

합성 괴타이트에 대한 압축실험

Compression Study on a Synthetic Goethite

김 영 호(Young-Ho Kim)* · 황 길 찬(Gil Chan Hwang) · 김 순 오(Soon-Oh Kim)

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

요약 : 합성 FeOOH-괴타이트 분말시료에 대한 고압실험을 압축성을 검증하기 위해 상온에서 시행하였다. 방사광이용 실험장치에서 대칭다이아몬드 앤빌기기를 각분산화절방법으로 배열하여 실험을 하였다. K_T' 값을 4.0으로 가정하였을 때, 체적탄성률은 222.8 GPa로 계산되었다. 이 값은 천연산 괴타이트로부터 얻은 기존의 값과 비교하여 볼 때 매우 높은 값으로, 시료의 생성조건에 따라 나타나는 물질의 압력에 대한 이상 거동에 대해 고찰하였다.

주요어 : 괴타이트, 대칭다이아몬드앤빌기기, 각분산화절방법, 체적탄성률

ABSTRACT : High pressure x-ray diffraction study was performed on a synthetic FeOOH-goethite to check out its compressibility at room temperature. Angular dispersive x-ray diffraction method was employed using a symmetrical diamond anvil cell with synchrotron radiation. Bulk modulus was determined to be 222.8 GPa under assumption of K_T' of 4.0. This value is too high comparing with the previously published values from natural samples. It has been discussed the possible causes to incur its high bulk modulus value according to the production conditions.

Key words : goethite, symmetrical diamond anvil cell, angular dispersive x-ray diffraction method, bulk modulus

서 론

괴타이트는 철(Fe)을 함유하고 있는 다양한 형태의 광물이 풍화작용을 받으면 생성되는 풍화산물로써 특히 산화조건 하에서 토양 등에 전형적으로 생성되는 혼한 광물 중의 하나이다. 철의 광석 광물 중의 하나로 채취되기도 하며, 금속 철성분의 맥암을 덮고 있는 암갈색 노두, 즉 고산(gossan)의 주구성광물이기도 하다. 상온-상압 하에서 공간그룹 $pbnm$ 에 속하며, 사방정계 단위격자를 갖는 원

형(prototypical)의 수산화물이다.

수산화기를 함유하고 있는 광물에 대한 연구는 지구내부의 맨틀에 존재하고 있는 물의 함량을 추정하는 데 유용하게 이용되고 있어 상태방정식과 더불어 상변이에 대한 연구가 고압조건 또는 고압-고온조건에서 광범위하게 시행되어 왔다(e.g., Ringwood and Major, 1967; Meade and Jeanloz, 1990; Xu *et al.*, 1994; Mao *et al.*, 1994). 특히 섭입을 하고 있는 판에서 수산화기는 H₂O의 기원물질로 인식되고 있어 섭입에 따른 상변이 관계, 즉 지진발생과 연계되어 안정영역과 상태방정식에 대한 관심이 제고되어 왔다. 이와 더불어 자기저장매체

*교신저자: yhkim@gnu.kr

(magnetic storage media)로 이용되는 Fe₂O₃-마그헤마이트(Fe₂O₃-maghemite) 단결정을 만드는데 광범위하게 이용되어 왔는데 이것은 피타이트가 Fe₂O₃-적철석(Fe₂O₃-hematite)과 구조적 유사체인 특성을 이용한 것이다(Williams and Guenther, 1996). 또한 피타이트의 상태방정식을 이용하여 지구생성 초기 지구핵에 수산화물의 존재 가능성에 대한 연구가 시행되기도 하였다(김영호 외, 2008). 최근 들어서 지표환경문제와 연계되어, 광산에서 배출된 광미 등 폐석에 의해 오염되어 있는 지표 및 지하 구성 물질에 함유된 중금속 등 오염물질을 제거할 수 있는 환경 광물로서 많은 관심을 받고 있다(예: 김순오 외, 2009).

실험방법

시료

경상대학교 환경학 실험실에서 합성된 시료이다. 합성방법은 1 M의 Fe(NO₃)₃·9H₂O 50 ml에 5 M의 KOH 90 ml를 넣어주고 나머지는 증류수로 채워 최종부피를 1 L가 되도록 한 다음, 입구를 봉하고 건조오븐에서 온도 70°C로 60시간이 경과하도록 하였다. 이러한 과정을 거친 후, 회수한 시료를 원심분리기에 넣어 불순물을 제거한 후 건조를 한 것이다. 이러한 과정을 거쳐 합성한 피타이트를 일반적인 x-선회절기기를 이용하여 피타이트 결정구조임을 확인한 결과와 화학분석 결과, 그리고 상세한 합성방법은 이미 발표되어 있는 상태이다(김순오 외, 2009, 그림 1 및 그림 2(B) 참조).

고압실험

포항가속기연구소(Pohang Light Source, PLS)의 빔라인 5A (BL-5A, HFMS (High Flux Material Science))에서 고압실험을 시행하였다. BL-5A는 방사광의 광속을 고밀도로 집적할 수 있는 위글러(Wiggler) 장치 가 삽입되어 있어 고광도의 방사광을 얻을 수 있다. 사용한 고압기기는 symmetrical diamond anvil cell (SDAC)로, 앤빌 큐릿(culet)의 직경은 400 μm이며 보석용 이상의 청정상태(clarity)를 유지하고 있다. SDAC을 이용하여 시행한 연구 방법에 대한 설명 및 결과 등은 이미 발표된 논문에서 찾아볼 수 있다(예: Shieh *et al.*, 2000). BL-5A에서 발생하는 x-선의 파장은 0.619992 Å 이

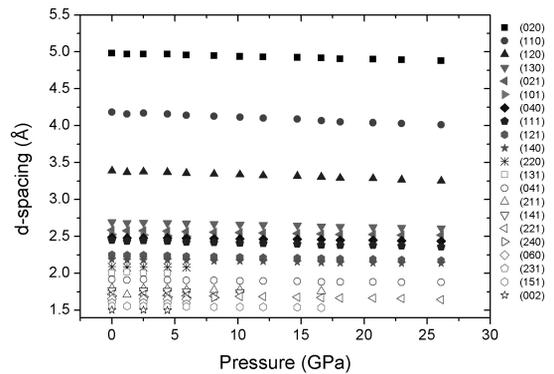


Fig. 1. Variations of d-spacings of a synthetic goethite with pressure.

고, 에너지는 20 keV이다. 입사하는 x-선은 직경이 50 μm인 콜리메이터(collimator)를 이용하여 분산을 방지하였으므로, 입사경로에 있는 여타의 물질과 충돌을 방지하여 시료물질하고만 회절을 하도록 하였다.

시료방으로 이용한 개스킷(gasket) 물질은 T301 스테인리스 스틸(T301, stainless steel)이며, 두께가 0.25 mm인 판상의 합금물질이다. 이 판에 직경이 200 μm 되도록 천공을 하여 공간을 만든 뒤, 미세 분말 상태인 피타이트를 채운 다음, 시료방에 메탄올과 에탄올을 4:1의 비율로 혼합한 액체를 주입하여 시료방 내의 정압상태를 유지하도록 하였다. 또한 직경이 약 20 μm 정도 되는 구형의 루비를 시료방 가운데에 넣어 가압에 따른 압력 값을 루비형광법(ruby fluorescence method)을 이용하여 결정하였다(Bell *et al.*, 1986).

SDAC과 x-선 및 검출기 배열은 각분산회절법(angular dispersive x-ray diffraction technique, ADXRD)을 이용하였으며, 검출기(detector)는 Mar345 이미지 플레이트(image plate, IP)를 이용하였다. SDAC의 시료방과 회절된 x-선을 감지하는 검출기까지 거리는 시료의 d-spacing을 계산하는데 매우 중요하므로, 표준물질인 란타나이드 보론 6(LaB₆) 분말을 시료방의 위치에 오도록 정확하게 위치를 잡은 뒤 LaB₆의 회절선을 이용하여 시료방과 검출기 사이의 거리를 측정하였다. 고정되어 있는 빔의 중심점을 알면, x-선의 파장 값과 시료에서 검출기까지의 거리 값을 이용하여 회절선(ring)의 2θ 값을 결정할 수 있다. 이후 ESRF (European Synchrotron Research Facility)의 FIT2D S/W를 이용하여 실험값을 보정하면서 회절피크의 d-값(d-spacing)

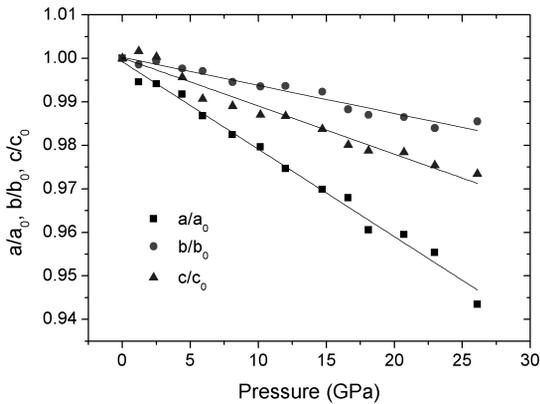


Fig. 2. Axial compression of a synthetic goethite with pressure.

을 계산하였다. PLS BL 5A에서 다이아몬드 앤빌 기기의 형태는 다르지만(즉, SDAC 대신 Merrill-Bassett DAC을 이용), 동일한 셋업(set-up)과 분석법을 이용한 연구가 이미 발표되어 있으므로 이를 참조할 수 있다(Park *et al.*, 2008).

결과 및 토의

출발 합성시료 분말을 SDAC에 장착하여 상온-상압에서 x-선 회절실험을 시행한 결과, 가장 회절 강도(intensity)가 높은 (111) 피크를 비롯하여 모두 21개의 회절 피크를 관찰할 수 있었다(그림 1). 이 그림에는 관찰된 피크의 d-값(d-spacings)이 압력에 따라 나타나 있다. 상압(즉, 0.0001 GPa)에서 21개 회절 피크의 d-값을 이용하여 계산한 격자상수 값은 $a=4.615 \text{ \AA}$, $b=9.924 \text{ \AA}$, $c=3.011 \text{ \AA}$ 이었다. 이 값을 이미 발표된 천연산출 괴타이트 시료의 격자상수 값($a=4.613 \text{ \AA}$, $b=9.973 \text{ \AA}$, $c=3.017 \text{ \AA}$, Kim *et al.*, 2007)과 비교하여 보면 약간의 차이가 있지만 서로 일치하고 있음을 알 수 있다. 이러한 차이는 시료방에 정압상태를 유지하기 위해 분말시료 및 루비 입자 이외에 알코올 혼합액을 넣어 주는데, 이 액체의 누수를 막기 위해 약간의 압력을 가하게 되면서 실제로는 이러한 것이 회절 패턴에 영향을 주어서 야기되는 것으로, 오차의 범위에 있는 것으로 간주하고 있다. 본 실험에서 가한 압력의 최고값은 26.1 GPa이었으며, 각각의 압력 값에서 얻은 격자상수의 압축성 비율은 표 1에 나열되어 있으며, 그림 2에 나타나 있다. 압력을 높이면서 얻은 고압 회절 패턴의 형태에서는

Table 1. XRD data of synthetic-FeOOH goethite with pressure

P (GPa)	a/a ₀	b/b ₀	c/c ₀	V/V ₀
0.0	1.000	1.000	1.000	1.000
1.2	0.995	0.999	1.002	0.995
2.5	0.994	0.999	1.000	0.994
4.4	0.992	0.998	0.996	0.985
5.9	0.987	0.997	0.991	0.975
8.1	0.982	0.995	0.989	0.966
10.2	0.980	0.994	0.987	0.961
12.0	0.975	0.994	0.987	0.956
14.7	0.970	0.992	0.984	0.947
16.6	0.968	0.988	0.980	0.938
18.1	0.961	0.987	0.979	0.928
20.7	0.959	0.986	0.978	0.926
23.0	0.955	0.984	0.975	0.917
26.1	0.943	0.985	0.973	0.905

특이한 피크 등을 발견하지 못해 현재 압력구간에서는 상변이가 없는 것으로 판단하였다.

격자상수로부터 계산한 부피의 압축은 그림 3에 나타나 있다. 압력에 따른 부피의 압축 데이터를 버치-머나한 상태방정식(Birch-Murnaghan equation of state)을 이용하여 체적탄성률을 계산하였다. 버치-머나한 상태방정식은 다음과 같다: $P = 1.5 K_T [X^{-7/3} - X^{-5/3}][1 - \xi(X^{-2/3} - 1)]$, 여기서 K_T 는 등온체적탄성률, $X = \frac{V}{V_0}$, $\xi = \frac{3}{4}(4 - K_0')$ 이고, $K_T' = (\frac{dK}{dP})_T$ 으로 K_T 의 미분값이다. K_T' 을 4.0로 가정하였을 경우 계산된 K_T 는 $222.8 \pm 3.2 \text{ GPa}$ 이었다. 이 값은 천연산 괴타이트 시료로부터 얻어 이미 발표된 수치에 비해 매우 높은 값을 보이고 있다(예: 131.1 GPa, Kim *et al.*, 2007; 111.0 GPa, Nagai *et al.*, 2003). 이러한 현상은 괴타이트와 구조적 유사체인 다이아스포어(AIOOH)에 대한 연구 결과로부터도 관찰되어, 이러한 이상 거동의 원인에 대한 고찰이 이루어졌다(예: 148 GPa, Winkler *et al.*, 2001; 230 GPa, Xu *et al.*, 1994).

다이아스포어와 구조적 유사체인 괴타이트의 결정구조와 압력에 대한 반응 거동은 다음과 같다: FeO₃(OH)-팔면체는 각각의 정점이 연결되어 하나의 사슬구조(chain)를 이루고 있다. Fe³⁺이온은 팔면체 안에 배위되어 산소(O)와 (OH)⁻ 사이에 놓여

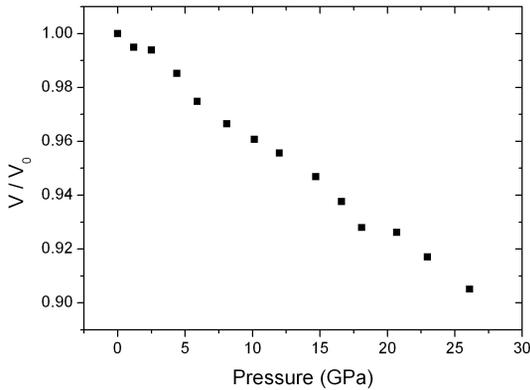


Fig. 3. Compressibility of the unit cell volume of a synthetic goethite with pressure.

있으며, 이 팔면체는 b-축과 c-축이 만드는 면에 육면체조밀구조(hcp)로 배열되어 있다. 이러한 구조가 압력을 받게 되면, 철 이온과 산소 이온 사이의 결합을 따라서는 물론이고 Fe와 (OH)이온 사이의 결합이 압축을 받게 된다. 따라서 a-축은 수소결합방향과 가깝고 b 및 c-축에 비해 2배 이상의 압축성이 있으며, 이러한 차이는 a-축의 빈 채널(vacant channel)에서 압축이 발생하기 때문으로 이 빈 채널은 OH...O 결합다리(bridge)에 위치해 있는 것으로 해석되었다(Gleason *et al.*, 2008).

대부분의 수산화기를 포함하고 있는 광물, 즉 Mg(OH)₂나 Ca(OH)₂ 등 층상구조를 이루는 물질은 낮은 체적탄성률 값을 보이고 있다(예: 54.3 GPa for Mg(OH)₂, Fei and Mao, 1993; 37.8 GPa for Ca(OH)₂, Meade and Jeanloz, 1990). 그러나 다이아스포아나 괴타이트는 수산화기를 포함하고 있지만 층상구조가 아니다. 다이아스포아에 대한 압축실험에 의하면 Xu *et al.* (1994)이 고압실험 결과 얻은 체적탄성률은 230.0 GPa이다. 이 값은 이용한 시료에 대해 단지 천연산으로만 기재하고 있어 정확한 정보를 얻을 수 없지만, 기존의 발표된 값과는 큰 차이를 보이고 있다(예: 134 GPa, Grevel *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2007, 표 2 참조). 본 실험에서 얻은 합성 괴타이트의 체적탄성률은 222.8 GPa로, 천연산 시료로부터 얻은 기존의 발표 값과 역시 상당한 차이를 보이고 있다(Kim *et al.*, 2007, 표 2 참조). 따라서 Xu *et al.* (1994)은 Al₂O₃와 AlOOH의 체적탄성률이 거의 같기 때문에 압력을 받으면 Al-O 간의 결합거리가 줄어들면서 압축될 수 있다고 설명하였다. 같은 원리로 이미 발표된 Fe₂O₃-적철석의 체적탄성계수(예: 228

GPa, Bassett and Takahashi, 1974; 199 GPa, Wilburn and Bassett, 1978; 225 GPa, Finger and Hazen, 1980) 등으로 현재 얻은 값 222.8 GPa에 대응시켜 볼 수 있다. 다이아스포아와 마찬가지로 괴타이트에 있어서도 대부분의 압축이 Fe₂O₃와 같이 Fe-O 결합거리가 가까워지면서 발생할 수 있다. 따라서 괴타이트의 a-축의 경우는 축의 압축이 수소결합에 의해 어느 정도는 영향을 받을 수 있으므로 a-축 방향으로 대부분의 압축이 진행된다고 볼 수 있다.

이러한 축 방향에 따른 압축성을 검증하기 위하여 머나한 상태방정식을 변형하여 적용시켜 보기로 한다: $P=A[(V_0/V)^B-1]$, 여기서 P는 압력이며, A는 체적탄성률(K_T)이고, B는 체적탄성률의 압력에 대한 미분값(K_T')이다. 이 식으로부터, 등축정계에 속하는 격자구조를 갖는 물질의 축방향에 따른 압축률을 다음과 같이 정의하여 선형 머나한 상태방정식(linear Murnaghan equation of state)을 만들 수 있다(Xu *et al.*, 1994): $P=A[(V_0/V)^B-1]=A[(a_0/a)^{3B}-1]=A[(l_0/l)^{3B}-1]$, 여기서 a는 격자상수이며, l은 a, b, c 축 가운데 어느 축이나 될 수 있고, 괴타이트에 대한 3B는 13.8이다(즉, B=4.6, Gleason *et al.*, 2008). 이 선형 방정식에 압력에 따른 a, b, c-축의 변화 값을 대입하여 계산한 각 축의 선형탄성률 값은 다음과 같다: a-축, 619.5 ± 1.11 GPa; b-축, 1694.6 ± 3.97 GPa; c-축, 1020.0 ± 2.82 GPa. a-축을 따라 발생하는 압축은 b-축, c-축에 비해 각각 2.7배, 1.6배로 거의 모든 압축이 a-축을 따라 발생하고 있다. 물론, FeOOH-괴타이트는 등축정계가 아니라 사방정계에 속하는 광물로, 선형 머나한 상태방정식을 사용하기에는 무리가 있으나 등축정계로 가정을 하지 않을 경우 계산이 매우 복잡해지므로 대체적인 경향을 보기 위하여 이 식을 이용하였다.

괴타이트를 이용한 원적외선 분광(infrared spectroscopy) 고압실험으로부터, Williams & Guenther (1996)는 두 개의 이완 진동(two stretching vibration, 그림 4 참조)을 관찰하였는데 실험의 압력 구간 0 ~ 25 GPa에서 한 개의 진동은 진동수가 감소함을 보이며 다른 하나는 반대로 증가하고 있다. 이러한 독특한 거동은 소위 '양이온-수소 간 반발 반응'의 영향에 의해 기인하는 것으로 판단되고 있다. 그러나 괴타이트와 구조유사체인 다이아스포어(diaspore)에 대한 밀도함수이론(density functional theory)을 이용한 계산 결과, Winkler *et al.* (2001)은 압력

의 증가에 의해 야기되는 원자간 결합의 변화는 압축에 따른 수소결합의 강도가 증가하는 것과 연관이 되어 있는 것 같다는 결론을 도출하였다. 즉, OH...O 그룹에 있어 압력에 의해 유도된 변화에 대한 이론적인 계산에 의하면 H...O 상호작용에 의한 강도가 증가함에 따라 O-H 결합의 강도는 감소하는데 이것은 O-H 이완 진동수(stretching frequency)가 지속적으로 감소함을 나타내주고 있다는 것이다. 또한 Winkler *et al.* (2001)은 원적외선 분광고압실험의 스펙트럼 데이터가 OH-이완구역에서 그다지 좋지 못함을 지적하면서, 그들의 계산결과에 의하면 다이어스포어의 압축 메커니즘은 매우 단순할 수도 있다는 주장을 하고 있다. 따라서 피타이트가 다이어스포어와 유사하게 압축한다면, Xu *et al.* (1994)이 접근한 압축 메커니즘은 유의하다고 볼 수 있다.

그렇다면, 고압 하에서 보이는 압축성의 이상 거동에 대한 원인은 무엇일까? 우선 이러한 차이점은 출발시료를 검증하여 알아볼 수 있다. 천연산 피타이트는 풍화의 산물이고 합성 시료는 고온상태에서 제조되었다. 천연시료의 산출조건에서, 합성시료의 조건인 70°C까지 지구표면의 온도가 올라갔다는 것을 가정하기에는 무리가 있으므로 고압에 대한 저항의 차이를 시료 생성조건, 즉 활성화에너지(activation energy)의 차이로부터 기인한 것으로 판단된다. 이러한 예는 휘석 계열의 헤덴버자이트(hedenbergite, CaFeSi₂O₆)에서도 볼 수 있는데 천연산 시료(Kim *et al.*, 1989)와 합성시료(Kim *et al.*, 1991)를 출발시료로 사용하였을 경우 동일한 고온(약 1200°C)-고압 실험조건에서 상변이 계통의 차이가 확연하게 나는 것이 밝혀졌다: 천연산 헤덴버자이트의 상변이 계통; 헤덴버자이트 상 → 석류석 상 + γ -스피넬 상 + 스티쇼바이트 상 → 석류석 상 + 스티쇼바이트 상 + 우스타이트 상 → 사방정계 페롭스카이트 상 + 스티쇼바이트 상 + 우스타이트 상, 이와 대비되어 합성 헤덴버자이트의 상변이 계통; 헤덴버자이트 상 → 스페넬 상 + 스티쇼바이트 상 + 등축정계 페롭스카이트 상 → 우스타이트 상 + 스티쇼바이트 상 + 등축정계 페롭스카이트 상. 이 결과는 상변이 계통에 관한 연구이지만, 두 시료의 압축성에 확연한 차이점이 존재하리라는 것을 예상하기란 어렵지 않다.

이러한 문제를 해결하기 위해서는 이미 본 실험실에서 사용하였던 천연산 시료와 현재 사용한 합성시료에 대한 결정학적 연구가 필요하다. 천연산

시료는 경상남도 하동군 옥종면 옥산 정상 인근 회장암 안에 발달되어 있던 FeS₂-황철석(pyrite)을 치환하여 위형(pseudomorph)으로 생성되어 있던 것이다(Kim and Yi, 1997). 이와는 대비되게 합성 시료는 70°C 고온에서 장시간 열처리하여 합성한 것이다. 따라서 양질의 x-선 회절 데이터(예를 들면, PLS BL-8C1에 설치된 고분해능회절기기)를 획득하여 리트벨트 분석 필요성이 요구된다 하겠다. 이에 더하여 보다 넓은 회절각을 갖는 다이아몬드 앤빌 기기 또는 라지 볼륨 프레스(large volume press) 등 고압기기를 이용하여 얻은 고분해능 회절 데이터에 대한 리트벨트 분석을 할 필요성도 있다.

고압 하에는 시도할 수 있는 보다 진보된 실험 기법으로, 상기한 셋업에 입사하는 빔의 강도를 획기적으로 높일 수 있는 부속기기를 부착하는 방법으로서, 입사빔(incident beam)을 수평방향과 수직 방향으로 굴절시킬 수 있는 한 쌍의 K-B 거울(Kirkpatrick-Baez mirrors)을 이용하여 빔의 크기와 강도를 조절하는 것이다(Shieh *et al.*, 2004). 이러한 방법으로 SDAC을 이용하면 압력을 가한 상태에서 입사빔을 조사(scanning)하는 시간을 단 시간(milli second) 단위로 하여 매우 높은 강도의 회절 패턴을 얻을 수 있어, 고압 하에서 격자의 화학결합에 대한 보다 상세한 정보를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

피타이트에 대한 고압실험은 포항가속기연구소(Pohang Light Source), Beam line 5A에서 수행되었다. 실험 및 데이터 분석을 도와준 포항가속기연구소의 이현휘 박사께 사의를 표한다. 본 논문 내용에 자세한 지적을 하여 준 서울대학교 이성근 교수와 연세대학교 이용재 교수께 감사드린다.

참고문헌

- 김순오, 이우춘, 정현수, 조현구 (2009) 침철석과 비소의 흡착반응, 한국광물학회지, 22, 177-189
- 김영호, 도재기, 황길찬 (2008) 지구 핵에 수산화물의 존재에 관한 연구, 한국광물학회지, 21, 415-423.
- Bassett, W.A. and Takahashi, T. (1974) X-ray diffraction studies up to 300 kbar, in advances in High Pressure Research, edited by R.H. Wentorf, pp. 165-247, Academic Press, New York.
- Bell, P.M., Xu, J., and Mao, H.K. (1986) Static com-

- pression of gold and copper and calibration of the ruby pressure scale to 1.8 Megabars, in *Shock Waves in Condensed matter*, edited by Gupta Y.M., Plenum Publishing Co., New York, 125-130.
- Fei, Y. and Mao, H.K. (1993) Static compression of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to 78 GPa at high temperature and constraints on the equation of state of fluid- H_2O , *J. Geophys. Res.*, 98, 11875-11884.
- Finger, L. and Hazen, R.M. (1980) Crystal structure and isothermal compression of Fe_2O_3 , Cr_2O_3 and V_2O_3 to 50 kbars, *J. Appl. Phys.*, 51, 5362-5367.
- Gleason, A.E., Jeanloz, R., and Kunz, M. (2008) Pressure-temperature stability studies of FeOOH using x-ray diffraction, *Am. Mineral.*, 93, 1882-1885.
- Grevel, K.D., Burchard, M., Fasshauer, D.W., and Peun, T. (2000) Pressure-volume-temperature behavior of diasporite and corundum: An in situ x-ray diffraction study comparing different pressure media, *J. Geophys. Res.*, 105, 27877-27887.
- Kim, Y.H., Ming, L.C., and Manghnani, M.H. (1989) A study of phase transformation in hedenbergite to 40 GPa at $\sim 1200^\circ\text{C}$, *Phys. Chem. Minerals*, 16, 757-762.
- Kim, Y.H., Ming, L.C., Manghnani, M.H., and Ko, J. (1991) Phase transformation studies on a synthetic hedenbergite up to 26 GPa at $\sim 1200^\circ\text{C}$, *Phys. Chem. Minerals*, 17, 540-544.
- Kim, Y.H. and Yi, Z. (1997) High pressure x-ray diffraction study on a goethite using synchrotron radiation, *J. Miner. Soc., Korea*, 10, 75-81.
- Kim, Y.H., Hwang, G.C., and Do, J.K. (2007) Compression study of goethite at room temperature, *J. Miner. Soc., Korea*, 20, 261-266.
- Mao, H.K., Shu, J., Hu, J., and Hemley, R.J. (1994) High pressure x-ray diffraction study of diasporite, *Solid State Comm.*, 90(8), 497-500.
- Meade, C. and Jeanloz, R. (1990) Static compression of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at room temperature: Observations of amorphization and equation of state measurements to 10.7 GPa, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 1157-1160.
- Nagai, T., Kagi, H., and Yamanaka, T. (2003) Variation of hydrogen bonded O..O distance in goethite at high pressure, *Am. Mineral.*, 88, 1423-1427.
- Park, S., Jang, J., Cheon, J., Lee, H., Lee, D., and Lee, Y. (2008) Shape-dependent compressibility of TiO_2 anatase nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 112, 9627-9631.
- Ringwood, A.E. and Major, A. (1967) High pressure reconnaissance investigation in the system Mg_2SiO_4 - MgO - H_2O , *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2, 130-133.
- Shieh, S., Mao, H., Hemley, R., and Ming, L.C. (2000) In situ x-ray diffraction studies of dense hydrous magnesium silicates at mantle conditions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 177, 69-80.
- Shieh, S., Duffy, T.S., and Shen, G. (2004) Elasticity and strength of calcium silicate perovskite at lower mantle pressures, *Phys. Earth & Planet. Int.*, 143-144, 93-105.
- Wilburn, D.R. and Bassett, W.A. (1978) Hydrostatic compression of iron, and related compounds: an overview, *Am. Mineral.*, 63, 591-596.
- William, Q. and Guenther, L. (1996) Pressure-induced changes in the bonding and orientation of hydrogen in FeOOH -goethite, *Solid State Comm.*, 100, 105-109.
- Winkler, B., Hytha, M., Pickard, C., Milman, V., Warren, M., and Segall, M. (2001) Theoretical investigation of bonding in diasporite, *Eur. J. Mineral.*, 13, 343-349.
- Xu, J.A., Hu, J., Ming, L.C., Huang, E., and Xie, H. (1994) The compression of diasporite, $\text{AlO}(\text{OH})$ at room temperature up to 27 GPa, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 161-164.

접수일(2009년 11월 30일), 수정일(1차 : 2009년 12월 8일),
 게재확정일(2009년 12월 15일)