

지구 핵에 수산화물의 존재에 관한 연구

A Study of the Oxyhydroxide Presence at the Earth Core

김 영 호(Young-Ho Kim)* · 도 재 기(Jae Ki Do) · 황 길 찬(Gil Chan Hwang)

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

요약 : 외핵은 대부분 철로 이루어져 있으나 외핵의 밀도를 10% 정도 줄일 수 있는 희석 원소가 존재해야 한다. 외핵에서 존재할 가능성이 있는 가벼운 희석원소가 수소와 산소라는 가정 하에, 고압 하에서 수소의 열역학적 안정성을 적철석(Fe_2O_3) + 수소(H_2) → 괴타이트(FeOOH) + 철(Fe) 반응관계식을 이용하여 계산하였다. 열역학적 해석 결과, 상온 및 상압에서 이러한 화학반응의 깁스자유에너지는 12.62 kJ/mol로 계산되었다. 상온에서 압력이 증가함에 따라 깁스자유에너지 값은 감소하여 0.068 GPa에서 '0 kJ/mol'을 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 깁스자유에너지 값은 일정한 비율로 점차적으로 감소하여 200 GPa에서는 -208.26 kJ/mol을 나타내었다. 이러한 열역학적 분석 결과로 볼 때 고압 하에서 수소와 철산화물이 반응하여 철원소와 철 수산화물을 생성하는 환원반응이 선호되며, 수소와 산소가 철수산화물의 형태로 원시지구 핵 내에 존재하게 되었을 가능성을 배제할 수 없다.

주요어 : 외핵, 적철석, 괴타이트, 깁스자유에너지, 수산화물

ABSTRACT : Earth outer core is composed of iron mainly with some diluent elements, which account for the observed ca. 10% density deficit compared to the pure iron. Among candidates as the light diluents, hydrogen and oxygen were selected, and the thermodynamic stability of the following reaction was calculated; hematite + hydrogen → goethite + iron. At ambient conditions, Gibb's free energy of this reaction is 12.62 kJ/mol. On increasing pressure at room temperature, it decreases to zero at 0.068 GPa. This energy decreases at constant rate down to 200 GPa, which shows -208.26 kJ/mol at that pressure. From these results, this chemical reaction prefers the reduction environment forming the iron element and iron oxyhydroxide, so possible presence of iron oxyhydroxide with iron at proto-core can not be ruled out.

Key words : outer core, hematite, goethite, Gibb's free energy, oxyhydroxide

*교신저자: yhkim@gnu.kr

서 론

외핵의 밀도는 $9.9 \text{ g/cm}^3 \sim 12.2 \text{ g/cm}^3$ 범위에 있는 것으로 추정되며, 내핵보다 약 0.5 g/cm^3 정도 밀도가 더 낮은 것으로 알려져 있다(Master and Shearer, 1990). 이러한 사실은 외핵과 내핵의 화학 성분 차이가 있다는 것을 의미한다. 지구 핵의 주 구성성분은 철(Fe)일 것으로 추정되는데, 그 이유로는 첫째, 지구 핵에 상응하는 밀도를 가진 물질이 철이라는 것, 둘째 철은 지구자기를 발생시킬 수 있는 도체라는 점, 셋째 지구에 풍부하게 존재하는 원소 중의 하나가 철이라는 점 때문이다. 지금까지 상기한 조건을 충분히 만족시켜 주는 물질로는 철 이외에 다른 원소는 아직 알려져 있지 않다.

지구 핵에 해당하는 온도-압력조건을 재현할 수 있는 정적인 압력 발생장치인 다이아몬드 앤빌기(diamond anvil cell) 또는 동적인 충격파 실험장치(shock wave experiment apparatus)를 이용하여 얻은 고온-고압 연구결과와 지진파 연구결과에 의하면, 외핵은 철이 주 구성 성분인 것이 확실하지만, 외핵의 밀도 값을 고려하면 순수한 철로만 구성되어 있을 경우보다 약 10% 정도 낮아야 한다. 그러므로 외핵에는 밀도를 낮추어 줄 수 있는 희석물질이 존재하지 않으면 안 된다. 이러한 희석물질로는 황(S)이 가장 유력한 원소로 거론되어 왔지만, 산소(O)와 수소(H) 및 규소(Si) 등도 지구 핵에 용해되어 있을 가능성이 높다는 연구결과가 지속적으로 발표되고 있다(Stevenson, 1981; Ohtani and Ringwood, 1984; Ohtani *et al.*, 1984; Fukai and Suzuki, 1986; Jeanloz, 1990; Badding *et al.*, 1991; Knittle and Jeanloz, 1991; Saxena *et al.*, 2004; Ohtani *et al.*, 2005).

산소의 존재에 대한 지지 근거는 철과 산소가 상압 하에서는 서로 용해가 되지 않으나, 핵의 압력 조건에서는 용해가 가능하다는 것이다(Knittle and Jeanloz, 1991). FeO는 저압에서 용해되지 않으므로 원시 핵이 생성될 당시에는 핵으로 들어갈 수 없었으나, 지구의 구조가 생성된 후 맨틀과 핵의 반응에 의해 생성되었을 가능성은 있다(Jeanloz, 1990). 또한 최근 고온-고압(75 GPa, $\sim 2000 \text{ K}$) 하에서 자철석의 고압상($h\text{-Fe}_3\text{O}_4$)과 철수화물(double-hcp 구조)이 존재함이 밝혀졌다(Saxena *et al.*, 2004). 이 결과는 물이 하부맨틀뿐만이 아니라 외핵에도 존재할 가능성이 있음을 제시한 것이다. 이보다 낮은 온도($\sim 1000 \text{ K}$)와 근사한 압력 하에서, 철 원

소가 물과 반응하여 철수화물과 철산화물이 생성되는 것이 관찰되었다(Ohtani *et al.*, 2005). 이것은 초기지구생성 시, 저온의 초기물질의 탈수작용에 의해 물이 생성되었다면 철원소와 반응하여 철산화물뿐만이 아니라 철수화물을 생성할 수 있다는 것이다.

수소의 존재 가능성은 핵 압력 조건에서 실험결과 철수화물이 생성되었으며, 수화물의 낮은 밀도를 고려할 때 수소와 철의 합금 상태라면 1 wt% 정도의 소량만 존재하여도 외핵의 희석물질로 충분하다는 것이다(Badding *et al.*, 1991). 수소는 휘발성이 매우 높기 때문에 지구에서 수화물을 만들기 어렵지만 지구의 원시핵이 생성될 때 지구내부 환경에 만약 얼마간의 H_2O 가 존재하고 있었다면, 철(Fe)과 물(H_2O)이 반응하여 철산화물(FeO)과 수소(H_2)를 생성할 수 있다. 그리고 이 반응에서 발생한 수소가 나머지 철과 수화물을 만들 수 있다는 추정을 배제할 수 없다(Fukai and Suzuki, 1986). 최근 몇몇 탄질 콘드라이트의 성분분석 결과 지구생성 시 물의 존재 가능성이 있음을 보여주고 있으며, 규산염광물(예, 감람암)의 고압 상변이 광물이 0.2 wt%~0.4 wt%의 물을 함유하고 하부맨틀에 존재할 수 있음이 합성실험을 통해 밝혀졌다(Murakami *et al.*, 2002). 따라서 하부맨틀과 핵 조건의 고온-고압상태에서 수분이 분해하여 생성된 산소와 수소의 존재 가능성은 대단히 높다.

외핵에 존재하는 희석원소가 철과 더불어 외핵에 추가되는 시기는 현재와 같은 크기의 지구가 생성된 이후라기보다는 지구생성 초기, 즉 원시지구의 생성시기에 반응할 가능성이 높다고 보는 것이 더욱 이성적이다. 즉 지구의 크기가 지금보다 매우 작았던 시기이다. 만약 산소와 수소가 이러한 원시지구의 내부에 존재하였다면, 고온-고압 조건에서 수소(H_2)가 이미 산화되어 있던 철산화물(즉 Fe_{1-x}O , 예, 적철석(Fe_2O_3))과 반응하여 철수산화물(예, 피타이트(FeOOH))과 철 원소(Fe)가 생성되는 반응이 가능하였을 수도 있을 것이다. 이러한 화학 반응에서 수소의 안정성을 상태방정식과 열역학적인 계산을 통해 고찰해 보고자 한다. 열역학적 계산을 위해 이러한 화학반응에 관련된 각각의 물질에 대한 상태방정식이 필요하다. 피타이트의 상태방정식은 본 연구와 연관된 실험을 통하여 획득한 압축 데이터를 이용하였으며, 수소와 철 및 적철석의 상태방정식은 여러 선행 연구 자료를 검토하여 활용하였다.

Table 1. Lattice parameters, unit cell volume and mole volume of goethite as a function of pressure (adopted from Kim *et al.*, 2007)

P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	V (cm ³ /mole)	V/V ₀
0.0001	4.613	9.973	3.017	138.80	20.90	1.000
0.90	4.596	9.957	3.014	137.93	20.77	0.994
1.84	4.578	9.937	3.008	136.84	20.60	0.986
2.64	4.568	9.921	3.003	136.09	20.49	0.981
3.47	4.549	9.899	2.995	134.87	20.30	0.972
4.29	4.531	9.885	2.993	134.05	20.18	0.966
4.88	4.519	9.871	2.988	133.29	20.07	0.960
5.68	4.507	9.853	2.980	132.33	19.92	0.953
6.28	4.500	9.876	2.971	132.04	19.88	0.951
7.18	4.489	9.830	2.976	131.32	19.77	0.946
7.92	4.463	9.758	2.961	128.95	19.41	0.929
8.84	4.471	9.751	2.949	128.57	19.36	0.926
9.54	4.447	9.767	2.950	128.13	19.29	0.923
9.44*	4.450	9.779	2.950	128.37	19.33	0.925
8.81*	4.458	9.812	2.956	129.30	19.47	0.932
8.19*	4.476	9.814	2.963	130.16	19.60	0.938
7.69*	4.483	9.819	2.968	130.65	19.67	0.941
6.84*	4.490	9.846	2.976	131.56	19.81	0.948
6.02*	4.506	9.864	2.985	132.67	19.97	0.956
4.81*	4.530	9.891	2.989	133.93	20.16	0.965
3.06*	4.535	9.891	2.994	134.30	20.22	0.968
0.0001*	4.613	9.970	3.018	138.80	20.90	1.000

*: unloading process.

본 연구는 천연산 결정질 괴타이트에 대한 압축 자료를 분석하여 얻은 물리적 특성 값과 수소와 적철석이 반응하여 생성된 괴타이트와 철에 대한 각각의 열역학적 자료를 이용하여 고압 조건에서 생성물의 상안정성을 열역학적인 계산을 통해 규명하는데 중점을 두었다.

해석 및 고찰

본 연구에 이용된 압축 데이터는 0.0001 GPa (즉, 1기압)에서 9.54 GPa까지 단계적인 13번의 가압과정과 9번의 감압과정을 거쳐 획득한 괴타이트의 x-선 회절패턴이다. 이 데이터를 분석한 결과는 이미 발표된 Kim *et al.* (2007)에 기술되어 있으며, 일련의 회절패턴 자료가 표 1에 나타나 있다. 압력별 체적변이($\frac{V}{V_0}$) 데이터와 버치-머나한 상태 방정식(Birch-Murnaghan equation of state)을 이용하여 체적탄성률을 결정하였다. 버치-머나한 상태 방정식은 다음과 같다:

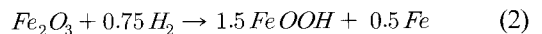
$$P = 1.5K_0[X^{-7/3}-X^{-5/3}][1-\xi(X^{2/3}-1)] \quad (1)$$

여기서 K_0 는 등온 체적탄성률, $X = \frac{V}{V_0}$, $\xi = \frac{3}{4}(4-K_0')$ 이고, $K_0' = \left(\frac{dK}{dP}\right)_T$ 로 K_0 의 미분값이다. K_0' 을 4로 가정하였을 때 괴타이트의 등온 체적탄성률(K_0)은 131.1(± 5.8) GPa로 결정되었다.

열역학적 접근

본 실험 결과자료로 계산된 괴타이트의 체적탄성률과 상태방정식, 깁스자유에너지 식을 이용하여 고압 하에서 수소의 상안정성을 열역학적으로 계산하였다.

수소(H₂)와 적철석(Fe₂O₃)이 반응하여 괴타이트(FeOOH)와 철(Fe) 원소가 생성되는 화학적 평형 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



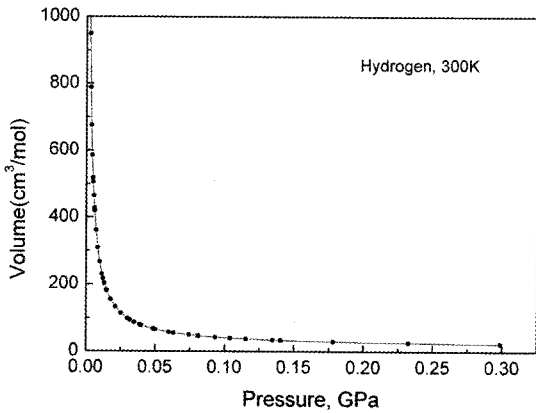


Fig. 1. Pressure-volume data for hydrogen at 300 K between 0.0021 GPa and 0.30 GPa. Data from Michels *et al.* (1959).

반응식 (2)에서 정반응은 적철석 1몰이 수소 0.75몰과 반응하여 피타이트 1.5몰과 철 0.5몰을 생성한다. 이 화학반응에 관련하여 네 가지 물질에 대한 압력별 몰 부피 변화 값은 표 2에 나타나 있다. 수소를 제외한 나머지 값들은 각 물질의 표준 상태(300 K, 1기압)에서 몰 부피와 알려진 체적탄성률 값을 버치-머나한 상태방정식에 각각 적용시켜 계산하였다.

수소의 압력별 몰 부피 변화 값은 선행 연구 (Ruoff and Vanderborgh, 1991; Michels *et al.*, 1959; Mills *et al.*, 1977; Mao *et al.*, 1988; Ashcroft, 1990) 자료를 이용하여 계산하였다. 저압(0.0001 GPa ~ 2.00 GPa 범위)에서는 수소의 몰 부피 변화율이 매우 크므로 비교적 많은 압력별 몰 부피 값 자료가 요구된다. 따라서 저압에서는 보다 많은 자료를 활용하였다. 수소의 몰 부피 값은 표준상태에서 18520 cm³/mol (Ruoff and Vanderborgh, 1991)을 이용하였으며, 0.0021 GPa ~ 0.2986 GPa 사이 압력 구간에서는 40개의 선행 연구 자료(Michels *et al.*, 1959)를 이용하였다(그림 1). 0.2 GPa ~ 2.0 GPa 사이에서 수소의 몰 부피 값 변화는 이미 발표된 연구에서 이용된 식 (3)을 적용하여 계산하였다(Mills *et al.*, 1977). 상온(즉, 300 K)에서, 압력은 0.20 GPa에서부터 0.01 GPa 간격으로 2.0 GPa까지 180 개의 자료를 도출하였다(그림 2).

$$V = (36.716 + 0.0033003T - 22.479T^{-\frac{1}{2}})P^{-\frac{1}{3}} + (-17.174 - 0.021393T)P^{-\frac{2}{3}}$$

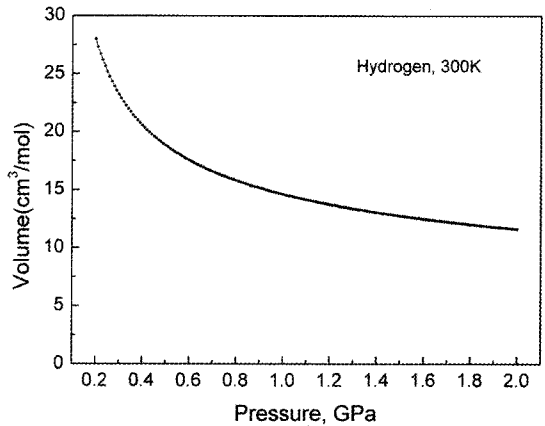


Fig. 2. Pressure-volume data for fluid hydrogen at 300 K between 0.2 GPa and 2.0 GPa. Equation of state from Mills *et al.* (1977).

$$+ (-8.9886 + 0.11001T + 69.233T^{-\frac{1}{2}} - 31.395T^{-1})P^{-1} \quad (3)$$

여기서, V 는 수소의 몰부피(cm³/mol)이고, T 는 온도(K)이며, P 는 압력(kbar)이다. 수소는 초기 지구 상태에서 기체로서 독자적으로 지구내부에 존재하기는 어려우며 또한 기체수소의 압축률은 상대적으로 매우 크기 때문에 이로 인한 자유에너지의 변화는 수소에 매우 중속적임을 고려하지 않으면 안 된다.

5.4 GPa ~ 26.5 GPa 사이에서 수소는 기체에서 고체로 상변이를 하므로 수소의 압력에 따른 몰 부피 값 변이는 이미 발표된 선행 연구자료(Mao *et al.*, 1988)를 이용하였다. 그리고 30 GPa ~ 200 GPa까지 압력 범위에서는 Ashcroft (1990)에 의해 제안된 식 (4)를 이용하여 10 GPa 간격으로 18개의 수소의 몰 부피 자료를 도출하였다.

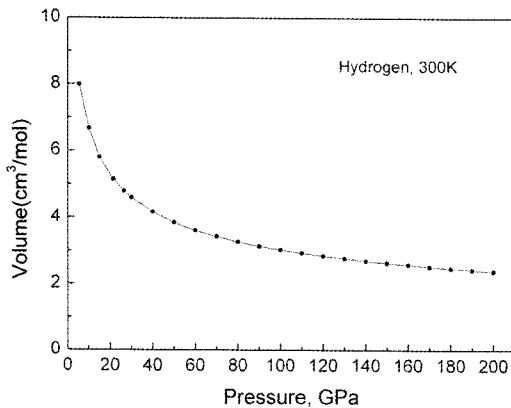
$$V = 4.791 \times \left(\frac{26.5}{P}\right)^{\frac{1}{2.9}} \quad (4)$$

여기서, V 는 수소의 몰 부피(cm³/mol), P 는 압력(GPa)이다. 이렇게 계산된 수소의 압력에 따른 몰 부피 변화가 그림 3에 나타나 있는데, 이 그림에는 5.4 GPa ~ 26.5 GPa 및 30 GPa ~ 200 GPa 사이에서 수소의 압력별 몰 부피 변화양상만을 그래프로 나타내었다.

고압 하에서 피타이트의 몰 부피 값은 본 실험

Table 2. Pressure, volumes, volume of reaction and Gibb's free energy of reaction. Volumes in cm^3/mole

P, GPa	$V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$0.75V_{\text{H}_2}$	$1.5V_{\text{FeOOH}}$	$0.5V_{\text{Fe}}$	$V_p - V_r$, cm^3/mole	$\int (V_p - V_r) dp$, kJ	ΔG^p , kJ
0.0001	30.418	18520	31.345	3.553	-18515.5	0.000	12.62
1.00	30.267	10.955	31.110	3.531	-6.582	-0.066	-10.64
2.00	30.119	8.705	30.884	3.510	-4.429	-0.044	-15.97
5.4	29.644	5.994	30.171	3.446	-2.021	-10.966	-26.93
10.0	29.055	5.020	29.321	3.369	-1.385	-7.834	-34.77
20.0	27.944	3.960	27.801	3.086	-1.017	-5.455	-46.58
30.0	27.009	3.440	26.588	2.983	-0.878	-3.131	-55.92
40.0	26.204	3.120	25.583	2.895	-0.846	-8.620	-64.54
50.0	25.497	2.890	24.728	2.818	-0.841	-8.435	-72.97
60.0	24.869	2.710	23.985	2.750	-0.844	-8.425	-81.40
70.0	24.304	2.570	23.330	2.689	-0.855	-8.495	-89.89
80.0	23.792	2.450	22.745	2.634	-0.863	-8.590	-98.48
90.0	23.323	2.360	22.218	2.584	-0.881	-8.720	-107.20
100.0	22.893	2.270	21.738	2.537	-0.888	-8.845	-116.05
110.0	22.494	2.200	21.299	2.495	-0.900	-8.940	-124.99
120.0	22.123	2.130	20.895	2.455	-0.903	-9.015	-134.00
130.0	21.777	2.080	20.521	2.418	-0.918	-9.105	-143.11
140.0	21.453	2.020	20.173	2.384	-0.916	-9.170	-152.28
150.0	21.148	1.980	19.847	2.351	-0.930	-9.230	-161.51
160.0	20.861	1.930	19.542	2.321	-0.928	-9.290	-170.80
170.0	20.589	1.890	19.256	2.292	-0.931	-9.295	-180.09
180.0	20.331	1.860	18.985	2.264	-0.942	-9.365	-189.46
190.0	20.086	1.820	18.730	2.238	-0.938	-9.400	-198.86
200.0	19.853	1.790	18.487	2.214	-0.942	-9.400	-208.26

**Fig. 3.** Pressure-volume data for solid hydrogen at room temperature between 5.4 GPa and 200 GPa. Data from Mao *et al.* (1988) and Ashcroft (1990).

에서 얻은 피타이트의 체적탄성률 값($K_0 = 131.1$ GPa)과 출발시료의 상온-상압 몰 부피 값을 버치-

머나한 상태방정식(1)에 압력별로 대입하여 계산하였다. 피타이트 출발시료의 상온-상압 몰 부피(V_{FeOOH}) 값은 단위 포 체적 138.80 \AA^3 을 이용하여 계산하여 얻은 $20.90 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 이다. 이렇게 사용한 피타이트의 체적탄성률 및 몰부피는 상대적으로 낮은 압력하의 압축실험 데이터이므로 고압 하에서 안정도를 추정할 때 불확실성이 클 수 있을 것으로 판단된다.

적철석과 철의 상온-상압하의 몰 부피는 이미 알려진 두 물질의 밀도와 분자량을 이용하여 계산하였다. 적철석 분자량은 159.692 gr/mol 이며, 밀도 값은 5.250 gr/cm^3 (Wilburn and Bassett, 1978)을 사용하였다. 이로부터 계산된 적철석의 몰 부피는 $30.418 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 이었다. 같은 방법으로, 철(α -상)의 원자량 55.847 gr/mol , 밀도 7.860 gr/cm^3 (Takahashi *et al.*, 1968)를 이용하여 계산하면 상압에서 철의 몰 부피는 $7.105 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 이었다. 적철석과 철에 대한 고압에서의 압력별 몰 부피는 이미

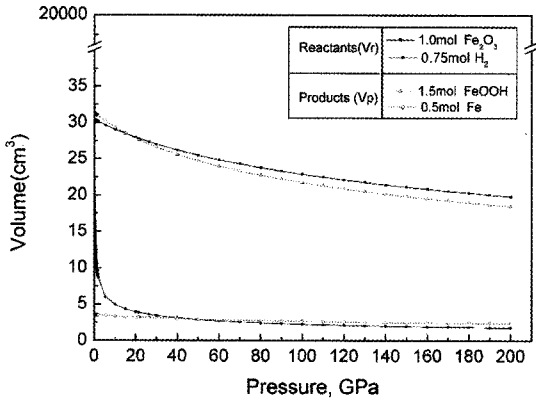


Fig. 4. Pressure-volume data for four materials (i.e., chemical reaction (2)) at room temperature between 0.0001 GPa and 200 GPa.

기술한 피타이트에 적용한 방법과 동일한 방법을 적용하였다. 단, 철에 대한 고압 하에서 물 부피는, 상온-상압 하에서 α -상(bcc)으로 존재하는 철과, 11.2 GPa 이상 압력에서는 ϵ -상(hcp)으로 존재하는 철의 상변이 관계를 고려하여 계산하였다 (Giles *et al.*, 1971). 따라서 약 11.2 GPa 이상의 압력에서는 ϵ -상의 철에 대한 상압 물 부피(6.729 cm³/mol)와 상태방정식을 적용하여 고압 하에서의 물 부피를 계산하였다. 계산에 사용된 체적탄성률 값은 각각 적철석 $K_0 = 199.0$ GPa, $K_0' = 4$ (Wilburn and Bassett, 1978)와 철(α -상) $K_0 = 162.5$ GPa, $K_0' = 5.5$ (Takahashi *et al.*, 1968) 및 철(ϵ -상) $K_0 = 192.7$ GPa, $K_0' = 4.29$ (Jephcoat *et al.*, 1986)이다.

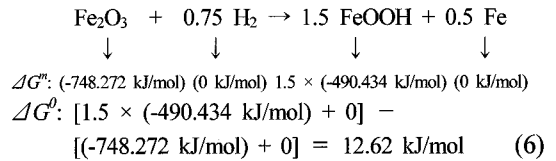
그림 4는 본 실험에서 계산된 압력 변화에 따른 각 반응물과 생성물의 물 부피 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용한 적철석의 체적탄성률은 저압하의 압축실험 데이터를 이용하여 고압 하에서 안정도를 추정하였으므로 불확실성이 클 수 있다. 이에 비해, 철의 체적 탄성률 값은 지금까지의 선행 연구되어 이미 발표된 값 가운데서, 전체 평균값과 편차가 적으며 비교적 고압 하에서 실험하여 얻은 값을 선택하여 이용하였다. 또한 온도에 의한 영향을 고려하지 않아 외핵에서의 액체 상태로의 수소나 산소의 용해도에 대한 고려를 할 수 없고, 단지 고체 상태에 대한 상대적인 화학적 친밀도를 고압 하에서 추정할 수 있을 뿐이다.

열역학적 해석 및 고찰

반응(2)에서 압력증가에 따른 생성물과 반응물의 몰 부피 차이($V_p - V_r$)와 해당 압력에서의 깁스자유에너지(Gibb's free energy, ΔG^p) 값을 식 (5)를 이용, 계산하여 표 2에 나타내었다. 일정한 온도에서, 깁스자유에너지 변화량은 압력 증가량에 대한 $V_p - V_r$ 의 변화량을 적분하여 구할 수 있는데, 압력에 따른 깁스자유에너지 값 ΔG^p 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^p = \Delta G^0 + \int (V_p - V_r) dp \quad (5)$$

각 물질의 표준상태(300 K, 1기압)에서 깁스자유에너지, ΔG^m 는 적철석이 -748.272 kJ/mol이고 피타이트가 -490.434 kJ/mol이다(Faure, 1991). 화학반응에 대한 표준상태에서의 깁스자유에너지, ΔG^0 는 생성물의 깁스자유에너지 총합 값에서 반응물의 깁스자유에너지 총합 값을 뺀 값이다. 따라서 반응(2)에 대한 ΔG^0 는 12.62 kJ/mol이 된다(식 (6)). 이것은 표준상태의 닫힌계에서 반응(2)는 역반응이 자발적임을 의미한다.



고압에서의 $\int (V_p - V_r) dp$ 값을 구할 때는 수소의 압력별 몰 부피 변화값에 유의해야 한다. 다른 물질들에 비해 0.0001 GPa~2 GPa 사이에서는 수소의 압력별 몰 부피 변화량이 매우 크기 때문에 압력증가에 따른 생성물과 반응물의 몰 부피 차이($V_p - V_r$)값에 절대적인 영향을 준다. 또한 압력별 몰 부피의 변화량 차이도 매우 심하다. 따라서 이 구간에서 식 (5)의 $\int (V_p - V_r) dp$ 값을 보다 정확하게 계산하기 위해서는 상압에 가까울수록 가능한 좁은 압력범위 내에서 적분을 하였다.

0.0001 GPa~0.0021 GPa에서 압력 변화에 따른 ($V_p - V_r$)의 변화량은 다음의 식 (7)과 비교적 잘 일치한다.

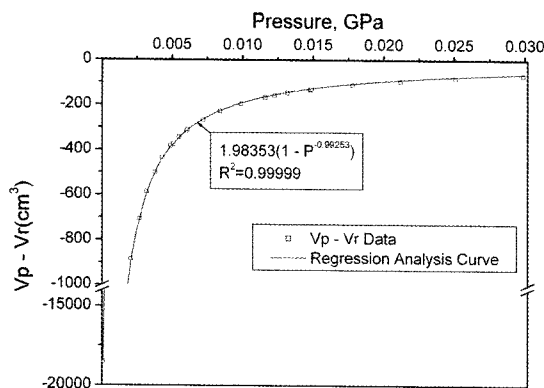


Fig. 5. Plot of $(V_p - V_r)$ vs pressure in reaction (2). Smooth line is from regression analysis between 0.0001 GPa and 200 GPa. V_p is for the volume of the product and V_r for that of reactant.

$$1.98353 \times (1 - P^{-0.99253}) \quad (7)$$

식 (7)은 0.0001 GPa~200 GPa까지의 압력별 $(V_p - V_r)$ 값 66개를 플롯한 후, 비선형 곡선 맞추기 (Non-linear curve fit) 분석을 하여 얻은 값이다. 사용한 회귀방정식은 $a(1 - P^{-b})$ 이었으며, 결정계수 $R^2 = 0.99999$, 상수 $a = 1.98353 (\pm 0.01637)$, 상수 $b = 0.99253 (\pm 0.0009)$ 로 분석되었다(그림 5). 식 (7)을 적분하면 압력변화구간 $p_1 \sim p_2$ 사이에서 $(V_p - V_r)$ 의 적분값을 다음의 식 (8)로 구할 수 있다.

$$[-265.5327978 \times P^{0.00747} + 1.98353 \times P]_{p_1}^{p_2} \quad (8)$$

식 (8)을 이용하여 0.0001 GPa~0.0021 GPa사이에서 $(V_p - V_r)$ 의 적분값은 -5.720 kJ로 계산되었다. 0.0021 GPa~0.3 GPa까지의 $(V_p - V_r)$ 의 적분값도 식 (8)을 이용하여 구할 수 있으나 계산의 정확도를 높이기 위하여 미소 압력구간별로 $(V_p - V_r)$ 의 자료를 산출하여 각 구간별로 적분값을 계산하였다.

0.0021 GPa~0.2 GPa, 0.2 GPa~2.0 GPa, 2.0 GPa~200 GPa사이에서 $(V_p - V_r)$ 의 자료를 각각 39개, 182개, 26개 산출하여 구간별로 적분값을 산출하였다. 0.0021 GPa~200 GPa 사이에서

$\int_{p_1}^{p_2} (V_p - V_r) dp$ 값은 해당압력구간($p_1 \sim p_2$)사이에서는 $(V_p - V_r)$ 의 변화가 선형이라는 가정 하에 구간내의 면적을 계산하여 구하였다. 그러나 실제로는 압력별 $(V_p - V_r)$ 의 변화값이 미소 압력구간에서도 완벽한 선형이 아니므로 적분 값에는 약간의

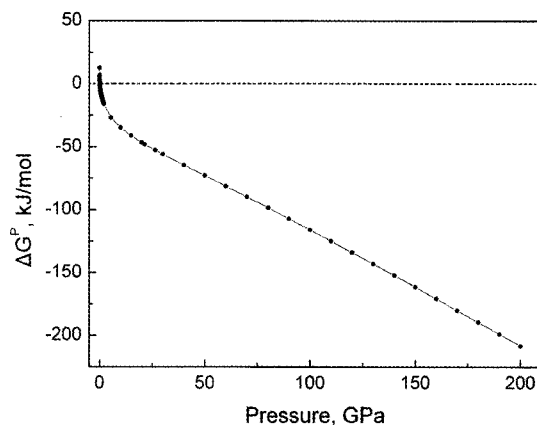


Fig. 6. The Gibbs free energy for reaction (2) calculated on the basis of the present data as a function of pressure.

오차가 있다. 이 오차 값은 압력구간이 넓을수록, 구간 내의 $(V_p - V_r)$ 차이가 클수록 증가한다. 본 연구에서는 적분값의 오차를 줄이기 위해 압력별 $(V_p - V_r)$ 의 변화가 심한 구간 (0.0021 GPa~2.0 GPa)에서는 가능한 한 좁은 압력범위($p_1 \sim p_2$)로 $(V_p - V_r)$ 값을 적분하였다. 오차를 고려할 때, 본 연구에서 계산된 $\int_{p_1}^{p_2} (V_p - V_r) dp$ 은 실제 적분값보다 미세하지만 다소 작은 값이다.

본 연구에서 계산된 고압 하에서 깁스자유에너지 값은 0에서 2.0 GPa의 압력까지는 급격히 감소하고, 0.068 (± 0.005) GPa부근에서 '0 kJ/mol'이 된다. 그리고 10.0 GPa 이상 압력에서 깁스자유에너지 값은 일정한 비율로 점차적으로 감소하여 200 GPa에서는 -208.26 kJ/mol을 나타내었다(그림 6).

깁스자유에너지는 반응의 자발성을 나타내는 함수이다. 해당 압력에서 ΔG° 가 음이면 그 반응은 자발적이고, ΔG° 가 양이면 반응은 자발적이지 않고 역반응은 가능하다는 것을 나타낸다. 따라서 반응(2)에 대한 열역학적 계산 결과에 의하면 상온, 약 0.07 GPa의 압력에서 이 반응은 열역학적 평형에 도달하고, 압력이 증가할수록 적철석과 수소의 관계보다 괴타이트와 철의 관계가 훨씬 안정적임을 나타내고 있다. 따라서 고압의 외핵 조건에서는 적철석과 수소가 공존한다면, 수소와 적철석이 반응하여 괴타이트와 철로 존재하고자 하는 환원 반응이 선호됨을 의미한다.

본 연구결과는 상온 조건에서 계산된 결과이므로 온도의 영향을 고려하지 않았지만, 고온에서는

산소와 수소가 철과 반응하여 철산화물과 철수화물을 더 잘 생성하는 것이 이미 알려져 있다 (Jeanloz, 1990; Badding *et al.*, 1991; Ohtani *et al.*, 2005). 지구내부로 내려 갈수록 압력과 더불어 온도도 증가하고, 또한 외핵이 생성되던 초기 지구 상태에서 온도-압력 상태를 고려하면 화학반응(2)와 같은 정반응에 의해 철 원소 생성과 더불어 수소 및 산소를 함유하는 철수산화물의 생성에 의해 수소가 외핵의 내부에 존재할 가능성을 배제할 수 없을 것으로 판단된다. 이와 같은 예측을 하기 위해서는 엔트로피 값이 요구되나 본 연구에 의해서는 이러한 값을 얻을 수가 없으므로 깁스자유에너지 계산에만 의존한 본 연구 결과는 고온-고압을 적용시킬 경우 상기한 예측과 상치할 가능성 역시 배제할 수 없다.

결 론

수소와 철산화물이 초기 지구가 생성되던 원시 지구의 내부에 존재하고 있다는 가정 하에 철수산화물과 철원소의 안정성 여부를 다음과 같은 반응의 열역학적 계산을 통해 고찰해 보았다 : $Fe_2O_3 + 0.75 H_2 \rightarrow 1.5 FeOOH + 0.5 Fe$. 열역학적 계산 시 요구되는 각 반응물과 생성물의 압력별 몰 부피를 구하기 위해 실험자료 해석과 선행 연구 결과자료를 탐색하였다. 괴타이트의 실험데이터를 해석하여 구한 체적 탄성률 값은 131.1 ± 5.8 GPa (K_0' 을 4로 가정)이었고, 이 값을 버치-머나한 상태방정식에 대입하여 고압에서 괴타이트의 몰 부피 값을 유추하였다. 수소의 압력별 몰 부피 변화 값은 선행 연구 자료를 이용하였다. 저압(0.0001 GPa~2 GPa 구간)에서는 수소의 몰 부피 변화율이 매우 크므로 비교적 많은 압력별 몰 부피 값의 자료가 요구되어 보다 많은 자료를 수집하여 이용하였다. 적철석과 철에 대한 고압에서의 압력별 몰 부피는 이미 알려진 각각의 체적탄성률 값을 버치-머나한 상태방정식에 대입하여 계산하였다. 일정한 온도에서 압력 구간사이의 각 생성물과 반응물의 몰 부피 차이 ($V_p - V_r$)를 적분함으로써 반응에 대한 깁스 자유에너지 변화를 계산하였다. 열역학 계산에 의하면 반응(2)에 대한 깁스의 자유에너지 값은 압력이 증가함에 따라 감소하여, 0.068 (± 0.005) GPa 이상에서 음의 값이 되었다. 그리고 10.0 GPa 이상의 압력에서 깁스 자유에너지 값은 일정한 비율로 감소하여 200 GPa에서는 -208.26 kJ을 나타

내었다. 반응(2)에 대한 열역학적 계산 결과는 일정한 온도에서 압력이 증가할수록 적철석과 수소의 관계보다 괴타이트와 철의 관계가 훨씬 안정적임을 나타내고 있다. 이것은 외핵조건에서 수소가 철을 환원하여 금속 철이 생성되는 반응이 선호됨을 보여주고 있다. 본 연구의 분석 결과는 외핵 내에서 수소나 산소가 안정된 철수산화물의 형태로 존재할 수 있다는 열역학적 가능성을 보여주고 있으나 상온에서 압력의 변화에만 의존한 결과임에 주목해야 한다.

사 사

괴타이트에 대한 고압실험은 미국 브룩헤븐 연구소의 National Synchrotron Light Source의 빔 라인 17-B에서 시행하였다. 실험을 도와준 미국 University of Hawaii의 Li Chung Ming 교수에 사의를 표한다. 본 논문내용에 대해 자세하게 지적을 하여준 서울대학교 이성근 교수, 연세대학교 이용재 교수에게 감사드린다. 본 논문은 2006년도 경상대학교 연구년제 연구교수 연구지원비의 도움으로 수행되었다.

참고문헌

Ashcroft, N.W. (1990) Pairing instabilities in dense hydrogen. *Phys. Rev.*, B41, 10963-10971.
 Badding, J.V., Hemley, R.J., and Mao, H.K. (1991) High-pressure chemistry of hydrogen in metals: In-situ study of iron hydride. *Science*, 253, 421-424.
 Faure, G. (1991) Principles and applications of inorganic geochemistry, Macmillan Pub. Co., 626.
 Fukai, Y. and Suzuki, T. (1986) Iron-water reaction under high pressure and its implication in the evolution of the Earth, *J. Geophys. Res.*, 91, 9222-9230.
 Giles, P.M., Longenbach, M.H., and Marder, A.R. (1971) High pressure $\alpha \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in iron, *J. Appl. Phys.*, 42, 4290-4295.
 Jeanloz, R. (1990) The nature of the Earth's core, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 18, 357-386.
 Jephcoat, A.P., Mao, H.K., and Bell, P.M. (1986) Static compression of iron to 78 GPa with rare gas solids pressure-transmitting media, *J. Geophys. Res.*, 91, 4677-4684.
 Kim, Y.H., Hwang, G.C., and Do, J.K. (2007) Compression study of goethite at room temperature, *J. Miner. Soc., Korea*, 20(4), 261-266.
 Knittle, E. and Jeanloz, R. (1991) The high-pressure

- phase diagram of Fe_{0.94}O: a possible constituent of the earth's core, *J. Geophys. Res.*, 96, 16169-16180.
- Mao, H.K., Jephcoat, A.P., Hemley, R.J., Finger, L.W., Zha C.S., Hazen, R.M., and Cox, D.E. (1988) Synchrotron x-ray diffraction measurements of single-crystal hydrogen to 26.5 GPa, *Science*, 239, 1131-1134.
- Masters, T.G. and Shearer, P.M. (1990) Summary of seismological constraints on the structure of the Earth's core, *J. Geophys. Res.*, 95, 21691-21695.
- Michels, A., De Graaff, W., Wassenaar, T., Levett, J.M.H., and Lowerse, P. (1959) Compressibility isotherms of hydrogen and deuterium at temperatures between -175°C and +150°C (at densities up to 960 Amagat), *Physica (Utrecht)*, 25, 25-42.
- Mills, R.L., Liebenberg, D.H., Bronson, J.C., and Schmidt, L.C. (1977) Equation of state of fluid n-H₂ from P-V-T and sound velocity measurements to 20 kbar, *J. Chem. Phys.*, 66, 3076-3084.
- Murakami, M., Hirose, K., Yurimoto, H., Nakashima, S., and Takafuji, N. (2002) Water in earth's lower mantle, *Science*, 295, 1885-1887.
- Ohtani, E. and Ringwood, A.E. (1984) Composition of the core, I. Solubility of oxygen in molten iron at high temperatures, *Earth and Planetary Science Letters*, 71, 85-93.
- Ohtani, E., Ringwood, A.E., and Hibberson, W. (1984) Composition of the core, II. Effect of high pressure on solubility of FeO in molten iron, *Earth and Planetary Science Letters*, 71, 94-103.
- Ohtani, E., Hirao, N., Kondo, T., Ito, M., and Kikegawa, T. (2005) Iron-water reaction at high pressure and temperature, and hydrogen transport into the core, *Phys. Chem. Minerals*, 32, 77-82.
- Ruoff, A.L. and Vanderborgh, C.A. (1991) Hydrogen reduction of ruby at high pressure: Implication for claims of metallic hydrogen, *Phys. Rev. Lett.*, 66, 754-757.
- Saxena, S.K., Liermann, H.-P., and Shen, G. (2004) Formation of iron hydride and high-magnetite at high pressure and temperature, *Phys. Earth & Planet. Int.*, 146, 313-317.
- Stevenson, D.J. (1981) Models of the Earth's core, *Science*, 214, 611-619.
- Takahashi, T., Bassett, W.A., and Mao, H.K. (1968) Isothermal compression of the alloys of iron up to 300 kbar at room temperature: iron-nickel alloys, *J. Geophys. Res.*, 73, 4717-4725.
- Wilburn, D.R. and Bassett, W.A. (1978) Hydrostatic compression of iron and related compounds: an overview, *Am. Mineral.*, 63, 591-596.

접수일(2008년 11월 24일), 수정일(1차 : 2008년 12월 16일),
 게재확정일(2008년 12월 16일)