

고온에서 스피넬의 올리빈으로 역상변이 연구

A Study of Back Transformation of Spinel to Olivine at High Temperature

김 영 호 (Young-Ho Kim)*

경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소
(Department of Earth and Environment Science and the Research Institute of Natural Sciences,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : Mg_2SiO_4 -스피넬에서 올리빈으로의 역상변이에 대한 고온 X-선 회절실험 결과, 진공상태에서 가열하였을 때 상변이가 일어나며, 일정한 온도에서 스피넬상으로부터 올리빈상이 시간이 경과하면서 성장하는 것으로 보아 상변이 메커니즘은 ‘핵생성 및 성장’ 형태인 것으로 판단된다. 스피넬 상으로부터 올리빈 상으로 역상변이 할 때의 활성화 에너지를 구하기 위해 Mg_2SiO_4 -스피넬 시료에 대한 상변이 실험을 진공 및 고온(1023~1116 K)에서 시행하였다. 올리빈 상에 대해 ‘주어진 시간에 따른 비분율법’을 이용하여 활성화 에너지 값을 결정하였다. 아브라미 방정식을 이용하여 계산한 결과, n 값은 대체로 온도가 증가함에 따라 매우 넓은 영역에서 동반 상승하는데, 이러한 현상은 ‘핵생성 및 성장’ 메커니즘이 아마도 온도에 종속적이지 않느냐 하는 것을 제시해주고 있다. 상대적으로 낮은 온도에서는 Mg_2SiO_4 -스피넬은 핵이 생성된 자리가 포화된 후, 새로운 결정상이 표면에서 성장을 시작하고 시간이 지남에 따라 내부 쪽으로 옮겨가는 것으로 판단된다. 그러나 고온에서, 성장은 핵이 생성된 자리가 포화되고 난 후 표면뿐만 아니라, 내부에서도 동시에 시작되는 것으로 보인다.

주요어 : 스피넬, 올리빈, 역상변이, 핵생성 및 성장, 아브라미 방정식, 활성화 에너지

ABSTRACT : Results from *in-situ* high temperature X-ray diffraction measurements show that Mg_2SiO_4 -spinel converts back to olivine phase only when heated in vacuum, and that at some high temperature, the olivine phase grows with time at the expense of the spinel phase strongly suggesting a ‘nucleation and growth’ type transition. In order to obtain the activation energy of spinel-olivine back transformation, kinetics measurements were performed on Mg_2SiO_4 -spinel in vacuum at high temperatures between 1023 and 1116 K. Activation energy was determined using ‘time to a given fraction method’. By employing the Avrami equation, it was found that n values generally increase with increasing temperature in a wide range implying that the nucleation and growth mechanism is probably temperature-dependent. It is likely that in spinel, at a relatively lower transformation temperature, after nucleation sites saturated, the growth of the new phase starts on the surface and gradually moves inwards. At high temperatures, however, after nucleation sites saturated, the growth starts both on the surface as well as at the interior.

*교신저자: yhkim@gsnu.ac.kr

Key words : spinel, olivine, back transformation, nucleation and growth, Avrami equation, activation energy

서 론

지진과 속도변화에 따라 맨틀을 구분하면 상부 맨틀은 약 400 km 깊이까지이며, 상부맨틀에 가장 많이 분포하는 광물은 올리빈($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$)이다. 올리빈은 맨틀전시대(즉 400~670 km)까지 고온-고압 하에서 일련의 상변이를 한다(Anderson and Bass, 1986; Akaogi *et al.*, 1998). 400 km 깊이에서 올리빈은 스피넬구조로 상변이 하여 지진과 속도변화에 영향을 끼치며, 이러한 상변이는 섭입한 판이 맨틀전시대 하부에서 심발지진이 발생할 수 있는 메커니즘의 하나로 간주되고 있다(Green and Burnley, 1989; Burnley and Green, 1991; Wu *et al.*, 1993). 따라서 올리빈→스피넬 상변이 메커니즘과 동력학에 관한 정보는 맨틀에서 발생하고 있는 동력학적 작용을 이해하는데 긴요하게 이용될 수 있다.

올리빈구조에서 스피넬구조로의 상변이 메커니즘에 관한 연구는 매우 다양하고 많다: Ni_2SiO_4 (Rubie *et al.*, 1990), $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (Koch *et al.*, 2004), Fe_2SiO_4 (Sung and Burns, 1976; Yagi *et al.*, 1987), Mg_2SiO_4 (Boland and Liu, 1983; Brearley *et al.*, 1992), Co_2SiO_4 (Remsburg *et al.*, 1988; Remsburg and Liebermann, 1991). 다양한 성분에 대한 연구결과에 기초하여, 올리빈→스피넬 상변이에 대한 세 가지 메커니즘 모델이 제시되었다; (1) 이질의 핵생성 및 성장 메커니즘(incoherent nucleation and growth mechanism) (Sung and Burns, 1976; Brearley *et al.*, 1992), (2) 동질의 말텐사이트 메커니즘(coherent martensitic mechanism) (Lacam *et al.*, 1980; Bolland and Liu, 1983), (3) 상기한 두 메커니즘이 결합된 것(Will and Lauterjung, 1987). 실험 조건 및 환경에 따라 구분해보면, '이질의 핵생성 및 성장 메커니즘'은 일반적으로 정압상태나 또는 차등응력상태가 매우 낮은 조건(예를 들면, 고온 상태 등)에서 발생하며, 반면 동질 및 전단력이 유도된 말텐사이트 변이는 차등응력 상태가 매우 높은 조건하에서 발생한다.

반면, 올리빈→스피넬 상변이에 대한 동력학 연구 데이터는 상대적으로 많지 않은 편이며

연구결과의 신뢰도 역시 부족한 편이다. 예를 들면, Ni_2SiO_4 올리빈-스피넬 동력학 연구는 각각 독립적인 그룹에서 시행되었는데, 각 그룹이 얻은 활성화 에너지 값은 서로 다르다: 113 (± 20) kJ/mol (Hamaya and Akimoto, 1982), 438 (± 199) kJ/mol (Rubie *et al.*, 1990). 물론 이용한 시료의 차이점도 있는데, 전자는 단결정물 후자는 분말시료를 각각 이용하였다. 두 값은 비교를 하기도 문제가 있는 것으로 판단된다. $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ 올리빈의 경우, 천연시료와 합성 시료에 대한 실험을 동시에 시행한 결과가 있다(Sung, 1979). 이 실험은 다이아몬드 앤빌기기를 이용하여 10~23 GPa 압력과 전기저항 히터를 이용하여 400~800°C의 온도에서 시행되었는데, 이로부터 유도된 활성화 에너지 값은 Fe_2SiO_4 의 경우 235 kJ/mol, $(\text{Fe}_{0.39}\text{Mg}_{0.61})_2\text{SiO}_4$ 의 경우 331 kJ/mol이었다. 그러나 Sung (1979)의 데이터를 도시하면 분산도가 매우 높기 때문에 신뢰도 역시 낮다.

이미 알려진 대로, 어떤 주어진 반응에서 동력학 율(kinetic rate)에 민감한 영향을 주는 변수는 온도, 압력, 입자 크기, 전단력 발생 여부, 함수량, 다양한 결합정도 등이 있다. 신뢰성 있는 활성화 에너지 값을 얻기 위해서 상기한 변수들을 어떻게 모니터하고 특성을 기술하는가에 달려있다. 올리빈에서 스피넬구조로 상변이 하는 동력학 연구를 고압 하에서 하는데 내재되어 있는 주요 문제점은 다음과 같다: (1) 상변이를 완료하는데 걸리는 긴 시간 동안 일정한 온도 및/또는 압력을 유지하는가, (2) 실험에 이용되는 고압기기에 내에 전단응력이 어떻게 분포되어 있는가를 알아낼 수 있는가, (3) 출발시료 내에 잔존할 수 있는 수분을 완벽하게 건조시킨 후 실험을 시행하였는가. 전방 상변이 연구(즉, 저온 및/또는 저압에서 고온 및/또는 고압으로 진행되는 상변이)와 마찬가지로, 역상변이 연구도 중요하면서도 동시에 필요성이 많은 동력학 데이터를 얻는데 뚜렷한 대안이 될 수 있는데 이 때 조건은 역상변이 실험에서 얻은 활성화 에너지 값이 전방상변이 실험에서 얻은 값과 거의 동일해야 한다.

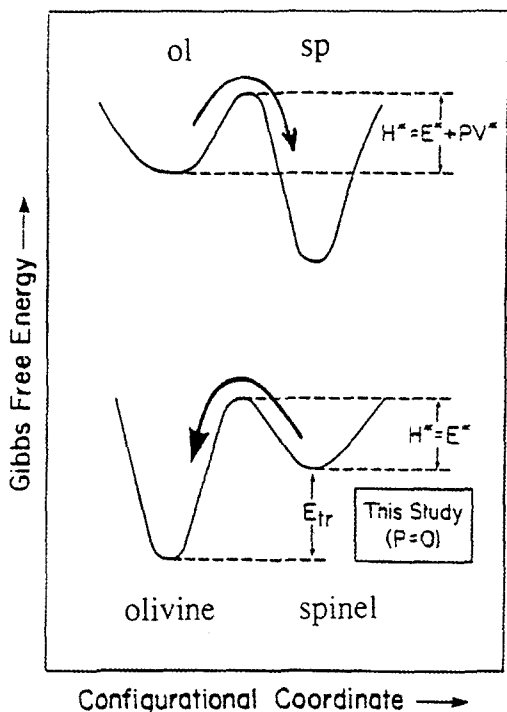


Fig. 1. Gibbs free energy as a function of configurational coordinate for the spinel and olivine phase in $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (modified from Knittle and Jeanloz, 1987).

활성화 에너지는 상변이가 진행되고 있는 방향에 관계없이, 즉 안정상이 무엇인지에 관계없이 동일하다(Christian, 1975). 활성화상태모델(activated-state model, ASM)에 의하면, 활성화 에너지에 미치는 압력의 영향은 활성화부피 V^* 와는 분리하여 고려되어야 하는데, 즉 $E^* = H + PV^*$ 를 무시한다면 $E^* = H$ 로 쓸 수 있다. 따라서 활성화 에너지는 반응의 방향에 관계없이 같아야 한다(그림 1). 이러한 개념은 실험에 의해 증명되었는데, 석영→코에사이트, 코에사이트→크리스토발라이트 상변이 실험에서 얻은 활성화 에너지 값은 서로 유사한 것으로 입증되었다(Dachille *et al.*, 1963). 이러한 맥락에서, Knittle and Jeanloz (1987)는 페롭스카이트→엔스테타이트 역상변이의 동력성에 대한 연구를 하여 활성화 에너지 70 kJ/mol을 얻었다. 이러한 결과는 규산염광물 페롭스카이트상에서 이온의 유동성에 관한 메커니즘뿐만 아니라 맨틀의 동력성에 대하여 많은 정보를 제공

해 주고 있다.

$(Mg,Fe)_2SiO_4$ 성분에서 스피넬→올리빈 역상변이 연구가 시행되었는데(Ming *et al.*, 1991), 고온에서 실험한 조건은 공기와 진공 중에서 한 것으로 다음과 같은 결과가 보고 되었다: (1) 진공상태에서 모든 스피넬 상은 올리빈상으로 상변이 한다; (2) 공기 중에서는 Fe성분이 차지하는 비율이 0.2 몰 이상이면 모두 산화가 된다; (3) 스피넬→올리빈 역상변이 메커니즘은 ‘핵생성 및 성장 형태(nucleation and growth type)’이며, 이 메커니즘은 아브라미 방정식을 이용하여 정량적으로 기재할 수 있다; (4) 역상변이 온도는 출발시료인 스피넬의 Mg/Fe비율에 따라 증가하고 있다.

Ming *et al.* (1991)이 시행한 동력학실험은 스피넬 한 성분에 대해 오직 한 온도에서만 실험을 했기 때문에 활성화 에너지를 얻을 수 없었다. 따라서 활성화 에너지를 얻기 위해서는 온도에 변화를 가한 실험이 필요하게 된다. 본 연구는 Mg_2SiO_4 성분의 스피넬에 대하여 4개의 다른 고온에서 역상변이 실험을 시행한 결과이다.

실험 및 해석

시료

실험에 이용한 Mg_2SiO_4 -시료는 스톤니 브룩 뉴욕 주립대학교(SUNY at Stony Brook), 지구물리학 및 행성물리학과 부설 고온-고압실험실 내에 설치된 라지 볼륨 스플릿 스피어(large volume split sphere)기기를 이용하여 합성한 것이다. 합성조건은 1200°C 온도 및 13 GPa 압력이었다. 합성된 시료는 X-선 회절법을 이용하여 상온·상압상태에서 이질의 결정상 포함 여부를 감정한 결과, 합성시료는 모두 순수한 스피넬 상으로 밝혀졌다. 이 분말시료를 고온실험에서도 이용하였는데, 분말입径의 크기는 실제현미경 하에서 관찰한 결과 2 μm 이하인 것으로 판단된다.

역상변이 실험

고온실험은 방사광(synchrotron radiation, SR) 및 에너지분산 X-선 회절(energy dispersive X-ray diffraction, EDXRD)법을 이용하여 스탠포드 방

Table 1. General characteristics of the ‘nucleation and growth’ and ‘martensitic’ reaction

	Nucleation and growth transformation	Martensitic transformation
Dependence on time	Above a certain temperature, it increases with time	independent
Dependence on temperature (T)	If given a sufficient time, transformation will continue to complete, in principle.	Amount of transformation is characteristic of T. Velocity of transformation is independent of T, and very rapid.
Reversibility/Irreversibility of transformation	irreversible	reversible
Effect of plastic deformation	less important	important
Composition & atomic volume	not to be related	Same composition & volume change is generally small or even zero
Crystallographic orientation relation between two phases	no relationship	There is always definite relationship between original phase and new phase

사광 연구소(Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SSRL)에서 시행되었다. 이 실험의 기본적인 장비 및 조합, SR의 특성 그리고 EDXRD 방법 등은 이전의 논문에서 설명되어 있다(Ming *et al.*, 1987; Kim and Na, 1994). 본 실험에 이용한 방사광은 저장링이 3 GeV 및 100~56 mA에서 운전될 때 발생한 백색광(white radiation)이다.

일정한 온도로 가열할 때, 1000°C 이상으로 유지시켜주기 위해서는 공기 중의 산소와 접촉을 피하는 것이 중요하다. 따라서 성 타입 다이아몬드 앤빌기(Sung's type diamond anvil cell, DAC)를 특수하게 제작된 진공용기(vacuum chamber)에 넣은 후 진공상태를 약 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torr 정도로 유지시켜 주었다. DAC의 시료방 온도는 Pt-Pt10%Rh 열쌍극(thermocouple)을 이용하여 측정하였으며 온도 측정 시 오차범위는 $\pm 3^\circ\text{C}$ 정도이었다.

시료를 DAC 시료방에 장착한 후, 약간의 압력을 가하여 잔존가능성이 있는 공기를 외부로 축출하였으므로 시료가 정확하게 대기압 상태에 있다고 할 수 없지만 실험 특성 상 1기압이라고 인정하였다. 이 상태에서 천천히 원하는 온도까지 가열한 후 안정된 상태가 되면 방사광을 통과시켜 스펙트럼을 수집하였다. 이 때 스펙트럼 수집 배정시간은 회절 피크의 계수(count)에 따라 약 1분에서 10분까지이었으며,

실시간 모드(live-time mode)로 측정하였다. 여기서 수집시간의 차이는 스피넬이 올리빈으로 상변이 하는 것을 모니터에서 육안으로 관찰한 스펙트럼의 품질에 따른 것을 판단기준으로 하였다.

그러나, 상변이할 때 동력학률이 매우 느리게 나타나는 경우(즉 1023 K) 스펙트럼을 수집한 시간은 총 약 12시간으로 매 10분마다 하나의 스펙트럼을 얻었는데, 12시간이 지난 후에 약 16% 정도 만 상변이가 일어났음을 관찰할 수 있었다.

해석방법의 이론적 배경

다양하게 발생하는 고온-고압 상변이 메커니즘은 크게 두 개의 그룹에 속하게 된다 : (1) 핵생성 및 성장 형(nucleation and growth type, NGT), (2) 말텐사이트 형(martensitic type, MT). 이 두 그룹의 일반적인 특성을 요약하면 표 1과 같다.

아브라미(Avrami)가 지적한 바에 따르면, NGT의 경우, 새로운 상의 생성률(여기서는 올리빈 상) 형태는 S자 만곡 곡선(sigmoidal curve)이어야 하며, 다음과 같은 반응식으로 표시될 수 있다:

$$X = 1 - \exp(-kt)^n \tag{1}$$

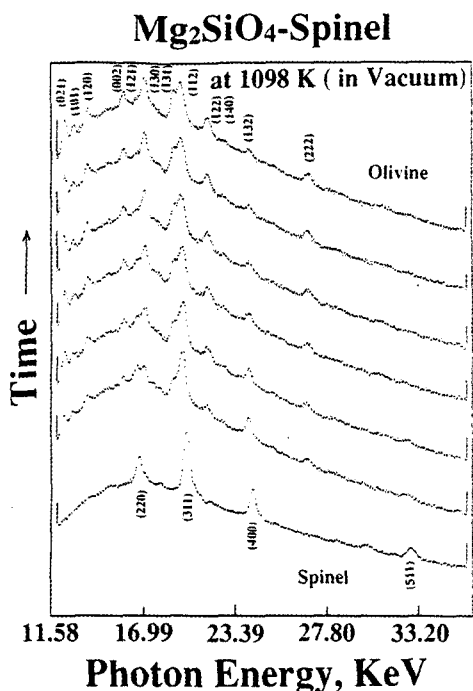


Fig. 2. Selected energy spectra of Mg_2SiO_4 -spinel as a function of time in vacuum at 1098K. It shows the spinel phase gradually converts back into olivine phase within approx. 2 hours. Time t (reading up) are : 0.0 hr; 0.71 hr; 0.96 hr; 1.46 hr; 1.71 hr and 2.0 hrs.

여기서, X 는 일정한 온도 및 압력에서 시간(t , 단위는 초)이 경과된 뒤 생성된 새로운 상의 비율(소수로 표시됨)이며, k 는 주로 압력, 온도, 입자의 크기 및 전단력 등에 따라 변하는 비율 상수, 즉 동력학을(kinetic rate)이고, n 은 상변이 메커니즘의 변수로써 메커니즘 지시인자(mechanism indicator)이다. (1)식은 다음과 같이 변환할 수 있다:

$$\ln \ln [1/(1-X)] = n \ln k + n \ln t \quad (2)$$

(2)식의 $\ln \ln [1/(1-X)]$ 과 $\ln t$ 를 x - 및 y -축에 각각 도시하면, 절편(즉, $n \ln k$)으로부터 k 값을, 기울기로부터 n 값을 얻을 수 있다.

Cahn (1956)의 동력학 이론에 따르면, 안정하게 진행되고 있는 상변이 과정에는 두 단계가 수반되고 있다: (1) 입자표면에 생성되어 있는 모든 핵이 소멸되기 전, 이때 n 값은 4이다. (2)

포화상태가 된 후 변이는 입자 표면으로부터 안쪽으로 진행되는데, n 값은 갑자기 1로 감소한다. Cahn의 모델에 의하면, n 값이 $3 \leq n \leq 4$ 의 범위에 있을 때 동질의 결정핵이 생성되는데 이러한 핵생성은 시간이 지남에 따라 감소하게 된다. $n=2$ 가 뜻하는 것은 결정핵이 생성되는 곳이 포화된 후 새로운 결정상이 성장하는데, 입자표면으로부터 입자내부로 성장을 하는 것이다. $1 \leq n \leq 2$ 인 경우는, 결정핵이 포화된 후, 새로운 결정상이 입자의 표면으로부터 또는 출발결정상의 내부에서 모두 성장할 수 있다는 것을 나타내 주고 있다(Hamaya and Akimoto, 1982).

동력학을 상수법(rate constant method, RCM)에 기초하여, 역상변이를 이용한 활성화 에너지는 아레니우스 방정식(Arrhenius equation)을 이용하면 얻을 수 있다:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/R(1/T) \quad (3')$$

여기서, k 는 동력학을 상수(rate constant); A 는 전-지수인자(pre-exponential factor); E_a 는 활성화 에너지; R 은 기체상수(8.314 kJ/mol); T 는 절대온도이다. 활성화 에너지는 $\ln k$ 와 $1/T$ 를 도시하여 기울기로부터 얻을 수 있다. k 값을 아브라미 식((2)식)으로부터 유도하면, RCM이 유효할 때는 오직 상변이 메커니즘이 시간에 구애받지 않을 때, 즉 n 값이 변하지 않는 상수일 때 뿐이다. 또한 다음 (4)식에 따라, 어떤 주어진 온도(T)에서 상변이가 일어난 만큼의 비율을 얻는데 필요한 시간(t_x)에 근거한 아레니우스 방정식으로부터도 활성화 에너지를 구할 수 있다 (Putnis, 1992) :

$$t_x = A \exp (E_a/RT) \quad (4)$$

$$\ln t_x = \ln A + E_a/R(1/T) \quad (4')$$

$\ln t_x$ 와 $1/T$ 를 도시한 그래프에서, 어떤 주어진 새로운 상의 비율분(fraction) 및 E_a/R 의 기울기로부터 활성화 에너지(E_a)를 계산할 수 있다. 이 방법의 장점은 활성화 에너지를 실험 데이터로부터 직접 유도할 수 있으며, 동력학을 가정하지 않아도 된다는 데 있다.

Table 2. The fraction of olivine phase(X) converted from spinel phase in Mg₂SiO₄ as function of time at 1023, 1063, 1098 and 1116 K, respectively

102 3 K		106 3 K		109 8 K		111 6 K	
X	t (*10 ³ sec)	X	t (*10 ³ sec)	X	t (*10 ³ sec)	X	t (*10 ³ sec)
0.207	17.410	0.313	14.210	0.487	2.065	0.751	2.313
0.207	17.590	0.256	14.510	0.599	2.365	0.827	2.493
0.232	17.770	0.246	14.810	0.578	2.550	0.824	2.673
0.265	17.950	0.290	15.110	0.684	2.850	0.849	2.853
0.276	18.130	0.273	15.410	0.776	3.150	0.937	3.033
0.216	18.310	0.268	15.710	0.836	3.450	0.944	3.393
0.276	18.490	0.345	16.010	0.818	3.750	0.978	3.573
0.282	18.790	0.369	16.310	0.829	4.050	0.953	3.753
0.254	19.090	0.290	16.610	0.865	4.350	0.958	3.933
0.271	19.390	0.304	16.910	0.967	4.650	0.990	4.113
0.302	19.690	0.295	17.210	0.926	4.950	0.997	4.293
0.304	19.990	0.308	17.510	0.900	5.250	0.965	4.473
0.305	20.290	0.363	17.810	0.997	5.550	0.997	4.653
0.305	20.590	0.302	18.110	0.947	5.850	0.999	4.833
0.281	20.890	0.335	18.410	0.977	6.150		
0.281	21.190	0.358	18.710	0.968	6.450		
0.286	21.490	0.300	19.010	1.000	6.750		
0.328	21.790	0.323	19.310	0.955	7.050		
0.286	22.090	0.362	19.610	1.053	7.350		
0.300	22.390	0.348	19.910				
0.291	22.690	0.332	20.210				
0.321	22.990	0.305	20.510				
0.321	23.290	0.374	20.810				
0.318	23.590	0.397	21.110				
0.318	23.890	0.371	21.410				
0.321	24.190	0.435	21.710				
0.336	24.490	0.409	22.010				
0.344	24.790	0.394	22.310				
0.344	25.090	0.394	22.610				
0.345	25.390	0.373	22.910				
0.356	25.690	0.342	23.210				
0.337	25.990	0.338	23.510				
0.443	26.170	0.396	23.810				
		0.446	24.110				
		0.409	24.410				
		0.342	24.710				
		0.469	25.010				
		0.389	25.310				
		0.420	25.610				
		0.440	25.910				
		0.421	26.210				
		0.417	26.510				
		0.417	26.810				
		0.436	27.110				
		0.439	27.410				
		0.438	27.710				
		0.456	28.010				
		0.417	28.310				
		0.423	28.610				

결과 및 토의

Mg₂SiO₄-스피넬 상이 상압·고온에서 올리빈 상으로 역상변이 되는 실험 결과는 다음과 같다. EDXRD 스펙트럼이 나타내주고 있는 것은 주어진 온도에서 시간이 지남에 따라 스피넬 상이 점진적으로 변이되어 올리빈 상으로 된다는 것이다(그림 2). 일정한 온도에서 스피넬상이 올리빈상으로 시간이 지남에 따라 상변이되는 비분율은 EDXRD 스펙트럼에서 각 회절선의 상대적인 강도(intensity)를 비교함으로써 얻을 수 있다(Ming *et al.*, 1991). 이러한 관계식은 다음과 같이 표현될 수 있다:

$$X_{ol} = I_{ol(112)} / [I_{ol(112)} + I_{sp(311)}] \quad (5)$$

여기서, X는 스피넬에서 올리빈으로 상변이된 비분율; I_{ol(112)}와 I_{sp(311)}은 각각 올리빈과 스피넬의 가장 강한 회절선의 강도이다(see 그림 2). 스피넬상이 올리빈상으로 완전히 변이가 되면, 올리빈상에서 강도가 가장 높은 회절피크(I_{ol(130)})와 두 번째로 강도가 높은 회절피크(I_{ol(112)})의 상대적인 강도 비율은 항상 일정한 값을 보인다 : I_{ol(130)}/I_{ol(112)} = 상수. 그러나 올리빈상이 생성되는 동안, 올리빈상은 스피넬상과 공존하게 되는데, 즉 ol(112)회절피크는 sp(311)회절피크와 겹치게 된다. 따라서 이 두 회절피크를 분리하여 관찰한다는 것은 불가능하다. 따라서 하나의 가정이 필요하게 되는데, I_{ol(130)}/I_{ol(112)} = 1인 경우 100% 변이가 끝난 것으로 간주하는 것이다.

Mg₂SiO₄-스피넬에 대한 고온실험을 4개의 각각 다른 온도에서 시행하였다: 1023 K, 1063 K, 1098 K, 1116 K. 스피넬에서 올리빈으로 상변이된 부분, 즉 X값이 4개의 고온에서 시간이 지남에 따라 어떻게 변화하는가가 표 2에 있다. 이 표에 나타나 있는 값을 시간에 따른 올리빈상의 비분율(X)과 도시한 것이 그림 3이다. 이로 부터 알 수 있는 것은 성장률과 온도는 뚜렷한 연관관계가 있다는 것이다. 즉, 1023 K와 1063 K에서, X값이 50% (즉, 0.5) 보다 작게 스피넬상이 올리빈상으로 상변이하는데 걸린 시간은 각각 26×10³초(~7.3시간) 및 28.6×10³초(~7.9시간)인데 반해, 1098 K와 1116 K에서는 올리빈상으로 완전히 상변이 하는데 각각 7.3×

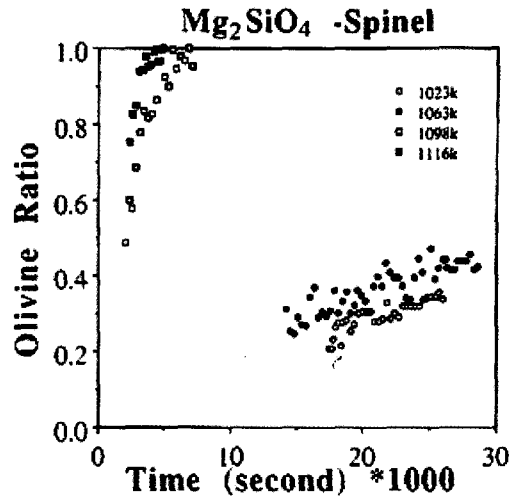


Fig. 3. The fraction of olivine transformed from spinel as a function of time for Mg₂SiO₄-spinel at 1023 K, 1063 K, 1098 K and 1116 K.

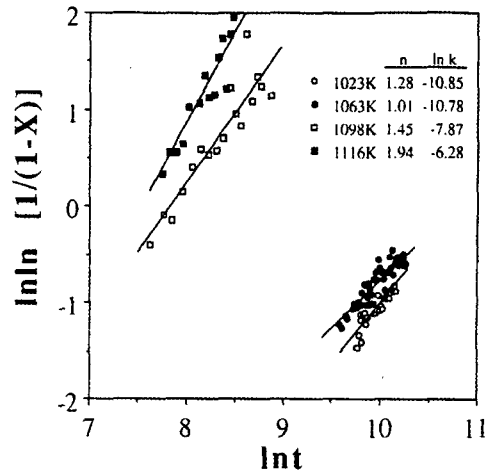


Fig. 4. The plot of lnln[1/(1-X)] versus ln t for Mg₂SiO₄-spinel at 1023 K, 1063 K, 1098 K and 1116 K. From these fittings, n and lnk were derived at each temperature, which are shown in the upper right.

10³초(~2시간)와 4.8×10³초(~1.3시간)가 걸렸다. 그림 4에 lnln[1/(1-X)]와 ln t를 도시하여, 각각의 온도에서 n값과 lnk값을 절편과 기울기로부터 구하였다. 그림 4의 우측상부에 온도별 값이 표시되어 있는데, n값을 보면 온도가 1023 K에서 1116 K로 증가함에 따라 대체적으로 1

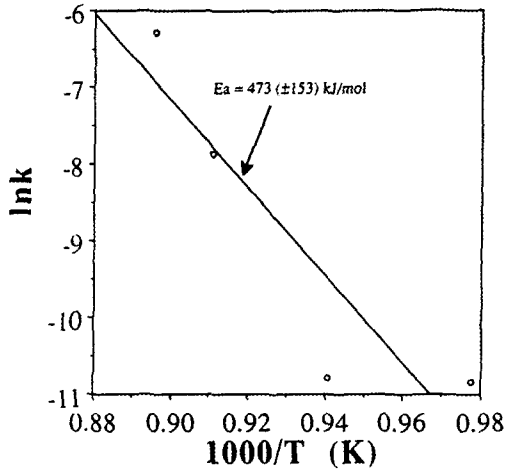


Fig. 5. The plot of $\ln k$ versus $1/T$ for Mg_2SiO_4 -spinel. From this fitting, activation energy, E_a was derived to be $473(\pm 153)$ kJ/mol.

에서 2로 증가하는데, 이는 아마도 상변이 메커니즘이 1023 K와 1116 K가 서로 다른 것이 아닌가 하는 것을 지시해 주고 있다. 1023 K에서는 핵생성 자리가 포화된 후, 새로운 상이 표면에서부터 내부 쪽으로 성장을 한 것 같으며, 반면 1116 K에서는 새로운 상이 입자표면과 동시에 내부에서 생성한 것으로 보인다. RCM에 기초하여, $\ln k$ 와 $1/T$ 를 도시하면(그림 5) 활성화 에너지 값 $473(\pm 153)$ kJ/mol을 얻을 수 있는데 이 값은 '주어진 시간에 따른 비분율법(time to a given fraction method, TGFM)'으로부터 얻은 값 $377(\pm 113)$ kJ/mol 및 $391(\pm 106)$ kJ/mol (그림 6a 및 6b)보다 높은 것을 알 수 있다. 이 값을 보면 오차범위가 매우 큰데 그 이유는 낮은 온도, 즉 1023 K 및 1063 K에서 데이터가 다른 두 온도에 비해 분산되어 있기 때문이다. 이러한 분산이 표 2에서 보듯이 상변이에 걸린 시간의 차이에서 기인한 것인지 아니면 앞에서 지적하였듯이 상변이 메커니즘이 상이하여 기인한 것인지 명확한 구분을 하기는 매우 어려운 문제이다.

이미 지적했듯이, TGFM에 의해 유도한 활성화 에너지 값은 체계적으로 RCM으로 얻은 값보다 낮게 나타난다. 이러한 차이점을 보다 명확하게 하기 위해, n 값과 k 값의 미분값을 아브라미 방정식으로 전환하는 것이 필요하다. 이렇게 하여 얻은 성장곡선을 도시하면 그림 7과 같

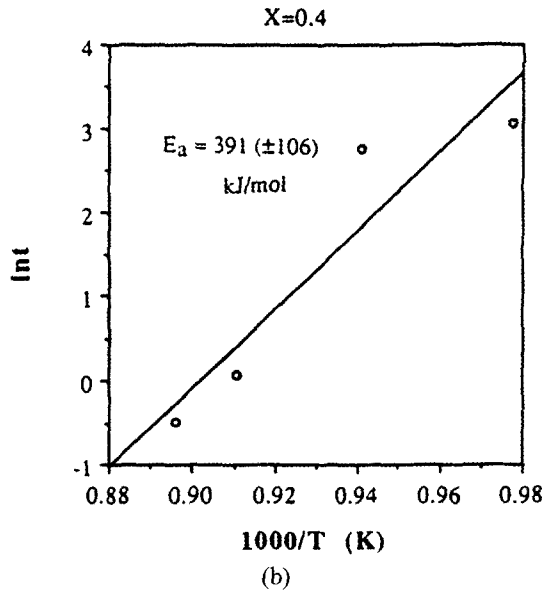
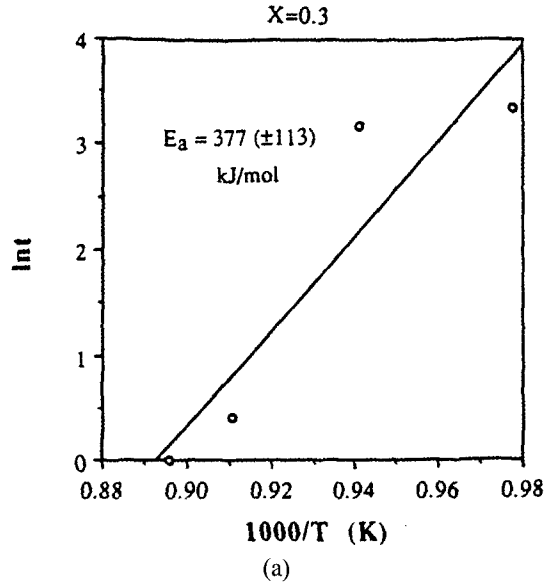


Fig. 6. The plot of $\ln \tau$ versus $1/T$ for spinel at the fraction of 0.3(6a) and 0.4(6b), respectively.

다. 이 그림에 알 수 있는 것은 전환된 곡선은 관찰 데이터에 비해 높은 성장률을 보인다는 것이다.

이러한 차이점에 대한 설명은 (3)식으로부터 동력학 상수(k)를 유도할 때 발생한 오차 때문인데 이 방정식이 n 값에 독립적이기 때문이다. $\ln k$ 값은 $n \ln k$ 값으로부터 변환된 것인데, 이 때

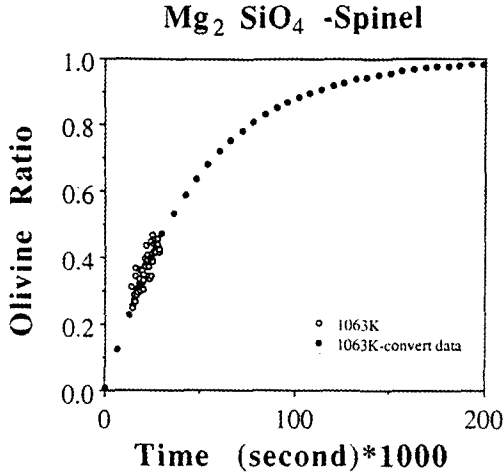


Fig. 7. The comparison of growth curve of olivine phase on Mg_2SiO_4 -sp: Open symbols are for the observed data; the solid symbols for the converted data from Avrami equation with applying the derived n and k .

$\ln k$ 를 $n=1$ 이란 조건에서 유추하였다는 가정을 하고 한 것이었다. 사실, 이 연구에서 나오는 대부분의 n 값은 1보다 크며, 1.01에서 2.02 범위에 있다. RCM에 의해 유도된 활성화 에너지 값은 주로 k 값에 종속적이며, 반면 $\ln k$ 값 역시 n 값에 극명하게 종속적인 관계를 갖는다. 즉, $\ln \ln [1/(1-X)]$ 와 $\ln t$ 를 도시하여 얻은 경사 n 값이 1과 같을 때(즉, $n=1$), RCM을 이용하여 얻은 활성화 에너지 값은 관찰한 데이터와 일치하게 될 것이다. 이러한 추론을 뒷받침 해주고 있는 것을 그림 7에서 관찰할 수 있는데, Mg_2SiO_4 성분에서 전환한 성장곡선에서 n 값이 1.01일 때 이 곡선은 1063 K에서 측정된 것과 거의 동일하다는 것이다. 또한 역시 k 값은 선택된 성장률 함수(rate function)에 따라 변화하고 있다. 따라서 RCM법으로 유도한 E_a 값과 TGFM으로 유도한 E_a 값의 차이는 설명이 가능하다. $\ln k$ 로부터 변환한 $\ln k$ 값이 과대하게 추산되었다면, 이렇게 계산된 값은 신뢰성이 떨어지며, 실제 발생하는 반응 현상을 나타내 줄 수 없다. 그러므로 본 연구에서는 TGFM으로 얻은 결과만이 활성화 에너지를 나타내는데 이용되었다. 따라서 Mg_2SiO_4 에서 얻은 활성화 에너지 값 391 ± 106 kJ/mol ($X=0.4$ 인 경우)은 동일성분의 올리빈을 이용하여 시행한 분산실험(diffusion experiments)에서

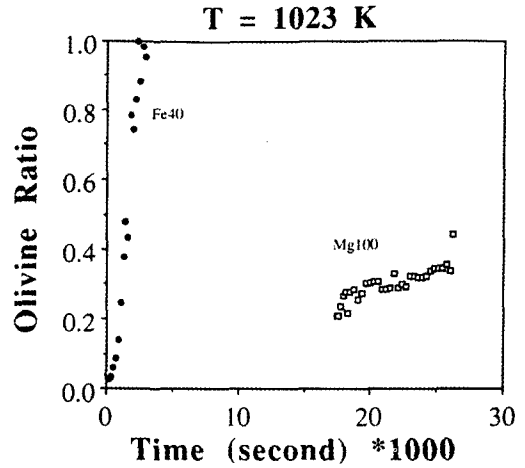


Fig. 8. The plot of olivine fraction (X) versus time of $Mg_2SiO_4(Mg100)$ and $(Mg_{0.6}Fe_{0.4})_2SiO_4(Fe40)$ at 1023 K. Fe40 data from Ming *et al.* (1991).

얻은 값, 444 kJ/mol (Morioka, 1981) 및 390 kJ/mol (Farver *et al.*, 1993)과 비교할 만하다.

Mg_2SiO_4 올리빈의 상변이 계통은 알려진 대로 고온-고압 하에서 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 상이다: 여기서 α 는 올리빈 상, β 는 스피넬 상, γ 는 스피넬 상. 그러나 올리빈 상에서 Fe성분이 Mg성분을 치환한 후, 증가한 성분이 상변이하면 β 상이 없어 상변이 계통이 서로 다르게 된다. 따라서 역상변이를 논할 때도 이러한 성분과의 관계를 특별히 고려하지 않으면 안 된다. 여기서 β 상의 역할은 상변이나 역상변이 계통 모두 매우 중요함을 부인할 수 없다. 따라서 β 상의 존재는 스피넬에서 올리빈으로 역상변이할 때 활성화 에너지를 감소시키는데 매우 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 예측된다. 그러나 불행하게도 본 실험에서 획득한 X-선회절 데이터에서는 β 상에 대한 어떠한 값을 얻을 수 없어 이러한 고려를 할 수 없는데 이유는 β 상에서 가장 강한 회절 피크가 γ 상의 피크들과 서로 겹치기 때문이다. 이러한 문제는 라만 분광법을 이용하면 해결할 수 있다.

동력학 메커니즘에서 성분이 미치는 영향을 알아보기 위하여, 1023 K에서 올리빈상으로 상변이한 비분율을 시간의 함수로 도시하여 이미 발표된 $(Fe_{0.4}, Fe_{0.6})_2SiO_4$ 결과 (Ming *et al.*, 1991)와 비교하였다(그림 8). 이 그림에서 알 수 있는 것은 일정한 온도에서 Fe함량이 높을수록 스피

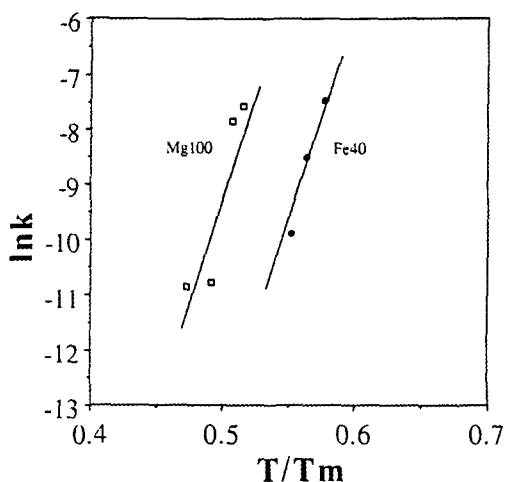


Fig. 9. The plot of $\ln k$ versus T/T_m on Mg_2SiO_4 (Mg_{100}) and $(Mg_{0.6}Fe_{0.4})_2SiO_4$ (Fe_{40}), respectively. Fe_{40} data from Ming *et al.* (1991).

넬에서 올리빈으로 역상변이가 더욱 빠르게 진행한다는 것이다. 이러한 현상에 대한 이유는 어떤 주어진 온도에서 아마도 Fe-O에 작용하는 결합력이 Mg-O보다 약하기 때문이 아닌가 하는 것이며, 이러한 근거는 Fe_2SiO_4 의 용융온도 $1205^\circ C$ 가 Mg_2SiO_4 의 $1890^\circ C$ 에 비해 상당히 낮기 때문이다. 이는 Fe이온이 Mg이온에 비해 스피넬구조에서 더 용이하게 분산된다는 것을 나타내고 있는 것이지, Fe나 Mg같은 양이온의 본질적인 분산특성을 나타내는 것은 아니다. 동력학률에 끼치는 양이온의 분산효과를 알아보기 위해, 두 성분의 스피넬에 대해 $\ln k$ 와 정규화 온도(즉, T/T_m)값을 그림 9에 도시하였는데, 여기서, T_m 은 올리빈의 용융온도이다. 이 그림에서, 임의로 주어진 T/T_m 에서 Mg성분이 많은 스피넬의 동력학률은 Fe성분이 많은 스피넬에 비해 높다는 것을 알 수 있다. 이것은 제한된 조건(예를 들면, 원자진동의 진폭이 같은 경우)이 유사한 경우에는, Mg이온이 Fe이온에 비해 더욱 빠르게 분산된다는 것을 의미하고 있다. 이미 알고 있듯이 맨틀전이대의 스피넬성분은 $(Mg,Fe)_2SiO_4$ 로 약 10% 정도의 Fe이 Mg을 치환하고 있다(Akaogi *et al.*, 1998). 따라서 고용체인 $(Mg_{0.9}Fe_{0.1})_2SiO_4$ 스피넬이 올리빈으로 역상변이 할 때, 활성화 에너지는 다음 두개의 에너지로 구성되어 있는 것 같다 : (1) (Mg,Fe)이온

과 산소이온 사이의 결합에너지를 뛰어넘어야 할 에너지와 (2) (Mg,Fe)이온 각각에서 발생하는 분산에너지를 합한 것이다. 이 연구에서 관찰한 결과, 즉 스피넬에서 올리빈으로 역상변이 할 때 Mg함량이 증가함에 따라 활성화 에너지가 증가한다는 것이 지시해주고 있는 것은 양이온과 산소이온 사이의 결합에너지가 $(Mg,Fe)_2SiO_4$ 스피넬에서 상변이가 발생할 때 동력학을 결정짓는데 가장 중요한 요인이 아닌가 하는 점이다.

결 론

스피넬이 올리빈으로 역상변이할 때의 활성화 에너지를 구하기 위해 Mg_2SiO_4 -스피넬 시료에 대한 상변이 실험을 고온($1023 \sim 1116$ K)에서 시행하였다. 실험에 이용한 Mg_2SiO_4 -시료는 라지 발름 스플릿 스피어 기기를 이용하여 $1200^\circ C$ 및 13 GPa에서 합성한 것이다. 고온실험은 SR 및 EDXRD법을 이용하여 SSRL에서 시행하였다.

새로 생성되는 올리빈 상에 대해 '주어진 시간에 따른 비분율법(TGFM)'을 이용하여 활성화 에너지 값을 결정하였다. Mg_2SiO_4 -스피넬에서 올리빈으로의 역상변이에 대한 고온 X-선 회절실험 결과, 진공상태에서 가열하였을 때만 상변이가 일어나며, 일정한 온도에서 올리빈상이 스피넬상으로부터 시간이 경과하면서 성장하는 것으로 보아 상변이 메커니즘은 '핵생성 및 성장'인 것으로 판단된다. 아브라미 방정식을 이용한 계산결과 동력학률(k)은 온도가 증가할수록 증가하며, 상변이 지시인자(n) 값은 대체로 온도가 증가함에 따라 동반 상승하는데, 이러한 현상은 '핵생성 및 성장' 메커니즘이 아마도 온도에 종속적인 것이 아닌가 하는 점을 지시해 주고 있다. 상대적으로 낮은 온도에서는 Mg_2SiO_4 -스피넬은 핵이 생성된 자리가 포화된 후, 새로운 결정상이 표면에서 성장을 시작하고 시간이 지남에 따라 내부 쪽으로 옮겨가는 것으로 판단된다. 그러나 고온에서, 성장은 핵이 생성된 자리가 포화되고 난 후 표면뿐만 아니라, 내부에서도 동시에 시작되는 것으로 보인다.

사 사

저자는 실험 데이터수집과 분석에 함께 참여

한 미국 하와이대학교의 리칭 밍 교수와 존 발로우, 손 시에 등에게 사의를 표한다. 또한 이 논문의 많은 문제점을 지적한 익명의 심사위원과 여러 명의 심사자에게 감사드린다.

참 고 문 헌

- Akaogi, M., Kojitani, H., Matsuzaka, K., Suzuki, T. and Ito, E. (1998) Postspinel transformations in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 : Element partitioning, calorimetry and thermodynamic calculation, *Prop. Earth. & Planet. Mat. at HP-HT. Geophysical Monograph*, 101, AGU, 373-384.
- Anderson, D.L. and Bass, J.D. (1986) Transition region of the Earth's upper mantle. *Nature*, 320 (6060), 321-328.
- Boland, J.N. and Liu, L.G. (1983) Olivine to spinel transformation in Mg_2SiO_4 via faulted structure. *Nature*, 303, 233-235.
- Brearely, A.J., Rubie, D.C. and Ito, E. (1992) Mechanism of the transformations between the α , β and γ polymorphs of Mg_2SiO_4 at 15 GPa. *Phys. Chem. Minerals*, 18, 343-358.
- Burnley, P.C. and Green II, H.W. (1991) Faulting associated with olivine to spinel transformation in Mg_2GeO_4 and its implication for deep-focus earthquake. *J. Geophys. Res.*, 96(B1), 425-443.
- Cahn, J.W. (1956) The kinetics of grain boundary nucleated reactions. *Acta Metall.*, 4, 449-459.
- Christian, J.W. (1975) The theory of transformation in metals and alloys. Pergamon Press, pp 433.
- Dachille, F., Zeto, R.J. and Roy, R. (1963) Coesite and stishovite: stepwise reversal transformation. *Science*, 140, 991-993.
- Farver, J.R., Yund, R.A. and Rubie, D.C. (1993) Magnesium grain boundary diffusion in fine-grained forsterite aggregates. *AGU, EoS*, 610-611.
- Green II, H.W. and Burnley, P.C. (1989) A new self-organizing mechanism for deep-focus earthquakes. *Nature*, 341, 733-737.
- Hamaya, N. and Akimoto, S.I. (1982) Experimental investigation on the mechanism of olivine-spinel transformation: Growth of single crystal spinel from single crystal olivine in Ni_2SiO_4 . *High Pressure Research in Geophysics* (eds. Akimoto, S. and Manghnani, M.H.), 373-389.
- Kim, Y.H. and Na, K.C. (1994) High pressure X-ray diffraction study on a graphite using Synchrotron Radiation. *J. Petrol. Soc. Korea*, 3(1), 34-40.
- Knittle, E. and Jeanloz, R. (1987) The activation energy of the back transformation of silicate perovskite to enstatite. *High Pressure Research in Mineral Physics* (eds. Manghnani, M.H. and Syono, Y.), 243-250.
- Koch, M., Woodland, A.B. and Angel, R.J. (2004) Stability of spinelloid in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 - Fe_3O_4 at 1100 °C and up to 10.5 GPa. *Phys. Earth & Planet. Int.*, 143, 171-183.
- Lacam, A., Madon, M. and Poirier, J.P. (1980) Olivine glass and spinel formed in a laser heated diamond anvil high pressure cell. *Nature*, 288, 155-157.
- Ming, L.C., Kim, Y.H., Manghnani, M.H., Usha-Devi, S., Ito, E. and Xie, H.S. (1991) Back transformation and oxidation of $(Mg,Fe)_2SiO_4$ spinel at high temperature. *Phys. Chem. Minerals*, 18, 171-179.
- Ming, L.C., Manghnani, M.H. and Balogh, J. (1987) Resistive heating in the diamond anvil cell under vacuum conditions. *High Pressure Research in Mineral Physics* (eds. Manghnani, M.H. and Syono, Y.), 69-74.
- Morioka, M. (1981) Cation diffusion in olivine-II, Ni-Mg, Mn-Mg, Mg and Ca. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1573-1580.
- Putnis, A. (1992) *Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge Press, 309-331.
- Remsburg, A.R., Boland, J.N., Gasparik, T. and Liebermann, R.C. (1988) Mechanism of the olivine-spinel transformation in Co_2SiO_4 . *Phys. Chem. Minerals*, 15, 498-506.
- Remsburg, A.R. and Liebermann, R.C. (1991) A study of the polymorphic transformation in Co_2SiO_4 . *Phys. Chem. Minerals*, 18, 161-170.
- Rubie, D.C., Tsuchida, Y., Yagi, T., Utsumi, W., Kikegawa, T., Shimomura, O. and Brearely, J. (1990) An *in-situ* X-ray diffraction study of the kinetics of the Ni_2SiO_4 olivine-spinel transformation. *J. Geophys. Res.*, 95(B10), 15829-15844.
- Sung, C.M. and Burns, R.G. (1976) Kinetics of the olivine-spinel transition: Implication to deep-focus earthquake genesis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 32, 165-170.
- Sung, C.M. (1979) Kinetics of olivine-spinel transition under high pressure and temperature: Experimental results and geophysical implications. *High Pressure Science and Technology*, Vol. 2, (eds. Timmehaus, K.D. and Barber, M.S.), 31-42.
- Will, G. and Lauterjung, J. (1987) The kinetics of the pressure induced olivine-spinel phase transition Mg_2GeO_4 . *High Pressure Research in Mineral Physics* (eds. Manghnani, M.H. and Syono, Y.), 177-186.

Wu, T.C., Bassett, W.A., Burnley, P.C. and Weathers, M.S. (1993) Shear promoted phase transition in Fe_2SiO_4 and Mg_2SiO_4 and the mechanism of deep Earthquakes. *J. Geophys. Res.* 98(B11), 19767-19776.

Yagi, T., Akaogi, M. Shimomura, O., Suzuki, T. and Akimoto, S.I. (1987) *In-situ* observation of the

olivine-spinel phase transformation in Fe_2SiO_4 using synchrotron radiation. *J. Geophys. Res.*, 92(B7), 6207-6213.

2005년 10월 20일 원고접수, 2005년 11월 1일 게재승인.