

멀티 앤빌 프레스의 압력-부하 보정 작업과 시료 내의 온도구배 연구

Pressure-load Calibration of Multi-anvil Press and the Thermal Gradient within the Sample Chamber

김은정(Eun Jeong Kim)* · 이성근(Sung Keun Lee)

서울대학교 지구환경과학부
(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Korea)

요약 : 멀티 앤빌 프레스(multi-anvil press)는 일반적으로 5-25 GPa의 압력범위와 ~2,300°C의 온도범위를 구현할 수 있는 고압 기기로, 지구과학에서는 상부맨틀-맨틀전이대까지의 지구 구성물질의 구조를 연구하는 데 도움이 된다. 본 연구에서는 광물의 상전이를 이용한 멀티 앤빌 프레스에 대한 압력-부하 보정(pressure-load calibration) 과정을 소개하고, 시료실(sample chamber) 내에 존재할 수 있는 온도구배에 대해서 논의하였다. 압력-부하 보정은 14/8 G2, 14/8 step, 14/8 HT 조립세트(assembly set)와 18/12 조립세트에 대해 1,100톤 멀티 앤빌 프레스를 이용하여 수행했다. 초기 물질로 석영, 규회석 구조의 CaGeO₃, 포르스테라이트를 사용했고, 고압상의 동정은 XRD 분석을 통해 수행하였다. 광물의 상전이를 통해 1,200°C에서 시료에 가해지는 압력을 유추할 수 있었으며, α -석영에서 코에사이트로의 상전이는 3.1 GPa, 석류석 구조의 CaGeO₃에서 페로브스카이트 구조의 CaGeO₃로의 상전이는 5.9 GPa, 코에사이트에서 스티쇼바이트로의 상전이는 9.2 GPa, 포르스테라이트에서 와즐리아이트로의 상전이는 13.6 GPa의 압력 확인에 이용했다. XRD 결과로 획득한 압력-부하 보정 곡선은 기존에 보고된 유사한 기기의 압력-부하 보정 곡선에 비해 동일 압력을 구현하기 위해 50톤 가량의 유압이 더 필요한 것으로 확인됐다. 이러한 차이는 시료실의 크기 및 조립세트의 압력 매체(pressure medium)와 이차 앤빌 사이의 마찰력으로부터 기인한 유압 손실에 의한 것으로 생각된다. 또한 본 연구에서는 14/8 HT 조립세트에서의 시료실 내의 온도구배를 확인했다. 특히 열전대(thermocouple)의 위치 변화에 따라 시료실 높이에 평행한 방향으로 약 ~200 °C/mm에 해당하는 온도구배가 존재한다. 본 연구로부터 구현 멀티 앤빌 프레스의 압력-부하 보정 곡선과 시료실 내의 온도구배 값은 앞으로 맨틀 내에서의 다양한 비정질 및 결정질의 지구물질에 대한 원자 구조의 변화와 그에 따른 물성 변화를 설명하는 데 적용할 수 있다.

주요어 : 멀티 앤빌 프레스, 고압실험, 온도구배, 압력-부하 보정, 광물의 상전이

ABSTRACT : Multi-anvil press (MAP) is one of the high pressure apparatuses and often generates the pressure-conditions ranging from 5 to 25 GPa and temperature-conditions up to 2,300°C. The MAP is, therefore, suitable to explore the pressure-induced structural changes in diverse earth materials from Earth's mantle and the bottom of the mantle transition zone (~660 km). In this study, we present the experimental results for pressure-load calibration of the 1,100-ton multi-anvil press equipped in the authors' laboratory. The pressure-load calibration experiments were performed for the 14/8 step, 14/8

*Corresponding author: +82-02-877-3072, E-mail: sophias2@snu.ac.kr

G2, 14/8 HT, and 18/12 assembly sets. The high pressure experiments using α -quartz, wollastonite-structure of CaGeO_3 , and forsterite as starting materials were analyzed by powder X-ray diffraction spectroscopy. The phase transition of each mineral indicates the specific pressure that is loaded to a sample at 1,200°C: a transition of α -quartz to coesite at 3.1 GPa, that of garnet-structure of CaGeO_3 to perovskite-structure at 5.9 GPa, that of coesite to stishovite at 9.2 GPa, and that of forsterite to wadsleyite at 13.6 GPa. While the estimated pressure-load calibration curve is generally consistent with those obtained in other laboratories, the deviation up to 50 tons is observed at high pressure above 10 GPa. This is partly because of the loss of oil pressure at high pressure resulting from the differences in a sample chamber, and the frictional force between pressure medium and second anvil. We also report the ~ 200 °C/mm of thermal gradient in the vertical direction of the sample chamber of 14/8 HT assembly. The pressure-load calibration curve and the observed thermal gradient within the sample chamber can be applied to explain the structural changes and the relevant macroscopic properties of diverse crystalline and amorphous earth materials in the mantle.

Key words : Multi-anvil press, high-pressure experiments, thermal gradient, pressure-load calibration, phase transition of minerals

서 론

맨틀은 지구상에서 가장 큰 부피를 차지하며, 맨틀 환경에서의 광물 구성과 부분 용융체의 생성, 그리고 이들의 이동성질(transport property)에 대한 정보는 전 지구적인 맨틀 거동에 대한 이해를 돕고 지표에서 일어나는 지질학적 과정에 대한 실마리를 제공해준다. 그러나 이러한 중요성에도 불구하고, 맨틀 내에 존재하는 실제 시료를 얻는 것은 극히 제한적이기 때문에 우리가 원하는 온도 압력 조건에서의 맨틀 환경 및 그에 따른 규산염 물질의 변화를 이해하기 위해서는 모델 시스템에서의 실험을 통한 연구가 함께 수행되어야 한다.

실험실에서 맨틀과 같은 고압의 환경을 구현하기 위해 사용하는 고압 실험 기기는 압력 구현 방법에 따라 유체 정역학적인(hydrostatic) 가압 방법과 전단 변형력(shear stress)을 가하는 방법으로 나뉜다. 이 중 시료가 모든 방향으로 동일한 압력을 받는 유체 정역학적인 실험 기기에는 크게 피스톤 실린더(piston cylinder), 멀티 앤빌 프레스(multi-anvil press), 그리고 다이아몬드 앤빌 셀(diamond anvil cell, DAC)이 존재한다. 피스톤 실린더는 시료실(sample chamber)의 크기가 125-180 mm³로 한 번에 100 mg 이상의 규산염 시료를 합성할 수 있고, 실험 구현 압력이 최대 4 GPa까지 이므로 지각-맨틀 경계에 해당하는 지하 ~ 120 km 깊이까지에서 지각과 유체의 상호작용을 연구하는데 많이 활용된다. DAC는 130 GPa까지의 압력을 구현하고, 한 번에 합성할 수 있는 시료의 부피

는 ~ 0.001 mm³이므로 주로 *in situ* 실험에서 활용한다. 멀티 앤빌 프레스는 5-25 GPa의 압력대를 구현하여 상부 맨틀에서부터 맨틀전이대-하부 맨틀까지의 고압 환경을 연구할 수 있으며, 시료실의 크기가 2-140 mm³로 DAC에 비해 크기 때문에 *in situ*뿐만 아니라 실제 고압 시료를 얻어야 하는 *ex situ* 실험에서 많이 활용한다.

초기의 멀티 앤빌 프레스는 1940년대 브리지만(Bridgman)이 개발하였으며, 사면체 모양의 프레스가 시료에 최대 10 GPa의 압력을 가하도록 설계되었다(Liebermann, 2011). 그러나 사면체구조로 동일한 압력을 구현하는 데에서 발생하는 잦은 오차로 인해 정육면체의 모양의 셀을 이용하는 큐빅 앤빌 프레스(cubic anvil press)가 개발되었다(Liebermann, 2011). 이후 1960년대 일본에서 일축의 피스톤과 그 내부의 분리된 앤빌들을 통해 시료에 유체 정역학적 압력을 가하는 멀티 앤빌 프레스가 개발되었다(Liebermann, 2011). 현재 많이 사용되는 멀티 앤빌 프레스의 구조는 6-8 카와이 타입(Kawai type)으로, 1970년대에 일본의 카와이에 의해 개발된 구조이며(Kawai and Endo, 1970), 일축 방향으로 압력을 가하는 피스톤 사이에 존재하는 6개 일차 앤빌(first-stage anvil) 및 8개의 이차 앤빌(second-stage anvil)이 시료 내에 유체 정역학적인 압력이 가해지도록 설계되었다. 카와이 타입에서는 처음으로 일차 앤빌과 이차 앤빌이 나뉘어 설계되어서 하나의 앤빌이 부서지더라도 교체가 쉽게 하였고, 8개의 이차 앤빌 사이에 들어가는 팔면체의 압력 매체(pressure medium) 주변에 팔면

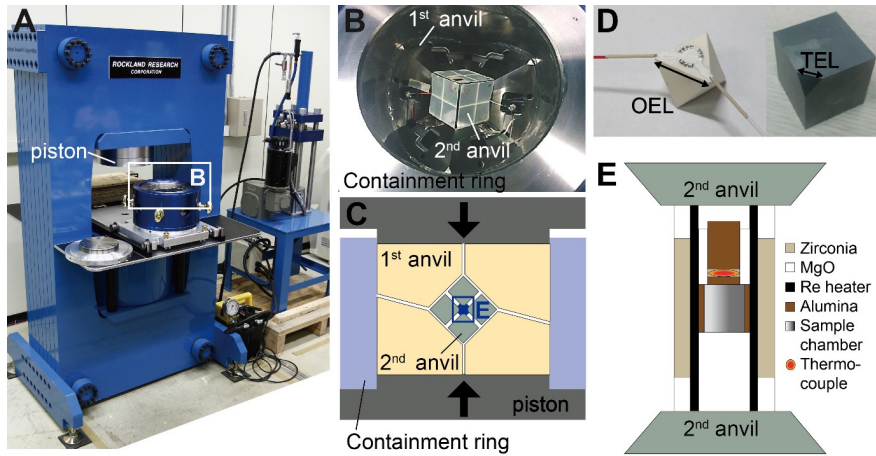


Fig. 1. (a) A photograph of 1,100-ton multi-anvil press equipped in author's laboratory, Seoul National University. (b) A plan view of the multi-anvil press (open square with label "b") in Fig. 1a. A containment ring, three first-stage (1st) anvils and assembled second-stage (2nd) anvils are shown. (c) A section drawing of the multi-anvil press. Grey, violet, yellow, and green areas represent pistons, a containment ring, 1st anvils, and 2nd anvils, respectively. The black arrows show the direction of force applied to pistons. (d) Photographs of an octahedral pressure medium and a 2nd anvil. OEL is referred to the octahedral edge lengths the pressure medium and TEL is an abbreviation of truncated edge lengths of the 2nd anvil. (e) A schematic diagram of an assembly set with straight heater (open square with label "e") in Fig. 1c.

체의 각 변을 감싸도록 12개의 파이로필라이트 (pyrophyllite)를 붙여 두 종류의 압력 매체를 실험에 활용한다. 고정된 파이로필라이트의 접합 구조에 따라 고압실험에서의 실험 안정성에 영향을 미치므로(Schwarz, 2010), 팔면체의 압력 매체와 12개의 조각으로 들어가던 압력 매체의 이중 구조를 단순화하여 실험의 안정성을 높인 위커 모듈(Walker module)이 1990년대에 개발되었다(Walker *et al.*, 1990)(Fig. 1a-c). 멀티 앤빌 프레스로 구현할 수 있는 최대 압력은 이차 앤빌의 구성에 따른 최대 전단 변형력으로 정해지며, 이차 앤빌로 가장 많이 쓰이는 텅스텐 카바이드(WC)는 최대 30 GPa까지 압력을 구현하고(Leinenweber *et al.*, 2012; Yoneda *et al.*, 1984), 소결 다이아몬드(sintered diamond)를 사용하는 경우 최대 120 GPa까지의 압력을 구현할 수 있다(Ito, 2007; Shatskiy *et al.*, 2011; Yamazaki *et al.*, 2018). 최근에는 이차 앤빌 내에 추가로 지름 1 mm의 원통형의 삼차 앤빌 2개를 삽입하여 일축방향으로 약 100 GPa까지의 압력을 구현하는 방법이 제안되었다(Kunimoto *et al.*, 2008).

멀티 앤빌 프레스와 같이 유압으로 가압하는 고압 실험에서는 실제 시료에 가해지는 압력과 유압 사이의 보정 작업이 필요하다. 압력-유압 보정 과

정에는 피스톤의 가이드링(containment ring)과 이차 앤빌 사이의 마찰에 의한 유압 손실, 일차 앤빌과 이차 앤빌 사이에 걸리는 전단 변형력에 의한 유압 손실, 가압 과정에서 압출된 압력 매체와 이차 앤빌 사이의 마찰력에 의한 유압 손실, 이차 앤빌의 절삭면의 한 변의 길이(truncated edge lengths of second-stage anvil, TEL) 대비 팔면체모양의 압력 매체의 한 변의 길이(the octahedral edge lengths of pressure medium, OEL), 시료실의 크기, 온도에 따른 유압 차이 등이 포함되기 때문에, 각각의 실험 기기 및 조립세트에 대해 압력-유압 보정 과정이 수행되어야 한다. 온도에 따른 압력-유압 보정은 크게 1,200 °C에서 수행하는 고온 압력-유압 보정과 상온에서 수행하는 상온 압력-유압 보정이 있으며, 일반적으로 지질학적인 온도에서는 고온에서 수행한 압력-유압 보정 곡선을 활용한다. 고온에서의 압력-유압 보정 곡선은 상온에서 구한 값보다 높은 유압을 걸어야 동일한 압력을 구현할 수 있다.

압력-유압 보정 곡선은 실험 기기 및 조립세트마다 수행되어야 하므로 기존에 보고된 여러 데이터가 존재하지만(e.g., Leinenweber *et al.*, 2012; Stoyanov *et al.*, 2010), 압력-유압 보정 실험을 위

Table 1. A summary of experimental conditions and results for all assemblies

Assembly set	Load (ton)	Temp. (°C)	Starting materials	Experimental results
14/8 HT	200	1,200	Wollastonite-structure CaGeO ₃	Garnet-structure CaGeO ₃
	220	1,200		Garnet-structure CaGeO ₃ + perovskite-structure CaGeO ₃
	240	1,200		Perovskite-structure CaGeO ₃
	340	1,200	α -quartz	Coesite
	360	1,200		Coesite + stishovite
	570, 600	1,000	Forsterite	Forsterite
	630	1,000		Forsterite + wadsleyite
14/8 G2	260	1,200	Wollastonite-structure CaGeO ₃	Garnet-structure CaGeO ₃ + Ca ₅ Ge ₃ O ₁₁
	280, 300	1,200		Garnet-structure CaGeO ₃ + perovskite-structure CaGeO ₃ + Ca ₅ Ge ₃ O ₁₁
	400	1,200	α -quartz	Coesite
	430	1,200		Coesite + stishovite
14/8 step	190, 210	1,200	Wollastonite-structure CaGeO ₃	Garnet-structure CaGeO ₃ + Ca ₅ Ge ₃ O ₁₁
	240	1,200		Garnet-structure CaGeO ₃ + perovskite-structure CaGeO ₃ + Ca ₅ Ge ₃ O ₁₁
	290, 300, 310, 320, 330, 340, 350	1,200	α -quartz	Coesite
	370	1,200		Coesite + stishovite
	600	1,200		Forsterite
18/12	240	1,200	α -quartz	α -quartz
	280	1,200		α -quartz + coesite + tridymite

한 초기 물질의 합성에서의 유의점과 조립세트에 따른 실험 결과, 그리고 시료실 내에 존재하는 온도구배에 대해 함께 논의한 연구는 진행된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 서울대학교 지구물질과학 연구실에서 수행한 압력-유압 보정 과정에 대한 실험 결과에 더해 압력-유압 보정 실험을 수행할 때의 초기 물질의 합성 과정 및 시료실 내에 존재할 수 있는 압력 및 온도구배와 그에 따른 오차에 대해 논의하고자 한다. 또한 본 연구실에서 사용하는 14/8 HT 조립세트에서 존재하는 시료실 내의 온도구배에 대해서 논의하고, 이것이 시료 합성에 미치는 영향에 대해서 언급하고자 한다.

연구방법

고압 실험

고압 실험을 위한 압력-부하 보정 실험은 서울대학교 지구물질과학연구소에서 보유한 Rockland사

의 1,100톤 멀티 앤빌 프레스를 이용하여 수행하였다. 실험에 사용한 14/8 step, 14/8 G2, 14/8 HT, 그리고 18/12 조립세트는 COMPRES 시설 중 하나인 애리조나 주립대학의 멀티 앤빌 조립세트 프로젝트팀(multi-anvil cell assembly project in Arizona State University)에서 구매하였다. 조립세트 이름에서 숫자는 OEL/TEL을 나타내며(Fig. 1d), 영문자는 히터의 모양과 재질을 나타낸다. 계단 모양의 흑연 히터는 step, 상자 모양의 흑연 히터는 G2, 일자의 레늄(rhenium) 히터는 흑연 히터보다 고온에서 안정하기 때문에 HT(high temperature)로 표기한다(Fig. 1e). Leinenweber *et al.* (2012)에서 제시한 압력-부하 보정 곡선에 따라 14/8 step 및 HT 조립세트는 ~13 GPa, 14/8 G2 조립세트는 ~10 GPa, 18/12 조립세트는 ~3 GPa까지 압력-부하 보정 실험을 수행했으며, Table 1에서 조립세트 별로 수행된 실험 유압 및 온도, 원시료와 실험 결과를 확인할 수 있다.

고온에서의 압력-부하 보정 실험은 1,200°C에서

광물의 상전이를 이용하여 수행한다. 결정질 SiO_2 의 경우 두 개의 압력대에 대한 압력 보정에 사용하며, $1,200^\circ\text{C}$ 의 온도에서 3.1 GPa에 도달하면 석영에서 코에사이트(coesite)로, 9.2 GPa에 도달하면 코에사이트에서 스티쇼바이트(stishovite)로 상전이를 한다(Swamy *et al.*, 1994). 규회석 구조의 CaGeO_3 결정은 $1,200^\circ\text{C}$ 의 온도에서 5.9 GPa에 도달하면 석류석 구조의 CaGeO_3 의 페로브스카이트 구조의 CaGeO_3 로 상전이를 하며, SiO_2 나 Mg_2SiO_4 와는 다르게 온도가 증가하면 같은 압력하에서 저압상의 구조가 안정해진다(Susaki *et al.*, 1985). 포르스테라이트(Mg_2SiO_4)는 $1,200^\circ\text{C}$ 일 때 13.6 GPa에 이르면 포르스테라이트에서 와즐리아이트(wadsleyite)로 상전이한다(Kojitani *et al.*, 2017). 단, 14/8 HT 조립세트를 이용해 포르스테라이트의 고압상 합성 과정에서는 이전 실험들에서 구한 평균 전기 출력량(output)으로 가열할 때 열전대(thermocouple)에서 읽히는 온도가 200°C 가량 낮은 1000°C 의 온도로 감지되어, 조립세트의 과열을 방지하기 위해 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 실험을 진행하고 이때 포르스테라이트에서 와즐리아이트로의 상전이 압력은 13.1 GPa로 유추했다.

실험에 필요한 CaGeO_3 는 CaO 와 GeO_2 를 화학량론에 맞게 혼합한 후 막자사발에서 1 h 동안 갈고, 혼합물을 석영 도가니에 담은 후 $1,300^\circ\text{C}$ 에서 48 h 동안 반응시켜 합성하였다. SiO_2 와 Mg_2SiO_4 시료는 각각 시그마 알드리치(시료 번호 204358)와 알파 에이사(시료 번호 43807)에서 구매했다. 실험 전에 XRD 분석으로부터 상압의 SiO_2 는 α -석영, Mg_2SiO_4 는 포르스테라이트, 그리고 합성한 CaGeO_3 가 규회석 구조임을 확인했다. SiO_2 와 Mg_2SiO_4 시료는 1 h 동안 60°C 의 에탄올에서 세척한 Pt 튜브에 담은 후 용접하고, Pt 튜브의 높이가 줄어들지 않을 때까지 망치질을 하여 시료를 패킹하였다. CaGeO_3 는 고온에서 Ge와 Pt가 반응을 하기 때문에 고압 실험을 위해서 Pt 튜브 대신 원통형으로 만든 Re 호일 내에 시료를 패킹하였다. 준비한 시료는 조립세트에 넣고, 열전대를 알루미늄나 풀(alumina paste)로 고정시킨 후 실험하였다. 고압 실험은 1,100톤 멀티 앤빌 프레스를 이용하여 100 ton/h의 속도로 가압하고, 설정한 유압에 도달하면 등압 환경에서 $1,200^\circ\text{C}$ 로 4 h 동안 가열하였다. 가열 후 히터에 유입되는 전류를 끊어 시료를 급속냉각(quick)하면 온도 감소로 유압이 불안정해지므로, 급속냉각 후에 1 h 동안 설정한

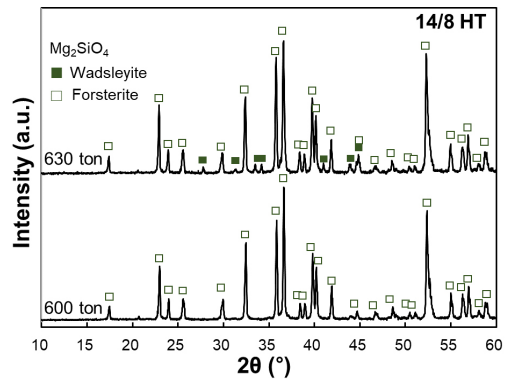


Fig. 2. XRD patterns of high pressure polymorphs of Mg_2SiO_4 compressed at oil pressure of 600 and 630 tons. Open and closed olive square indicate the XRD patterns for wadsleyite (JCPDS no. 9000268) and forsterite (JCPDS no. 01-087-0624), respectively.

유압 상태를 유지하고 이후 0.5-0.6 ton/h의 속도로 감압하였다.

XRD 분석

SiO_2 , CaGeO_3 , Mg_2SiO_4 의 상압 및 고압 시료에 대한 XRD 분석은 서울대학교 지구환경과학부에 있는 리가쿠(Rigaku)사의 MiniFlex600를 이용하여 수행했다. XRD 패턴은 $\text{CuK}\alpha$ 의 X선을 이용하여 40 kV의 전압, 15 mA의 전류에서 2θ 범위 10° - 60° 에서 얻었으며, 데이터는 포인트당 0.02° 간격으로 1-1.5 s/degree ($^\circ$)의 속도로 구했다.

결과 및 토론

고압 실험 시료의 XRD 분석

압력-부하 보정을 위한 실험은 Leinenweber *et al.* (2012)에서 제시한 압력-부하 보정 곡선을 토대로 이와 비슷한 유압대에서 수행했다. 14/8 HT 조립세트의 경우 기존에 제시된 압력-부하 보정 곡선이 없었기 때문에, 14/8 step 조립세트의 압력-부하 보정 곡선을 따라 실험을 수행했다. Fig. 2는 14/8 HT 조립세트유압 570톤, 600톤, 630톤에서 수행된 Mg_2SiO_4 시료의 XRD 분석 결과이다. 실험이 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 수행되어서 포르스테라이트에서 와즐리아이트로의 상전이는 13.1 GPa에서 나타날 것으로 예상되었다. 유압을 600톤까지 올렸을 때

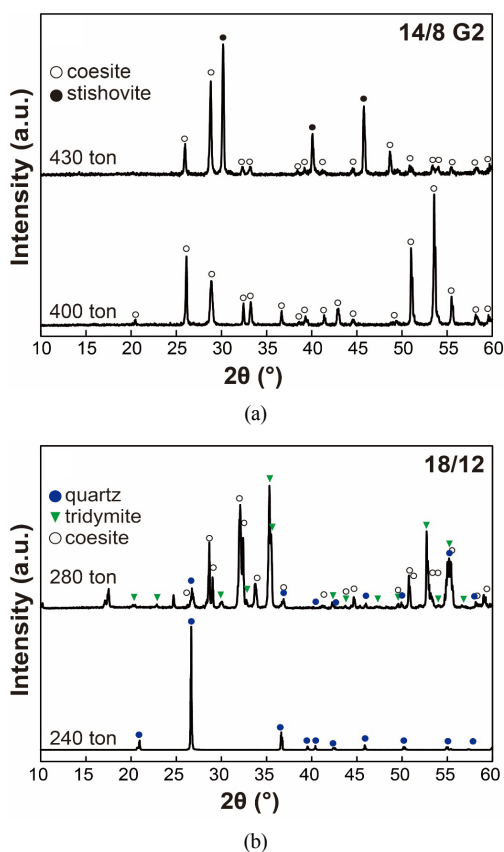


Fig. 3. (a) XRD patterns for high pressure polymorphs of SiO₂ compressed at 400 and 430 ton using 14/8 G2 assembly. Closed and open circles represent the XRD patterns for stishovite (JCPDS no. 00-045-1374) and coesite (JCPDS no. 01-077-1725), respectively. (b) XRD patterns for high pressure polymorphs of SiO₂ compressed at 260 and 280 ton using 18/12 assembly. Blue circles, open circles, and green triangles represent the XRD patterns for quartz (JCPDS no. 00-046-1045), coesite (JCPDS no. 01-077-1725), and tridymite (JCPDS no. 01-073-0405), respectively.

에는 고압상인 와즐리아이트가 나타나지 않았으나, 630톤으로 올렸을 때에 와즐리아이트 상이 나타났다. 1,000°C에서 가열한 후 시료의 급속냉각 과정 동안 스티쇼바이트에서 코에사이트로의 역전이 현상이 나타날 수 있기 때문에, 630톤의 가압 실험에서 피크 세기는 작지만 와즐리아이트 상이 나타난 것은 해당 압력대에서 포르스테라이트-와즐리아이트의 상전이 곡선을 넘었기 때문으로 해석된다. 따

라서 본 실험 결과를 통해 14/8 HT 조립세트에서 1,000°C의 온도를 가할 때, 600톤과 630톤의 중간값인 615톤의 유압에서 13.1 GPa의 압력이 시료에 가해지는 것으로 생각된다.

Fig. 3a는 14/8 G2 조립세트에서 얻은 SiO₂의 고압상에 대한 XRD 패턴을 보이고 있다. 가압 실험 결과, 400톤에서는 고압상인 코에사이트만 나타났으나, 430톤 실험에서는 코에사이트와 스티쇼바이트의 혼합상이 나타남을 확인했다. 430톤에서 나타나는 코에사이트-스티쇼바이트의 혼합상은 전술했던 바와 같이 급속냉각 과정에서 역전이가 진행되어 저압상과 고압상이 혼재되어 나타난 것으로 생각된다. 따라서 G2 조립세트의 경우 1,200°C의 온도에서 400톤과 430톤의 중간값인 350톤의 유압에서 9.2 GPa의 압력이 시료에 가해질 것으로 유추된다. 같은 방법으로 실험했을 때 14/8 step 조립세트는 360톤에서, 14/8 HT 조립세트는 350톤에서 코에사이트-스티쇼바이트의 9.2 GPa 상전이를 확인했다.

Fig. 3b는 18/12 조립세트에서 얻은 SiO₂의 고압상에 대한 XRD 패턴을 보이고 있다. 18/12 조립세트의 경우 석영에서 코에사이트로의 상전이를 통해 1,200°C에서 3.1 GPa 압력을 확인할 수 있다. 240톤으로 압력을 가했을 때에는 α-석영의 XRD 패턴만이 관찰되나, 280톤으로 가압했을 때 α-석영과 코에사이트, 그리고 트리디마이트의 XRD 패턴을 확인했다. 트리디마이트는 저압 고온의 SiO₂의 동질이상으로 상압에서는 약 850°C-1,470°C의 온도에서 생성되며 약 0.4 GPa 이상의 압력에서는 β-석영으로 상전이한다(Swamy *et al.*, 1994). 18/12 조립세트에서 확인된 트리디마이트의 존재는 이전 논문에서 제기되었던 18/12 조립세트의 시료 중앙에서부터 시료 가장자리 사이에 존재하는 30°C-40°C의 온도구배(Stoyanov *et al.*, 2010) 또는 압력구배와 관련된 것으로 생각된다. 우선 시료실 내 Pt 튜브의 가장자리에 존재하는 SiO₂가 시료실 중앙보다 덜 가열되는 경우, 3.1 GPa의 압력에서 온도가 내려감에 따라 코에사이트에서 β-석영으로 상전이를 할 수 있고, β-석영은 준안정상이므로 급속냉각 과정에서 트리디마이트로 상전이했을 가능성이 있다. 또는 시료실의 가장자리에 존재하는 SiO₂에는 압력이 들어가지 않고 1,200°C로 가열만 되는 경우, 시료실 가장자리에 트리디마이트가 생성될 수 있다. 따라서 압력 또는 온도구배가 확인된 18/12 조립세트는 시료실의 크기가

~142 mm³로 크기 때문에 다량의 고압 시료(~3 GPa)를 만들기에는 적합하지만, 지질학적 연구과정에서와 같이 정확한 온도-압력 조건이 요구되는 실험에서는 사용하기 어려울 것으로 생각된다.

Fig. 4a는 14/8 G2 조립세트에 규회석 구조의 CaGeO₃ 결정을 넣고 1,200°C 온도, 260톤과 280톤의 압력에서 수행한 가압 실험에 대한 XRD 결과이다. 우선 두 개의 실험은 고압 실험에서 Pt 튜브를 사용한 경우로, CaGeO₃ 내의 Ge가 Pt로 빠져나가면서 Ca₅Ge₃O₁₁ 결정이 함께 생성된 것을 확인하였다. 비록 Ca₅Ge₃O₁₁ 결정이 존재하지만, 260톤에서 가압한 CaGeO₃ 시료에서는 23.88°에서 페로브스카이트 구조의 CaGeO₃가 나타나지 않는 반면에 280톤에서 가압한 시료에서는 페로브스카이트 구조의 CaGeO₃가 23.88°에서 나타나고 있으므로, 14/8 G2 조립세트에서 1,200°C로 가열할 때 270톤의 압력이 석류석 상과 페로브스카이트상의 CaGeO₃의 상전이점인 5.9 GPa로 생각된다. 동일한 과정으로 수행된 14/8 step 조립세트에 대한 5.9 GPa 압력은 220톤으로 예측되었다. CaGeO₃와 Pt의 반응을 방지하기 위해 이후의 압력-부하 보정 실험에서는 Re 호일로 시료를 감쌌으며, Fig. 4b에서와 같이 Re 호일을 이용한 경우에는 XRD 패턴에서 Ge가 열화된(depleted) 상이 나타나지 않았다. Fig. 4b에서 14/8 HT 조립세트의 200톤 압력에서는 XRD 패턴에서 석류석 구조의 CaGeO₃만이 관찰되나, 220톤에서는 석류석 구조와 페로브스카이트 구조의 CaGeO₃의 혼합상을 확인했다. 따라서 14/8 HT 조립세트에서 5.9 GPa의 압력은 200톤과 220톤의 중간값인 210톤으로 예측된다.

압력-부하 보정 결과 및 오차 분석

광물의 상전이와 XRD 분석을 통해 얻은 14/8 step, 14/8 G2 그리고 18/12 조립세트에 대한 압력-부하 보정 곡선은 Fig. 5에, 그리고 14/8 HT 조립세트의 압력-부하 보정 곡선은 Fig. 6에 제시되어 있다. 여기에서는 시료 합성에서 보다 안정성과 자유도가 높은 일자 히터 구조의 14/8 HT 조립세트를 중심으로, 본 연구에서 얻은 1,100톤 멀티 앤빌 프레스의 압력-부하 보정 결과를 애리조나 주립대학 및 캘리포니아 공과대학에서 제시한 압력-부하 보정 곡선과 비교를 하며 타당성을 확인했다. Fig. 6의 파란 실선은 애리조나 주립대학에서 제시한 14/8 조립세트의 압력-부하 보정 곡선이고 빨간 실

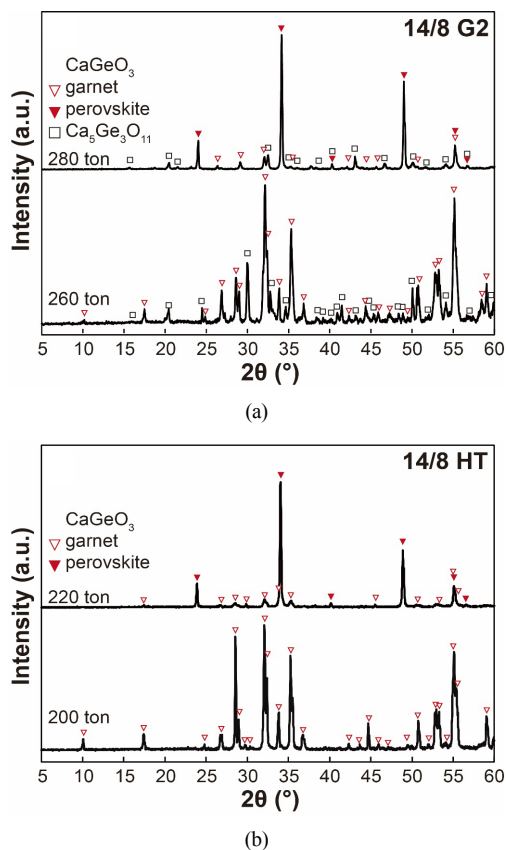


Fig. 4. (a) XRD patterns for high pressure polymorphs of CaGeO₃ compressed at 260 and 280 ton using 14/8 G2 assembly. Open triangles, closed triangles, and open squares represent the XRD patterns for garnet-phase CaGeO₃ (JCPDS no. 01-086-1875), perovskite-phase CaGeO₃ (JCPDS no. 00-035-1399), and Ca₅Ge₃O₁₁ (AMCSD no. 0016624), respectively. (b) XRD patterns for high pressure polymorphs of CaGeO₃ compressed at 200 and 220 ton using 14/8 HT assembly. Open and closed triangles represent the XRD patterns for garnet-phase CaGeO₃ (JCPDS no. 01-086-1875) and perovskite-phase CaGeO₃ (JCPDS no. 00-035-1399), respectively.

선은 캘리포니아 공과대학에서의 압력-부하 보정 곡선으로, 축의 단위는 톤으로 동일했다. 약 10 GPa까지의 압력에서는 본 연구실에서 획득한 14/8 HT 조립세트의 압력-부하 보정 곡선과 기존에 보고된 압력-부하 보정 곡선이 대체로 일치하나, 10 GPa 이상의 압력 조건에서 기존에 보고된 보정 곡선과 동일 압력을 구현하기 위해서 본 연구실의 기

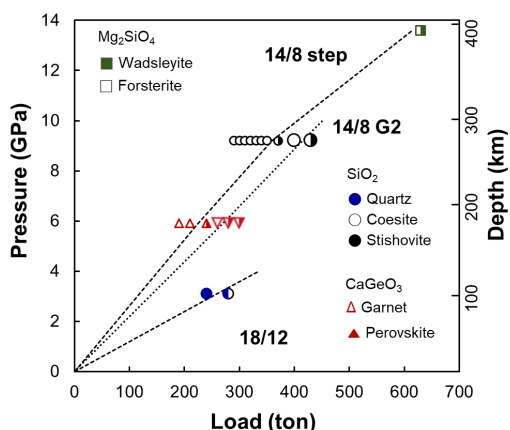


Fig. 5. Pressure-load calibration curves for 14/8 G2, 14/8 step, and 18/12 assemblies. Blue, white, and black circles represent quartz, coesite, and stishovite, respectively. Red open triangles and closed triangles represent garnet-phase CaGeO_3 and perovskite-phase CaGeO_3 , respectively. Olive open square and close square refer to forsterite and wadsleyite, respectively.

기로는 최대 50톤 가량의 유압을 더 올려야 한다. 세계 여러 연구기관에서 구한 14/8 조립세트에 대한 압력-유압 보정 곡선은 서로 다른 연구기관에서 제시하는 압력-유압 보정값이 같은 압력에서 최대 100톤까지 차이날 수 있음을 보인다(Richter and Leinenweber). 그러나 제시된 압력-유압 보정값은 실험을 수행한 고압 장비 및 조립세트에 대한 정보를 확인할 수 없으므로, 동일한 기기 및 조립세트를 사용하는 경우에도 압력-유압 보정 곡선에서 유압의 차이가 나타나는지에 대해서는 면밀히 살펴볼 필요가 있다.

여러 압력-유압 보정 곡선들 중 본 연구실에서와 동일한 기기를 사용한 애리조나 주립대학과 캘리포니아 공과대학에서의 압력-유압 보정 곡선과 비교하면 본 실험을 통해 구한 압력-부하 보정 곡선은 고압환경에서 유압 손실이 있는 것으로 생각된다. 유압 손실 및 압력-부하 보정 곡선에서의 차이는 크게 조립세트에서의 시료실의 크기 차이, 조립세트의 압력 매체의 구성에 따른 압력 매체와 앤빌 사이의 마찰력, 피스톤 가이드와 일차 앤빌 사이의 마찰력 차이, 조립 과정에서의 오차까지 네 가지 요소가 원인일 수 있다. 우선 압력-부하 보정 곡선은 조립세트에서의 시료실의 크기에 따라 큰 차이를 보인다. 이차 앤빌의 한 변의 길이와 절삭면의

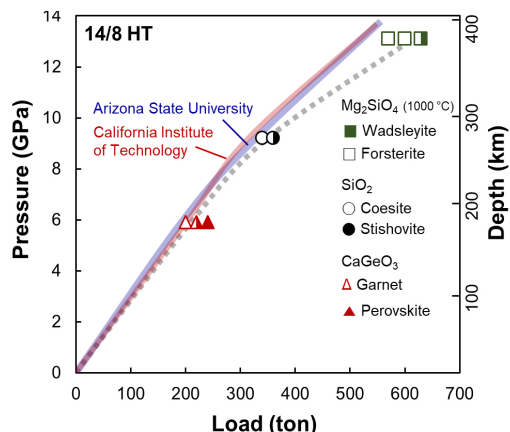


Fig. 6. Pressure-load calibration curves for 14/8 HT assemblies. Back open and closed circles represent coesite, and stishovite, respectively. Brown open triangles and closed triangles represent garnet-phase CaGeO_3 and perovskite-phase CaGeO_3 , respectively. Olive open square and close square refer to forsterite and wadsleyite, respectively.

한 변의 길이, 그리고 압력 매체인 팔면체의 한 변의 길이가 동일한 경우, 압력-유압 보정 곡선은 시료실의 크기에 따라 달라진다. 압력은 힘에 비례하고 가하는 면적에 반비례하기 때문에, 시료실의 크기가 작아질수록 같은 유압에서도 보다 고압의 환경을 조성하게 된다. 현재 본 연구실에서 보유하고 있는 14/8 조립세트는 히터의 모양에 따라 G2 조립세트에서는 Pt 튜브를 포함한 시료실의 크기가 $\sim 31 \text{ mm}^3$ 에 이르지만, HT 조립세트에서는 $\sim 21 \text{ mm}^3$, step 조립세트에서는 8 mm^3 에 불과하다. 따라서 시료실의 크기 차이에 따라 압력이 다르게 나타날 수 있다. 현재 제시된 캘리포니아 공과대학에서의 압력-부하 보정 값은 14/8 조립세트를 기준으로 한 것이지만, 세부적인 시료실 크기는 제공되지 않아, 보유하고 있는 3개의 조립세트 중 중간 크기의 시료실을 가지고 있는 14/8 HT 조립세트와 비교를 하였으며, 애리조나 주립대학에서의 압력-부하 보정은 14/8 G2 및 step 조립세트에 대해서만 제공된다(Liebermann, 2011). 따라서 Fig. 6에서 제시한 애리조나 주립대학 및 캘리포니아 공과대학에서의 압력보정치는 시료실의 크기 차이로 인해 현재 사용한 조립세트의 압력-부하 보정 곡선과 다를 수 있다.

두 번째로 압력 매체의 구성에 따른 팔면체의

압력 매체와 앤빌 사이의 마찰력에 의한 오차가 존재한다. 팔면체의 압력 매체는 압력이 증가함에 따라 이차 앤빌면 사이로 압력 매체가 압출되며 (extrude), 이 과정에서 압출된 압력 매체와 이차 앤빌면 사이에 마찰이 증가하면서 시료 전체에 고르게 압력이 가해진다. 압력이 증가할수록 압력 매체가 압출된 면이 넓어지고, 압출된 압력 매체와 이차 앤빌면 사이의 마찰이 증가하므로 일정 유압 이상에서는 유압이 압력 매체와 이차 앤빌면 사이의 마찰로 상쇄되면서 시료에 전해지는 압력의 증가하지 않는다(Leinenweber *et al.*, 2012). 따라서 같은 크기의 이차 앤빌과 같은 조건에서 실험을 하는 경우에 시료실의 크기가 작을수록 시료에 효율적으로 압력을 가하기 때문에 고압 실험에 유리하다. 본 연구로 구한 압력-부하 보정 곡선이 10 GPa에서 급증하는 것은 14/8 HT 조립세트의 시료실 크기가 상대적으로 커서(~21 mm³), 압출된 압력 매체 및 앤빌면 사이의 마찰 증가로 인한 유압 손실이 비약적으로 커짐을 의미한다.

세 번째로 피스톤의 가이드링과 일차 앤빌 사이의 마찰에 의한 유압 손실이 있다. 멀티 앤빌 프레스에서 유압을 가하면 피스톤이 일축방향으로 움직이며 6개의 일차 앤빌을 누르게 되는데(Fig. 1c), 이때 피스톤의 가이드면과 일차 앤빌 사이에서도 마찰이 발생한다. 통상 10-20%의 유압이 피스톤의 가이드면과 일차 앤빌 사이에서 손실되며(Ito *et al.*, 2009), 최대 30%까지의 유압이 두 면 사이에 손실된다(Ito *et al.*, 2009). Fig. 6에서 이전 압력-유압 보정 곡선과 본 연구에서의 14/8 HT 조립세트의 압력-유압 보정 곡선은 10 GPa 이상의 압력 조건에서 10%가량 차이가 나지만, 저압 환경에서는 압력-유압 보정 곡선의 차이가 미미하다. 피스톤의 가이드링과 일차 앤빌 사이의 마찰에 의한 오차라면 저압 환경에서부터 차이가 나야 할 것으로 생각되므로, 피스톤 가이드와 일차 앤빌 사이의 마찰에 의한 유압 손실은 고압에서의 유압 차이를 설명하기에 적절하지 않다.

마지막으로 조립과정에서의 오차가 있다. 고압 실험은 실험자의 숙련도에 따라 시료의 패킹 정도 및 조립세트의 조립과정에서의 정교함에 차이가 있을 수 있다. 시료 패킹이 느슨한 경우, 동일 유압에서도 시료에 걸리는 압력이 낮을 수 있다. 시료 패킹에 의한 오차를 줄이기 위해, 시료 패킹은 Pt 튜브에 시료를 넣은 후 튜브의 양쪽 바닥면을 같은 횟수로 망치질하고, 튜브의 높이를 잴 때 튜브의

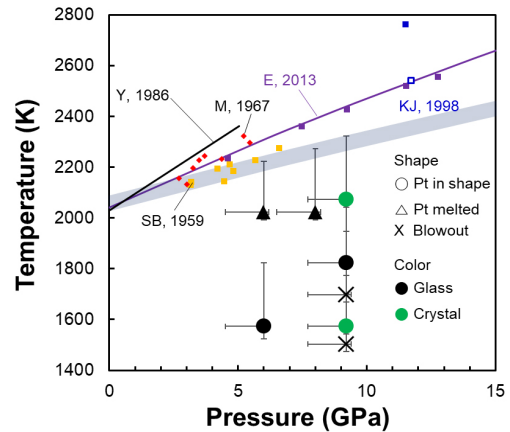


Fig. 7. Pt melting curves and the experimental results. Thin black, violet, and thick blue lines represent Pt melting curve from Young (1991), Errandonea (2013), and Kavner and Jeanloz (1998), respectively. Blue, violet, red, and orange squares indicate the experimental results of Pt melting in Kavner and Jeanloz (1998), Errandonea (2013), Mitra *et al.* (1967), and Strong and Bundy (1959), respectively. Black and green color represent samples in glassy and crystalline state, respectively, and circles, triangles, and cross signs represent Pt tubes in shape, partially melted Pt tubes, and blowouts, respectively.

높이가 줄어들지 않고 3회 이상의 같은 높이가 측정될 때까지 망치질을 하여 수행했다. 또한 세 번 이상 동일 실험을 반복하여 실험의 재현 가능성을 확인하였다. 이 과정에서 실험 결과의 차이가 나타나지 않았으므로 시료 패킹 및 조립과정에 의한 압력-유압 보정 실험에서의 오차는 크지 않을 것으로 생각된다. 이로부터 기존 압력-유압 보정 곡선과 본 실험에서 구한 14/8 HT 조립세트에서의 압력-유압 보정 곡선의 차이는 시료실의 크기 및 그에 따른 압출된 압력 매체와 앤빌면 사이의 마찰에 의한 것으로 생각된다.

열전대 위치에 따른 온도구배의 차이

Fig. 5와 Fig. 6에서 구한 압력-부하 보정 곡선을 이용하여 6-9 GPa의 압력대에서 시료를 합성하는 과정에서 Pt 튜브의 중앙부가 녹는 일이 발생했다. Fig. 7은 기존에 알려진 Pt의 용융곡선과 본 연구에서 수행한 실험들 중 Pt 튜브의 중앙부가 녹는

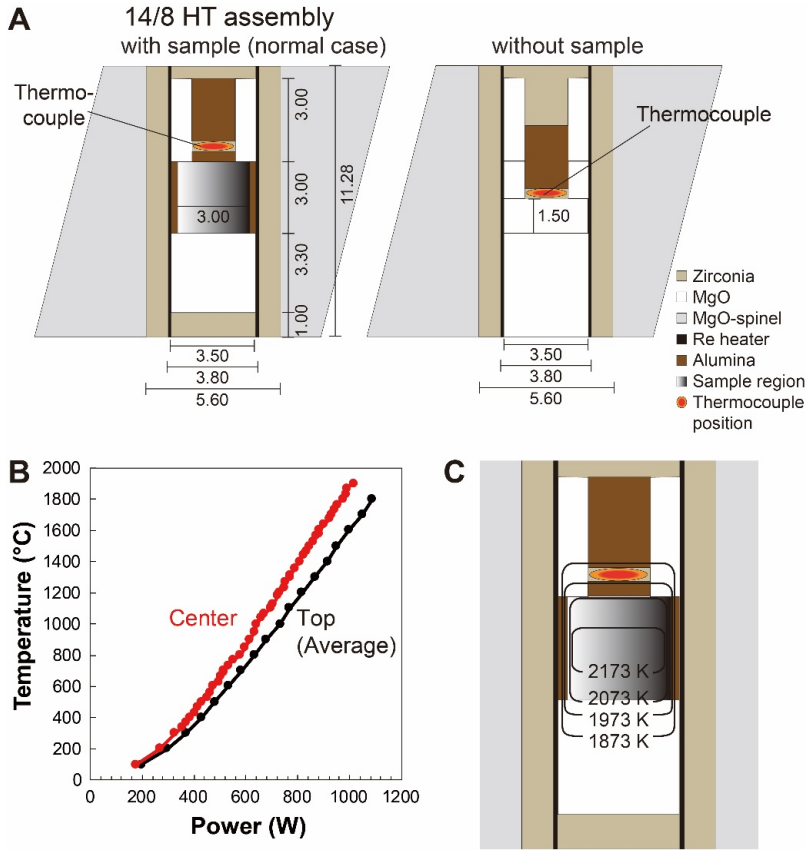


Fig. 8. (a) Schematic diagrams of 14/8 HT assembly with and without sample. The position of thermocouple is at the top of the sample chamber during the experiments with sample, and in the center of the assembly without sample. (b) The temperature variation relevant to the position of thermocouple. (c) Thermal gradient around sample chamber of 14/8 HT assembly estimated from power-temperature deviation in Fig. 8b.

실험들의 온도-압력 조건을 함께 제시하고 있다. 결정질의 시료가 합성되었을 때에는 고온에서도 Pt 튜브가 녹는 현상이 나타나지 않았지만, 비정질 시료의 합성 시에 Pt 튜브의 중앙부가 녹는 현상이 발생했다. 실험이 6-9 GPa에서의 Pt의 용융점인 1,800°C-2,000°C보다 낮은 1700°C에서 수행되었음에도 불구하고 Pt 튜브의 중앙부가 녹는 것은 시료에 압력이 덜 들어가거나 또는 시료실 내에 온도구배가 존재하여 Pt 튜브 중앙의 온도와 열전대에서 읽는 온도에 200°C-300°C 가량의 온도 차이가 존재할 때 발생할 것으로 생각된다. 그러나 전자의 경우, 시료에 압력이 덜 들어가면서 일시적으로 Pt의 녹는점보다 낮아지게 되려면, 순간적으로 5 GPa 이상의 압력이 떨어져야 한다. 시료의 급속냉각 과정에서 압력이 내려가기는 하지만, 약 10톤

(~0.3 GPa) 이내의 유압변동만이 존재한다. 또한 압력-부하 보정 실험을 1,200°C의 비교적 높은 온도에서 수행했기 때문에 급랭으로 인한 압력 차이가 발생한다면 이것은 압력-부하 보정 곡선에 포함될 것이다. 따라서 압력 차이에 의한 Pt 튜브의 용융은 적절하지 않다.

두 번째로 시료실 내에 온도구배가 존재하는지에 대해 문헌 조사와 실험을 통하여 확인하였다. 우선 14/8 step, 14/8 G2, 그리고 18/12 조립세트에 대한 기존 연구에서 시료실 중심으로부터 열전대 위치까지 온도구배가 존재함을 보였다(Leinenweber *et al.*, 2012; Stoyanov *et al.*, 2010). 14/8 step 및 G2 조립세트에 대해서는 시료실의 Pt 튜브 내에서는 수직방향으로 온도구배는 보고되지 않았으나, Pt 튜브 바깥에서는 ~100 °C/mm의 온도구배가 존재

함을 보였으며(Leinenweber *et al.*, 2012), 18/12 조립세트의 경우에는 시료실 내부에서도 10 °C/mm, 시료실 중앙에서부터 열전대 위치까지는 ~100 °C/mm의 온도구배가 존재함이 보고된 바 있다(Stoyanov *et al.*, 2010). 14/8 HT 조립세트에 대해서는 시료실 내외부의 온도구배가 보고된 바가 없어서, Fig. 8a에서와 같이 시료실 윗면에 열전대가 위치하는 경우와 시료 없이 시료실 중앙에 열전대가 위치하는 경우에 전기 출력량 대비 온도를 비교하여 온도구배를 유추했다. 실험 결과 Fig. 8b에서와 같이 열전대가 시료실 중앙에 위치하는 경우 시료실 윗면에서 온도를 측정할 때에 비해 같은 전기 출력량일 때 온도 차이가 최대 300°C까지 나타남을 확인했다. 시료실 내부에서의 온도구배는 확인할 수 없으나, 이 실험으로부터 시료실 중앙에서부터 시료실 윗면까지의 1.5 mm 사이에 ~200 °C/mm의 온도구배가 존재할 수 있음을 확인했다(Fig. 8c). 따라서 Pt 튜브의 용융으로 인한 시료 손상을 예방하기 위해서 실험을 수행하는 압력대의 Pt 용융 곡선을 확인한 후, 해당 온도보다 200°C-300°C 낮은 온도에서 가열 실험을 수행하는 것이 필요하다. 또한 시료실 내에 온도구배가 존재하는 경우 고온-고압의 결정 시료를 합성하는 데에 어려움이 생길 수 있다. 균질한 고압-고온의 결정 시료 합성을 위해서는 시료실의 높이를 줄여 시료실 내에 존재할 수 있는 온도구배를 줄여야 할 것이다.

결 론

본 연구에서는 상부맨틀-맨틀전이대에 해당하는 압력을 구현할 수 있는 멀티 앤빌 프레스를 사용하기 전에 필요한 압력-부하 보정 과정에 대해서 소개하고, 광물의 상전이를 이용한 압력-부하 보정 과정에서 나타나는 고압광물상 및 실험적 오차에 대해서 보고했다. 실험에서 사용한 광물은 석영, 규회석 구조의 CaGeO₃, 포르스테라이트로, 각각의 광물들을 1,200°C에서 가열했을 때 석영-코에사이트(3.1 GPa), 코에사이트-스티쇼바이트(9.2 GPa), 석류석구조-페로브스카이트구조의 CaGeO₃ (5.9 GPa), 포르스테라이트-와즐리아이트(13.6 GPa) 사이의 상전이를 이용해 압력-부하 보정 과정을 수행했다. 시료실의 크기가 큰 18/12 조립세트의 경우 소량의 저압-고온 광물상이 함께 나타나는 것을 확인하였으며, 이것은 급속냉각 과정에서의 상전이에 의한 영향으로 생각된다. 본 연구를 통해 구한 14/8 HT

조립세트의 압력-부하 보정 곡선은 기존에 보고된 압력-부하 보정 곡선과 대체로 일치하지만, 10 GPa 이상의 압력 조건에서는 약 50톤가량의 유압을 더 가해야 동일 압력을 구현한다. 이것은 시료실의 크기 및 압력 매체와 이차 앤빌 사이의 마찰력에 의한 영향으로 생각된다. 마지막으로 고압 실험 과정에서 Pt 튜브가 녹는 현상으로부터 시료실 내에 온도구배가 존재하는 것을 확인했고, 열전대의 위치에 따른 온도 측정에서 시료실 내에 최대 300°C의 온도구배가 존재할 수 있음을 확인했다. 이러한 실험 결과는 앞으로 고압 실험을 수행할 때에 온도구배에 의한 Pt 튜브의 용융 및 그로 인한 시료 오염을 막는 데 도움을 줄 것으로 생각된다. 본 연구에서 구한 압력-부하 보정 곡선을 통해 앞으로 상부맨틀 내에 존재하는 규산염 물질의 모델 시스템을 합성하고 분석하면, 규산염 물질의 구조 변화와 그에 따른 지질학적 현상을 이해하는 데 도움을 줄 것으로 생각된다.

사 사

본 연구는 한국연구재단(2017R1A2A1A17069511)의 지원으로 수행되었습니다. 시료 합성 및 XRD 분석에 도움을 준 김용현 연구원과 문관영 연구원, 그리고 사독을 해주신 두 분의 익명의 심사위원들에게 감사드립니다.

REFERENCES

- Errandonea, D. (2013) High-pressure melting curves of the transition metals Cu, Ni, Pd, and Pt. *Physical Review B* 87, 054108.
- Ito, E. (2007) *Theory and Practice - Multianvil Cells and High-Pressure Experimental Methods*, (Eds.) Schubert, G., Romanowicz, B., Dziewonski, A., *Treatise on Geophysics*, 2, pp. 197-230.
- Ito, E., Katsura, T., Yamazaki, D., Yoneda, A., Tado, M., Ochi, T., Nishibara, E., and Nakamura, A. (2009) A new 6-axis apparatus to squeeze the Kawai-cell of sintered diamond cubes. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 174, 264-269.
- Kavner, A. and Jeanloz, R. (1998) High-pressure melting curve of platinum. *Journal of applied physics* 83, 7553-7559.
- Kawai, N. and Endo, S. (1970) The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus. *Review of Scientific Instruments* 41, 1178-1181.

- Kojitani, H., Terata, S., Ohsawa, M., Mori, D., Inaguma, Y., and Akaogi, M. (2017) Experimental and thermodynamic investigations on the stability of $Mg_{14}Si_5O_{24}$ anhydrous phase B with relevance to Mg_2SiO_4 forsterite, wadsleyite, and ringwoodite. *American Mineralogist* 102, 2032-2044.
- Kunimoto, T., Irifune, T., and Sumiya, H. (2008) Pressure generation in a 6-8-2 type multi-anvil system: a performance test for third-stage anvils with various diamonds. *High Pressure Research* 28, 237-244.
- Leinenweber, K.D., Tyburczy, J.A., Sharp, T.G., Soignard, E., Diedrich, T., Petuskey, W.B., Wang, Y., and Mosenfelder, J.L. (2012) Cell assemblies for reproducible multi-anvil experiments (the COMPRES assemblies). *American Mineralogist* 97, 353-368.
- Liebermann, R.C. (2011) Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress. *High Pressure Research* 31, 493-532.
- Mitra, N., Decker, D., and Vanfleet, H. (1967) Melting curves of copper, silver, gold, and platinum to 70 kbar. *Physical Review* 161, 613.
- Righter, K. and Leinenweber, K., Interlaboratory Comparisons, http://multianvil.asu.edu/MainPage_compare.html.
- Schwarz, M.R. (2010) Multianvil calibration and education: A four probe method to measure the entire force-versus-pressure curve in a single run - performed as an interdisciplinary lab-course for students. *Journal of Physics: Conference Series* 215, 012193.
- Shatskiy, A., Katsura, T., Litasov, K.D., Shcherbakova, A.V., Borzdov, Y.M., Yamazaki, D., Yoneda, A., Ohtani, E., and Ito, E. (2011) High pressure generation using scaled-up Kawai-cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 189, 92-108.
- Stoyanov, E., Haussermann, U., and Leinenweber, K. (2010) Large-volume multianvil cells designed for chemical synthesis at high pressures. *High Pressure Research* 30, 175-189.
- Strong, H.M. and Bundy, F.P. (1959) Fusion curves of four group VIII metals to 100 000 atmospheres. *Physical Review* 115, 278-284.
- Susaki, J., Akaogi, M., Akimoto, S., and Shimomura, O. (1985) Garnet-perovskite transformation in $CaGeO_3$: In-situ X-ray measurements using synchrotron radiation. *Geophysical Research Letters* 12, 729-732.
- Swamy, V., Saxena, S.K., Sundman, B., and Zhang, J. (1994) A thermodynamic assessment of silica phase diagram. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 99, 11787-11794.
- Walker, D., Carpenter, M.A., and Hitch, C.M. (1990) Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments. *American Mineralogist* 75, 1020-1028.
- Yamazaki, D., Ito, E., Yoshino, T., Tsujino, N., Yoneda, A., Gomi, H., Vazhakuttiyakam, J., Sakurai, M., Zhang, Y., Higo, Y., and Tange, Y. (2018) High-pressure generation in the Kawai-type multianvil apparatus equipped with tungsten-carbide anvils and sintered-diamond anvils, and X-ray observation on $CaSnO_3$ and $(Mg,Fe)SiO_3$. *Comptes Rendus Geoscience, In press*.
- Yoneda, A., Yamamoto, S., Kato, M., Sawamoto, H., and Kumazawa, M. (1984) The use of composite metal gaskets to improve pressure generation in multiple anvil devices. *High Temperature-High Pressures* 16, 637-656.
- Young, D.A. (1991) Phase diagrams of the elements. University of California Press, p. 291.

Received September 10, 2018, Revised September 21, 2018, Accepted September 27, 2018, Associate Editor: Kideok Kwon