

고압 하에서 남동석의 거동에 대한 연구

High Pressure Behavior Study of Azurite

김영호(Young-Ho Kim)* · 최진원(Jinwon Choi) · 최재영(Jaeyoung Choi)

경상대학교 지질과학과 및 기초과학연구소

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

요약 : 상온에서 남동석($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)에 대한 고압 거동 연구를 하였다. 대칭형 다이아몬드 앤빌기기를 이용하여 21.52 GPa까지 압력을 증가시키면서 각분산 X-선 회절법과 방사광을 이용하여 고압 회절 데이터를 얻었으며, 시료에 가해진 압력은 루비 형광파의 파장 변화를 측정하여 결정하였다. 본 실험에서 시행한 압력의 범위 내에서 상변이는 관찰되지 않았으며, 정압상태에서 체적탄성률(K_0)은 K_0' 이 4일 때, 54.4 GPa로 계산되었다. 상온상태에서 얻은 남동석의 체적탄성률에 대한 신뢰도를 정규화압력 및 정규화응력변형 분석을 통해 검증하였다.

주요어 : 남동석, 고압, 체적탄성률, 정규화 압력-응력변형 분석

ABSTRACT : Azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) was compressed up to 21.52 GPa for its behaviors at ambient temperature. High pressure experiment was performed using the symmetrical diamond anvil cell employed in the angle dispersive X-ray diffraction method. Pressure was determined by ruby fluorescence calibration method. No phase transitions were observed within the present pressure limit and bulk modulus was determined to be 54.4 GPa when K_0' is fixed to be 4. Applying the normalized pressure-strain analysis, reliability of the azurite compression pattern was checked.

Key words : Azurite, high pressure, bulk modulus, normalized pressure-strain analysis

서 론

남동석(azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)과 공작석(malachite, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)의 기원은 같으며 2가의 구리이온이 이루는 수산화 탄산염암이다. 적동석, 천연구리 및 산화철 등과 함께 구리 맥암의 산화대에서 발견되고 있는 남동석과 공작석 모두 산출 양식이 유사하지만 공작석이 남동석에 비해 훨씬 더 많이 발견되고 있다. 이렇게 산출되는 남동석의 모양은 괴상이거나 종유석 형태의 덩어리이다. 남동석이 공기 중에서 풍화작용을 받으면 공작석으로 변질되면서

같은 청색에서 다양한 녹색으로 변한다. 남동석에 열을 가하면 결정구조가 파괴되어 이산화탄소와 물이 발생하면서 최종적으로는 산화동(CuO) 분말로 변하게 된다(Klein and Hurlbut Jr., 1985; Vink 1986). 상온-상압조건에서 공작석은 남동석에 비해 훨씬 더 안정하며, 남동석에서 공작석으로 상변이는 주변 환경의 미세한 화학성분 변화에 매우 민감하다(Vink, 1986). 남동석은 단사정계 결정구조를 이루며 공간군은 초기의 $P2_1/c$ 에서 대칭도가 조금 낮은 $P2_1$ 으로 중성자 회절실험결과에 근거하여 변경되었다(Rule *et al.*, 2011). 이러한 변경이 격자상

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

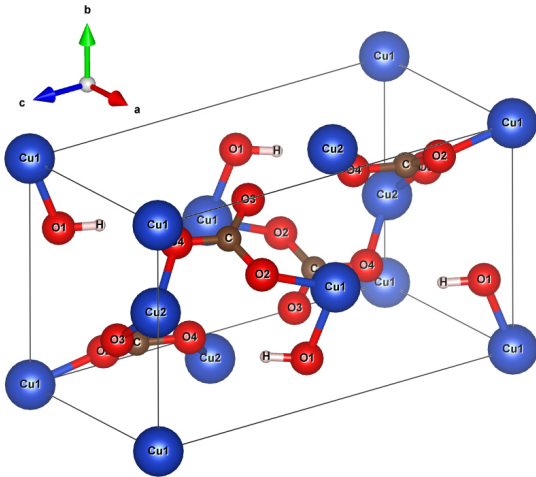


Fig. 1. Crystal structure of azurite at ambient pressure and room temperature conditions. Cu1 ions are coordinated by O1 and O2, and Cu2 ions are by O1, O3 and O4 ions. O1 with Cu1 is connected with H, and O2 with Cu1 is with carbon which is also connected with O3.

수나 원자의 분할좌표 파라미터(atomic structural parameter)에 주는 영향은 아주 미미하다. 남동석의 단위 포(Fig. 1)에서 2개의 구리 양이온은 각각 다른 음이온과 연결되어 있는데, 하나(Cu1)는 수산화기이며 다른 하나(Cu2)는 탄산염기이다. Cu1 이온은 O1 및 O2와 연결되어 있으며, Cu2 이온은 O1, O3 및 O4와 연결되어 있다.

규산염광물의 경우 고온-고압 환경에서 탄소의 용해도가 매우 낮아 탄소를 포용할 가능성이 희박하기 때문에, 탄산염암 광물이 섭입대에서 지구내부로 회귀하였을 때 맨틀의 제반환경에서 규산염광물 보다는 탄소를 포용할 수 있는 가능성이 매우 높은 결정구조로 탄산염 광물이 제안되었다(Keppler *et al.*, 2003; Seto *et al.*, 2008; Dasgupta *et al.*, 2013). 최근 맨틀전시대나 하부맨틀에서 유래한 다이아몬드 결정의 포유물 안에서 탄산염광물이 발견됨에 따라 이러한 주장의 근거가 넓혀지고 있다(Brenker *et al.*, 2007; Logvinova *et al.*, 2008). 이러한 이유를 바탕으로 다양한 탄산염광물에 대하여 맨틀환경조건에 부합하는 일련의 고온-고압연구가 시행된다면 지구 스케일의 탄소 순환에 대한 우리의 이해를 넓히는데 큰 기여를 할 수 있을 것이다. 이에 마그네사이트($MgCO_3$)와 방해석($CaCO_3$)에 대해 많은 연구가 시행되었는데 두 광물은 지구표면

에 다량으로 분포하고 있을 뿐만 아니라 지구심부에도 다른 탄산염광물에 비해 보다 많이 존재하고 있을 것이라는 판단에 기인한 것이다(Redfern and Angel, 1999; Fiquet and Reynard, 1999). 두 광물 이외에도 방해석 그룹, 아라고나이트 그룹, 돌로마이트 그룹 및 수산화기를 갖는 탄산염 그룹에 속하는 다양한 광물에 대해서도 적지 않은 고온-고압연구가 시행되었다.

함수광물 및 수산화광물은 물의 지구 전체규모 순환에 관여할 수 있으므로 지구의 진화과정에 지대한 영향을 끼쳐왔다(Liu, 1986). 이와 같은 광물군은 섭입대에서 하강하는 과정에서 보유하고 있는 물에 의해 주변 암석의 용융온도를 낮추게 하는 작용을 한다. 이에 더해 맨틀의 온도와 압력에 상응하는 조건에서 물과 수산화기를 함유하는 광물에 대한 안정영역이나 탄성특성에 관한 지식과 정보는 정량적인 지구내부 모델링을 하는데 긴요한 정보이다. 보다 확장된 온도-압력-성분의 영역에서 얻을 수 있는 다양한 지식과 정보는 특히 섭입하는 판의 특성을 판단하는데 중요한 기준과 지표가 될 수 있다.

이에 수산화기를 포함하고 있는 층상의 규산염광물이 지구내부로 섭입을 하면 지구내부 환경에서 광물구조의 상변이나 화학성분의 분해에 의해 생성될 수 있는 물이 천발 또는 중발 지진발생이나 마그마 발생과 연관이 있을 가능성은 매우 높은 것으로 판단할 수 있다. 따라서 다양한 수산화광물에 대해 제한된 온도-압력 범위에서 많은 연구가 시행되었는데 다음은 그중 몇몇이다: 금은모과 녹니석(Hazen and Finger, 1978), 흑운모(Faust and Knittle, 1993) 그리고 활석(Kim and Yi, 1999, Kim and Kim, 2014). 이에 더하여 카올리나이트($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)가 맨틀로 섭입하는 과정 중, 주변으로부터 물을 빨아들이면서 초수화-카올리나이트로 상변이 한 다음, 깊이가 200 km 이상이 되면 인접한 광물에 수산화기를 공급하면서 부분용융을 유발하여 마그마 생성과 지진발생에 영향을 줄 수 있다는 연구가 시행되었다(Hwang *et al.*, 2017). 카올리나이트도 활석과 마찬가지로 섭입대에서 탈수반응이나 흡수반응에 의해 회귀중인 암석에 부분용융을 유발하여 마그마 생성에 관여하거나 또는 지진발생에 기여할 수 있기 때문이다. 보다 깊게 위치하고 있는 맨틀전시대가 지구내부의 함수영역 역할을 할 수 있을 가능성을 제시해 주고 있는 수화 링우드이트(hydrous ringwoodite)가 다이아몬드의 포유물로

존재하고 있는 것이 발견되었다(Pearson *et al.*, 2014). 링우다이트는 올리빈(olivine, α - Mg_2SiO_4)이 400 km 깊이에서 워스레이아이트(wadsleyite, β - Mg_2SiO_4)로 상변이 한 다음 520 km에서 보다 더 조밀한 결정구조로 상변이 하여 생성된 고압광물 (γ - Mg_2SiO_4)이다. 최근에는 맨틀 내에서 H_2O 의 고압 결정구조인 얼음-7 (Ice-VII)을 포유하고 있는 다이아몬드가 발견되었다(Tschauner *et al.* 2018). 이러한 발견은 맨틀 내 존재하는 물이 지금까지 다양한 함수광물 및 수산기광물 등에 대한 고온-고압 연구를 바탕으로 추정된 양 보다 훨씬 많아야 됨을 시사해 주고 있다. 일련의 이와 같은 과학적 규명은 맨틀에 존재하는 물이 지구에 존재하는 규모가 가장 큰 수권일 뿐만 아니라, 물의 순환에 따른 발열 방사성원소의 이동은 지구내부 열 순환 모델링을 하는데 긴요한 정보이며, 지진발생을 예측하는데 기초적인 지식을 제공해 주고 있다(Liu 1986).

본 연구의 고압실험 대상 시료인 남동석($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$)은 탄산염과 수산화기를 모두 함유하고 있다. 지구표면에서는 많이 존재하고 있는 광물그룹에 속하지는 않지만, 남동석 같이 복합적인 광물에 대한 고온-고압 연구도 지구내부에서 발생하는 다양한 동적작용이나 물의 저장 역할에 대한 연구에 기여를 할 수 있으므로 배제할 이유 역시 없다. 이와 같은 시료에 대한 연구는 고압 하에서 탄산염의 거동에 영향을 줄 수 있는 수소이온의 역할 역시 살펴볼 수 있는 잇점이 있다.

실험 방법

시료

본 고압실험에 이용한 남동석 시료는 경상대학교 지질과학과에 소장되어 있는 괴상의 천연산 단결정을 분쇄한 다음 선별한 것이다. 실체현미경을 이용하여 선택한 남동석 결정에 대한 전자현미분석(EPMA)을 하여 화학성분을 결정하였으며, 아게이트 몰탈을 이용하여 12시간 이상 갈아 얻은 분말에 대해 X-선회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 하여 결정구조를 확인하였다. EPMA분석은 경상대학교 공동실험실습관에 설치되어 있는 JXA-8100 (15 kV/10 nA, Φ ; 5 μ m)를 이용하였으며, XRD 분석은 경상대학교 지질과학과가 소장하고 있는 SIEMENS D5005 (Bruker-axs, 5~90°, 40 keV/40 mA, 0.02 %/s step scan)를 이용하였다. XRD 데이

터는 EVA V7.0 (Bruker-axs)을 이용하여 정성 분석하였다.

고압 X-선 회절실험

포항가속기연구소의 일반 연구시설인 제3세대 포항방사광연구소(Pohang Light Source-II, PLS-II)는 가속 능력이 최대 3.0 GeV이다. 고압 XRD 실험은 PLS의 10C 빔라인(beam line, BL)에서 실시하였다. BL-10C에서 제공되는 방사광의 파장은 0.61992 Å (20 KeV)이며 시료방으로 진입하는 빔의 크기(beam size)는 원형인 핀홀 콜리메이터(pin hole collimator)를 이용하여 직경이 50 μ m가 되도록 조정하였다. 고압기와 시료의 배치 모드는 각분산 X-선회절법(angular dispersive X-ray diffraction, ADXRD)이며, XRD 데이터는 Mar345 검출기 이미지 판(image plate, IP)을 이용하여 획득하였다. 시료방과 IP 사이의 거리는 LaB_6 (SRM 660a) 분말을 이용하여 결정하였다(Kim *et al.*, 2017).

대칭 다이아몬드 앤빌 기기(symmetric diamond anvil cell, SDAC)를 이용하여 약 21.52 GPa까지 압력을 가해주면서 고압 하에서 남동석의 회절패턴 변화를 관찰하였다(Fig. 3). SDAC에 장착된 다이아몬드 앤빌(anvil)은 Type-I이며, 앤빌 쿨릿(culet)의 직경은 375 μ m이다. 스테인리스 스틸 301을 이용하여 제작한 원형의 개스킷(gasket) 두께는 25 μ m이며, 개스킷 중앙에 천공한 시료방의 직경은 250 μ m이다. 메탄올과 에탄올을 4 : 1 부피비로 혼합한 알코올을 주입하여 시료방의 정수압을 유지하였다.

레이저가 SDAC의 시료방의 가운데 놓인 지름이 ~20 μ m인 공 모양의 루비를 투과(irradiation)했을 때 발생하는 형광파의 파장 변화를 분광기 (Acton spectra-pro 300i with CCD detector)로 측정하여 시료의 압력 값을 결정하였다. 상압에서 루비 형광파의 파장은 692.7 nm (R2)와 693.3 nm (R1)이었으며, 압력을 가해줌에 따라 형광파의 파장은 높은 영역으로 이동하게 된다. 이때 이동한 파장의 차이를 이용하여 압력을 계산할 수 있다. R2는 10 GPa까지 관찰되었고, 압력을 보다 높이면 R2가 R1로 합쳐지면서 하나의 피크가 된다. 본 실험에서 결정된 압력은 R1의 파장 변화 값($\Delta\lambda$)만을 이용하였으며 압력 값 계산에 이용한 식은 다음과 같다. P (GPa) = $0.248 \times 4 \{ [1 + \Delta\lambda/694.2]^{7.665} - 1 \}$ (Mao *et al.*, 1986). PLS에서의 고압실험에 대한

Table 1. X-diffraction data of the azurite at ambient conditions

I/I ₀	d _{obs} (Å)	d _{cal} (Å)	(h k l)
55	5.16775	5.16489	(0 0 2)
35	5.09109	5.09038	(0 1 1)
10	5.00433	5.00771	(1 0 0)
4	3.87325	3.87161	(0 1 2)
45	3.67603	3.67462	(-1 0 2)
100	3.53391	3.53275	(1 1 1)
7	3.11221	3.11171	(-1 1 2)
3	2.95707	2.96717	(0 1 3)
8	2.92439	2.92511	(0 2 0)
7	2.81408	2.81442	(0 2 1)
8	2.59636	2.59509	(-1 1 3)
22	2.54558	2.54519	(0 2 2)
20	2.52516	2.52578	(1 2 0)
30	2.51386	2.51235	(1 1 3)
18	2.46999	2.46581	(-1 2 1)
20	2.33823	2.33615	(-1 0 4)
18	2.28846	2.28855	(-1 2 2)
28	2.26583	2.26580	(-2 1 1)
5	2.22836	2.22821	(211)
4	2.17175	2.16956	(-1 1 4)
4	2.10610	2.10489	(1 1 4)
20	2.01619	2.01584	(1 2 3)
5	1.94960	1.94939	(-2 1 3)
2	1.90175	1.90216	(-2 2 0)
15	1.87968	1.87647	(2 1 3)
4	1.82618	1.82542	(-1 2 4)
3	1.79297	1.79107	(1 1 5)
2	1.78462	1.78640	(1 2 4)
2	1.76119	1.76023	(2 0 4)
3	1.72101	1.72143	(0 0 6)
2	1.69671	1.69479	(0 3 3)
17	1.64587	1.65142	(0 1 6)
4	1.59648	1.59683	(1 3 3)
3	1.56893	1.56878	(3 0 2)
4	1.55629	1.55585	(-2 2 4)
10	1.52734	1.52759	(-2 3 1)
6	1.51560	1.51524	(3 1 2)
7	1.50935	1.50817	(2 1 5)
8	1.47807	1.47834	(-3 1 3)
5	1.43192	1.43071	(0 1 7)
4	1.41828	1.41862	(-2 3 3)
6	1.40764	1.40721	(0 4 2)
5	1.39142	1.39102	(-1 1 7)
4	1.38212	1.38250	(3 2 2)
5	1.37460	1.37522	(3 0 4)

* Relative intensities were determined visually. Lattice parameters were calculated on the basis of the present experimental data; a = 5.012(1) Å, b = 5.847(2) Å, c = 10.353(3) Å, β = 92.45°, V = 303.12(1) Å³.

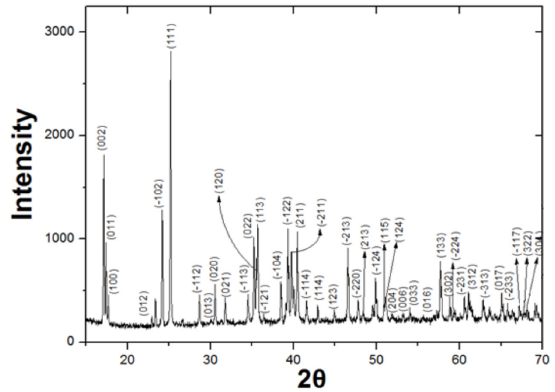


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the starting azurite powder sample at ambient conditions. Miller indices were assigned on the base of the monoclinic crystal system.

자세한 내용은 이미 발표된 논문을 참조할 수 있다 (Kim *et al.*, 2015).

결과 및 토의

상온-상압에서 얻은 XRD 패턴(Fig. 2)과 분석 데이터(Table 1)를 이용하여 계산한 남동석 분말시료의 결정구조는 단사정계에 속하며 격자상수 값은 다음과 같다: a = 5.012(1) Å, b = 5.847(2) Å, c = 10.353(3) Å, β = 92.45°, V = 303.12(1) Å³. 비교를 위해 이용한 ICDD PDF (#01-070-1579)의 값(i.e., a = 5.0109 Å, b = 5.8485 Å, c = 10.3450 Å, β = 92.43°, V = 302.90 Å³)과 대체적으로 일치하는 것을 알 수 있다. 화학분석을 하기 위해 선택한 남동석 단결정에 대해 EPMA를 시행한 결과는 다음과 같다: 남동석의 표준값은 CuO가 69.2 wt%, H₂O 5.23 wt% 및 CO₂ 25.54 wt%이다. 그러나 이번 분석에서는 H₂O와 CO₂의 측정이 되지 않았으며, 5번 측정하여 얻은 CuO의 평균값은 63.4(2) wt%이었다.

상압(0.0001 GPa)으로부터 21.5 GPa까지 10번의 가압과정을 거쳐 XRD 패턴을 얻었으며, 이 중에서 선택한 일련의 회절 스펙트럼이 Fig. 3에 주어져 있다. 상압에서 얻은 XRD 스펙트럼인 Fig. 2에서, 일련의 피크 각각의 d-값 차이가 서로 작기 때문에 밀집된 형태로 나타나는데, 다이아몬드 앤빌을 투과해 얻은 고압의 XRD 피크(Fig. 3)는 한 개 피크로 뭉쳐지게 나타난다. Fig. 3에서 (002)로

Table 2. Lattice parameter, volume and volume ratio of azurite at high pressures

P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	V/V ₀
0.0001	5.019	5.852	10.345	92.4	303.6	1.000
1.18	4.982	5.809	10.293	92.4	297.6	0.981
1.92	4.960	5.789	10.271	92.3	295.9	0.975
3.25	4.933	5.746	10.155	91.8	287.7	0.948
5.93	4.879	5.685	9.900	91.3	271.7	0.895
9.24	4.833	5.638	9.849	91.6	265.5	0.875
11.36	4.785	5.563	9.690	91.9	258.0	0.850
14.10	4.753	5.532	9.530	91.0	250.6	0.825
16.71	4.749	5.509	9.478	90.7	247.9	0.817
19.80	4.730	5.450	9.360	90.7	242.3	0.798
21.52	4.699	5.438	9.360	90.3	240.3	0.792

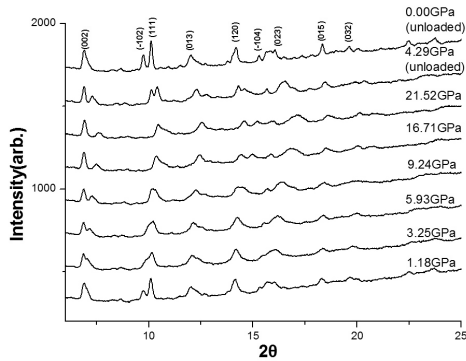


Fig. 3. A series of angular dispersive spectra of azurite with pressures at room temperature. A spectrum at the unloaded to ambient pressure is shown at the top.

표시된 피크는 실제로는 3개의 피크인 (002), (011) 및 (100)이 합쳐진 것이다. 따라서 압력이 증가하게 되면 격자 축의 압축성에 따라 피크가 분리되어 나타난다. 같은 이유로 여타의 XRD 피크의 패턴에서도 합체와 분리가 반복되어 나타나고 있다. 고압 하에서 획득한 각각의 X-선 회절 데이터로부터 d-값을 계산한 다음, 각 피크의 밀러지수를 이용하여 계산한 남동석의 격자상수와 부피 및 부피비가 Table 2에 나타나 있다. 압력이 증가함에 따라 a축은 5.019 Å에서 4.699 Å, b축은 5.852 Å에서 5.438 Å, c축은 10.345 Å에서 9.360 Å으로 감소하며, β 는 92.4°에서 90.3°로 변하고 있다. Table 2에 기재되어 있는 압력의 증가에 따른 격자상수 a, b 및 c의 압축 패턴이 Fig. 4에 나타나 있다.

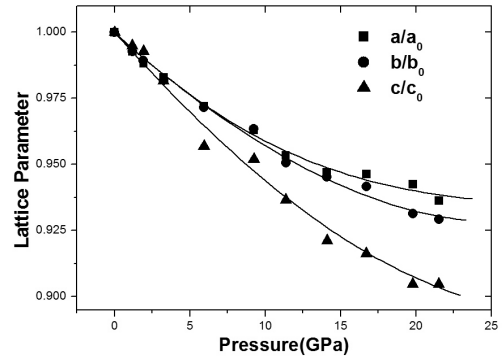


Fig. 4. Compression of the lattice parameters of azurite with pressures.

물질의 상태방정식(equation of state, EoS)은 압력(P), 부피(V), 온도(T)의 상호관계이다. 가장 일반적인 상태방정식은 이상기체 상태방정식($PV = nRT$, R; 이상기체상수)이 있다. 지구내부를 구성하는 물질의 P-V 관계는 버치-머내한 상태방정식(Birch-Murnaghan EoS, BM-EoS)으로 규명할 수 있으며 다음 식과 같다: $P = 1.5K_0(x^{-7}-x^{-5})[1-0.75(4-K_0')(x^{-2}-1)]$, 여기서, $x = (V/V_0)^{1/3}$, $K_0' = (dK/dP)_T$ 이다(Angel *et al.*, 2014). Table 2에 기재되어 부피의 변화와 B-M식을 이용하여 체적탄성률을 계산하였다. $K_0' = 4$ 로 가정하였을 때, 남동석의 체적탄성률은 54.4 GPa이었으며, 이 계산 값은 Xu *et al.* (2015)이 발표한 수치(즉, 45.1 GPa)에 비해 다소 큰 값이다(Table 3). 격자상수 각각의 선형탄성계수 값은 선형 3-BM-EoS (linearized III-BM-EoS)을 이용하여 계산하였다(Angel, 2000).

Table 3. Zero pressure bulk modulus (K_0 in GPa) of carbonate minerals and azurite

Sample	Formulas	K_0	K_0'	References
Calcite	CaCO_3	73.5	4 (fixed)	Redfern and Angel (1999)
Magnesite	MgCO_3	113.0	2.3	Ross (1997)
Aragonite	CaCO_3	64.8	4 (fixed)	Martinez <i>et al.</i> (1996)
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	94.1	4 (fixed)	Ross and Reeder (1992)
Malachite	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	43.0	9.2	Merlini <i>et al.</i> (2012)
Azurite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	45.1	4 (fixed)	Xu <i>et al.</i> (2015)
Azurite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	54.4	4 (fixed)	This study

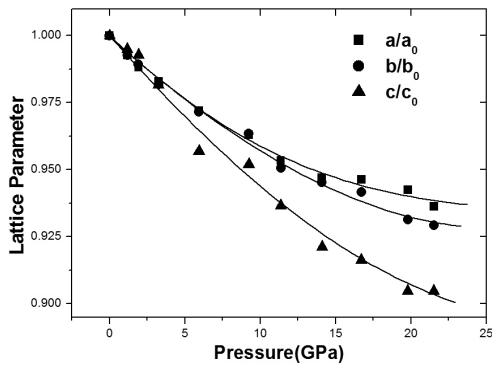


Fig. 4. Compression of the lattice parameters of azurite with pressures.

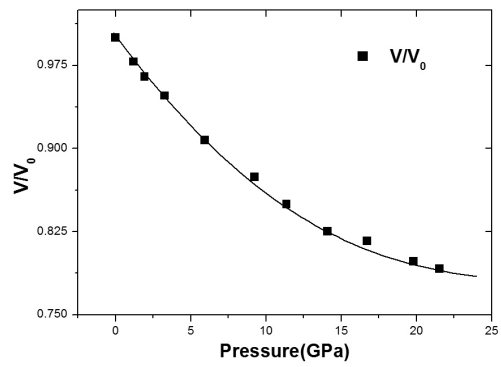


Fig. 5. Compression of the volume of azurite with pressures.

a, b, c축에 대한 탄성률 계산값은 다음과 같다: $K_{a0} = 270.5$ GPa, $K_{b0} = 249.0$ GPa, $K_{c0} = 183.6$ GPa. 남동석의 a-축과 b-축의 압축성은 약간의 차이를 보이고 있지만, c-축은 보다 높은 압축성을 보이고 있다. 이와 같이 압력에 대한 결정축의 이방성은 수산화기를 함유하는 공작석에서도 나타나고 있으며, 수산화기가 없는 방해석 그룹이나 아라곤나이트 그룹 및 돌로마이트 그룹에서도 공통적으로 나타나는 특성이다(Gao *et al.*, 2014; Holl *et al.*, 2000; martinez *et al.*, 1996). 산화기가 없는 탄산염암 그룹에서, 압력에 대한 이러한 거동은 보다 견고한 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 와 압축성이 높은 $[\text{MO}_6]$ 팔면체가 이러한 결정구조를 이루는 기본 단위로 이방성에 기여를 하고 있기 때문이다. 따라서 판상의 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 와에 평행한 방향은 훨씬 큰 비압축성을, 수직인 방향은 더욱 큰 압축성을 보이고 있다 (Redfern, 2000).

본 연구에서 결정된 남동석에 대한 체적탄성률에 대한 신뢰도를 평가하였다. 유한응력변형분석법 (finite strain analysis)을 이용하면, B-M EoS로 계

산한 체적탄성률의 신뢰도 평가를 할 수 있다 (Jeanloz R., 1981). 평가를 하기 위해서는 압력에 따른 부피의 변화 데이터를 비교하면 되는데 분석법은 다음과 같다: f_E 는 응력변형을 나타내며 계산식은 다음과 같이 나타낼 수 있다; $f_E = 0.5[(V/V_0)^{-2/3}-1]$. F_E 는 정규화한 압력값(normalized pressure)이며, 계산식은 다음과 같다; $F_E = P/[3f_E(1+2f_E)^{2.5}]$. f_E - F_E 데이터를 유한응력변형 전개에 적합하도록 전개해 주면 다음과 같다; $F_E = a+bf_E+cf_E^2+\dots$. 이 식에서 상수 a, b, c는 다음과 같이 유도할 수 있다; $a = [(\alpha^2-1)/2] \alpha^5 K_2 [1+\xi(1-\alpha^2)]$, $b = \alpha^7 K_2 [1+2\xi(1-\alpha^2)]$, $c = -2\xi \alpha^9 K_2$, 여기서, $\alpha = (V_1/V_2)^{1/3}$, $\xi = 0.75(4-K_2')$ 이다. K_2 와 K_2' 는 상수 a, b, c를 상기한 방정식에 피팅 (fitting)하여 결정하였다(Jeanloz and Hazen, 1991; Ming *et al.*, 1995). Table 3에 있는 압력과 부피의 변이를 정규화한 압력값(F_E)과 정규화한 응력변형값(f_E)으로 전환하여 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6에서 각 데이터가 이루는 직선의 기울기는 작지만 양의 방향을 이루고 있다. 이것은 K_0' 의 값이 4.0과 큰

Table 4. Zero pressure bulk modulus (K_0 in GPa) in sheet silicate minerals and azurite

Sample	Formulas	K_0	References
Phlogopite	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	58.5	Hazen and Finger (1978)
Chlorite	$(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	55.0	Hazen and Finger (1978)
Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	61.4	Faust and Knittle (1993)
Forsterite	Mg_2SiO_4	135.7	Will <i>et al.</i> (1986)
Fayalite	Fe_2SiO_4	123.9	Williams <i>et al.</i> (1990)
natural talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	78.6	Kim and Yi (1999)
synthetic talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	72.4	Kim & Kim (2014)
Azurite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	45.1	Xu <i>et al.</i> (2015)
Azurite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	54.4	This study

차이를 보이지 않지만 4.0 보다 큰 값임을 나타내 주고 있는 것이다. 이 최소자승곡선이 y -축(F_E -축)과 만나는 값, 즉 절편이 체적탄성률(54.4 GPa)이다(Angel, 2000).

본 연구에서 결정한 남동석의 체적탄성률 즉, 54.4 GPa는 Xu *et al.* (2015)의 45.1 GPa보다 다소 높은 것으로 나타났다(Table 3). 공작석의 체적탄성률(Merlini *et al.*, 2012) 역시 43.0 GPa로 낮은데, 수산화기를 갖는 탄산염암의 값($K_0 = 43\text{-}54$ GPa)은 무수 탄산염광물의 탄성률($K_0 = 65\text{-}113$ GPa)과 비교하였을 때 모두 낮은 값을 보이고 있다. 무수 탄산염암의 경우 일반적으로 금속 이온반경의 크기와 압축성에 일정한 관계를 보이고 있다. 마그네사이트의 경우 Mg^{2+} 이온반경은 0.72 Å이며, 방해석의 Ca^{2+} 는 1.00 Å이다. 그러나 남동석에서 배위수가 4인 Cu^{2+} 의 이온반경은 0.57 Å로 더욱 작다. 무수 탄산염암의 경우 금속 이온반경의 크기와 압축성의 상관관계가 있지만, (OH)를 함유하는 탄산염광물과 그렇지 않은 광물의 결정구조가 압축률의 차이를 야기할 수 있는 주요 요인이라고 할 수 있다.

Table 4에서 보면 탄산염암인 남동석의 체적탄성률은 수산화기를 함유하는 층상 규산염광물과 비교하면 대체로 낮은 값을 보이고 있지만 금운모(~59 GPa)나 녹니석(~55 GPa), 또는 백운모(~61 GPa)와 큰 차이를 보이지 않고 있다. 맨틀의 주구성광물은 모델에 따라 차이를 보이고 있지만 상부맨틀에서 가장 많은 광물구조는 올리빈($(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$)임을 부정할 수 없다. 올리빈의 단성분인 폴스테라이트와 파야라이트의 대표 체적탄성률 값은 각각 ~136 GPa와 ~124 GPa이다. 따라서 남동석과 같

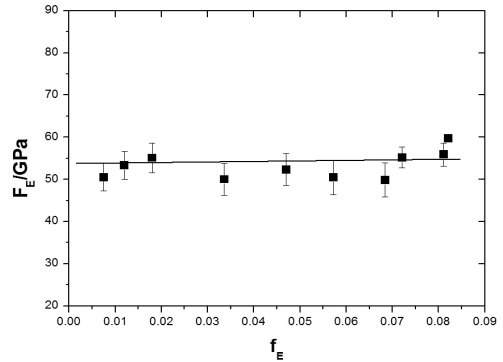


Fig. 6. Relationship between normalized strain (f_E) and normalized stress (F_E) for azurite. Solid line is the linear fit of the azurite compression data.

은 수산화기 탄산염암이 섭입대에서 올리빈 등과 같은 무수 광물구조보다는 수산화기를 포함하는 층상의 수화 규산염광물은 보다 낮은 압력, 즉 깊이가 깊지 않은 부위에서 주변 지체구조활동에 영향을 미칠 것이다.

상변이란 압력/온도의 변화에 따라 결정구조가 변화하는 것으로 부피의 변화가 발생하는 1차 상변이와 그렇지 않은 2차 상변이로 구분할 수 있다. 본 고압실험에서 ~22 GPa까지 가압하는 과정에서 관찰된 남동석 XRD 패턴의 거동에 대해 두 가지 경우의 해석을 할 수 있다. 첫 번째, 압력에 따른 스펙트럼 변이를 살펴보면 기존 피크와 비교 시 여러 개의 피크가 하나로 합쳐지거나 압력상승에 따라 피크가 합쳐지는 것을 볼 수 있다(Fig. 3). 이러한 회절 패턴의 변화에 대한 해석으로 (002)로 표시된 피크는 (011) + (100) 피크가 숨어져 있기 때문에, 압력 증가에 따라 (002)보다 크게 압축되어 분

리되는 경우이다. 마찬가지로 (-102)피크가 (111)피크로 합쳐지는 경우도 마찬가지로 판단할 수 있다.

다른 경우의 해석으로는 단사정계인 남동석(I)이 약 3 GPa에서 사방정계 남동석(II)로 상변이 하다가 압력이 낮아짐에 따라 남동석(I) 구조로 회귀하는 가역 상변이다. 이렇게 판단할 수 있는 근거는 Table 2에서 β 는 압력이 증가함에 따라 거의 90°에 근접하고 있으며 오차의 한계 내에서 직각으로 보아도 무방한 거동을 보이기 때문이다. 그러나 현재의 고압 데이터로는 이러한 상변이 이력을 밝히기에는 무리가 있으므로, 추가로 더 정확하고 진보한 데이터의 필요성이 요구되며 가능성이 전혀 없지는 않은 경우로 치부할 수 있다. 따라서 본 실험의 압력 범위 내에서 상변이는 없는 것으로 판단하는 것이 이성적이다. 이러한 경향으로 보아 본 실험에서 시행한 압력의 범위에서 이미 단사정계에서 사방정계로 변이가 시작하였거나 이미 변이가 일어났다고 볼 수도 있으나 큰 의미는 없는 것으로 판단된다.

남동석은 지금까지 연구에서 상변이가 없는 것으로 볼 수 있으나, 공작석은 ~6 GPa에서 로사사이트(rosasite) 구조로 상변이하는 것으로 보고되었다(Merlini *et al.*, 2012). 로사사이트는 공작석과 화학성분이 거의 같으나, 소량의 아연(Zn)이 구리를 치환하고 있는 광물이며, 단사정계에 속하고 공간군이 $P2_1/a$ 인 탄산염광물이다. 산출 양식이 매우 유사한 두 광물의 차이점은 공작석에서 구리 이온은 배위수가 6인데 반해, 남동석에서 구리 이온의 배위수는 4이다. 이러한 차이와 공간군의 작은 차이가 압력에 대한 상이한 상변이 거동을 설명할 수 있는 근거가 될 수도 있다. Xu *et al.* (2015)의 연구결과나 본 연구에서 남동석은 ~22 GPa까지 안정된 결정구조를 유지하기 때문에, 보다 확장된 압력이나 이에 더하여 고온-고압의 조건에서 상변이에 대한 체계적인 연구의 필요성을 제기할 수 있다.

사 사

남동석 출발시료에 대한 X-선회절실험과 EPMA에 도움을 준 경상대학교 공동실험실습관의 정종욱 박사에게 고마움을 전한다. 포항방사광연구소(PLS-II)의 고압실험(2014-3rd-10C-M001)에는 지질과학과의 허소희와 정난경이, 데이터분석에는 장다빈, 이지윤이 참여하였다. PLS-II는 교육과학기술부(MEST)와 포항공과대학교(POSTECH)의 지원으로 운영된다. 논문에 대해 세심한 지적을 해준

전남대학교 지질환경과학과의 성동훈 교수에게 고마움을 표한다.

REFERENCES

- Angel, R.J. (2000) Equation of state, *Rev. Mineral. Geochem.*, 41, 35-59.
- 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.
- Brenker, F.E., Vollmer, C., Vincze, L., Vekemans, B., Szymanski, A., Janssens, K., Szaloki, I., Nasdala, L., Joswig, W., and Kaminsky, F. (2007) Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.* 260, 1-9.
- Dasgupta, R., Chi, H., Shimizu, N., Buono, A.S., and Walker, D. (2013) Carbon solution and partitioning between metallic and silicate melts in a shallow magma ocean: implications for the origin and distribution of terrestrial carbon. *Geochim. cosmochim. Acta*, 102, 191-212.
- Faust, J. and Knittle, E. (1993) The equation of state, amorphization and high-pressure phase diagram of muscovite, *J. Geophys. Res.*, 99(B10), 19785-19792.
- Fiquet, G. and Reynard, B. (1999) High-pressure equation of state of magnesite: new data and a reappraisal. *Am. Mineral.*, 84, 856-860.
- Gao, J., Zhu, F., Lai, X.J., Haung, R., Qin, S., Chen, D.L., Liu, J., Zheing, L.R., and Wu, X. (2014) Compressibility of a natural smithonite $ZnCO_3$ up to 50 GPa, *High Press. Res.*, 34, 89-99.
- Hazen, R.M. and Finger, L.W. (1978) The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressures. II. Phlogopite and Chlorite, *Am. Mineral.*, 63, 293-296.
- Holl, C., Smyth, J., Laustsen, H., Jacobsen, S., and Downs, R. (2000) Compression of whitherite to 8 GPa and the crystal structure of $BaCO_3$ II, *Phys. Chem. Miner.*, 27, 467-473.
- Hwang, H., Seoung, D., Lee, Y., Liu, Z., Liermann, H.P., Cynn, H., Vogt, T., Kao, C.C., and Mao, H.K. (2017) A role for subducted super-hydrated kaolinite in Earth's deep water cycle. *Nature Geoscience*, 10(12), 947-953.
- Jeanloz, R. (1981) Finite-strain equation of state for high-pressure phases, *Geophys. Res. Lett.*, 8(12), 1219-1922.
- Jeanloz, R. and Hazen, R.M. (1991) Finite-strain analysis of relative compressibilities: Application to the high-pressure wadsleyite phase as an illustration.

- Am. Mineral., 76, 1765-1768.
- Keppeler, H., Wiedenbeck, M., and Shcheka, S.S. (2003) Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle, *Nature* 424, 414-416.
- Kim, Y.H. and Yi, Z. (1999) High pressure X-ray diffraction studies on a natural talc, *J. Miner. Soc. Korea*, 12(1), 1-10 (in Korean with English abstract).
- Kim, Y.H. and Kim, S.O. (2014) A compression study on a synthetic talc, *J. Miner. Soc. Korea*, 27(4), 283-291 (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), *J. Miner. Soc. Korea*, 28(4), 325-332 (in Korean with English abstract).
- Kim, Y.H., Kim, S.J., and Choi, J.Y. (2017) A high pressure behavior study of TiO₂-complex, *J. Miner. Soc. Korea*, 30(3), 127-136 (in Korean with English abstract).
- Klein, C. and Hurlbut, Jr. C.S. (1985) *Manual of mineralogy*(20th ed.), John Wiley & Sons, p. 596.
- Liu, L.G. (1986) Phase transformations in serpentine at high pressures and temperatures and implications for subducting lithosphere, *Phys. Earth & Planet. Int.*, 42, 255-262.
- Logvinova, A.M., Wirth, R., Fedorova, E.N., and Sobolev, N.V. (2008) Nanometer-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation, *Eur. J. Miner.*, 20, 317-331.
- 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.
- Martinez, I., Zhang, J., and Reeder, R.J. (1996) In-situ X-ray diffraction of aragonite and dolomite at high pressure and high temperature; evidence for dolomite breakdown to aragonite and magnesite, *Am. Mineral.*, 81, 611-624.
- Merlini, M., Perchiazzi, N., Hanfland, M., and Bossak, A. (2012) Phase transition at high pressure in Cu₂CO₃(OH)₂ related to the reduction of the Jahn-Teller effect, *Acta Cryst. A*, 68, 266-274.
- Ming, L.C., Jayaraman, A., Shieh, S.R., and Kim, Y.H. (1995) In situ high-pressure x-ray diffraction study of TiReO₄ to 14.5 GPa: Pressure-induced phase transformation and the equation of state, *Phys. Rev. B*, 51(18), 12100-12106.
- Pearson, D.G., Brenker, F.E., Nestola, F., McNeill, J., Nasdala, L., Hutchison, M.T., Matveev, S., Mather, K., Silversmit, G., Schmitz, S., Vekemans, B., and Vincze, L. (2014) Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond, *Nature*, 507, 221-224.
- Redfern, S.A. (2000) Structural variations in carbonates. *Rev. Mineral. Geochem.*, 41, 289-308.
- Redfern, S.A. and Angel, R.J. (1999) High-pressure behaviour and equation of state of calcite, CaCO₃, *Contrib. Miner. & Petrol.*, 134, 102-106.
- Ross, N.L. (1997) The equation of state and high-pressure behaviour of magnesite, *Am. Mineral.*, 82, 682-688.
- Ross, N.L. and Reeder, R.J. (1992) High-pressure structural study of dolomite and ankerite, *Am. Mineral.*, 77, 412-421.
- Rule, K.C., Reehuis, M., Gibson, M.C.R., Ouladdiaf, B., Gutmann, M.J., Hoffmann, J.-U., Gerischer, S., Tennant, D.A., Sullow, S., and Lang, M. (2011) The magnetic and crystal structure of azurite Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ as determined by neutron diffraction. *Phys. Rev. B* 83, 104401-409.
- Seto, Y., Hamane, D., Nagai, T., and Fujino, K. (2008) Fate of carbonates within oceanic plates subducted to the lower mantle, and a possible mechanism of diamond formation, *Phys. Chem. Miner.*, 35, 223-229.
- Tschauner, O., Huang, S., Greenberg, E., Prakapenka, V.B., Ma, C., Rossman, G.R., Shen, A.H., Zhang, D., Newville, M., Lanzirrotti, A., and Tait, K. (2018) Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth's deep mantle. *Science*, 359, 1136-1139.
- Vink, B.W. (1986) Stability relations of malachite and azurite. *Mineral. Mag.*, 50, 41-47.
- Will, G., Hoffbauer, W., Hinze, E., and Lauerjung, J. (1986) The compressibility of forsterite up to 300 kbar measured with synchrotron radiation, *Physica*, 139 & 140B, 193-197.
- William, Q., Knittle, E., Reichlin, R., Martin, S., and Jeanloz, R. (1990) Structural and electronic properties of Fe₂SiO₄-fayalite at ultrahigh pressure: amorphization and gap closure. *J. Geophys. Res.*, 95, 21549-21563.
- Xu, J., Kuang, Y., Zhang, B., Liu, Y., Fan, D., Zhou, W., and Xie, H. (2015) High-pressure study of azurite Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ by synchrotron radiation X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Minerals*, doi: 10.1007/s00269-015-0764-7.

Received November 20, 2018, Revised December 17, 2018, Accepted December 18, 2018, Associate Editor: Kideok Kwon