa에 비해 매우 높은 값을 나타내고 있다. K_0' 을 4로 가정하지 않았을 경우, 즉 $K_0' = 15(3)$ 일 때 Wei *et al.* (2013)은 44(6) GPa이며, 본 실험의 경우 $K_0' = 13(2)$ 에서 80(7) GPa이다.

따라서 본 연구에서 계산된 녹연석에 대한 체적탄성률에 대한 신뢰도를 평가하여 Wei *et al.* (2013)의 결과와 서로 비교하였다. 신뢰도 평가는 압축데이터에 대해 유한응력변형분석법(finite strain

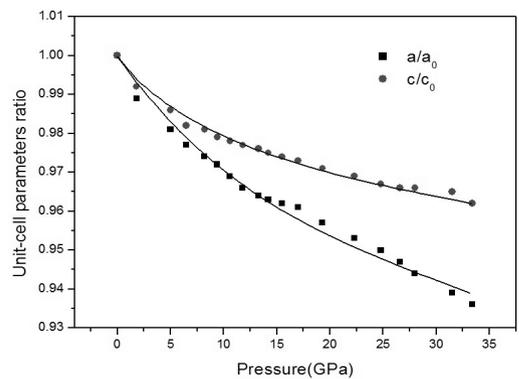


Fig. 3. Axial compressions of pyromorphite with pressures.

analysis)을 적용(Jeanloz R., 1981)하여 시행하였으며, 계산과정은 다음과 같다: F_E 는 정규화한 압력값(normalized pressure)이며, 다음과 같다; $F_E =$

Table 4. Bulk moduli of pyromorphite and its polymorphs. Estimated standard deviations are given in parentheses

Sample	Formula	K_0 (GPa)	K_0'	Reference
vanadinite	$Pb_5(VO_4)_3Cl$	41(5)	12.5(2.5)	Gatta <i>et al.</i> , (2009)
mimetite	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	46(8)	15(4)	Wei <i>et al.</i> , (2013)
mimetite	$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	83(5)	4.0(fixed)	Wei <i>et al.</i> , (2013)
pyromorphite	$Pb_5(PO_4)_3Cl$	44(6)	15(3)	Wei <i>et al.</i> , (2013)
pyromorphite	$Pb_5(PO_4)_3Cl$	78(4)	4.0(fixed)	Wei <i>et al.</i> , (2013)
pyromorphite	$(Pb_{4.67}P_{0.96}O_4)_3Cl_{1.11}$	80(7)	13(2)	this study
pyromorphite	$(Pb_{4.67}P_{0.96}O_4)_3Cl_{1.11}$	130(3)	4.0(fixed)	this study

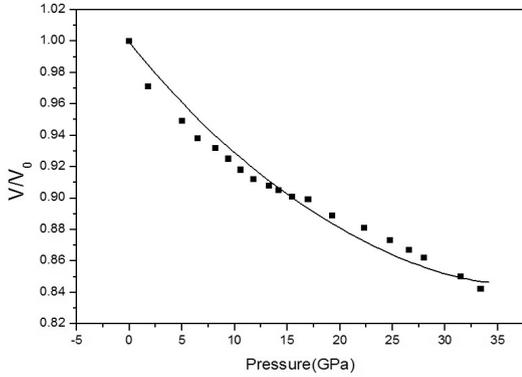


Fig. 4. Compression of the unit cell volume of pyromorphite with pressure.

$P/[3f_E(1+2f_E)^{2.5}]$. f_E 는 응력변형이며, 다음과 같이 표시된다; $f_E = 0.5[V/V_0]^{-2/3}-1$. 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; $a = [(a^2-1)/2]a^5K_{02}[1+\xi(1-a^2)]$, $b = a^7K_{02}[1+2\xi(1-a^2)]$, $c = -2\xi a^9K_{02}$, 여기서, $a = (V_0/V_02)^{1/3}$, $\xi = 0.75(4-K'_{02})$ 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 압력에 따른 부피의 변화 데이터를 정규화한 압력값(F_E)과 정규화한 응력변형 값(f_E)으로 전환한 패턴이 Fig. 5에 나타나 있다. 패턴의 경향은 2가지로 나누어 볼 수 있다. 15.5 GPa까지의 기울기는 양의 방향이며, 경사가 매우 급하게 변화하고 있다. 이후 17.0 GPa부터 경사는 대체로 양의 방향이지만 경사도는 급격하게 낮아지게 된다, 이 경우 모두 K_0' 의 값이 4.0보다 큰 값

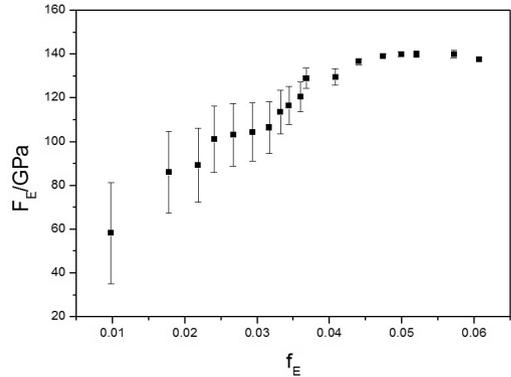


Fig. 5. Relationship between normalized strain (f_E) and normalized stress (F_E) for pyromorphite up to 33.4 GPa.

을 갖고 있는 것을 나타내 주고 있다. 가장 대비가 되는 실험결과는 Wei *et al.*, (2013)이다. Wei *et al.* (2013)의 상온-고압실험에서 최고 압력은 14.9 GPa이었다. 본 실험의 분석결과인 Fig. 5에서 f_E 가 0.03 (즉 15.6 GPa)까지와 그 이상의 고압인 33.4 GPa까지를 나누어서 고려해 보면, 전자의 경우에 계산된 체적탄성률은 53 GPa이다(여기서 y-축(F_E)의 절편이 체적탄성률이다). 이 값은 Wei *et al.* (2013)의 44 GPa에 근사한 값으로 볼 수 있다(Fig. 4(b), Wei *et al.*, 2013; Table 4). 그러나 본 실험은 Wei *et al.* (2013)의 실험보다 압력이 높은 쪽으로 더욱 확장하여 압축데이터를 획득하였다. 따라서 Fig. 5에서 압력구간을 분리하지 않고 전 구간에 걸쳐 분석을 한다면 80 GPa로 결정할 수 있다.

인회석 광물군(일반식 $A_5(BO_4)_3Cl$)에 속한 광물은 B-자리 원자에 의해 광물을 구분한다. 각 광물의 B-자리에는 바나듐(V), 비소(As) 및 인(P) 원자

가 치환함에 따라 단종광물을 이루며, B자리 원자의 이온반경은 각각 0.59 Å, 0.46 Å 및 0.35 Å이다. 대체적으로 동질이상을 이루는 광물군에서 구성원자의 반경이 크면 압축성은 높게 나타난다. 즉 체적탄성률은 높은 값을 보이게 된다. 따라서 체적탄성률의 크기는 녹연석, 황연석, 갈연광 순으로 높을 것으로 예상된다. 그러나 기존연구(Gatta *et al.*, 2009; Wei *et al.*, 2013)에 의하면 갈연광이 41 GPa, 황연석이 46 GPa, 녹연석이 44 GPa로 나타났는데, 녹연석이 황연석에 비해 낮은 값을 보이고 있다. 이 광물군을 이루는 각각의 광물에서 아직까지 상변이에 대한 보고는 없으나, 상변이 발생 이전까지, 보다 확장된 압력의 범위에서 압축성에 대한 연구를 시행한다면 이러한 문제는 해결될 것으로 기대된다. B자리 이온의 크기에 따른 예측을 했을 때 녹연석의 체적탄성률이 황연석보다 높게 나타난다면 신빙성은 더욱 높다고 할 수 있다.

이렇게 Fig. 5와 같이, F_E 와 f_E 의 경사가 변화하는 결정 내부구조의 압력에 대응하는 거동은 a-축과 c-축 간의 차이 즉, 이방성을 가지고 변형된다고 판단되지만 정확한 메커니즘을 추정하기는 어렵다. 따라서 가장 결정적인 증거가 될 수 있는 XRD 패턴의 변화를 이 압력구간, 즉 14.2 GPa~19.3 GPa에서 검증은 정밀하게 반복-시행하였으나, 상변이에 의한 새로운 결정구조의 출현으로 볼 수 있는 회절피크를 발견할 수 없었다. 즉 현재의 압력구간에서 1차상변이는 발생하지 않았으며, 2차상변이를 고려해 볼 수 있다. 압력을 적용하였을 때 2차상변이가 발생하면 급격한 부피의 감소가 발생하지 않으며, 따라서 새로운 환경에 적응하는 결정구조로 변이하지 않는다. 이러한 경우, 압축을 받게 되면 외부환경에 대응을 하기 위해 결정 내부의 열용량, 압축률 및 열팽창계수 등의 변화가 나타나기 때문이다(Liu and Bassett, 1986). 이와 같은 현상은 Kim *et al.* (2015)의 어안석 (KF)에서도 관찰되었다.

사 사

전자현미분석에 도움을 준 극지연구소 문정진 연구원과 경상대학교 공동실험실습관의 정종욱 박사, 데이터 분석에 참여한 지질과학과 박기태에게 감사한다. 포항방사광연구소(PLS-II)에서의 실험은 교육부(ME)와 포항공과대학교(POSTECH)의 지원을 받아 시행되었다(2013-3rd-10C-020). 논문 초고에 세심한 지적을 한 익명의 심사자

에게 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.
- Beever, C.A. and McIntyre, D.B. (1946) The atomic structure of fluorapatite and its relation to that of tooth and bone material, *Mineral. Mag.*, 27, 254-257
- 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.
- Chijioke, A.D., Nellis, W.J., Soldatov, A., and Silvera, I.F. (2005) The ruby pressure standard to 150GPa, *Journal of Applied Physics*, 98, 1149051-1149059.
- Gatta, G.D., Lee, Y., and Kao, C.C. (2009) Elastic behavior of vanadinite, $Pb_{10}(VO_4)_6Cl_2$, a microporous non-zeolitic mineral, *Physics and Chemistry of Minerals*, 36, 311-317.
- Hwang, G.C. and Kim, Y.H. (2013) High pressure X-ray diffraction study of $LiFePO_4/C$ -olivine-like phase, *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 26(1), 35-44 (in Korean with English abstract).
- 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 goethite, *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 22(4), 325-330 (in Korean with English abstract).
- Kim, Y.H., Choi, J., Heo, S., Jeong, N., and Hwang, G.C. (2015) High pressure behavior study of the apophyllite(KF), *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 28(4), 325-332 (in Korean with English abstract).
- Klein, C. and Hurlbut, Jr. C.S. (1985) *Manual of mineralogy*(20th ed.), John Wiley & Sons, p596.
- 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, p250.

- Ma, Q.Y., Traina, S.J., Logan, T.J., and Ryan, J.A. (1993) in situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1803-1810.
- Mao, H.K., Xu, J., and Bell, P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91, 4673-4676.
- Markl, G., Marks, M.A.W., Holzapfel, J., and Wenzel, T. (2014) Major, minor, and trace element composition of pyromorphite-group minerals as recorder of supergene weathering processes from the Schwarzwald mining district, SW Germany, *American Mineralogist*, 99, 1133-1146.
- Ming, L.C., Jayaraman, A., Shieh, S.R., and Kim, Y.H. (1995) In situ high-pressure x-ray diffraction study of TlReO_4 to 14.5 GPa: Pressure-induced phase transformations and the equation of state, *Physical Review B*, 51(18), 12100-12106.
- Pan, Y.M. and Fleet, M.E. (2002) Composition of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors, *Rev. Mineral. Geochem.*, 48, 13-49.
- Ruby, M.V., Davis, A., and Nicholson, A. (1994) In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 646-654.
- Wei, S., Ma, M., Fan, D., Yang, J., Zhou, W., Li, B., Chen, Z., and Xie, H. (2013) Compressibility of mimetite and pyromorphite at high pressure, *International Journal of high Pressure Research*, 33(1), 27-34.

Received December 7, 2016, Revised December 26, 2016, Accepted December 28, 2016, Associate Editor: Yong Jae Lee