

광물과 암석

Korean J. Mineral. Petrol. Vol. 35, No. 1, p. 65-73, 2022
<https://doi.org/10.22807/KJMP.2022.35.1.65>

비정질 파이로프의 저온 압축에 따른 구조 변화를 이용한 멀티 앤빌 프레스의 상온 압력-부하 보정

이주호 · 김용현 · 이아침 · 김은정 · 이서영 · 이성근*

서울대학교 지구환경과학부

Pressure-load Calibration of Multi-anvil Press at Ambient Temperature through Structural Change in Cold Compressed Amorphous Pyrope

Juho Lhee, Yong-Hyun Kim, A Chim Lee, Eun Jeong Kim, Seoyoung Lee and Sung Keun Lee*

School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul, 08826 Korea

요약: 지구/행성 내부의 다양한 지질학적 과정을 이해하기 위해서는 고온-고압 환경에서 지구 내부 구성 물질의 특성을 이해하는 것이 필수적이다. 이러한 고압환경을 생성하기 위하여 사용되는 멀티 앤빌 프레스(multi-anvil press)는 주로 상부맨틀조건의 극한 상황을 재현하는데 사용된다. 멀티 앤빌프레스의 지질학적 사용을 위한 필수 보정 과정 중 하나는 압력을 생성하기 위한 프레스의 유압과 실제로 시료에 가해지는 압력 사이의 관계인 압력-부하 보정(pressure-load calibration)이다. 압력-부하 보정은 일반적으로 고온-고압 조건에서는 결정질 물질의 상전이를 이용해서 이루어지는데, 고온에서의 경우와 달리 저온(상온)의 경우 상전이 과정이 상대적으로 비효율적이므로 압력-부하 보정의 다른 방법론이 요구된다. 본 연구에서는 파이로프 조성($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$)의 비정질(비정질 파이로프)의 상온에서의 압축(cold compression)에 따라 발생하는 영구적인 고밀도화 현상(permanent densification)과 그 기원이 되는 알루미늄 배위 환경의 변화를 고해상도의 ^{27}Al MAS 및 3QMAS NMR 분광분석을 통해 정량화하고, 이로부터 압력에 따른 알루미늄의 배위수 변화를 이용해 14/8 HT 조립세트(assembly set)와 1,100톤 멀티 앤빌 프레스에 대한 상온에서의 압력-부하 보정을 수행하였다. 본 연구는 NMR분광분석을 이용하여 압력보정을 수행한 최초의 연구결과이며, 비정질 파이로프의 압축-감압에 따른 원자 단위에서의 비가역적 구조 변화는 섭입대 환경과 같은 저온 고압 환경에서 비정질 물질이 겪는 변화와 그에 따른 지질학적 현상의 이해고양에 실마리를 제공한다.

핵심어: 비정질 파이로프, ^{27}Al MAS & 3QMAS NMR, 알루미늄 배위 환경, 멀티 앤빌 프레스, 상온 압력-부하 보정

Abstract: The proper estimation of physical and chemical properties of Earth materials and their structures at high pressure and high temperature conditions is key to the full understanding of diverse geological processes in Earth and planetary interiors. Multi-anvil press - high-pressure generating device - provides unique information of Earth materials under compression, mainly relevant to Earth's upper mantle. The quantitative estimation of the relationship between the oil load within press and the actual pressure conditions within the sample needs to be established to infer the planetary processes. Such pressure-load calibration has often been based on the phase transitions of crystalline earth materials with known pressure conditions; however, unlike at high temperature conditions, phase transitions at low (or room) temperatures can be sluggish, making the calibration at such conditions challenging. In this study, we explored the changes in Al coordination environments of permanently densified pyrope glasses upon the cold compression using the high-resolution ^{27}Al MAS and 3QMAS NMR. The fractions of highly coordinated Al in the cold compressed pyrope glasses increase with increasing oil load and thus, the peak pressure condition. Based on known relationship

*Corresponding author

Tel: +82-2-880-6729

E-mail: sungklee@snu.ac.kr

between the peak pressure and the Al coordination environment in the compressed pyrope glasses at room temperature, we established a room temperature pressure-load calibration of the 14/8 HT assembly in 1,100-ton multi-anvil press. The current results highlight the first pressure-load calibration of any high pressure device using high-resolution NMR. Irreversible structural densification upon cold compression observed for the pyrope glasses provides insights into the deformation and densification mechanisms of amorphous earth materials at low temperature and high pressure conditions within the subducting slabs.

Keywords: Pyrope glass, ^{27}Al MAS & 3QMAS NMR, Al coordination environment, Multi-anvil press, Room temperature pressure-load calibration

서론

지구 내부의 고압 환경을 실험실에서 재현하여 해당 환경에서 규산염 물질의 특성을 연구하는 것은 지진학을 기반으로 세워진 지구 내부 모델에 더해 지구를 이해하는데 필수적이다. 이러한 환경을 구현하기 위해서 사용하는 고압 실험 기기는 시료에 모든 방향에서 동일한 크기의 압력, 즉, 유체 정역학적인(hydrostatic) 압력을 가하는 방법과 전단 변형력(shear stress)을 가하는 방법으로 나뉘어진다. 이 중 유체 정역학적인 압력을 가하는 실험 기기로 흔히 사용되는 멀티 앤빌 프레스(multi-anvil press, MAP)는, 약 2-140 mm³의 시료를 합성가능하며, 일반적으로 5-25 GPa의 압력 환경을 구현할 수 있어서 하부 맨틀의 상부에 해당하는 깊이(약 660 km)까지의 환경을 실험실에서 구현할 수 있도록 해준다(Bertka and Fei, 1997; Kim and Lee, 2018). 단축의 피스톤과 여러 개의 분리된 앤빌들을 통해서 시료에 유체 정역학적인 압력을 가하는 형식이 현재까지 이용되고 있으며(Liebermann, 2011), 최근 많이 이용되는 MAP는 6-8 타입으로, 단축의 유압 피스톤 사이에 6개의 1차 앤빌(first-stage anvil)과 8개의 2차 앤빌(second-stage anvil)이 시료에 유체 정역학적인 압력을 가하도록 설계되어 있다. 한편, MAP로 구현 가능한 최대 압력은 2차 앤빌로 사용되는 물질의 최대 전단 변형력으로 결정되는데, 일반적으로 많이 사용되는 텅스텐 카바이드(WC)는 앤빌은 최대 30 GPa의 압력 구현이 가능하며, 최근에는 소결 다이아몬드(sintered diamond)를 앤빌로 이용하여 60-100 GPa까지 압력을 구현할 수 있게 되었다(Leinenweber *et al.*, 2012; Ito, 2015; Yamazaki *et al.*, 2019).

고압에서 비정질 물질의 구조를 연구하기 위해서는 MAP 등의 압력 기기를 이용하여 비정질 물질을 합성하게 된다. 많이 이용되는 방법 중 한 가지는 용융-급속냉각(melt-quench) 방법으로, 시료를 고압에서

가열하여 녹인 후, 히터의 전류를 끊어 급속냉각을 시키는 방법으로, 이러한 방법은 고압에서 용융 상태의 원자 구조를 연구하는데 많이 이용되는 방법이다. 또 다른 방법으로 저온 압축방법이 있는데, 이는 상압에서 비정질 물질을 합성한 후, 온도를 올리지 않고 고압으로 압축하는 방법이다. 저온 압축 실험의 결과로는 비정질 물질이 압축되기 전에 비해서 밀도가 영구적으로 올라가는 영구적인 고밀도화(permanent densification) 현상이 발생하게 된다(Lee *et al.*, 2020b).

첫번째로, 고온-고압합성을 이용한 비정질 산화물의 구조 변화를 규명한 연구들을 통하여, 고상 핵 자기 공명 분광분석(solid-state nuclear magnetic resonance, NMR)이 고압환경의 비정질 지구물질의 구조변화에 효과적인 방법임이 보고되었다. 비정질 알루미늄규산염에 압력을 가하면 글래스의 원자 구조가 변하는데, 단거리 결합 구조 측면에서는 주로 네트워크 형성 이온(Si 및 Al)의 배위수 증가, 양이온과 산소 사이의 결합 각도 및 길이 변화가 나타난다[see (Lee, 2010; Kim *et al.*, 2019; Lee *et al.*, 2021) and references therein]. NMR은 특정 핵종에 대한 원자 환경 변화와 이에 대한 정량 분석을 할 수 있는 유일한 방법론이다. 이런 장점으로 인해 비정질 알루미늄규산염의 압력에 따른 알루미늄의 배위 환경 변화에 대한 연구는 ^{27}Al NMR을 이용하여 활발히 이루어져왔다. 예를 들어, 알바이트($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 글래스를 포함한 알칼리 알루미늄규산염에 압력이 가해졌을 때, ^{27}Al 의 형성이 ^{27}Al NMR 스펙트럼을 통해 관찰되었다(Yarger *et al.*, 1995; Lee, 2004; Lee *et al.*, 2004; Allwardt, 2005; Kelsey *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2018). 나트륨보다 양이온 세기(cation field strength)가 큰 칼슘을 포함한 삼원계 비정질 알루미늄규산염에 압력을 가할 때, 더 많은 고배위수 알루미늄이 생성되는 것이 알려졌다(Lee *et al.*, 2005; Allwardt *et al.*, 2007; Kelsey *et al.*, 2009; Bista *et al.*, 2015). 다성분계 모델 현무

압축 용융체에 압력을 5 GPa까지 가함에 따라 고배 위수 알루미늄의 분율이 증가하였다(Lee *et al.*, 2020a).

두번째로, 이전에 다양한 성분의 비정질 물질의 저온 압축 실험에서 영구적인 고밀도화 현상이 보고되어 있다(Bridgman and Šimon, 1953; Della Valle and Venuti, 1996; Ji *et al.*, 2006; Vandembroucq *et al.*, 2008; Rouxel *et al.*, 2010; Keryvin *et al.*, 2014; Molnár *et al.*, 2017; Lee *et al.*, 2020b). 기존의 대부분의 연구들이 고밀도화 이후에 비정질의 양이온의 배위환경의 변화가 관찰되지 않은 것에 비하여, 최근의 저온 압축된 파이로프 조성($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$)의 유리(비정질 파이로프)의 ^{27}Al NMR 연구에서, 비정질 파이로프가 도달하는 최대 압력에 따라 네트워크 형성자인 Al에서 5,6 배위 수 $Al^{(5,6)Al}$ 의 분율이 증가하는 것으로 나타났다; 파이로프조성은 맨틀 조성을 대표할 수 있는 마그네슘 알루미늄노규산염으로, 파이로프 글래스의 ^{27}Al NMR 결과에서, 5 GPa 이상의 압력(전이 영역)에서 $^{15,6}Al$ 의 분율이 현저히 증가하다가, 15 GPa 이상(포화 영역)에서는 거의 증가하지 않았다(Lee *et al.*, 2020b). 이러한 $^{15,6}Al$ 의 분율 증가 경향은 영구적인 고밀도화 현상에 의한 밀도 증가 경향과 일치해서, 비정질 파이로프에서 영구적인 고밀도화 현상의 원자적인 기원이 Al의 배위환경 변화이며, 최대 도달 압력과 각 배위수의 Al 분율, 그리고 밀도 변화를 설명하는 여오차함수(eric function)를 기반으로 한 수치 모델이 제안된 바 있다(Lee *et al.*, 2020b).

한편, MAP는 시료에 유압으로 압력을 가하기 때문에, 실제 시료에 가해지는 압력과 유압 사이의 보정 작업이 필수적이다. 시료에 압력이 가해지는 과정에서 앤빌 사이의 마찰과 전단 변형력, 압력 매체(pressure medium)와 2차 앤빌 사이의 마찰 등에 의한 유압 손실이 발생하며, 시료실의 크기도 조립세트 별로 다르기 때문에 압력-부하 보정은 각각의 MAP와 각각의 압력범위에 따라 특화된 조립(assembly) 세트에 대해서 이루어져야 한다(Stoyanov *et al.*, 2010; Liebermann, 2011; Leinenweber *et al.*, 2012; Kim and Lee, 2018). 압력-부하 보정은 일반적으로 몇 개의 알려진 물질의 상전이를 이용하여 수행한다(Ito, 2015). 그러나 저온(상온)에서는 상전이 속도가 급격히 감소하며, 또한 압축 이후 감압하는 동안 높은 압력에서 형성된 조밀한 원자 환경이 점차 대기압 환경에 해당하는 원자 구조로 변화하기도 한다(Guerette *et al.*, 2019).

따라서 본 연구에서는, 비정질 파이로프에 대한 저온 압축 실험에서 발생하는 Al의 배위 환경 변화가 5-12 GPa 사이에서 급격하게 발생하는 점과 수치 모델을 이용하여, 서울대학교 지구물질과학 연구실에 소재한 MAP와 새로운 14/8 high temperature (HT) 조립세트에 대해 상온에서의 압력-유압 보정을 수행하고, 그 결과를 논해보고자 한다.

연구방법

고압 실험

비정질 파이로프($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$)는 MgO , Al_2O_3 , SiO_2 와, NMR 분광분석에서 스핀-격자 완화를 강화하기 위해 약 0.2 weight %의 CoO를 첨가하여 상압에서 합성하였다. 결정질 혼합물을 백금 도가니에 넣고, 고온 용광로를 이용하여 파이로프의 용융점 이상의 온도인 1,660°C에서 30분 동안 용융시킨 후 증류수를 이용하여 급속냉각시켜 비정질 파이로프를 합성했다. 급속 냉각시킨 비정질 파이로프와 결정질 혼합물의 질량을 비교했을 때, 1 wt% 내외의 질량 차이가 있었다. 이에 합성된 비정질의 조성은 비정질 파이로프와 매우 가까운 것으로 사료된다(Lee *et al.*, 2016).

저온 압축을 이용한 합성 실험은 서울대학교의 저자들의 실험실에 소재한 Rockland 사의 1,100 ton MAP를 이용하였다. 조립부품은 COMPRES에서 제공하는 14/8 HT 세트를 이용하였다(Leinenweber *et al.*, 2012). 14/8 HT에 대한 자세한 기술은 참고문헌에 제공되어 있다(Kim and Lee, 2018). 시료 챔버는 에탄올로 1시간 동안 약 60°C 환경에서 세척된 백금 튜브를 이용하였다. 14/8 HT 조립세트에 대해 고온(1,000-1,200°C)에서 압력-부하 보정이 210 ton, 350 ton, 615 ton의 세 유압에서 보고되었고, 각각 5.9 GPa, 9.2 GPa, 13.1 GPa로 보정되었다(Kim and Lee, 2018). 따라서 본 연구에서는 기존에 고온-압축 실험으로 보정된 210 ton, 350 ton, 615 ton 유압에서 저온-압축 실험을 수행하여 압력-유압 보정을 하였다. MAP를 이용하여 100 ton/hr의 속도로 가압 후 가열을 하지 않고, 각 실험의 최고 유압에서 1시간 동안 유압을 유지한 후 약 24 ton/hr 속도로 감압하였다. 압력을 포함한 동일한 과정으로 합성된 비정질 산화물의 원자구조는 동일할 것으로 예상된다. 그러나 시료 준비 과정에서의 실험 오차가 존재할 수 있으며, 이는 보정된 압력조건에서 미세한 변화를 가져올 수도 있을

것으로 사료된다.

^{27}Al MAS 및 3QMAS NMR 분광분석

^{27}Al magic angle spinning (MAS) 및 triple quantum (3Q) MAS NMR 분광분석 실험은 저자들의 실험실에 구비한 400 MHz NMR (9.4 T Varian)을 이용하여 이루어졌으며, 104.23 MHz의 라모어(Lamor) 진동수에서 알루미늄 주변 원자 환경을 측정했다. Varian 3.2 mm 프로브(probe)를 사용하였고, 시료 회전 속도는 18 kHz로 하였다. ^{27}Al MAS NMR 시그널을 획득하기 위해 라디오 진동수 펄스 반복 대기 시간을 1 s로 두었고, 0.3 μs 라디오 진동수 펄스를 사용하였다. 400 MHz의 자기장 세기에서 획득한 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼에서 피크들이 겹치므로 해상도를 높이기 위해 ^{27}Al 3QMAS NMR 실험을 수행하였다. ^{27}Al 3QMAS NMR 실험은 펄스 반복 대기 시간을 1 s로 하여, 강한 펄스(3.0 μs , 0.7 μs , 0.7 μs)를 가한 다음, 약 500 μs 만큼 에코 대기를 시킨 다음, 약한 펄스(15 μs)를 가하여 획득하였다. 스펙트럼의 기준은 0.1 M AlCl_3 수용액의 Al 원자 환경을 0 ppm으로 하였다.

결과 및 토론

저온 압축된 비정질 파이로프의 ^{27}Al NMR 분광분석 실험 결과

Fig. 1은 저온 압축된 비정질 파이로프의 최대 도달 유압에 따른 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼이다. 대기압 환경에서 비정질 파이로프의 ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼은 약 60 ppm에 위치한 넓고 비대칭적인

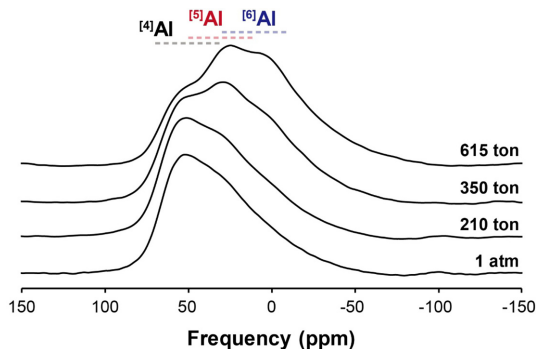


Fig. 1. ^{27}Al MAS NMR spectra for permanently densified $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (pyrope) glasses with increasing oil tonnage up to 615 ton.

형태의 피크를 보이며, 이는 4배위수 알루미늄 환경 (^{4}Al)을 지시한다. 한편, 약 30 ppm 및 0 ppm 주변에서 나타나는 피크는 각각 5, 6배위수 알루미늄 환경 ($^{5,6}\text{Al}$)에서 기인한다(Stebbins *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2009; Lee and Ryu, 2018). 대기압 환경 및 210 ton의 유압을 가한 비정질 파이로프에서 비록 그 세기가 약하나 30 ppm 인근에 ^{5}Al 에 의한 피크를 확인할 수 있다. 시료에 가한 유압이 증가함에 따라서 ^{5}Al (~30 ppm) 및 ^{6}Al (~0 ppm) 피크의 세기는 점차 증가하며, ^{4}Al (~60 ppm) 피크의 세기는 점차 감소한다. 이는 저온 압축을 겪은 비정질 파이로프에서 $^{5,6}\text{Al}$ 의 비율이 증가한다는 기존의 보고와 일치하며, 알루미늄 배위 환경의 변화가 저온 압축을 겪은 비정질 파이로프의 네트워크 고밀도화 기작임을 지시한다(Lee *et al.*, 2020b).

저온 압축에 따른 알루미늄 배위 환경의 변화를 정량적으로 분석하기 위하여 ^{27}Al 3QMAS NMR 실험을 수행하였다. Fig. 2는 대기압 환경 및 저온 압축을 겪은 비정질 파이로프의 ^{27}Al 3QMAS NMR 스펙트럼이다. ^{27}Al MAS NMR 스펙트럼에서는 $^{4,5,6}\text{Al}$ 에 해당하는 피크가 겹쳐져 나타나는 반면에, ^{27}Al 3QMAS NMR 스펙트럼에서는 각각의 알루미늄 배위 환경에서 기인하는 피크가 잘 분해되는 것을 확인할 수 있다. 저온 압축에 따른 알루미늄 배위 환경의 분율 변화를 분석하기 위하여 ^{27}Al 3QMAS NMR 스펙트럼을 isotropic 차원에 투영(projection)하고, 각 배위 환경에 해당하는 피크를 가우시안 분포 함수로 시뮬레이션 하였다. 스펙트럼 시뮬레이션 및 정량 분석은 DMfit 프로그램을 통해 수행하였다(Lee and Ahn,

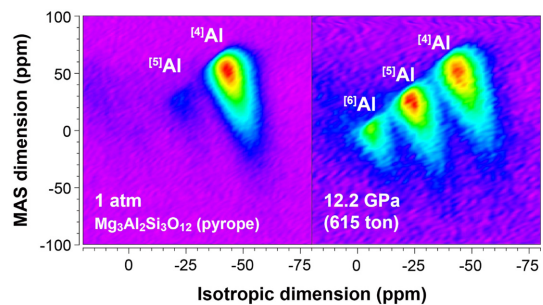


Fig. 2. ^{27}Al 3QMAS NMR spectra for permanently densified pyrope glasses at 1 atm and 12.2 GPa (615 ton). The current spectra confirm the presence of distinct Al coordination environments. The spectra in Fig. 3 allow us to estimate the quantitative fractions of Al species.

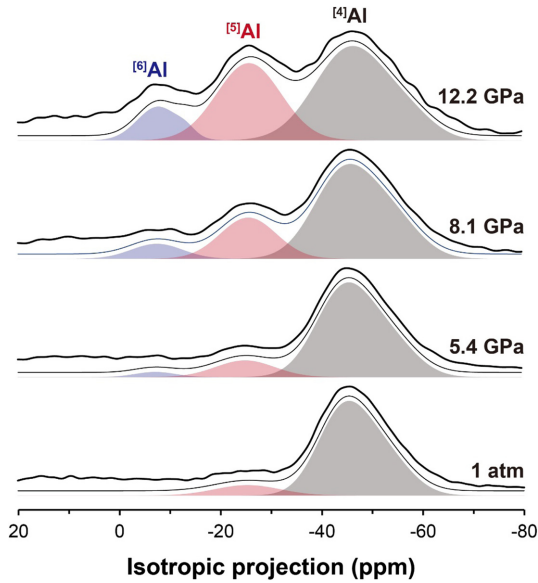


Fig. 3. Total isotropic projection of ²⁷Al 3QMAS NMR spectra for permanently densified pyrope glasses with increasing oil tonnage up to 615 ton. The thick lines show the experimental spectra. The thin black lines represent the results of fitting with multiple Gaussian functions accounting for ⁶Al species: grey, red, blue envelopes for ⁴Al, ⁵Al, and ⁶Al, respectively.

2014; Park and Lee, 2018). Isotropic 차원에 투영한 3QMAS NMR 스펙트럼을 바탕으로 각 원자 환경의 분율을 계산하기 위해서는 각 원자 환경의 사중극자 커플링 상수(quadrupolar coupling constant)를 고려하여야 하며, 이전 연구의 값을 이용하였다(Lee *et al.*, 2016). Fig. 3은 저온 압축 압력에 따른 비정질 파이로프의 ²⁷Al 3QMAS NMR 스펙트럼으로부터 얻은 isotropic projection과 스펙트럼 시뮬레이션 결과이다. ²⁷Al MAS NMR 결과(Fig. 1)와 일치하였다. 계산된 ^{4,5,6}Al의 분율은 Table 1에 제시하였다.

대기압 환경에서 비정질 파이로프의 알루미늄 배위 환경은 주로 ⁴Al (~92.6%)이며, 소량의 ⁵Al (~7.4%) 역시 확인할 수 있었으나 ⁶Al은 없는 것으로 나타났다. 210 ton의 유압으로 압축된 시료의 경우, ^{4,5,6}Al

분율은 각각 ~88.4%, ~9.7%, ~1.9%로 변화하였으며, 대기압 환경의 시료와 비교하였을 때 ⁴Al은 감소하고 ⁵Al와 ⁶Al은 증가하여, ^{5,6}Al의 분율이 11.6%로 증가하였다. 저온 압축의 유압이 증가함에 따라서 지속적으로 ⁴Al은 감소하고, ⁵Al 및 ⁶Al은 증가하여, ^{5,6}Al의 분율은 350 ton에서는 23.6%, 615 ton에서는 37.8%로 증가하였다.

비정질 파이로프의 저온 압축에 의한 영구적 고밀도화 과정은 압력에 따른 원자 환경의 변화 양상을 바탕으로 크게 세 영역으로 구분된다. 먼저, 상대적으로 낮은 압력 환경에서 저온 압축을 수행한 이후 감압 과정을 거치면 알루미늄의 배위 환경이 대기압 환경과 비슷하게 돌아오는 탄성 변형 영역이 나타난다. 저온 압축 압력이 더 높은 경우, 압축 과정에서 형성된 ^{5,6}Al이 감압 과정을 거친 이후에도 남아 있으며 저온 압축 압력이 증가함에 따라서 ^{5,6}Al의 분율이 증가하는 전이 영역이 나타난다. 마지막으로, 저온 압축 압력을 더 증가시키더라도 ^{5,6}Al의 분율이 거의 변화하지 않는 포화 영역이 가장 높은 압력 범위에서 나타난다. 이와 같은 구조 변화 양상은 여오차함수 모델(Eq. 1)을 바탕으로 그 특성을 조사할 수 있다.

$$\overline{X^{5,6}Al(p)} = 1 - \frac{1}{2} \times \operatorname{erfc}\left(\frac{p - p_{0.5}}{\alpha}\right) \quad (1)$$

Eq. 1에서 $\overline{X^{5,6}Al(p)}$ 는 표준화된 ^{5,6}Al 분율, p 는 최대 도달 압력, $p_{0.5}$ 는 $\overline{X^{5,6}Al(p)}$ 가 최대값의 절반(0.5)이 되는 압력, 그리고 α 는 전이 영역의 폭을 나타내는 변수이다. $p_{0.5}$ 와 α 는 저온 압축을 겪는 비정질 물질 고유의 구조적, 역학적 특성을 반영하며, $p_{0.5}$ 는 전이 영역의 위치를, α 는 전이 영역의 폭을 나타내어 비정질 물질의 영구적인 구조 변화가 나타나는 영역을 모델링할 수 있다. 비정질 파이로프의 경우, $p_{0.5}$ 는 7.8 GPa, α 는 3으로 보고되어 있으며, 저온 압축된 비정질 파이로프에서 ^{5,6}Al의 분율은 약 15 GPa에서 38% 정도로 최대치를 갖는다(Lee *et al.*, 2020b).

Table 1. Fraction of the ^{5,6}Al in the pyrope glasses upon cold compression up to ~615 ton. Pressure conditions estimated from the fraction of the ^{5,6}Al (see Eq. 1) are also shown.

Oil tonnage	1 atm	210 ton	350 ton	615 ton
$\overline{X^{5,6}Al}$	7.4%	11.6%	23.6%	37.8%
Pressure	1 atm	5.4 GPa	8.1 GPa	12.2 GPa

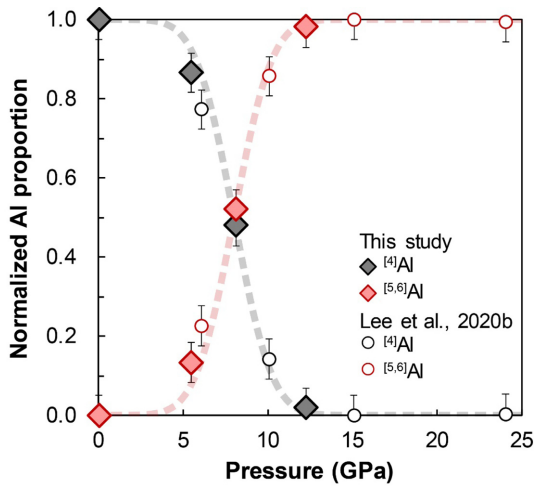


Fig. 4. Normalized $^{[4,5,6]}\text{Al}$ proportion $\bar{X}^{[4,5,6]}\text{Al}(p)$ for permanently densified pyrope glasses with increasing pressures.

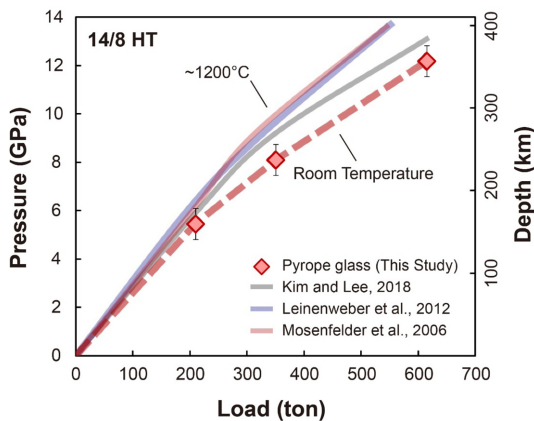


Fig. 5. Pressure-load calibration curves for 14/8 HT assembly at room temperature, established from the fraction of $^{[5,6]}\text{Al}$ in permanently densified pyrope glasses. Calibration curves for 14/8 HT assemblies at 1,200°C are shown for comparison (Mosenfelder *et al.*, 2006; Leinenweber *et al.*, 2012; Kim and Lee, 2018).

압력-부하 보정

본 연구에서는 각 유압에서 구한 $^{[5,6]}\text{Al}$ 의 분율을 최대치(~38%)를 기준으로 표준화하고, 표준화된 $^{[5,6]}\text{Al}$ 분율을 이용하여 각 최대 유압이 어떤 압력에 해당되는지를 추정하였다. 모델을 이용하여 계산한 압력은 Fig. 4와 Table 1에 나타내었다.

저온 압축된 비정질 파이로프의 Al 배위 환경을 이용하여 각 유압에 해당하는 압력을 계산한 결과, 210 ton은 5.4 GPa, 350 ton은 8.1 GPa, 615 ton은

12.2 GPa에 해당하였다. 이는 고온(1000-1,200°C)에서의 압력-부하 보정 값인 210 ton - 5.9 GPa, 350 ton - 9.2 GPa, 615 ton - 13.1 GPa와 비교하였을 때, 동일한 유압을 가하더라도 상온에서 시료에 가하는 압력이 고온에서 시료에 가하는 압력보다 작다는 것을 의미한다. 본 연구에서 수행한 상온에서의 압력-부하 보정 곡선 및 기존의 고온 압력-부하 보정 곡선은 Fig. 5에 나타내었다. 한편, ^{27}Al 3QMAS NMR 스펙트럼의 투영 결과를 시뮬레이션하여 획득한 $^{[6]}\text{Al}$ 분율의 오차는 $\pm 2\text{-}3\%$ 이며, 여오차함수 모델을 이용하여 이를 압력의 오차 범위로 환산하면 전이 영역(~5-12 GPa)에서 오차 범위는 $\pm 0.4\text{-}0.6$ GPa이다. Fig. 5에는 ± 0.6 GPa의 오차 범위를 표시하였다.

기존에 보고된 고온 및 저온에서의 압력-부하 보정에 따르면, 동일한 유압을 가하더라도 시료에 전달되는 압력은 고온일 때보다 저온에서 더 작은 것으로 나타났다(Frost *et al.*, 2004). 이는 고온 상태에서 압력이 시료에 더 효율적으로 전달될 수 있음을 의미한다. 그러나 Leinenweber *et al.*, (2012)의 실험에서는 동일한 유압을 가하였을 때 시료에 전달되는 압력이 고온 상태에서 더 높은 경우도 있고, 반면에 고온 상태에서 더 낮은 경우도 있음을 보고하였다. 이는 가열 과정에서 시료의 압력 환경에 영향을 미치는 요인이 다양하기 때문이다. 먼저, 시료를 가열하여 팽창하는 경우, 이로 인하여 압력이 증가할 수 있다. 이는 주변의 조립세트가 상대적으로 잘 단열된 상태에서 주로 나타난다. 반면에 주변의 조립세트가 함께 가열되는 경우 이를 구성하는 물질이 변형되어 강도가 약해지고, 그 결과 조립세트에 가한 유압이 분산되어 시료에 효과적으로 전달되지 않는다. 따라서 시료에 전달되는 압력은 실험에 사용되는 시료와 시료실, 그리고 조립세트를 구성하는 물질들의 강도, 열전도도, 열팽창률을 고려해야 하며, 시료 자체의 변화(결정질 물질의 상전이 등) 역시 실제 시료가 받는 압력에 영향을 줄 수 있다(Leinenweber *et al.*, 2012).

한편, 일반적으로 압력-부하 보정은 상전이 압력-온도 조건이 잘 알려진 결정질 물질을 이용한다. 그러나 상온에서 압력-부하 보정을 수행하는 경우, 반응속도 장벽(kinetic barrier)으로 인하여 결정질의 상전이 현상이 원활하게 일어나지 않기 때문에 이러한 방법을 적용하기 어렵다. 본 연구에서는 준안정 상태의 비정질 파이로프가 압축-감압의 비평형 과정에서 겪는 구조적인 변화를 확인하였다. 비정질 파이로프

의 알루미늄 배위 환경 변화는 특정 압력 범위(전이 영역, ~5-12 GPa)에서 나타나며, 그 변화 양상은 여오차함수 형태로 표현할 수 있다. 이러한 양상을 이용하면, 반응속도 장벽으로 인하여 상전이 현상이 원활하게 나타나지 않는 낮은 온도 영역에서 압력-부하 보정을 수행할 수 있다. 더 나아가, 비정질 물질의 압축-감압에 의한 비가역적 변화는 지구 표면과 내부에서 일어나는 다양한 비평형의 지질학적 과정에 대한 이해를 도울 수 있다. 특히 비정질 파이로프는 마그네슘 함량이 높은 섭입대 해양지각에 포함된 다양한 비정질 물질의 모델 시스템으로, 다른 지역보다 지온이 낮은 섭입대의 현무암질 유리가 겪는 구조적 변화를 추론할 수 있다. 또한 저온 압축에 의한 영구적 고밀도화 현상은 복잡한 경로 의존성(path dependence)을 가지므로, 섭입대의 다양한 비정질 물질의 구조 분석을 통해 해양지각이 겪은 압축-감압과 변형 메커니즘을 추측할 수 있을 것이다(Lee *et al.* in preparation, 2022).

결 론

본 연구에서는 저온 압축에 따른 비정질 파이로프의 구조적인 변화를 ^{27}Al NMR 분광분석기법을 이용하여 조사하였다. 저온 상태에서 압축한 이후에 대기압 환경으로 감압하더라도 높은 압력 환경에서 형성된 고배위수의 알루미늄($^{5.6}\text{Al}$)은 사라지지 않고 남으며, 이를 통해 비정질 네트워크 구조의 영구적인 변화가 저온 압축에 따른 고밀도화의 기원이 됨을 확인하였다. 또한 저온 압축에 따른 알루미늄 배위 환경의 변화는 여오차함수 형태로 표현할 수 있으며, 본 연구에서는 이러한 관계를 이용하여 멀티 앤빌 프레스 장치의 상온에서의 압력-부하 보정을 수행하였다. 본 연구에서 이용한 방법은 상전이를 이용하는 기존의 방법과 달리 상온에서도 쉽게 적용이 가능하며, 또한 비정질 파이로프의 구조 변화가 발생하는 전이 영역(5~12 GPa)의 넓은 압력 범위에 대해 효과적으로 적용할 수 있다는 장점이 있다. 상온에서의 압력-부하 보정 곡선은 기존의 고온에서의 압력-부하 보정 곡선보다 같은 유압에서 더 낮은 압력을 시료에 전달하는 것으로 나타났다. 본 연구는 NMR분광분석을 이용하여 압력보정을 수행한 최초의 연구결과이며, 비정질 파이로프가 나타내는 압축-감압에 의한 비가역적인 구조 변화를 통해 섭입대와 같은 저온-고압

환경에서 나타나는 해양 지각의 압축 변형 과정에 대한 원자 단위에서의 기원을 추측할 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 한국연구재단(2020R1A3B2079815)의 지원으로 수행되었습니다. NMR 분석에 도움을 준 김효임 교수님께 감사드립니다. 심사위원들의 사독에 감사드립니다.

REFERENCES

- Allwardt, J.R., 2005, Aluminum coordination and the densification of high-pressure aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 90, 1218-1222.
- Allwardt, J.R., Stebbins, J.F., Terasaki, H., Du, L.-S., Frost, D.J., Withers, A.C., Hirschmann, M.M., Suzuki, A. and Ohtani, E., 2007, Effect of structural transitions on properties of high-pressure silicate melts: ^{27}Al NMR, glass densities, and melt viscosities. *American Mineralogist*, 92, 1093-1104.
- Bertka, C.M. and Fei, Y., 1997, Mineralogy of the Martian interior up to core-mantle boundary pressures. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 102, 5251-5264.
- Bista, S., Stebbins, J.F., Hankins, W.B. and Sisson, T.W., 2015, Aluminosilicate melts and glasses at 1 to 3 GPa: Temperature and pressure effects on recovered structural and density changes. *American Mineralogist*, 100, 2298-2307.
- Bridgman, P.W. and Šimon, I., 1953, Effects of very high pressures on glass. *Journal of Applied Physics*, 24, 405-413.
- Della Valle, R.G. and Venuti, E., 1996, High-pressure densification of silica glass: A molecular-dynamics simulation. *Physical Review B*, 54, 3809-3816.
- Frost, D.J., Poe, B.T., Trønnes, R.G., Liebske, C., Duba, A. and Rubie, D.C., 2004, A new large-volume multianvil system. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143-144, 507-514.
- Guerette, M., Poltorak, A., Fei, Y. and Strobel, T.A., 2019, Permanent densification of silica glass for pressure calibration between 9 and 20 GPa at ambient temperature. *High Pressure Research*, 39, 117-130.
- Ito, E., 2015, Multi-anvil cells and high pressure experimental methods, *Treatise on Geophysics* (Second Edition). Elsevier, Oxford, 233-261.
- Ji, H., Keryvin, V., Rouxel, T. and Hammouda, T., 2006, Densification of window glass under very high pressure and its relevance to Vickers indentation. *Scripta Materialia*, 55, 1159-1162.
- Kelsey, K.E., Stebbins, J.F., Singer, D.M., Brown, G.E., Mosenfelder, J.L. and Asimow, P.D., 2009, Cation field strength

- effects on high pressure aluminosilicate glass structure: Multi-nuclear NMR and La XAFS results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 3914-3933.
- Keryvin, V., Meng, J.X., Gicquel, S., Guin, J.P., Charleux, L., Sangleboeuf, J.C., Pilvin, P., Rouxel, T. and Le Quilliec, G., 2014, Constitutive modeling of the densification process in silica glass under hydrostatic compression. *Acta Materialia*, 62, 250-257.
- Kim, E.J., Fei, Y. and Lee, S.K., 2018, Effect of pressure on the short-range structure and speciation of carbon in alkali silicate and aluminosilicate glasses and melts at high pressure up to 8 GPa: ^{13}C , ^{27}Al , ^{17}O and ^{29}Si solid-state NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 224, 327-343.
- Kim, E.J., Kim, Y.-H. and Lee, S.K., 2019, Pressure-induced structural transitions in Na-Li silicate glasses under compression. *Journal of Physical Chemistry C*, 123, 26608-26622.
- Kim, E.J. and Lee, S.K., 2018, Pressure-load calibration of multi-anvil press and the thermal gradient within the sample chamber. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 31, 161-172.
- Lee, S.K., 2004, Structure of silicate glasses and melts at high pressure: Quantum chemical calculations and solid-state NMR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 5889-5900.
- Lee, S.K., 2010, Effect of pressure on structure of oxide glasses at high pressure: Insights from solid-state NMR of quadrupolar nuclides. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 38, 45-57.
- Lee, S.K. and Ahn, C.W., 2014, Probing of 2 dimensional confinement-induced structural transitions in amorphous oxide thin film. *Scientific Reports*, 4.
- Lee, S.K., Cody, G.D., Fei, Y. and Mysen, B.O., 2004, Nature of polymerization and properties of silicate melts and glasses at high pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4189-4200.
- Lee, S.K., Cody, G.D. and Mysen, B.O., 2005, Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *American Mineralogist*, 90, 1393-1401.
- Lee, S.K., Kim, H.-I., Kim, E.J., Mun, K.Y. and Ryu, S., 2016, Extent of disorder in magnesium aluminosilicate glasses: Insights from ^{27}Al and ^{17}O NMR. *Journal of Physical Chemistry C*, 120, 737-749.
- Lee, S.K., Lee, A.C. and Kweon, J.J., 2021, Probing medium-range order in oxide glasses at high pressure. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12, 1330-1338.
- Lee, S.K., Lee, S.B., Park, S.Y., Yi, Y.S. and Ahn, C.W., 2009, Structure of amorphous aluminum oxide. *Physical Review Letters*, 103, 095501.
- Lee, S.K., Mosenfelder, J.L., Park, S.Y., Lee, A.C. and Asimow, P., 2020a, Configurational entropy of basaltic melts in Earth's mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117, 21938-21944.
- Lee, S.K., Mun, K.Y., Kim, Y.-H., Lhee, J., Okuchi, T. and Lin, J.F., 2020b, Degree of permanent densification in oxide glasses upon extreme compression up to 24 GPa at room temperature. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11, 2917-2924.
- Lee, S.K. and Ryu, S., 2018, Probing of triply coordinated oxygen in amorphous Al_2O_3 . *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9, 150-156.
- 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.
- Molnár, G., Ganster, P. and Tanguy, A., 2017, Effect of composition and pressure on the shear strength of sodium silicate glasses: An atomic scale simulation study. *Physical Review E*, 95, 043001.
- Mosenfelder, J.L., Deligne, N.I., Asimow, P.D. and Rossman, G.R., 2006, Hydrogen incorporation in olivine from 2–12 GPa. *American Mineralogist*, 91, 285-294.
- Park, S.Y. and Lee, S.K., 2018, Probing the structure of Fe-free model basaltic glasses: A view from a solid-state ^{27}Al and ^{17}O NMR study of Na-Mg silicate glasses, $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses, and synthetic Fe-free KLB-1 basaltic glasses. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 238, 563-579.
- Rouxel, T., Ji, H., Guin, J.P., Augereau, F. and Rufflé, B., 2010, Indentation deformation mechanism in glass: Densification versus shear flow. *Journal of Applied Physics*, 107, 094903.
- Stebbins, J.F., Kroeker, S., Keun Lee, S. and Kiczinski, T.J., 2000, Quantification of five- and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution ^{27}Al NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 275, 1-6.
- Stoyanov, E., Häussermann, U. and Leinenweber, K., 2010, Large-volume multi-anvil cells designed for chemical synthesis at high pressures. *High Pressure Research*, 30, 175-189.
- Vandembroucq, D., Deschamps, T., Coussa, C., Perriot, A., Barthel, E., Champagnon, B. and Martinet, C., 2008, Density hardening plasticity and mechanical ageing of silica glass under pressure: a Raman spectroscopic study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 485221.
- Yamazaki, D., Ito, E., Yoshino, T., Tsujino, N., Yoneda, A., Gomi, H., Vazhakuttiyakam, J., Sakurai, M., Zhang, Y., Higo, Y. and Tange, Y., 2019, High-pressure generation in the Kawai-type multi-anvil apparatus equipped with tungsten-carbide anvils and sintered-diamond anvils, and X-ray observation on CaSnO_3 and $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$. *Comptes Rendus Geoscience*, 351, 253-259.

Yarger, J.L., Smith, K.H., Nieman, R.A., Diefenbacher, J., Wolf, G.H., Poe, B.T. and McMillan, P.F., 1995, Al coordination changes in high-pressure aluminosilicate liquids. *Science*, 270, 1964-1967.

Received March 14, 2022

Review started March 15, 2022

Accepted March 25, 2022

[저 자 정 보]

- 이주호 : 서울대학교 지구환경과학부/대학원생
- 김용현 : 서울대학교 지구환경과학부/대학원생
- 이아침 : 서울대학교 지구환경과학부/대학원생
- 김은정 : 서울대학교 지구환경과학부/연구원
- 이서영 : 서울대학교 지구환경과학부/대학원생
- 이성근 : 서울대학교 지구환경과학부/교수