

## 물을 압력 매개체로 이용한 녹주석의 체적탄성률 연구

### A Study of Bulk Modulus of Beryl Using Water as a Pressure-Transmitting Medium

황길찬(Gil Chan Hwang)<sup>1</sup> · 김현호(Hyunho Kim)<sup>1,2</sup> · 이용재(Yongjae Lee)<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 지구시스템학과

(Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 03722, Korea)

<sup>2</sup>삼성전자 메모리사업부

(Department of Samsung memory, Samsung Electronics, Hawseong 18448, Gyeonggi-do, Korea)

**요약 :** 천연산 녹주석( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , *P6/mcc*) 중 산출지가 각각 다른 아쿠아마린 시료인 녹주석-A, 녹주석-B를 물을 압력전달 매개체로 사용하여 고압실험 및 고온-고압실험을 실시하였다. 기존 문헌과 다르게 압력전달 매개체로 물을 이용했을 때 고압 및 고온-고압 상태에서 녹주석의 조성 및 구조에 어떠한 영향을 주며 탄성 특성이 어떻게 변하는지를 확인하기 위함이다. 그 결과 녹주석-A, B의 체적탄성률은 각각 111(7) GPa,  $K_0' = 73(7)$ ; 110(9) GPa,  $K_0' = 65(8)$ 로 확인되었다. 이는 기존 연구에서 메탄올 에탄올 4 : 1 체적비로 혼합하여 관찰한 것과 다른 값 및 경향성을 보여주는 것으로 확인하였으며 관찰된 녹주석의 치밀화는 ICE VI, ICE VII 상변이 구간인 약 1.0 GPa, 약 2.5 GPa 구간과 일치하였다.

**주요어 :** 녹주석, 아쿠아마린, 고압, 다이아몬드앤빌 고압기기, 체적탄성률

**ABSTRACT :** In-situ high-pressure and ex-situ high temperature-pressure experiments of natural beryl ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , *P6/mcc*) from two different localities (beryl-A and beryl-B) were studied using pure water as pressure transmitting medium. Compared to the previous study using a mixture of methanol:ethanol medium in 4 : 1 by volume, pressure- and temperature-induced chemical and structural changes under water medium are expected to be different. The derived bulk moduli are 111(7) GPa,  $K_0' = 73(7)$ ; 110(9) GPa,  $K_0' = 65(8)$  for beryl-A and beryl-B, respectively. We observe densifications in volume compression, which appear to be attributed to the phase transitions of water to ICE VI and ICE VII around 1.0 GPa and 2.5 GPa, respectively.

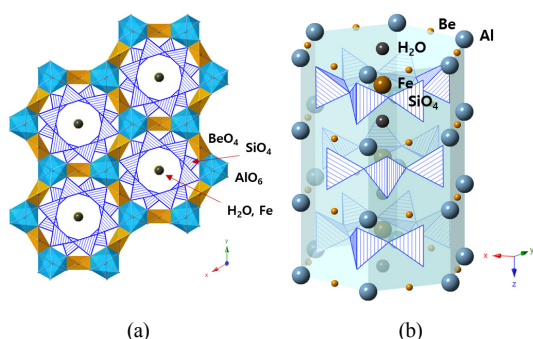
**Key words :** beryl, aquamarine, high pressure, diamond anvil cell, bulk modulus

## 서 론

녹주석(Beryl,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ )은 페그마타이트 광상 등에서 부구성광물로 주로 발생되며 일반적으로 결정의 크기는 수 센티미터에서 수십 센티미터 크기로 발견된다(Sardi and Heimann, 2015). 녹주

석 그룹은  $\text{X}_3\text{Y}_2\text{T}_6\text{O}_{18}$  ( $\text{X} = \text{Cs, Na, Li}$ ;  $\text{Y} = \text{Al, Sc, Fe, Mg}$ ;  $\text{T} = \text{Si, Al}$ )의 기본구조식에 Beryl, Bazzite, Stoppanite, Indialite 등으로 구분되며 베릴륨(Beryllium, 4)의 원소광물 중 하나로 알려져 있다. 또한 베릴륨은 산업적으로 구리합금의 강도를 높이는데 주로 활용된다(Klein and Dutrow, 2007).

\*Corresponding author: +82-2-2123-5667, E-mail: yongjaelee@yonsei.ac.kr



**Fig. 1.** The structure of beryl at ambient condition. (a) (001) projection with polyhedrals. (b) a pillar shape of beryl with c-axis.

녹주석은 산업적 활용도는 낮으며 주로 보석광물로 많이 활용되고 있다. 색에 따라 Aquamarine, Emerald, Golden Beryl, Heliodor, Goshenite, Morganite, Red Beryl 등으로 분류된다. 녹주석의 결정화학 및 구조(육방정계  $P6/mcc$ ,  $Z = 2$ )는 오래전 Bragg and West에 의해 연구되었으며(Bragg and West, 1926) 1988년 녹주석의 결정화학에 대한 새로운 해석이 Aurisicchio *et al.* (1988)에 의해 제시되었다. 결정구조는 팔면체 자리 Al과 사면체 자리 Be이 Li 및 2가 이온들에 의해 치환되어 다소 복잡한 결정화학적 구조를 이루는 것으로 연구되었으며 녹주석 광물들이 가지는 다양한 색은 적외선 및 라만분광 연구를 통해 팔면체 및 사면체 자리에 2가 및 3가 이온의 부분적 치환에 의한 결과로 확인되었다(Klein and Dutrow, 2007; Wood and Nassau, 1968).

본 연구에서는 녹주석 그룹의 아쿠아마린을 대상으로 연구를 진행하였다. 아쿠아마린은 녹주석 광물 중 가장 흔한 광물 중 하나이며 주로 연한 청색 및 무색을 가진다. 녹주석의 고압연구는 탄성률(Yoon and Newnham, 1973), 결정화학(Hazen *et al.*, 1986), 압축성 및 상태방정식(Fan *et al.*, 2015; Qin *et al.*, 2008), 녹주석의 고압 상인 녹주석-II(O'Bannon III and Williams, 2016), ab initio 계산에 의한 고압 하 열탄성 및 다양한 특성에 대한 연구가 Prencipe에 의해 연구되었다(Prencipe, 2002; Prencipe and Nestola, 2005; Prencipe and Nestola, 2007; Prencipe *et al.*, 2011). 계산법에 의한 연구를 제외하면 고압실험은 현재까지 제한적인 연구가 수행되었다. 최근에 수행된 연구로 녹

주석에 대한 체적탄성률( $K_0$ )에 대한 연구가 수행하였으며 약 180(2) GPa 계산되었다(Fan *et al.*, 2015). O'Bannon III and Williams의 라만분광 연구에 따르면 11.2~15 GPa 영역에서  $Cr^{3+}$ ,  $V^{2+}$ 의 분광선의 반치폭(FWHM)의 급격한 변화를 보이는 녹주석-II 상에 대해 보고되었다(O'Bannon III and Williams, 2016).

녹주석은 육방정계로  $AlO_6$  팔면체와  $BeO_4$  사면체가 공유결합으로 육각기둥 형태를 이루며  $SiO_4$  사면체가 공유결합으로 사면체 링 $[(Si_6O_{18})^{12}]$ 을 가지며 c-축으로 미세공동구조(micro porous)의 채널을 가진다. 본 연구는 지금까지 고압연구에 압력전달물질로 잘 알려진 메탄올, 에탄올 혼합용액 외에 시료방에 물(pure water) 미디움을 이용하여 물이 고압 및 고온-고압 상태에서 녹주석의 채널에 어떠한 영향을 주는지 확인하였다.

## 연구방법

### 시료

천연산 녹주석 중 산출지가 각각 다른 아쿠아마린 시료 2개(녹주석-A, 녹주석-B)를 이용하였다. 녹주석-A은 스미스소니언 박물관 소재 광물(NMNH 83047)이며 육안적으로 투명한 색을 가진다. 녹주석-B는 아프가니스탄에서 산출된 시료로 육안적으로 옅은 하늘색을 보인다. 아쿠아마린의 일반적인 광물색은 백색~연청색을 보이며 경도는 7.5~8 정도이다. 결정형은 c-축을 따라 주상형태를 보여준다(Fig. 1). 화학분석은 X-선 형광분석법(micro X-ray fluorescence,  $\mu$ -XRF)을 이용하였다(M4 Tornado, Bruker). 측정조건은 진공상태에서 Rhodium target을 이용하여 가속전압 40 kV- 40 mA, 빔크기 25  $\mu m$ 에서 표면 코팅 없이 점분석으로 60초간 10회 측정하여 평균값을 사용하였다. 마이크로-XRF의 장점은 시료의 전처리 없이 결정 및 분말 상태에서 짧은 시간 내에 콜리메이터(glass-capillary collimator)를 이용하여 국소 영역(25  $\mu m$ )이 측정가능하다. X-선 회절분석, 고압실험, 고온-고압실험에 이 두 시료를 마노 유발(agate mortar)을 사용하여 ~수  $\mu m$  크기로 분말화하여 사용하였다.

## X-선 회절분석

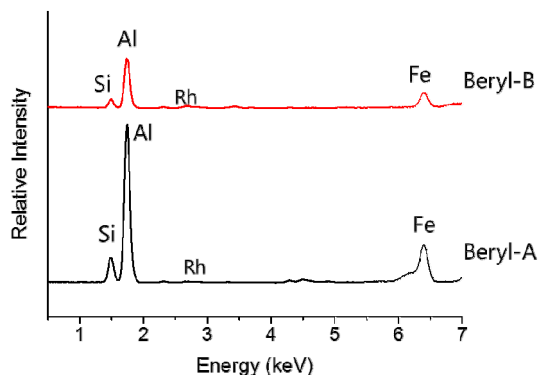
X-선 회절분석은 마이크로 포커싱(focusing)이 가능한 다기능 X-선 회절분석기(powder, single crystal)를 이용하였다(Seoung *et al.*, 2012). X-선 원은 회전 음극선관(rotating anode) 시스템을 가지는 MicroMax-007HF (50 kV, 24 mA; 1.2 kW)의 Mo-K<sub>α</sub> 선( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ )을 사용하였다. VariMax-Mo를 이용하여 X-선을 수렴하였으며 이것은 다층형태(multilayer optics)의 수직 + 수평 미러에 의해 ~수백  $\mu\text{m}$ 로 수렴되며 또한 Mo-K<sub>β</sub>선을 제거하는 단색화장치(monochromator) 역할을 한다. 실험 조건에 따라서 100  $\mu\text{m}$  크기의 콜리메이터(collimator)를 사용하여 X-선 크기를 조절할 수 있어 ~수백  $\mu\text{m}$ 의 미세영역을 측정하는 고압실험 등에 최적화된 형태이다. 검출기는 넓은 범위를 한번에 측정할 수 있는 이미지 플레이트(image plate, 3000 × 3000 pixels, pixel size = 100  $\mu\text{m}$ )를 사용하였다. 본 실험에서 상 확인 및 불순물 여부를 판단하였고, Ex-situ 고온-고압실험에 사용되었다. 2D 이미지의 1D 데이터 처리는 IPAnalyzer (Seto *et al.*, 2010) 및 CMPR program (Toby, 2005) 이용하였다.

## Raman 분광분석

라만분광 분석은 Horiba iHR550 + Synapse CCD를 이용하였다. Laser는 DPSS 532 nm, 150 mW (Spectra-Physics, Excelsior 532, single mode)를 사용하여 라만분광분석과 다이아몬드엔빌 셀을 이용한 고압 라만분광실험이 가능하게 레이저빔 크기 > 20  $\mu\text{m}$  디자인된 모델을 이용하여 자연광의 분광선(cosmic spike peak)을 방지하기 위해 암실 및 셔터(shutter) 모드(open/close)에서 측정하였다. 측정 조건은 1800 grating에 노출시간 20~30 sec, 3~5회 반복 측정하였다. 측정은 녹주석 단결정을 여러 방향에서 분광 스펙트럼을 확인하였으며 주로 c-축 방향의 표면을 측정하였다. 데이터 처리는 LabSpec 6 (Horiba, Ltd.)를 이용하였다 (Horiba, 2017).

## 고압실험

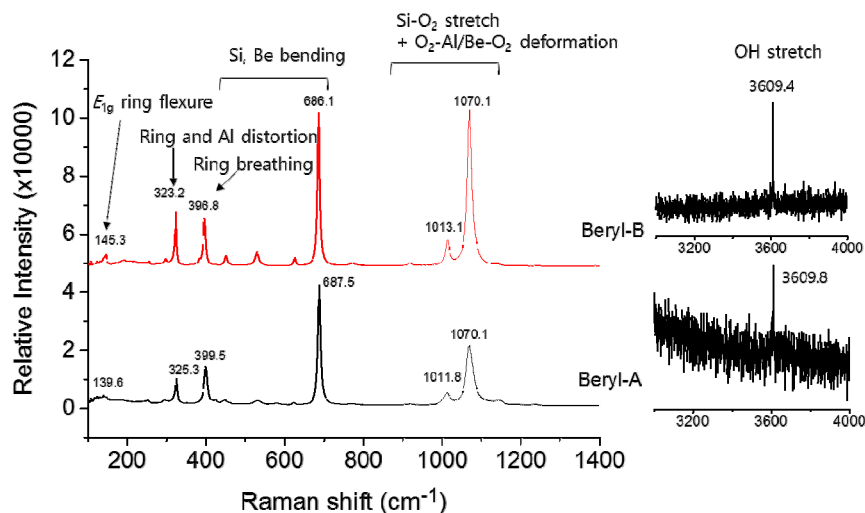
고압실험은 기존의 널리 사용되는 대칭형 다이아몬드엔빌 셀에 회절각을 높이기 위해 슬릿 형태로 수정한 4-pin 대칭형 다이아몬드엔빌 셀(modified



**Fig. 2.** Chemical composition of beryl-A and beryl-B using x-ray fluorescence. Rh is x-ray source. The elements of framework were composed of Si, Al, Be and O. The micro pore by cyclosilicates was composed of Fe and H<sub>2</sub>O.

symmetric diamond anvil cell, mSDAC)을 사용하였다. 가압은 스크류(screw)를 사용하는 방식이고 다이아몬드 엔빌은 Type-Ia를, 쿨릿(culet)은 16면으로 크기는 700  $\mu\text{m}$  사용하였다. 개스킷은 스테인레스강 T301 (T0.25 mm)을 약 100  $\mu\text{m}$  두께로 만입(indentation) 후 미세방전천공기(micro-electronic discharge machine, EDM; Holozoic products)로 약  $\varnothing 250 \mu\text{m}$  크기의 시료 챔버를 만들었다. 압력 값은 라만분광기를 이용하여 루비 형광파( $\lambda = 694.2 \text{ nm}$  (R1))의  $\Delta\lambda$  값을 이용 계산식  $P \text{ (GPa)} = 19.04/7.665((1+(\Delta\lambda/\lambda_0))^{7.665}-1)$  사용하여 확인하였다(Mao *et al.*, 1986).

고압 X-선 회절실험은 포항공속기연구소 10C 위글러(Wiggler) 빔라인에서 20 KeV ( $\lambda = 0.61992 \text{ \AA}$ ) 조건에서 두 개의 핀홀을 이용하여 X-선 빔 크기를 100  $\mu\text{m}$ 로 줄여 측정하였다. 사용한 검출기는 Mar345 이미지 플레이트(image plate, IP) 3450 X 3450 pixels을 이용하였고 회절각은  $3 \sim 30^\circ/2\theta$ 에서 측정하였다. 압력에 따른 물과의 반응성을 보기 위해 순수한 3차 증류수를 압력전달매체로 이용하였다. 데이터 처리는 Fit2D (Hammersley, 2004)와 CMPR (Toby, 2005) 프로그램으로 2D 이미지를 1D 데이터 변환하였다. 격자상수 및 단위체적 계산은 LeBail 방법(GSAS suite)을 이용하여 계산하였다(Toby, 2001). 체적탄성률 계산은 EOSFIT 소프트웨어를 이용하였고 계산식은 버치-머내한 3차식을 이용하였다(Angel *et al.*, 2014).



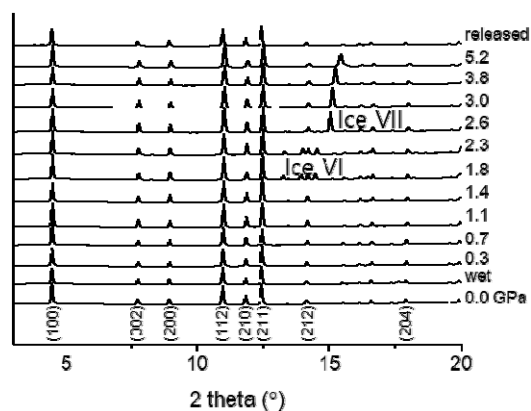
**Fig. 3.** Raman spectrum of beryl-A and beryl-B. The OH stretch was observed at 3609.8 cm<sup>-1</sup> and 3609.4 cm<sup>-1</sup>, respectively. The raman spectrum was indexed by previous studies. (O'Bannon III and Williams, 2016; Prencipe *et al.*, 2006) The laser wavelength is 532.3 nm (green laser).

### 결과 및 토의

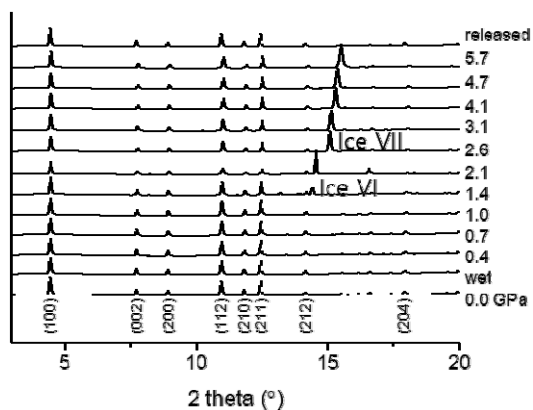
녹주석의 XRF 실험결과 두 시료 모두 Fe 원소가 포함된 아쿠아마린으로 확인되었다. 녹주석-A의 성분비는 Fe 0.3%, Al 11.2%, Si 36.3%, O 51.7% (atomic %); 녹주석-B의 성분비는 Fe 0.4%, Al 11.1%, Si 36.2%, O 51.6% (atomic %)를 차지하고 있다. 기타 미량원소로 Cs, S, H<sub>2</sub>O가 0.1~0.2% 검출되나 예러 범위 내에 속한다(Fig. 2). 녹주석-A와 녹주석-B는 성분비 차이는 거의 보여주지 않으며, 녹주석-B의 경우 결정색을 나타내는 Fe 원소가 0.1% 높은 값을 보여주었다. 베릴륨의 경우 XRF 검출 한계를 벗어나 검출이 되지 않는다. 따라서 베릴륨은 일반 화학식 성분비(Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)로 고려하였다. 상온상압(ambient pressure)에서 두 녹주석 시료의 결정상과 불순물 포함여부를 확인하였으며 녹주석은 기본 구조인 육방정계 P6/mcc 구조를 가진다(Hazen *et al.*, 1986). 결정구조는 AlO<sub>6</sub> 팔면체와 BeO<sub>4</sub> 사면체가 공유결합으로 육각기둥 형태를 이루며 육각기둥 안에 SiO<sub>4</sub> 사면체가 공유결합으로 사면체 링[(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)<sup>12-</sup>]을 형성하고 있다. 사면체 링(Cyclosilicates) 중심부 c-축 방향으로 미세공동구조(micro porous)를 가지는 채널을 형성하고 있으며 이 채널을 따라 H<sub>2</sub>O, Cs, K와 같은 원소들은 0/x, 0/y, 0.25/z 자리에 위치하며 Fe,

Na, Ca, Mg와 같은 미량원소들이 0/x, 0/y, 0/z 자리에 무질서(disorder)한 형태로 위치하는 형태이다 (Wood and Nassau, 1968). Fig. 3은 녹주석-A, B에 대한 라만분광 스펙트럼을 보여준다. 녹주석-A, B 모두 O'Bannon III and Williams (2016) 그리고 Prencipe *et al.* (2006)의 연구결과와 일치하였다. 낮은 파장대에 사면체 링에 의한 분광선이 녹주석-A에서 139.6, 325.3, 399.5 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되며 녹주석-B는 145.3, 323.2, 396.8 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된다. Si, Be bending은 400-700 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. Si-O2 스트레칭 및 O2-Al/Be-O2 변형은 900-1100 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. 녹주석-A, B 모두 H<sub>2</sub>O의 OH 스트레칭 분광선이 3609.8, 3609.4 cm<sup>-1</sup>에서 각각 관찰되었다. 따라서 녹주석-A, B 모두 극소량의 H<sub>2</sub>O를 포함하고 있는 시료(Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> · nH<sub>2</sub>O)이다(Fig. 3). 두 시료의 차이점은 녹주석-A는 링 breathing (399.5 cm<sup>-1</sup>)이 distortion (325 cm<sup>-1</sup>)보다 강한 형태(1.2579/0.9142)를 보이고, 녹주석-B는 breathing (396.8 cm<sup>-1</sup>)보다 distortion (323.2 cm<sup>-1</sup>)이 더 강한 분광선을 보여준다. 다면체 내의 O2와의 스트레칭 및 변형은 녹주석-A보다 녹주석-B가 강한 형태(1.5641/1.8322)를 보여준다.

압력 실험은 물과의 반응을 확인하기 위해 녹주석-A는 5.2 GPa, 녹주석-B는 5.7 GPa까지 실시하였다. 액체 상태의 물은 실온에서 약 1.0 GPa, 약



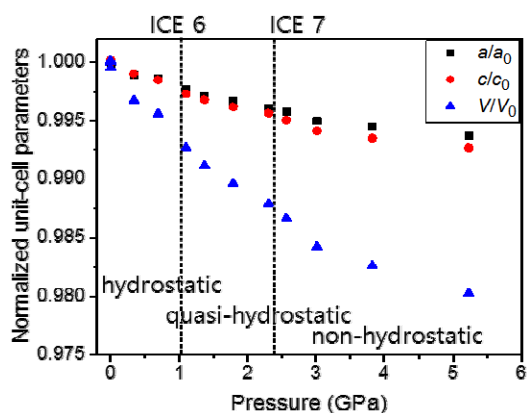
(a) Beryl-A



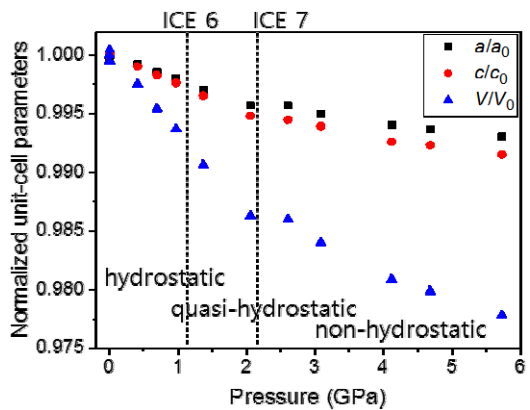
(b) Beryl-B

**Fig. 4.** X-ray patterns of beryl-A and beryl-B under high-pressure with Miller indexes. It used water as pressure transmitting medium.

2.5 GPa에서 ICE VI, ICE VII으로 고체상으로 변환한다(Kamb, 1965; Kamb and Davis, 1964). 정수압 및 압력전달매개체로 사용한 물은 녹주석-A에서 ICE VI; 1.8 GPa, ICE VII; 2.6 GPa에서 관찰되며, 녹주석-B는 1.4, 2.6 GPa에서 각각 관찰된다(Fig. 4). ICE VI, VII 상들이 알려진 압력대 보다 높게 나타나는 것은 dendritic crystal 성장에 의한 현상으로 판단된다(Lee *et al.*, 2007). 일반적인 스크류를 통한 가압 시 1.0 GPa에서 약간의 충격을 가하여 압력 변화를 유도해 ICE VI의 정확한 상변이를 확인할 수 있다. 1 GPa에서 ICE VI의 형성은 Lee *et al.* (2007) 논문 보충자료영상에서 확인 가능하다([www.pnas.org/cgi/content/full/0609390104/DC1](http://www.pnas.org/cgi/content/full/0609390104/DC1)). ICE VI의 상이 정확히 1 GPa에서 형



(a) Beryl-A



(b) Beryl-B

**Fig. 5.** The variations of unit-cell parameters of beryl-A and beryl-B. Dotted lines are the boundary of ICE VI and ICE VII from hydrostatic to non-hydrostatic.

성되지 않는 이유는 시료의 종류 및 물의 양 등 시료방의 조건에 따라 조금씩 달라지는 경향성을 보인다. 녹주석-A, B의 고압 X-선 회절 실험결과 두 시료 모두 실험 압력범위에서는 상변이는 관찰되지 않았다(Fig. 2). 이것은 압력에 의한 녹주석과의 반응은 존재하지 않음을 알 수 있다. 압력에 따른 격자상수 및 체적변화를 Fig. 5에 표기하였다(Table 1). 압력에 따른 ICE VI, VII의 형성에 따라 격자상수 및 체적의 불연속적 변화가 약 1.0, 2.5 GPa 근처에서 관찰된다. 새로운 회절패턴의 변화가 없는 상태에서 불연속적인 변화는 ICE의 형성에 따른 시료 챔버 내에 정수압 상태에서 비정수압 상태로 전이에 따른 일축 압축 변화로 판단된

**Table 1.** The Variations of Unit Cell Parameters of Beryl-A and Beryl-B

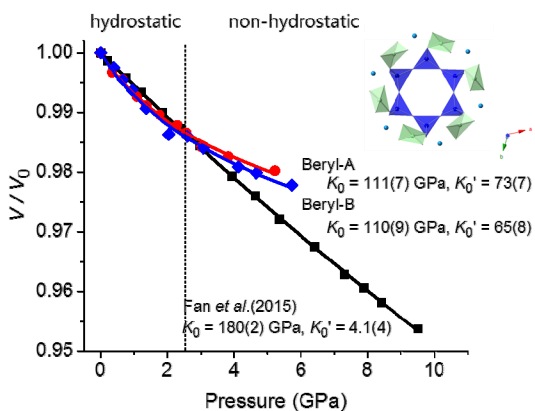
P (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	<i>a/a</i> <sub>0</sub>	<i>c/c</i> <sub>0</sub>	<i>V/V</i> <sub>0</sub>	remark
Beryl-A							
0.00	9.2032(3)	9.1875(3)	673.92(4)	1.0000	1.0000	1.0000	
0.00	9.2014(6)	9.1867(7)	673.59(10)	0.9998	0.9999	0.9995	wet
0.41	9.1961(2)	9.1788(3)	672.24(4)	0.9992	0.9990	0.9975	
0.68	9.1898(2)	9.1722(3)	670.83(3)	0.9985	0.9983	0.9954	
0.96	9.1850(3)	9.1659(3)	669.68(4)	0.9980	0.9976	0.9937	
1.36	9.1759(5)	9.1557(5)	667.60(8)	0.9970	0.9965	0.9906	
2.05	9.1637(7)	9.1399(6)	664.69(10)	0.9957	0.9948	0.9863	
2.60	9.1638(2)	9.1371(3)	664.49(3)	0.9957	0.9945	0.9860	
3.08	9.1570(2)	9.1321(3)	663.15(3)	0.9950	0.9940	0.9840	
4.12	9.1486(3)	9.1197(4)	661.03(5)	0.9941	0.9926	0.9809	
4.67	9.1451(2)	9.1171(3)	660.34(4)	0.9937	0.9923	0.9799	
5.72	9.1392(3)	9.1098(3)	658.96(4)	0.9931	0.9915	0.9778	
0.00	9.2045(2)	9.1888(3)	674.21(4)	1.0001	1.0001	1.0004	released
Beryl-B							
0.00	9.2086(3)	9.2023(4)	675.79(4)	1.0000	1.0000	1.0000	
0.00	9.2066(4)	9.2017(6)	675.45(7)	0.9998	0.9999	0.9995	wet
0.34	9.1983(2)	9.1927(2)	673.58(3)	0.9989	0.9990	0.9967	
0.68	9.1953(3)	9.1882(2)	672.81(4)	0.9986	0.9985	0.9956	
1.09	9.1871(2)	9.1774(2)	670.83(3)	0.9977	0.9973	0.9927	
1.36	9.1825(3)	9.1727(3)	669.80(4)	0.9972	0.9968	0.9911	
1.78	9.1782(4)	9.1671(5)	668.77(7)	0.9967	0.9962	0.9896	
2.30	9.1726(4)	9.1622(5)	667.60(6)	0.9961	0.9956	0.9879	
2.56	9.1696(3)	9.1566(4)	666.75(5)	0.9958	0.9950	0.9866	
3.01	9.1625(2)	9.1483(3)	665.12(4)	0.9950	0.9941	0.9842	
3.82	9.1578(3)	9.1425(3)	664.02(4)	0.9945	0.9935	0.9826	
5.22	9.1508(2)	9.1347(3)	662.44(4)	0.9937	0.9927	0.9802	
0.00	9.2085(2)	9.2037(2)	675.88(4)	1.0000	1.0001	1.0001	released

The wet was measured to see reaction with pure water as pressure transmitting medium.

다. Fig. 6는 체적변화에 따른 체적탄성률의 변화를 표기하였다. 체적탄성률의 변화는 Fan *et al.* (2015)이 Methanol, Ethanol 4 : 1 혼합액을 압력 전달물질로 이용하였을 때 180(2) GPa,  $K_0' = 4.1(4)$ 을 보인 반면 본 연구에서는 물을 압력전달 매개체로 하였을 때 녹주석-A, B 각각 111(7) GPa,  $K_0' = 73(7)$ ; 110(9) GPa,  $K_0' = 65(8)$ 을 보인다(Fan *et al.*, 2015). 이것은 본 실험의 전체 압력 구간을 기준으로 하였을 때 물을 압력매개체로 하였을 경우 기존 Fan *et al.* (2015) 연구보다 다른 경향성의

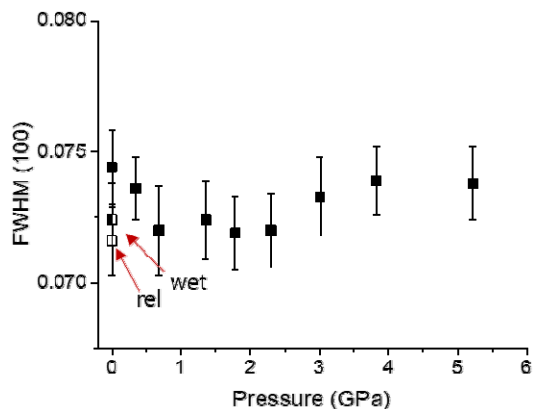
체적탄성률을 보인다. 그러나 정수압 상태 전후 약 2.6 GPa를 경계로 체적탄성률의 경향성을 각각 다르게 판단하였을 경우 약 2.6 GPa 이하에서는 기존의 연구보다 낮은 166(7) GPa ( $K_0' = 4$ ), 이상에서는 537(13) GPa ( $K_0' = 4$ )의 값을 보인다. 537(13) GPa는 다이아몬드 보다 높은 값으로 현실적으로 합리적인 수치는 아니다. 따라서 하나의 결정상으로 간주하고 체적탄성률(Birch-Murnaghan EOS)을 계산하였다(Birch, 1947). 물을 압력전달물질로 사용하였을 경우(111(7) GPa, 110(9) GPa) Fan *et*



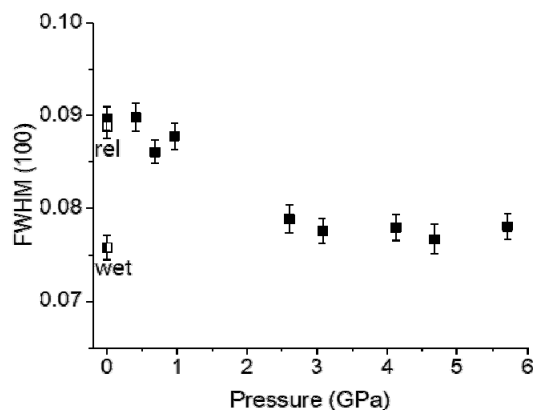


**Fig. 6.** The volume variations of beryl-A and beryl-B samples. Dotted line is the boundary from hydrostatic to non-hydrostatic for ICE VI and ICE VII phases. Beryl-A and beryl-B show anomaly trends compared with previous study (Fan *et al.*, 2015).

al. (2015)의 연구결과인 메탄올 에탄올 혼합액 (180(2) GPa)과 다른 경향성을 보여주는 것을 본 연구를 통하여 확인되었다(Fig. 6). 현재까지의 연구결과 녹주석-A, B의  $K_0'$ 은 각각 73(7), 65(8)을 보여준다. 이것은 일반적인 광물에서 보이는  $K_0' = 4$  전후의 값과는 큰 차이를 보여준다. 따라서 약 2.6 GPa에서 압축성의 감소에 의한 높은 체적탄성률 값을 보이는 것은 X-선 회절분석법으로 판단되지 않은 새로운 구조적인 변화가 있거나 ICE VI, VII에 의한 치밀화에 의한 가능성으로 판단된다. Fig. 7a, b는 녹주석 시료 A, B에 대한 (100) 회절선의 반치폭 변화이며 녹주석-A는 약 ~1 GPa까지 줄어든 후 큰 변화를 보이지 않다가 3 GPa 구간에서 약간 반치폭(FWHM)이 늘어나는 경향성을 보이며 녹주석-B는 0.3 GPa까지 변화를 보이지 않다가 이후 3.0 GPa까지 반치폭이 감소하는 경향성을 보인다(Fig. 7a, b). X-선 회절분석 및 라만분석결과 물은 녹주석 구조 내로 더 유입된 결과는 보이지 않는다. 물이 녹주석 내로 유입되었다면 (100) 회절선의 7.9697 Å 보다 더 높은 d-spacing 값을 가지거나 새로운 구조를 형성하여야 하나 이러한 결과는 보이지 않았다. 또한 추가된 물에 의한 구성원소의 자리변화가 있었다면 X-선 회절패턴의 상대강도의 변화를 보여야하나 압축에 따른 일반적인 회절강도변화 외 다른 현상은 관찰되지 않는다. 이것은 10 GPa 이하에서 기존의 알코올을 압력매개체로 연구한 결과 상변이가 발견되지 않은



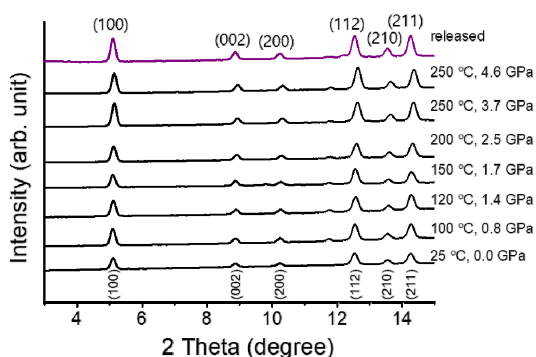
(a) Beryl-A



(b) Beryl-B

**Fig. 7.** The FWHM (100) variations of beryl-A and beryl-B. Open square is the released sample and half square is the wet sample at ambient condition.

결과와 일치하였다(Fan *et al.*, 2015; Hazen *et al.*, 1986; Qin *et al.*, 2008). 본 연구에서 물을 압력전달 매개체로 이용하였을 경우 ICE VI, VII 구간에서 압축성에 이상거동이 존재함을 확인하였다. 이런 이상거동의 결과가 물과의 이상반응에 의한 현상인지를 확인하기 위해 Ex-situ 상태에서 고온고압 실험을 통하여 확인하였다(Fig. 8). 고온고압 실험은 가열로(WiseTherm)를 이용하여 Ex-situ 형태로 측정을 하였고, X-선 회절 측정은 Micro-MAX 007 HF를 이용하였다. 가열은 단계별로 1시간 동안 압력하에 있는 다이아몬드 앤빌셀을 가열로 안에서 단계별로 0.7 GPa-100°C, 1.2 GPa-120°C, 1.6 GPa-150°C, 2.1 GPa-200°C, 3.1 GPa-250°C, 4.1 GPa-250°C에서 측정하였고, 다시 상온상압 조



**Fig. 8.** The stacked patterns with miller index of beryl-A for ex-situ high temperature and pressure.

건 0.0 GPa-25 °C (released)로 온도 압력을 낮추어 상을 확인하였다. Fig. 8에서 표기한 압력은 Ex-situ 실험으로 고온고압실험 후 상온에서 측정된 압력을 표기하였다. 고온고압 실험결과 최대 약 4 GPa-250 °C 범위 내에서 새로운 상변이는 확인되지 않았다. 현재의 조건에서 상변이는 확인되지 않았지만 추후 실험을 통하여 온도, 가열 시간 및 압력 범위를 더 확장하여 새로운 상의 존재 가능성 확인이 필요할 것으로 판단되며, Ex-situ의 외부 가열 형태가 아닌 가열과 동시에 In-situ 상태에서 결정 상을 확인 할 수 있는 In-situ 고온고압실험 방법을 선택하여 낮은 온도, 압력 조건에서 녹주석이 물과의 상호작용에 의한 새로운 상의 존재 가능성을 확인해보자 한다. 또한 구조적인 변화가 미세하게 존재할 가능성이 있어 더 높은 X-선 회절 분해능을 가지는 조건에서 실험분석에서 이 부분을 추가 실험을 통하여 확인하고자 한다.

## 결 론

알루미늄 규산염광물인 녹주석-A, 녹주석-B의 실온에서 물을 압력매개체로 이용한 고압실험결과 상변이는 관찰되지 않았다. 압축성의 경우 기존 연구결과 메탄올 에탄올 4 : 1 체적비로 혼합하여 이용한 것과 다른 경향성을 보여주는 압축성의 이상 거동이 ICE VI, VII 구간에서 존재하는 것을 확인하였다. 이 경우 약 1, 2.5 GPa에 변화를 보이며 이것은 ICE VI, VII의 고상화에 따른 탄성률의 영향을 받는 것으로 판단되며 실질적으로 시료방 내에 존재하는 물이 녹주석의 마이크로 포어 내로 구조적인 삽입은 되지 않았지만 녹주석의 치밀화에

따른 체적탄성률의 이상거동에 영향을 주거나 X-선 회절분석으로 판단되지 않은 구조적인 미세한 변화가 있는 것으로 판단된다.

## 사 사

This work was supported by the Global Research Laboratory (NRF-2009-00408) and National Research Laboratory (NRF-2015R1A2A1A01007227) programs of the Korean Ministry of Science, ICT and Planning (MSIP). We also thank the supports by NRF-2016K1A4A3914691 and NRF-2016K1A3A7A09005244 grants. Experiments using X-ray synchrotron radiation were supported by Pohang Accelerator Laboratory (PAL).

## REFERENCES

- Angel, R.J., Alvaro, M., and Gonzalez-Platas, J. (2014) EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 229, 405.
- Auricicchio, C., Fioravanti, G., Grubessi, O., and Zanazzi, P.F. (1988) Reappraisal of the crystal chemistry of beryl. *American Mineralogist*, 73, 826-837.
- Birch, F. (1947) Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71, 809-824.
- Bragg, W.L. and West, J. (1926) The structure of beryl,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 111, 691-714.
- Fan, D., Xu, J., Kuang, Y., Li, X., Li, Y., and Xie, H. (2015) Compressibility and equation of state of beryl ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) by using a diamond anvil cell and in situ synchrotron X-ray diffraction. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42, 529-539.
- Hammersley, A. (2004) FIT2D V12.012 Reference Manual. ESRF, 6.
- Hazen, R.M., Au, A.Y., and Finger, L.W. (1986) High-pressure crystal chemistry of beryl ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) and euclase ( $\text{BeAlSiO}_4\text{OH}$ ). *American Mineralogist*, 71, 977-984.
- Horiba. (2017) User's manual, LabSpec 6 Spectroscopy Software Suite. Horiba Ltd.
- Kamb, B. (1965) Structure of Ice VI. *Science*, 150, 205-209.
- Kamb, B. and Davis, B.L. (1964) ICE VII, The dens-



- est form of ice. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 52, 1433-1439.
- Klein, C. and Dutrow, B. (2007) The 23<sup>rd</sup> edition of the manual of mineral science (after James D. Dana). John Wiley & Sons, 23, 98, 235, 558.
- Lee, G.W., Evans, W.J., and Yoo, C.-S. (2007) Dynamic pressure-induced dendritic and shock crystal growth of ice VI. Proceedings of the National Academy of Sciences, 104, 9178-9181.
- Mao, H.K., Xu, J., and Bell, P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 91, 4673-4676.
- O'Bannon III, E. and Williams, Q. (2016) Beryl-II, a high-pressure phase of beryl: raman and luminescence spectroscopy to 16.4 GPa. Physics and Chemistry of Minerals, 43, 671-687.
- Prencipe, M. (2002) Ab initio Hartree-Fock study and charge density analysis of beryl ( $\text{Al}_4\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ ). Physics and Chemistry of Minerals, 29, 552-561.
- Prencipe, M. and Nestola, F. (2005) Quantum-mechanical modeling of minerals at high pressures. The role of the Hamiltonian in a case study: the beryl ( $\text{Al}_4\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ ). Physics and Chemistry of Minerals, 32, 471-479.
- Prencipe, M. and Nestola, F. (2007) Minerals at high pressure. Mechanics of compression from quantum mechanical calculations in a case study: the beryl ( $\text{Al}_4\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ ). Physics and Chemistry of Minerals, 34, 37-52.
- Prencipe, M., Noel, Y., Civalleri, B., Roetti, C., and Dovesi, R. (2006) Quantum-mechanical calculation of the vibrational spectrum of beryl ( $\text{Al}_4\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ ) at the  $\Gamma$  point. Physics and Chemistry of Minerals, 33, 519-532.
- Prencipe, M., Scanavino, I., Nestola, F., Merlini, M., Civalleri, B., Bruno, M., and Dovesi, R. (2011) High-pressure thermo-elastic properties of beryl ( $\text{Al}_4\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ ) from ab initio calculations, and observations about the source of thermal expansion. Physics and Chemistry of Minerals, 38, 223-239.
- Qin, S., Liu, J., Li, H.-J., Zhu, X.-P., and Li, X.-D. (2008) In-situ high-pressure x-ray diffraction of natural beryl. Chinese Journal of High Pressure Physics, 22, 1-5.
- Sardi, F.G. and Heimann, A. (2015) Pegmatitic beryl as indicator of melt evolution: example from the velasco district, Pampeana pegmatite province, argentina, and review of worldwide occurrences. The Canadian Mineralogist.
- Seoung, D., Lee, Y., and Lee, Y. (2012) In-situ phase transition study of minerals using micro-focusing rotating-anode X-ray and 2-dimensional area detector. Econ. Environ. Geol., 45, 79-88.
- Seto, Y., Nishio-Hamane, D., Nagai, T., and Sata, N. (2010) Development of a software suite on x-ray diffraction experiments. The Review of High Pressure Science and Technology, 20, 269-276.
- Toby, B.H. (2001) EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. Journal of Applied Crystallography, 34, 210-213.
- Toby, B.H. (2005) CMPR-a powder diffraction toolkit. Journal of Applied Crystallography, 38, 1040-1041.
- Wood, D.L. and Nassau, K. (1968) The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. American Mineralogist, 53, 777-800.
- Yoon, H.S. and Newnham, R.E. (1973) The elastic properties of beryl. Acta Crystallographica Section A, 29, 507-509.

---

Received June 27, 2017, Revised September 1, 2017, Accepted September 4, 2017, Associate Editor: Ki Duk Kwon