

빠른 입계 확산 수치 모델의 우주화학에의 적용

박창근*

극지연구소 지권연구본부

Applications of the Fast Grain Boundary Model to Cosmochemistry

Changkun Park*

Division of Earth Sciences, Korea Polar Research Institute, 26 Songdomirae-ro, Yeosu-gu, Incheon 21990, Korea

요약: 확산은 지구물질은 물론 운석과 같은 우주물질의 원소 및 동위원소 연구에서 매우 유용하게 활용될 수 있다. 고온의 태양계 성운에서 일어난 확산과 상대적으로 저온의 소행성에서 일어난 열수 변질 과정에서의 확산 양상은 다르기 때문에 광물에 기록된 원소 및 동위원소 확산에 대한 모델 수립은 초기 태양계 진화를 이해하는데 있어 특히 중요하다. 광물 입자 경계를 따라 일어나는 빠른 입계 확산은 단한계에서 구성 광물간 원소 또는 동위원소의 교환을 수치 모델화하는데 유용하며, 본 연구에서는 유한차분법을 이용하였다. 수립된 빠른 입계 확산 수치 모델은 1) CH 콘드라이트의 아메바 형태 감람석 집합체(amoeboid olivine aggregate; AOA)내 사장석의 마그네슘-26(^{26}Mg) 동위원소 조성 변화와 2) CO 콘드라이트의 콘드룰, AOA, 기질 구성 광물간 Fe-Mg 상호 확산에 적용되었다. 빠른 입계 확산을 통해 광물 결정의 표면에서는 평형상태에 도달할 수 있다는 가정에 기반해서 평형상태 동위원소 질량 분배(equilibrium isotopic fractionation)와 평형상태 원소 분배(equilibrium partitioning)도 수치 모델에 포함하였다. 모델을 통해 단한계를 구성하는 구성 광물간 원소 또는 동위원소의 교환과 확산으로 실제 운석에서 관찰된 원소 및 동위원소 조성 분포를 설명할 수 있음을 보였다. 또한 암석을 구성하는 광물이 여러 종류일 경우 폐쇄 온도는 확산이 가장 느린 광물종에 의해서만 결정되는 것이 아니라 전체 광물들의 함량비에도 크게 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었다.

핵심어: 빠른 입계 확산, 유한차분법, 마그네슘 동위원소 자기 확산, 철-마그네슘 상호 확산

Abstract: Diffusion is a powerful tool to understand geological processes recorded in terrestrial rocks as well as extraterrestrial materials. Since the diffusive exchange of elements or isotopes may have occurred differently in the solar nebula (high temperature and rapid cooling) and on the parent bodies (fluid-assisted thermal metamorphism at relatively low temperature), it is particularly important to model elemental or isotopic diffusion profiles within the mineral grains to better understand the evolution of the early solar system. A numerical model with the finite difference method for the fast grain boundary diffusion was established for the exchange of elements or isotopes between constituent minerals in a closed system. The fast grain boundary diffusion numerical model was applied to 1) ^{26}Mg variation in plagioclase of an amoeboid olivine aggregate (AOA) from a CH chondrite and 2) Fe-Mg interdiffusion between chondrules, AOA, and matrix minerals in a CO chondrite. Equilibrium isotopic fractionation and equilibrium partitioning were also included in the numerical model, based on the assumption that equilibrium can be reached at the interfaces of mineral crystals. The numerical model showed that diffusion profiles observed in chondrite samples likely resulted from the diffusive exchange of elements or isotopes between the constituent minerals. This study also showed that the closure temperature is determined not only by the mineral with the slowest diffusivity in the system, but also strongly depends on the constituent mineral abundances.

Keywords: Fast grain boundary diffusion, Finite difference method, Magnesium isotope self-diffusion, Fe-Mg interdiffusion

*Corresponding author

Tel: +82-32-760-5439

E-mail: changkun@kopri.re.kr

서 론

픽의 확산 법칙(Fick's Law)에 따르면, 확산에 의한 단위 면적당 물질의 이동(mass flux; J)은 농도 구배(concentration gradient; $-\partial C/\partial r$)에 비례하며, 이 때 비례 계수(D)를 확산 계수(diffusion coefficient)라 한다.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial r} \quad (1)$$

확산에 대해서는 오랜 동안 수학적으로 잘 이해되어 왔으나(Crank, 1975), 이를 자연 현상을 이해하는데 활용하기 위해서는 확산 계수(D)의 정확한 측정이 반드시 필요하다. 확산 계수는 온도, 압력, 조성, 상(phase)의 물리적 상태와 구조, 산소 분압 등에 따라 달라지기 때문에, 화학 조성과 결정상이 다양하며, 따라서 서로 다른 온도, 압력, 산소 분압 조건에서 존재할 수 있는 광물의 확산 계수를 측정하는 것은 지질학적 과정을 이해하는데 있어 필수적이다. 확산에 대한 이론적인 모델과 실험실에서 얻은 확산 계수 데이터는 암석의 연대, 열역사, 광물내 누대구조의 형성과 변화, 변성 최고 온도와 냉각 속도 등의 지질학적 문제를 푸는데 있어 매우 유용하게 사용되고 있다(Watson and Baxter, 2007).

확산이 광물 결정의 내부에서 일어나는 경우는 격자 확산(lattice diffusion) 또는 체적 확산(volume diffusion)이라 하고, 광물 결정 경계면을 따라 일어나는 경우를 입계 확산(grain boundary diffusion)이라 한다. 격자 확산은 광물 결정이 이방성인 경우 대부분 결정 방향에 따라 확산 속도가 다르게 나타나지만 일반적으로 몇 승(order) 이상의 확연한 차이를 보이지는 않는다(e.g., Buening and Buseck, 1973; Chakraborty, 2008). 고용체 광물의 경우 결정 방향 보다는 화학 조성에 의한 격자 확산 속도의 차이가 더 클 수 있다(e.g., Yurimoto, Morioka and Nagasawa, 1989). 광물 결정 사이의 입계 확산은 물리적으로 서로 떨어져 있는 광물들 사이의 원소와 동위원소 교환을 잘 설명할 수 있으며 이러한 이유로 이런 광물 조합은 지온계(geothermometer)로 사용되기도 한다. 빠른 입계 확산 모델(fast grain boundary diffusion)은 광물 결정 경계를 통한 확산은 광물 격자를 통한 확산 보다 수 만(10^4)에서 수 천만(10^7) 배까지 빠르다는 사실에 기초한다(Dohmen and Milke, 2010; Joesten, 1991). 빠른 입계 확산 모델에서는 암석을 구성하는 광물 결정들의 경계에서는 평형상태가 유지되지만, 각 결정의

내부 농도는 확산과 같은 운동학적 요소에 의해 결정되는 것으로 간주하기 때문에 광물 내에 화학적 또는 동위원소 조닝(zoning)이 나타나는 경우에 냉각 속도(cooling rate)나 잔류 시간(residence time), 최대 변성 온도(peak temperature)를 추정하는데 매우 유용하다.

지구구성물질과 달리 운석과 같은 우주물질(extraterrestrial materials)에서의 확산은 보통의 경우 압력과 산소 분압은 고려하지 않아도 되며, 온도와 화학 조성이 주된 변수이다. 미분화 운석의 구성 요소간, 광물간 산소동위원소 조성 차이가 최대 50% 가까이 크게 나타나는 것이 발견된 이후(Clayton and Mayeda, 1977), 태양계 형성 초기 성운과 원시 행성계 원반의 고온 환경에서 광물-가스, 광물-광물, 광물-액의 산소동위원소 교환과 확산은 큰 관심을 받아 왔다. 비슷한 시기 단반감기 동위원소인 알루미늄-26(^{26}Al)이 태양계 초기 존재했었고 알루미늄 동위원소 비가 균질하게 분포($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} = \sim 5 \times 10^{-5}$) 하였다는 발견 이후(Lee, Papanastassiou and Wasserburg, 1977), 고온에서 미분화 운석 구성 광물에서 일어난 알루미늄-마그네슘 동위원소의 확산은 태양계 초기 진화를 이해하는데 있어 매우 중요한 주제가 되어 왔다. 또한 미분화 운석의 모체체(parent body)에서 수성 변질과 방사성 동위원소 붕괴 에너지로 인한 열변성이 있었다는 것이 밝혀지면서 모체체에서 상대적으로 저온에서 일어난 확산도 최근 들어 큰 관심을 받고 있다. 하지만 저온에서 열수가 존재하는 경우 광물의 확산 계수 데이터가 거의 없어 고온 실험에서 얻은 데이터를 외삽(extrapolation)해서 사용하는 한계가 있다.

본 연구에서는 미분화 운석내 광물의 원소와 동위원소 조성이 간직하고 있는 태양계 초기 성운과 소행성에서의 기록을 확산 수치 모델을 통해 조명하고자 한다. 이를 위해 여러 광물로 이루어진 운석 구성물질을 하나의 닫힌계(closed system)로 간주하여 광물간 물질 교환과 빠른 입계 확산에 따른 결정면에서의 일시적 평형을 고려하여 확산 수치 모델을 수립하였고 이를 기존에 보고된 모델 결과와 비교, 검증하였으며, 이를 운석 구성 광물의 원소 또는 동위원소에 적용하였다.

빠른 입계 확산 수치 모델

가정(Assumptions)

빠른 입계 확산 모델에서는 확산을 통해 한 암석을 이루고 있는 광물들의 원소 또는 동위원소 교환이 일

어난다고 가정한다. 즉, 특히 물리적으로 떨어져 있는 광물들 사이의 원소 또는 동위원소 교환은 암석 전체에서 일어나는 확산을 통해 이루어진다고 본다. 그리고 확산이 일어나는 어떤 온도에서도 입계를 통한 확산이 결정 격자를 통한 확산에 비교할 수 없을 정도로 빠르다고 가정하기 때문에 광물 입자들 경계면(interface)에서는 즉각적으로 평형상태에 도달하고, 입자 표면과 내부의 농도 구배에 의해 격자 확산이 일어나는 것으로 해석한다(Fig. 1a). 하나의 암석을 단히계로 간주하기 때문에 구성 광물들 사이에서 원소 또는 동위원소의 교환은 반드시 질량 균형(mass balance)을 이루어야 한다. 즉, 한 광물에서 유출된 원소 또는 동위원소의 양은 다른 광물로 유입된 것의 양과 같아야 한다. 후퇴 변성작용 동안의 확산은 폐쇄 온도에 도달할 때까지 계속되며 최종적으로 광물 내부에 확산에 의한 원소 또는 동위원소 조닝으로 나타난다(Fig. 1b).

확산(Diffusion)

확산에 의해 광물 입자들 사이에서 일어나는 원소 및 동위원소의 교환을 수치 모델링하기 위해 광물 입자의 형태가 판(plate), 원통(cylinder), 구(sphere)인 경우에 대해 1차원 확산식을 이용했다. 각각의 경우에 거리(r)와 시간(t)에 따른 농도 변화는 다음과 같다 (Crank, 1975).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \tag{2}$$

여기에서 C 는 농도, r 은 입자 중심으로부터의 거리 또는 반지름, t 는 시간이다.

유한차분법(Finite difference method)

유한차분법은 거리와 시간에 따른 농도의 변화에 대한 편미분방정식(식 (2))을 차분방정식으로 근사하여 수치해석을 하는 방법으로, 본 연구에서는 Crank(1975)에 기술된 방법을 따른다.

식 (2)의 확산 방정식을 유한차분법으로 기술하기 위해 거리(r)와 시간(t)이 등간격(각각 dr , dt)으로 나뉜 격자를 구성할 수 있다(Fig. 2a). 격자의 위치는 $(i \cdot dr, j \cdot dt)$ 로 표현할 수 있으며, 여기는 i, j 는 격자 노드(node)의 개수이다. 식 (2)을 시간(t)에 대해서 테일러 급수 전개(Taylor series)와 전방 차분(forward finite difference)을 이용해서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{i,j} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{dt} + O(dt) \tag{3}$$

여기서 $O(dt)$ 는 근사 오차이다.

같은 방식으로 식 (2)을 거리(r)에 대해 적용하되, 정확도를 높이기 위해 4차항 정확도(fourth-order accuracy)로 근사를 하고 중앙 차분(centered finite difference)을 이용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{i,j} = \frac{C_{i-2,j} - 8C_{i-1,j} + 8C_{i+1,j} - C_{i+2,j}}{12dr} + O(dr^4)$$

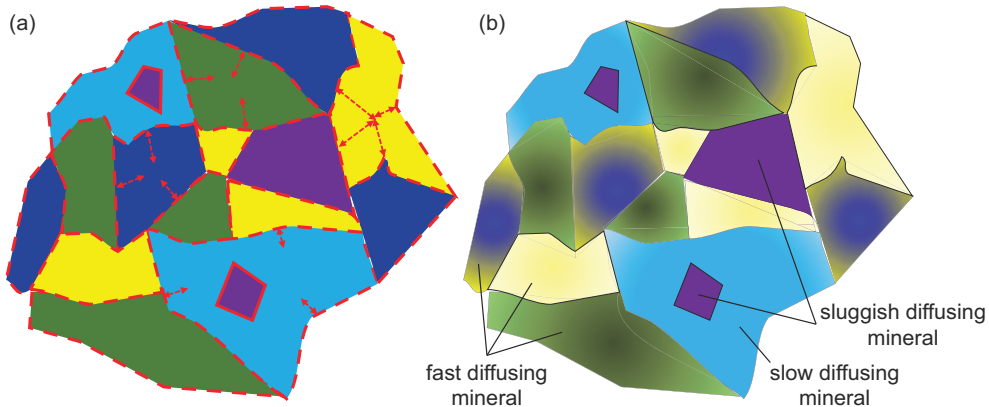


Fig. 1. Retrograde diffusive exchange between minerals in a closed system. (a) A chemical or isotopic equilibrium is achieved along grain boundaries and diffusive exchange between minerals via fast grain boundary diffusion occurs during cooling. (b) Chemical or isotopic zonation may develop within individual mineral grains according to their diffusivities and sizes.

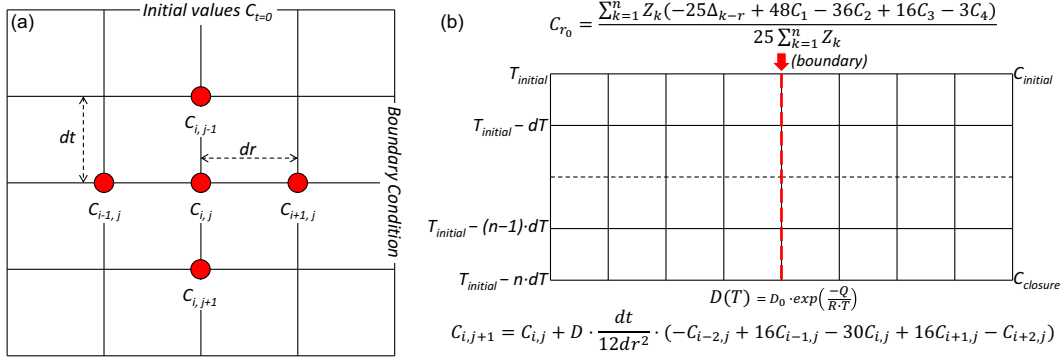


Fig. 2. Finite difference grid for the explicit method of solving the diffusion equation. (a) $C_{i,j}$ is the concentration at a certain distance ($i \cdot dr$) from the core of the grain of interest at a certain time ($j \cdot dt$). Concentration at the next time step ($C_{i,j+1}$) can be obtained from $C_{i,j}$ and concentration values at neighboring grid points ($C_{i-2,j}$, $C_{i-1,j}$, $C_{i+1,j}$, $C_{i+2,j}$). (b) As temperature decreases linearly, that is, cooling rate is constant ($-dT/dt = n$), concentrations inside of the grain at a certain temperature ($T_n = T_{initial} - n \cdot dT$) are calculated from the grain boundary value and concentration values at the previous temperature step ($T_{n-1} = T_{initial} - (n-1) \cdot dT$).

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2}\right)_{i,j} = \frac{-C_{i-2,j} + 16C_{i-1,j} - 30C_{i,j} + 16C_{i+1,j} - C_{i+2,j}}{12dr^2} + O(dr^4) \quad (4)$$

식 (3)과 (4)를 식 (2)에 대입하고 오차항을 무시하면 판, 원통, 구 형태의 입자에 대해 다음과 같이 표현할 수 있다.

판: $C_{i,j+1} = C_{i,j} + D \cdot \frac{dt}{12dr^2} \cdot (-C_{i-2,j} + 16C_{i-1,j} - 30C_{i,j} + 16C_{i+1,j} - C_{i+2,j})$

원통: $C_{i,j+1} = C_{i,j} + D \cdot \frac{dt}{12dr^2} \cdot \left\{ \frac{1}{i} (C_{i-2,j} - 8C_{i-1,j} + 8C_{i+1,j} - C_{i+2,j}) + (-C_{i-2,j} + 16C_{i-1,j} - 30C_{i,j} + 16C_{i+1,j} - C_{i+2,j}) \right\}$

구: $C_{i,j+1} = C_{i,j} + D \cdot \frac{dt}{12dr^2} \cdot \left\{ \frac{2}{i} (C_{i-2,j} - 8C_{i-1,j} + 8C_{i+1,j} - C_{i+2,j}) + (-C_{i-2,j} + 16C_{i-1,j} - 30C_{i,j} + 16C_{i+1,j} - C_{i+2,j}) \right\} \quad (5)$

여기서 $C_{i,j}$ 는 광물 입자의 중심에서 일정 거리($i \cdot dr$)만큼 떨어진 지점에서 특정 시간($j \cdot dt$)의 농도이다. 식 (5)

를 통해 같은 지점의 다음 시간 단계(step)에서의 농도 ($C_{i,j+1}$)는 $C_{i,j}$ 와 주변 지점의 농도($C_{i-2,j}$, $C_{i-1,j}$, $C_{i+1,j}$, $C_{i+2,j}$)로부터 구할 수 있다(Fig. 2a).

광물 입자를 대칭으로 간주하면 중심($i=0$)에서의 농도($C_{0,j+1}$)는 판, 원통, 구 모두 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C_{0,j+1} = C_{0,j} + D \cdot \frac{dt}{12dr^2} \cdot (-30C_{0,j} + 32C_{1,j} - 2C_{2,j}) \quad (6)$$

원통과 구 형태에서도 유한차분법을 이용한 수치 계산이 안정하려면 $D \cdot \frac{dt}{dr^2}$ 의 값이 0.35보다 작아야 한다 (Jenkin *et al.*, 1994). 본 연구에서는 이 값을 0.2로 하여 계산의 안정성을 담보했다.

확산 계수(Diffusion coefficient)

광물 결정 내에서 원소 또는 동위원소의 자기 확산(self-diffusion) 속도는 아레니우스 식(Arrhenius equation)을 이용한 온도의 함수로 계산할 수 있다.

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right) \quad (7)$$

여기서 D_0 는 지수 앞 인자(pre-exponential factor)이며, Q 는 활성화 에너지(activation energy), R 은 기체 상수(gas constant)이다. 지수 앞 인자와 활성화 에너지는 실험에 의해 구할 수 있으며, 일반적으로 고온 실험에서 얻은 값을 저온까지 외삽하여 사용한다. 본 연구의 수치 모델은 후퇴 변성작용 동안의 확산을 가정하고 온도는 시간에 따라 감소하기 때문에 매 시간 단계마다

확산 계수를 새롭게 계산하여 적용해야 한다(Fig. 2b). 온도가 시간에 따라 일정하게 감소하는 경우(-dT/dt = n)와 지수함수적으로 감소하는 경우(-dT/dt = nT)의 온도-시간 관계는 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} T(t) &= T_{peak} - n \cdot t \\ T(t) &= T_{peak} \cdot \exp(-n \cdot t) \end{aligned} \quad (8)$$

질량 균형(Mass balance)

하나의 암석을 닫힌계로 가정하면 각 구성 광물에서 원소 또는 동위원소의 유출입 농도의 총합은 0이 되어야 한다(Jenkin *et al.*, 1994; Eiler *et al.*, 1994).

$$\sum -A_k B_k D_k \frac{\partial C_k}{\partial r} = 0 \quad (9)$$

여기서 A_k 는 광물 k 에서 원소(또는 동위원소) 교환이 일어나는 비표면적(specific surface area)이고, D_k 는 광물 k 의 확산 계수, $\partial C_k / \partial r$ 은 광물 k 의 표면에서 농도 구배, B_k 는 광물 k 에 있는 해당 원소의 상대적인 양(시스템 전체 $B_{system} = 1$)으로, 다음과 같이 표현된다.

$$B_k = \frac{V_k \cdot \rho_k}{M_k} \cdot v_k \quad (10)$$

여기서 V_k 는 광물 k 의 체적비(volume fraction), ρ_k 는 밀도(density), M_k 는 몰 질량(molecular weight), v_k 는 광물 k 에서 해당 원소의 화학양론(stoichiometry) 계수(예를 들어, 감람석에서 산소의 화학양론 계수는 4)이다.

표면으로부터 일정 거리(dr)씩 떨어져 있는 격자점에서의 농도 구배는 테일러 급수 전개에 따라 다음과 같이 표현된다.

$$C_i = C_0 + i \cdot dr \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{i^2}{2!} dr^2 \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{i^3}{3!} dr^3 \frac{\partial^3 C}{\partial r^3} + \frac{i^4}{4!} dr^4 \frac{\partial^4 C}{\partial r^4} + \dots \quad (11)$$

여기서 C_i 는 광물 입자 표면으로부터 i 번째 격자에서의 농도이며, dr 은 격자간 거리, C_0 는 광물 입자 표면에서의 농도이다.

식 (11)을 행렬로 표현하면 다음과 같다.

$$\begin{pmatrix} 1 & \frac{1^2}{2!} & \frac{1^3}{3!} & \frac{1^4}{4!} \\ 2 & \frac{2^2}{2!} & \frac{2^3}{3!} & \frac{2^4}{4!} \\ 3 & \frac{3^2}{2!} & \frac{3^3}{3!} & \frac{3^4}{4!} \\ 4 & \frac{4^2}{2!} & \frac{4^3}{3!} & \frac{4^4}{4!} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dr \frac{\partial C}{\partial r} \\ dr^2 \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \\ dr^3 \frac{\partial^3 C}{\partial r^3} \\ dr^4 \frac{\partial^4 C}{\partial r^4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1 - C_0 \\ C_2 - C_0 \\ C_3 - C_0 \\ C_4 - C_0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

이를 역행렬로 풀이하면,

$$\begin{pmatrix} dr \frac{\partial C}{\partial r} \\ dr^2 \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \\ dr^3 \frac{\partial^3 C}{\partial r^3} \\ dr^4 \frac{\partial^4 C}{\partial r^4} \end{pmatrix} = \frac{1}{12} \begin{pmatrix} 48 & -36 & 16 & -3 \\ -104 & 114 & -56 & 11 \\ 108 & -144 & 84 & -18 \\ -48 & 72 & -48 & 12 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 - C_0 \\ C_2 - C_0 \\ C_3 - C_0 \\ C_4 - C_0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

따라서 광물 k 의 표면에서의 농도 구배는 다음과 같이 근사할 수 있다.

$$\frac{\partial C_k}{\partial r} = \frac{48C_{k1} - 36C_{k2} + 16C_{k3} - 3C_{k4} - 25C_{k0}}{12dr_k} \quad (14)$$

여기서 C_{ki} (i 는 0, 1, 2, 3, 4)는 광물 k 의 표면에서부터 4번째 격자 노드까지의 농도이다.

평형상태(Equilibrium)

각 온도 단계마다 모든 광물 입자의 표면에서의 동위원소 농도가 평형상태에 있다면, 평형상태 동위원소 분별(equilibrium isotopic fractionation)을 고려해야 한다. 동위원소 확산의 경우에 원소 분배는 일어나지 않는 것으로 가정하면 평형상태 동위원소 분별은 다음과 같다.

$$\Delta_{k-s} = C_{k0} - C_{s0} \quad (15)$$

여기서 Δ_{k-s} 은 두 광물 k 와 s 사이의 평형상태 동위원소 분별 계수이고, C_{k0} 는 광물 k 의 표면 농도, C_{s0} 는 기준 광물 s 의 표면 농도이다. 식 (14)와 (15)를 식 (9)에 대입하여 질량 균형과 평형상태 동위원소 분별을 모두 고려하면 기준 광물(s)의 표면에서 동위원소의 농도는 다음과 같다.

$$C_{s0} = \frac{\sum_{k=1}^n Z_k (-25\Delta_{k-s} + 48C_{k1} - 36C_{k2} + 16C_{k3} - 3C_{k4})}{25 \sum_{k=1}^n Z_k} \quad (16)$$

여기서 n 은 시스템의 총 광물 수이며, Z_k 는 다음을 간단히 나타낸 것이다.

$$Z_k = -\frac{A_k B_k D_k}{12dr_k} \quad (17)$$

평형상태에서 광물 k 와 s 사이에서 원소 분배(partitioning)가 일어나는 경우는 철-마그네슘(Fe-Mg)

상호 확산을 예로 들면 다음과 같이 정의된다.

$$K_{D_{Fe/Mg}}^{k/s} = \left(\frac{Fe}{Mg}\right)_k \left(\frac{Fe}{Mg}\right)_s \quad (18)$$

Fe의 함량비 $X_{Fe}(Fe/(Mg+Fe))$ 를 농도(C)로 간주하고 수치 계산을 간단히 만들기 위해 K_D 를 K'_D 로 새롭게 정의하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K'_D = C_{k0}/C_{s0} = K_{D_{Fe/Mg}}^{k/s} \cdot \left(\frac{1-C_{k0}}{1-C_{s0}}\right) \quad (19)$$

식 (19)와 (14)을 식 (9)에 대입하면 광물 s 의 표면 농도($C=X_{Fe}$)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C_{s0} = \frac{Z_s(48C_{s1}-36C_{s2}+16C_{s3}-3C_{s4})}{25Z_s} + \frac{\sum_{k=1}^{n-1} Z_k(48C_{k1}-36C_{k2}+16C_{k3}-3C_{k4})}{25\sum_{k=1}^{n-1} Z_k K'_D} \quad (20)$$

광물 입계에서 농도가 정해지면 온도가 내려감에 따라 순차적으로 이전 농도에서 값을 계산한다(Fig. 2b). 광물 k 의 입자 중앙(center)부터 표면에서 2번째 격자까지의 농도($C_{k,center} \sim C_{k2}$)는 이전 농도로부터 계산한다. 광물 표면에서의 농도(C_{k0})는 경계 조건인 질량 평형과 평형상태 동위원소 분별 또는 평형상태 원소 분배로 결정할 수 있다. 이 때 광물 표면에서의 값과 광물 내부의 농도 구배로 인해 확산이 일어나기 때문에 입자 표면 바로 첫번째 격자에서의 농도(C_{k1})를 정확히 구하는 것이 중요하다. 정확한 근사를 위해서 식 (13)에서 $\frac{d^4 C}{dr^4}$ 를 0으로 하면 3차 보간법(cubic interpolation)으로 C_{k1} 의 값을 구할 수 있다.

$$C_{k1} = \frac{1}{4}(6C_{k2}-4C_{k3}+C_{k4}+C_{k0}) \quad (21)$$

수치 계산은 특정 조건을 만족하는 한 계속 반복된다(Fig. 2b). 예를 들어, 어떤 시간 단계 전후의 농도 변화가 무의미할 정도로 작아지거나(즉, 폐쇄 온도에 도달하거나), 특정 잔류 시간을 지정하거나, 실제 측정값과 계산값의 차이가 가장 작아질 때까지 계산을 반복하게 된다.

한계(Limitations)

이러한 빠른 입계 확산 모델의 가정은 입계 확산에 의한 원소 또는 동위원소의 이동 거리가 광물 입자들 사이의 평균 거리보다 몇 승(orders of magnitude) 이

상 충분히 긴 경우에 한해 만족되기 때문에, 광물의 입자 크기가 작은 경우에 한해 적용 가능하다는 의견도 있다(Dohmen and Milke, 2010). 입계를 따라 광물 입자들의 표면이 원소 또는 동위원소 평형상태에 도달한다는 빠른 입계 확산 모델의 가정이 맞지 않는 경우도 실험적으로 보고되고 논의된 바 있다(Dohmen and Chakraborty, 2003). 암석의 일부 구성 광물에서 특정 원소의 확산 속도가 다른 광물에 비해 현저히 느리면, 물리적으로 떨어져 있는 광물 입자들 간 그리고 입자와 입계 사이의 확산에 의한 교환을 제한하는 요소(rate-limiting factor)가 될 수 있다. 또한 입계 확산을 다루는 모델에서는 결정 내의 전위(dislocation)나 입계의 이동(migration)에 대해서는 고려하지 않는다. 결정 전체에서 차지하는 전위의 비율이나 입계 이동 속도 등에 대한 실험적 연구와 그에 맞는 모델 및 논의가 앞으로 필요할 것이다(Dohmen and Milke, 2010).

본 연구에서 다루고 있는 암석들은 구성 광물들의 입자 크기가 수 마이크로미터에서 수십 마이크로미터 크기의 미세 입자들이기 때문에 빠른 입계 확산 모델의 적용이 타당하다고 사료된다. 또한 구성 광물들에서 관심 원소의 확산 속도가 서로 몇 승 이상 차이가 나더라도 물리적으로 직접 접해있거나 상호 거리가 가까운 경우에는 빠른 입계 확산 모델을 적용할 수 있다. 그리고 관심 원소의 확산 속도가 현저히 느리지만 주원소(major element)인 경우에도 질량 균형을 통해 일종의 무한 저장소(infinite reservoir)로서 역할을 하기 때문에 빠른 입계 확산 모델 적용이 가능하다.

수치 모델 검증

빠른 입계 확산 모델을 이용해 실제로 수치 계산을 하는 방법은 음해법(implicit method)과 양해법(explicit method)이 있다. 음해법을 이용한 빠른 입계 확산 수치 모델은 시간(t) 변수에서도 2차항 정확도를 가지는 장점이 있으며 어떠한 $D \cdot \frac{dt}{dr^2}$ 값에도 계산이 안정적이다(Eiler, Baumgartner and Valley, 1992). 하지만 동일한 정확도의 양해법에 비해 연산시간이 더 길다는 단점이 있다. 이에 반해 본 연구에서 사용한 양해법(Crank, 1975)은 시간(t) 변수에 대해서는 1차항 정확도만 가지지만(식 (3)), 거리(r)에 대해서는 다차항까지 정확도를 쉽게 프로그램 코드화 할 수 있다(Jenkin *et al.*, 1994). 특히 컴퓨터 연산 능력과 MATLAB, Python, GNU Octave 등과 같은 프로그램의 발달로 시간과 거리의 격

자 간격을 매우 작게 설정할 수 있게 되어 정밀한 수치 모델이 가능해졌다.

본 연구에서 사용한 수치 모델의 타당성을 검증하기 위해 음해법으로 빠른 입계 확산 모델을 구현해 티타나이트(titanite)의 산소 동위원소 조닝으로부터 냉각속도를 구한 기존 연구(Bonamici *et al.*, 2011)와 비교해 보았다. 해당 논문에 있는 파라미터와 초기 조건을 모두 그대로 사용하여 양해법을 이용한 유한차분법 수치 모델로 계산하여 그 결과를 비교하였다(Fig. 3). 구성 광물인 석영(quartz), K-장석(K-feldspar), 단사휘석(clinopyroxene), 티타나이트의 표면에서는 평형상태 산소동위원소 분별이 이루어지는 것도 모델에 포함하였다(식 (16)). 최대 변성온도 650°C에서 냉각속도가 일정한 경우를 가정하여 산소동위원소의 확산을 수치 계산한 결과 Bonamici *et al.* (2011)에서 구한 냉각속도와 거의 같은 45°C/백만년을 얻었다(Fig. 3a의 inset). 따라

서 음해법과 양해법을 이용한 빠른 입계 확산 수치 모델 결과 간 차이는 없으며, 본 연구에서 기술한 수치 모델 계산 결과도 타당한 것으로 판단된다.

Bonamici *et al.* (2011)에서는 전혀 논의되고 있지 않지만 수치 모델 결과에서 눈여겨 봐야 하는 것은 석영의 산소동위원소 조성 변화이다(Fig. 3b). 해당 연구에서 산소동위원소 분석을 위해 이용한 이차이온질량분석법의 정밀도와 공간분해능으로는 K-장석(Fig. 3c)과 단사휘석(Fig. 3d)의 산소동위원소 조성 변화를 확인하기는 어려울 것으로 보이나, 수치 모델 결과 석영의 경우에는 $\delta^{18}\text{O}$ 값이 초기값(13.8‰)보다 약 1.3‰ 상승하기 때문에 실제 석영 결정 내 산소동위원소 조성 분포를 분석했으면 모델 계산 결과와 비교해 볼 수 있었을 것이다. 석영의 실제 산소동위원소 조성이 모델의 결과와 같이 K-장석이나 단사휘석과 비교해서 $\delta^{18}\text{O}$ 값이 증가했다면, 빠른 입계 확산 모델의 적용 타당성을 입증할 수 있

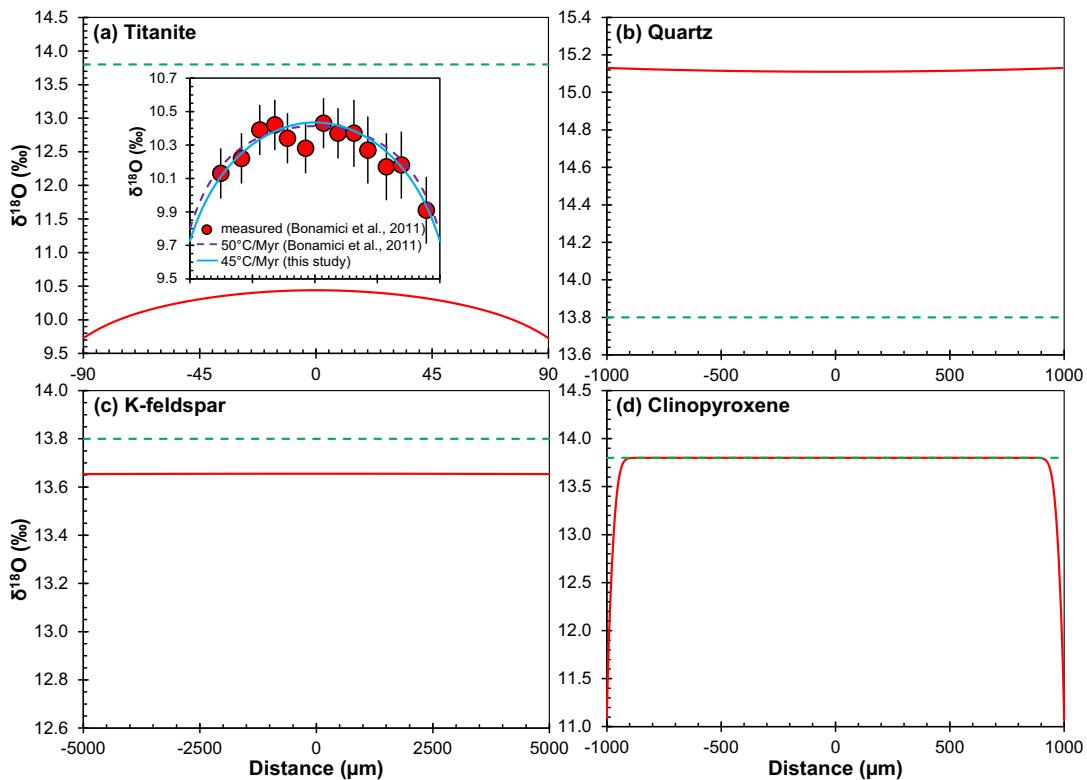


Fig. 3. $\delta^{18}\text{O}$ zoning profiles of (a) titanite, (b) quartz, (c) K-feldspar, and (d) clinopyroxene obtained by numerical modeling in this study, where the mineral components consist of the Diana metasyenite (Bonamici *et al.*, 2011). Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ profile from the numerical model in this study with that from Bonamici *et al.* (2011) shown in the inset of (a). All parameters and initial values used in the literature were applied to the model in this study. Dash lines denote the whole-rock $\delta^{18}\text{O}$ value (13.8‰) from the literature.

다. 다시 말해, 단한계의 구성 광물간 확산에 의한 원소 또는 동위원소의 교환을 정밀하게 모사할 수 있는 것이 빠른 입계 확산 모델의 장점이기 때문에 모델 적용 타당성을 검증하는 것은 매우 중요하며, 이 같은 검증 절차가 실제 관찰 결과를 올바르게 해석하는 데에도 도움이 될 수 있다.

모델 적용

앞에서 설명한 빠른 입계 확산 모델을 다음 두가지 우주화학 연구에 적용한 바 있다: 1) 미분화 운석 CH 콘드라이트의 아메바 형태 감람석 집합체(amoeboid olivine aggregate; AOA)내 사장석의 마그네슘-26(^{26}Mg) 동위원소 조성 변화(Krot, Park and Nagashima, 2014), 2) 미분화 운석 CO 콘드라이트의 콘드롤, AOA, 기질 구성 광물간 Fe-Mg 상호 확산(Han, Park and Brearley, 2022). 기존 두 연구에서는 확산에 의한 광물 입자 내부의 농도 변화(식 (5), (6))를 2차항 정확도(second-order accuracy)로 계산하였으나 본 연구에서는 4차항 정확도로 다시 계산하였다. 다만, 수치 계산에서 가장 크게 영향을 미치는 광물 표면에서의 농도 구배와 관련된 식 (14)와 식 (21)은 두 연구에서도 같이 사용했기 때문에 계산 결과에 유의미한 차이는 없었다. 아래에서는 기존 두 연구에서 수치 모델 설정과 관련해 미처 논의하지 못한 부분과 앞으로 고려해야 할 점을 토의하고자 한다.

CH 콘드라이트 AOA 사장석의 마그네슘-26 조성 변화

태양계에서 가장 오래된 물질인 칼슘-알루미늄 부화물(Ca-Al-rich inclusion; CAI)의 납 동위원소 연대는 45억 6천 7백만년으로 이를 태양계의 나이로 간주하고 있다(Amelin *et al.*, 2002; Connelly *et al.*, 2012). CAI의 알루미늄-마그네슘 동위원소 연구를 통해, 태양계 생성 당시 알루미늄-26과 알루미늄-27의 비($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)가 약 5.23×10^{-5} 으로 균질했던 것으로 여겨지며, ^{26}Al 이 ^{26}Mg 으로 붕괴(반감기 약 73만년)하는 것을 이용한 ^{26}Al - ^{26}Mg 동위원소 시스템은 태양계 생성 직후 초기 수 백만년 동안의 진화 과정을 추적하는데 가장 널리 사용되고 있다(Jacobsen *et al.*, 2008; Kawasaki *et al.*, 2019; Kawasaki *et al.*, 2020; Kita *et al.*, 2012; Kita *et al.*, 2013; MacPherson *et al.*, 2012; Nagashima, Krot and Komatsu, 2017).

카보네이셔스 콘드라이트(carbonaceous chondrite) 중 철-니켈 금속(Fe-Ni metal)이 많이 포함되어 있는 CH 콘드라이트에서 산출되는 CAI는 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 비가 약 5×10^{-5} 인 일부를 제외하고는 대부분 5×10^{-6} 보다 작은데, 이는 대부분의 CH 콘드라이트 CAI가 ^{26}Al 이 상당량 붕괴된 후에 형성되었거나, 형성 이후 ^{26}Al - ^{26}Mg 동위원소 시스템이 교란되었기 때문으로 생각되었다(Krot *et al.*, 2008).

AOA는 CAI와 비슷하게 태양계 성운 가스에서 응축(condensation)에 의해 형성된 물질로(Chizmadia, Rubin and Wasson, 2002; Krot *et al.*, 2005; Ruzicka, Floss and Hutson, 2012), Krot 외 (2014)는 CH 콘드라이트 내 AOA의 ^{26}Al - ^{26}Mg 동위원소 시스템을 연구하여 CH 콘드라이트 CAI의 낮은 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 비를 설명하고자 하였다. CH 콘드라이트 AOA는 Al/Mg 비가 매우 낮은 고토감람석(forsterite), 첨정석(spinel), Al-Ti-투회석(Al-Ti-diopside)과 Al/Mg 비가 매우 높은 회장석(anorthite)으로 구성되어 있어 Al-Mg 동위원소 시스템 연구에 적합하다. CH 콘드라이트 AOA의 분석 결과 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 비는 매우 다양하게 나타났으며, 이는 Al/Mg 비가 매우 커서 ^{26}Al - ^{26}Mg 진화 다이어그램에서 기울기($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$)를 결정하는 회장석의 ^{26}Mg (^{26}Al 의 붕괴에 의해 새로 생성된 ^{26}Mg 과 안정동위원소인 ^{24}Mg 의 비를 표준물질과 비교한 값)이 매우 다양한 분포를 보이기 때문이다(Krot *et al.*, 2014).

CH 콘드라이트에서 산출되는 Fe-Ni 금속 입자에는 Ni, Co, Cr 조성이 나타나는데, 이는 CAI 형성 약 5백만년 후 거대 충돌에 의한 플룸(impact-generated vapor plume)에 의해 일어났으며 최고 온도 약 1100°C 에서 시간당 0.01에서 1°C 의 냉각속도에서 만들어질 수 있다고 보고되었다(Campbell and Humayun, 2004; Campbell *et al.*, 2001; Meibom *et al.*, 2000; Meibom *et al.*, 1999; Petaev *et al.*, 2003). Fe-Ni 금속 입자가 플룸에서 만들어지는 고온 환경에서 기존에 형성된 AOA의 ^{26}Al - ^{26}Mg 동위원소 시스템이 교란되었을 가능성이 있다. 이를 밝히기 위해 빠른 입계 확산 모델을 이용하여 AOA를 단한계로 가정하고 광물간 마그네슘 동위원소의 확산 수치 계산을 실시하였다. 초기 조건, 경계 조건과 모델의 파라미터는 Krot 외 (2014)의 Table 6과 같다.

수치 계산 결과 최고 온도 약 1100°C 에서 시간당 0.01°C 의 냉각속도에서 수 시간 내에 Al-Mg 동위원소 시스템이 교란되기 시작하고 약 2주면 거의 완전히 균질화되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4a). 같은 최고

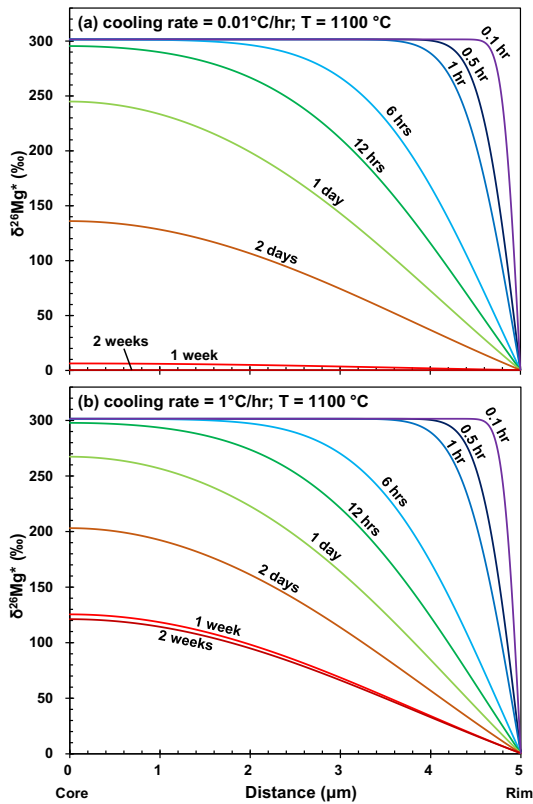


Fig. 4. Mg-isotope compositional change in anorthite with time, resulted from the closed-system Mg-isotope diffusive exchange between anorthite and Mg-rich minerals in AOAs (spinel, forsterite, and Al-diopside) at cooling rates of (a) 0.01 and (b) 1°C/hr, respectively.

온도에서 상대적으로 빠른 냉각속도(시간당 1°C)에서는 약 1주 정도가 지나면 폐쇄 온도에 다다른 것으로 나타나며 분석 결과와 달리 균질화에 다다르지 못하는 것으로 나온다(Fig. 4b) 따라서, CH 콘드라이트의 CAI와 AOA에서 나타나는 낮은 $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ 비가 고온에서 비교적 느린(< 1°C/hr) 냉각속도 조건에서 일어난 동위원소 확산으로 Al-Mg 동위원소 시스템이 균질화에 이르도록 교란된 결과라는 것을 알 수 있다.

빠른 입계 확산 수치 모델을 적용한 Krot 외 (2014)에서는 식의 평형상태 동위원소 분별 작용을 고려하지 않았다. 그 이유는 다음과 같다. 첫째, 고온(약 1100°C)에서는 평형상태 마그네슘 동위원소 분별이 미미하다. CH 콘드라이트 AOA의 구성 광물인 침정석과 투회석, 침정석과 고토감람석 사이의 마그네슘 동위원소 분별 ($\Delta = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{spinel}} - \delta^{26}\text{Mg}_{\text{diopside, forsterite}}$)은 1100°C에서 각

각 0.45, 0.51‰이다(Schauble, 2011). 회장석에 대한 평형상태 마그네슘 동위원소 분별에 대한 연구가 없으나 평형상태 동위원소 분별이 온도의 역수에 비례하기 때문에 역시 그 값이 크지는 않을 것이다. 둘째, CH 콘드라이트 AOA의 Al-Mg 교란은 회장석의 $\delta^{26}\text{Mg}$ 값에 의해 판별이 되는데 그 값이 매우 크고, 따라서 오차도 크기 때문에(~10~20%) 평형상태 동위원소 분별이 일어났다고 하더라도 그 효과는 오차 범위 이내일 것으로 판단된다. 고온에서도 더욱 정밀한 수치 모델을 만들기 위해서는 평형상태 동위원소 분별을 고려해야 하며, 특히 평형상태 동위원소 분별이 크게 일어나는 저온 환경에서는 반드시 이 현상을 수치 모델에 반영해야 할 것이다.

또한 Krot 외 (2014)에서는 확산이 일어나는 동안 ^{26}Al 의 붕괴로 새로 생성되는 ^{26}Mg 을 고려하지 않았다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 고온에서는 매우 짧은 시간(수 시간 ~ 수 일) 마그네슘 확산에 의해 회장석의 Al-Mg 동위원소 시스템이 교란되고, 그 시간이 ^{26}Al 의 반감기에 비해 무척 짧기 때문에 ^{26}Al 의 붕괴로 인한 ^{26}Mg 의 변화는 무시할 수 있다. 하지만, 비교적 낮은 온도(500~600°C)에서 오랜 시간(약 1백만년) 동안 동위원소 확산이 일어나는 경우(Kawasaki et al., 2018)에는 확산이 일어나는 동안 ^{26}Al 붕괴로 인한 ^{26}Mg 변화를 수치 모델에 반드시 반영해야만 한다.

마그네슘 동위원소 확산에 의한 ^{26}Al - ^{26}Mg 동위원소 시스템 교란을 모델링하기 위해서 추가적으로 구성 광물간 원소의 분배(partitioning)를 고려해야 할 것이다. 예를 들어, 마그네슘은 회장석 결정에 들어갈 사이트가 마땅치 않기 때문에 변성작용 동안 쉽게 빠져나와 다른 광물로 이동할 것이다. 이로 인해 회장석과 마그네슘이 들어간 광물의 $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ 비가 변하면서 전체 ^{26}Al - ^{26}Mg 동위원소 시스템이 쉽게 교란될 수 있다(Ito and Messenger, 2010). 따라서 원소 분배와 마그네슘 동위원소 확산을 동시에 수치 모델에 반영해야 한다.

앞서 논의한 현상들을 마그네슘 동위원소 확산 수치 모델에 반영하기 위해서는 $\delta^{26}\text{Mg}$ 를 농도로 간주해서는 안되고 동위원소비($^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$)를 농도로서 확산 수치 모델에서 계산하고 이를 마지막에 $\delta^{26}\text{Mg}$ 로 변환하여야 한다.

CO 콘드라이트의 콘드룰-AOA-기질 구성 광물간 Fe-Mg 상호 확산

카보네이서스 콘드라이트의 구성 물질인 AOA는 콘

드롤이나 CAI에 비해 크기가 작기 때문에 모친체 (parent body)에서 겪은 열변성에 의해 쉽게 화학 조성이 변질될 수 있어 열변성 정도를 특정하는데 매우 유용하다(Chizmadia, Rubin and Wasson, 2002). Han 외 (2022)는 카보네이셔스 콘드라이트 중에서도 구성 광물들의 크기가 작아 열변성에 더 민감한 CO 콘드라이트 중에서 열변성을 비교적 많이 받은 것으로 알려진 Kainsaz의 AOA에 주목하였다. 특히 AOA 구성 광물 중에 하나인, 수 마이크로미터 크기의 감람석에서 흔히 관찰되는 Fe-Mg 조닝을 빠른 입계 확산 모델을 적용하여 설명하고자 하였다. 빠른 입계 확산 모델을 Fe-Mg 상호 확산에 의한 구성 광물간 원소 교환에 적용할 수 있다는 것은 식 (18)-(20)에서 보였다.

CO 콘드라이트에서 Fe-Mg 상호 확산과 원소 교환이 일어날 수 있는 광물들은 type I 콘드롤의 고토감람석과 사방회석(orthopyroxene), type II 콘드롤의 감람석, AOA의 감람석과 단사회석, 기질(matrix)의 감람석이다. CO 콘드라이트 중 열변성을 거의 받지 않은 것으로 알려진 ALHA 77307의 구성 광물들의 화학 조성을 모델의 초기 조건으로 설정하였고 최대 변성 온도는 기존 연구들에서 추정된 약 500°C(Imae and Nakamura, 2018; Jones and Rubie, 1991; Schwinger, Dohmen and Schertl, 2016), 온도는 지수함수적으로 감소(식 (8))하되 기존 연구(Schwinger, Dohmen and Schertl, 2016)에서 제안한 $n=0.053$ 을 그대로 적용하였다. 수치 계산에서 사용한 파라미터들은 Han 외 (2022)의 Table S1과 같다.

Kainsaz의 type I 콘드롤의 고토감람석에서 관찰되는 Fe-Mg 조닝(Fig. 5a)은 고토감람석을 둘러싸고 있는 사방회석이 Fe-Mg 상호 확산을 어느 정도 방해하는 것을 가정해야 실제 관찰 결과와 잘 일치한다. 사방회석의 Fe-Mg 상호 확산(Dohmen *et al.*, 2016)은 고토감람석(Dohmen, Becker and Chakraborty, 2007)에 비해 매우 느린데(Fig. 5b), type I 콘드롤에서 종종 사방회석이 고토감람석을 불완전하게 둘러싸고 있기 때문에 타당한 가정이라 생각된다. Type I 콘드롤의 고토감람석과 사방회석 간 평형상태 원소 분배(식 (20))는 고려하지 않았는데, 고토감람석처럼 철이 매우 적은 경우 ($X_{Fe} < 0.1$) 감람석과 사방회석 사이의 Fe-Mg 분배 계수는 거의 1이기 때문이다(von Seckendorff and O'Neill, 1993).

Fe-Mg 상호 확산에 의한 type II 콘드롤 감람석의 Fa ($(Fe/(Mg+Fe) \times 100)$) 함량 변화는 실제 관찰 결과와 잘

일치한다(Fig. 5c). 기질에 존재하는 감람석은 크기는 매우 작지만 CO 콘드라이트를 구성하는 규산염 광물 중에서 양이 가장 많고 Fe를 가장 많이 포함하고 있어 이 시스템에서 Fe의 무한 저장소와 같은 역할을 한다. Fe-Mg 상호 확산에 따라 Fa 함량이 약 8 mol% 정도 증가함을 알 수 있다(Fig. 5d).

이렇게 빠른 입계 확산 모델은 type I의 고토감람석과 사방회석, type II의 감람석, 기질의 감람석의 Fe-Mg 조성 변화를 잘 모사하는데, 결정적으로 크기가 작은 AOA의 감람석의 Fe-Mg 조성 변화를 실제와 전혀 다르게 예측한다. 수치 계산에 따르면 AOA 감람석의 Fa 함량은 약 1 mol%에서 50 mol%까지 급증하는데(Fig. 5e), 이는 AOA 감람석이 전체 시스템에서 차지하는 비율이 작고, 입자의 크기도 작아 닫힌계에서 Fe-Mg 상호 확산에 따른 원소 교환의 영향을 가장 직접적으로 받기 때문인 것으로 생각된다. AOA에서 감람석과 단사회석 사이의 평형상태 원소 분배(식 (20))는 온도에 따라 크게 변하기 때문에(Loucks, 1996) 수치 모델에 반영하였다. 하지만 단사회석에서 Fe-Mg 상호 확산 속도(Müller *et al.*, 2013)가 감람석의 그것보다 약 5에서 7승 정도 더 느리기 때문에 유의미한 변화는 나타나지 않았다(Fig. 5e의 inset).

Kainsaz AOA 감람석의 Fa 함량은 Fig. 5에 보이는 것처럼 중심부에선 약 8 mol% 정도이며 외곽으로 갈수록 점점 높아져 약 20 mol%에 이른다. 이는 수치 모델이 예측한 조성(Fig. 5e)과는 전혀 다르다. Han 외 (2022)에서는 이 차이를 설명하기 위해서는 열변성 정도가 다른 CO 콘드라이트의 AOA 감람석의 조닝 양상, 크기와 화학 조성, 그리고 공극(porosity)을 체계적이고 면밀히 추가 연구할 필요가 있다고 제안하였다. 만약 철감람석이 새롭게 만들어지는 Fe-Mg 반응면(reaction front)이 기존 고토감람석 내부로 진행된다면, 기존 광물의 크기와 광물간 입계는 변하지 않을 수 있을 것이다(Cole *et al.*, 2004). 앞으로는 이런 반응-확산 모델을 기존 빠른 입계 확산 모델과 병합하는 노력이 요구된다.

이러한 한계에도 불구하고, Han 외 (2022)에서는 AOA의 투과전자현미경 관찰을 통해 확인한 감람석의 결정축을 따라 성장한 철감람석(fayalite)과 크롬철석(chromite)의 존재로부터 열변성에 이어 열수 변질작용이 있었음을 규명하였다. 그리고 유체가 존재하는 환경에서 일반적으로 확산 속도가 크게 증가하기 때문에(Costa and Chakraborty, 2008; Hier-Majumder, Ander-

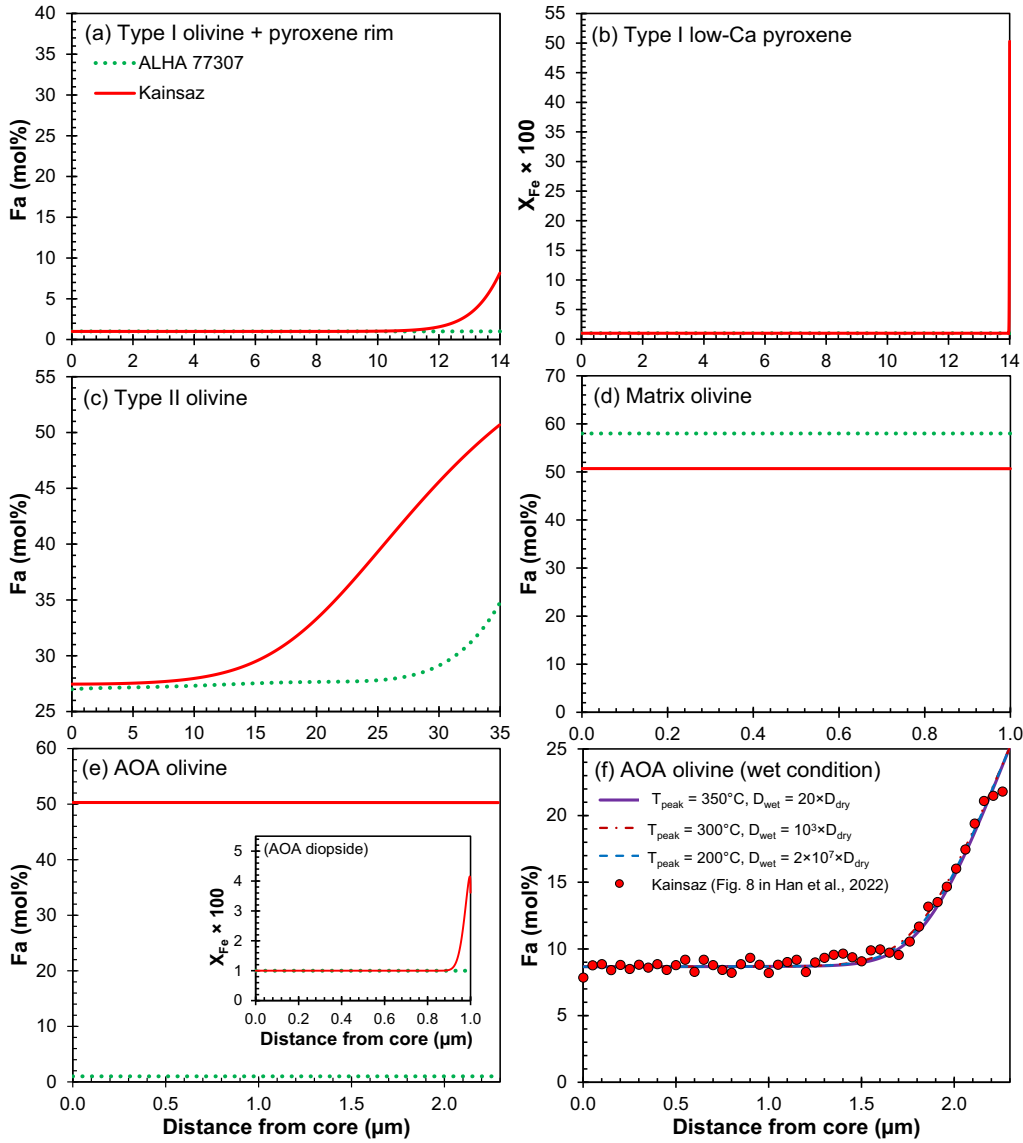


Fig. 5. Model zoning profiles (solid lines) for Fe contents in olivine and pyroxene based on the closed-system Fe^{2+} - Mg^{2+} interdiffusion between matrix, chondrule, and AOA minerals from the Kainsaz chondrite. Initial Fe contents (dotted line) of mineral components are assumed to be the same as those in the most primitive CO chondrite ALHA 77307. The model profile for (a) type I chondrule olivine surrounded by pyroxene, (b) type I chondrule low-Ca pyroxene, (c) type II chondrule olivine, (d) olivine in the matrix, and (e) AOA olivine and diopside (inset), assuming a simple global thermal metamorphism on the Kainsaz parent body. Since the model profile for AOA olivine (e) is completely inconsistent with observed profile (closed circles in (f)), a hydrothermal alteration is required to result in diffusion profile at the rim of AOA olivine.

son and Kohlstedt, 2005), type I 콘드롤과 type II 콘드롤 감람석의 Fa 함량에 영향을 주지 않을 정도로 낮은 온도(350°C)에서도 충분히 AOA 감람석의 Fe-Mg 조닝을 설명할 수 있음을 간단한 확산 모델을 통해 보여주었다(Fig. 5f).

마그네슘 동위원소의 경우 원소의 확산이 운동학적 동위원소 분별을 가져온다는 것이 밝혀졌기 때문에 (Chopra *et al.*, 2012), Fe-Mg 상호 확산처럼 화학 조성의 변화를 가져오는 경우에 운동학적 동위원소 분별 효과를 동시에 고려해야 할 것이다. 특히, 고온이나 유체가 있

어 확산이 매우 빠를 것으로 예상되는 환경에서는 더욱 그러하다.

결 론

본 연구에서는 빠른 입계 확산 모델을 유한차분법을 이용해 수치 계산하는 방법에 대해 소개했다. 이 모델을 지구화학 및 우주화학 연구에 적용하여 후퇴 변성 단계에서 원소 또는 동위원소의 이동과 확산에 대해 논의하였다.

수립된 빠른 입계 확산 수치 모델을 통해 1) CH 콘드라이트의 AOA내 사장석의 ^{26}Mg 조성 변화와 2) CO 콘드라이트의 콘드롤, AOA, 기질 구성 광물간 Fe-Mg 조성이 구성 광물간 동위원소 또는 원소 교환과 확산에 따른 것임을 확인하였다. 또한 본 연구로 수립된 수치 모델이 태양계 성운의 고온 환경에서 수 분에서 수 일 내의 매우 짧은 시간에 일어나는 확산과 소행성의 저온 환경에서 수 백만년 동안 일어나는 확산에 모두 적용될 수 있음을 보였다.

광물 결정의 표면에서는 평형상태에 도달할 수 있다는 빠른 입계 확산 모델에서의 가정을 기반으로 평형상태 동위원소 질량 분배와 평형상태 원소 분배도 수치 모델에 포함하였다. 향후 미세한 영역에서 보이는 광물 내 확산 분포를 설명하는데 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

암석을 구성하는 광물이 여러 종류일 경우에 폐쇄 온도는 확산이 가장 느린 광물종에 의해서만 결정되는 것이 아니라 전체 광물들의 함량비에도 크게 영향을 받는다는 것을 수치 모델을 통해 확인할 수 있었다.

사 사

논문 초안을 검토해 준 김태환 박사와 논문의 미비점을 지적해 준 익명의 심사자들에게 감사드립니다. 연구는 해양수산부의 재원으로 극지연구소의 지원을 받아 수행되었습니다(과제번호: PE23050).

REFERENCES

Amelin, Y., Krot, A.N., Hutcheon, I.D. and Ulyanov, A.A., 2002, Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science* 297(5587), 1678-1683.
Bonamici, C.E., Kozdon, R., Ushikubo, T. and Valley, J.W., 2011, High-resolution PTt paths from $\delta^{18}\text{O}$ zoning in

titanite: A snapshot of late-orogenic collapse in the Grenville of New York. *Geology* 39(10), 959-962.
Buening, D.K. and Buseck, P.R., 1973, Fe-Mg lattice diffusion in olivine. *J. Geophys. Res.* 78(29), 6852-6862.
Campbell, A.J. and Humayun, M., 2004, Formation of metal in the CH chondrites ALH 85085 and PCA 91467. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68(16), 3409-3422.
Campbell, A.J., Humayun, M., Meibom, A., Krot, A.N. and Keil, K., 2001, Origin of zoned metal grains in the QUE94411 chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65(1), 163-180.
Chakraborty, S., 2008, Diffusion in solid silicates: A tool to track timescales of processes comes of age. *Annu. Rev. Earth. Planet. Sci.* 36, 153-190.
Chizmadia, L.J., Rubin, A.E. and Wasson, J.T., 2002, Mineralogy and petrology of amoeboid olivine inclusions in CO_3 chondrites: Relationship to parent-body aqueous alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* 37(12), 1781-1796.
Chopra, R., Richter, F.M., Bruce Watson, E. and Scullard, C.R., 2012, Magnesium isotope fractionation by chemical diffusion in natural settings and in laboratory analogues. *Geochim. Cosmochim. Acta* 88, 1-18.
Clayton, R.N. and Mayeda, T.K., 1977, Correlated oxygen and magnesium isotope anomalies in Allende inclusions, I: Oxygen. *Geophys. Res. Lett.* 4(7), 295-298.
Cole, D.R., Larson, P.B., Riciputi, L.R. and Mora, C.I., 2004, Oxygen isotope zoning profiles in hydrothermally altered feldspars: Estimating the duration of water-rock interaction. *Geology* 32(1), 29-32.
Connelly, J.N., Bizzarro, M., Krot, A.N., Nordlund, Å., Wielandt, D. and Ivanova, M.A., 2012, The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science* 338(6107), 651-655.
Costa, F. and Chakraborty, S., 2008, The effect of water on Si and O diffusion rates in olivine and implications for transport properties and processes in the upper mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 166(1-2), 11-29.
Crank, J., 1975, *The mathematics of diffusion*, 2nd ed. Oxford University Press, New York.
Dohmen, R., Becker, H.-W. and Chakraborty, S., 2007, Fe-Mg diffusion in olivine I: experimental determination between 700 and 1,200°C as a function of composition, crystal orientation and oxygen fugacity. *Phys. Chem. Miner.* 34(6), 389-407.
Dohmen, R. and Chakraborty, S., 2003, Mechanism and kinetics of element and isotopic exchange mediated by a fluid phase. *Am. Miner.* 88(8-9), 1251-1270.
Dohmen, R. and Milke, R., 2010, Diffusion in polycrystalline materials: Grain boundaries, mathematical models, and experimental data. *Rev. Miner. Geochem.* 72(1), 921-970.
Dohmen, R., Ter Heege, J.H., Becker, H.-W. and Chakraborty, S., 2016, Fe-Mg interdiffusion in orthopyroxene. *Am. Miner.* 101, 2210-2221.
Eiler, J.M., Baumgartner, L.P. and Valley, J.W., 1992, Inter-

- crystalline stable isotope diffusion: a fast grain boundary model. *Contrib. Miner. Petrol.* 112(4), 543-557.
- Han, J., Park, C. and Brearley, A.J., 2022, A record of low-temperature asteroidal processes of amoeboid olivine aggregates from the Kainsaz CO3.2 chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 322, 109-128.
- Hier-Majumder, S., Anderson, I.M. and Kohlstedt, D.L., 2005, Influence of protons on Fe-Mg interdiffusion in olivine. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 110(B2).
- Imae, N. and Nakamura, Y., 2018, A new mineralogical approach for CO₃ chondrite characterization by X-ray diffraction: Identification of primordial phases and thermal history. *Meteorit. Planet. Sci.* 53(2), 232-248.
- Ito, M. and Messenger, S., 2010, Thermal metamorphic history of a Ca, Al-rich inclusion constrained by high spatial resolution Mg isotopic measurements with NanoSIMS 50L. *Meteorit. Planet. Sci.* 45(4), 583-595.
- Jacobsen, B., Yin, Q., Moynier, F., Amelin, Y., Krot, A.N., Nagashima, K., Hutcheon, I.D. and Palme, H., 2008, ²⁶Al-²⁶Mg and ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb systematics of Allende CAIs: Canonical solar initial ²⁶Al/²⁷Al ratio reinstated. *Earth Planet. Sci. Lett.* 272, 353-364.
- Jenkin, G.R.T., Farrow, C.M., Fallick, A.E. and Higgins, D., 1994, Oxygen isotope exchange and closure temperatures in cooling rocks. *J. Met. Geol.* 12(3), 221-235.
- Joesten, R., 1991, Grain-boundary diffusion kinetics in silicate and oxide minerals, Diffusion, atomic ordering, and mass transport. Springer, pp. 345-395.
- Jones, R.H. and Rubie, D.C., 1991, Thermal histories of CO₃ chondrites: Application of olivine diffusion modelling to parent body metamorphism. *Earth Planet. Sci. Lett.* 106(1-4), 73-86.
- Kawasaki, N., Park, C., Sakamoto, N., Park, S.Y., Kim, H.N., Kuroda, M. and Yurimoto, H., 2019, Variations in initial ²⁶Al/²⁷Al ratios among fluffy Type A Ca-Al-rich inclusions from reduced CV chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 511, 25-35.
- Kawasaki, N., Simon, S.B., Grossman, L., Sakamoto, N. and Yurimoto, H., 2018, Crystal growth and disequilibrium distribution of oxygen isotopes in an igneous Ca-Al-rich inclusion from the Allende carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 221, 318-341.
- Kawasaki, N., Wada, S., Park, C., Sakamoto, N. and Yurimoto, H., 2020, Variations in initial ²⁶Al/²⁷Al ratios among fine-grained Ca-Al-rich inclusions from reduced CV chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 279, 1-15.
- Kita, N.T., Ushikubo, T., Knight, K.B., Mendybaev, R.A., Davis, A.M., Richter, F.M. and Fournelle, J.H., 2012, Internal ²⁶Al-²⁶Mg isotope systematics of a Type B CAI: Remelting of refractory precursor solids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 86, 37-51.
- Kita, N.T., Yin, Q.-Z., MacPherson, G.J., Ushikubo, T., Jacobsen, B., Nagashima, K., Kurahashi, E., Krot, A.N. and Jacobsen, S.B., 2013, ²⁶Al-²⁶Mg isotope systematics of the first solids in the early solar system. *Meteorit. Planet. Sci.* 48(8), 1383-1400.
- Krot, A.N., Fagan, T.J., Nagashima, K., Petaev, M.I. and Yurimoto, H., 2005, Origin of low-Ca pyroxene in amoeboid olivine aggregates: Evidence from oxygen isotopic compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69(7), 1873-1881.
- Krot, A.N., Nagashima, K., Bizzarro, M., Huss, G.R., Davis, A.M., Meyer, B.S. and Ulyanov, A.A., 2008, Multiple generations of refractory inclusions in the metal-rich carbonaceous chondrites Acfer 182/214 and Isheyevo. *Astrophys. J.* 672(1), 713-721.
- Krot, A.N., Park, C. and Nagashima, K., 2014, Amoeboid olivine aggregates from CH carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 139(0), 131-153.
- Lee, T., Papanastassiou, D.A. and Wasserburg, G.J., 1977, Aluminum-26 in the early solar system-Fossil or fuel. *Astrophys. J. Lett.* 211, L107-L110.
- Loucks, R.R., 1996, A precise olivine-augite Mg-Fe-exchange geothermometer. *Contrib. Miner. Petrol.* 125(2-3), 140-150.
- MacPherson, G.J., Kita, N.T., Ushikubo, T., Bullock, E.S. and Davis, A.M., 2012, Well-resolved variations in the formation ages for Ca-Al-rich inclusions in the early Solar System. *Earth Planet. Sci. Lett.* 331, 43-54.
- Meibom, A., Desch, S.J., Krot, A.N., Cuzzi, J.N., Petaev, M.I., Wilson, L. and Keil, K., 2000, Large-scale thermal events in the solar nebula: Evidence from Fe, Ni metal grains in primitive meteorites. *Science* 288(5467), 839-841.
- Meibom, A., Petaev, M.I., Krot, A.N., Wood, J.A. and Keil, K., 1999, Primitive FeNi metal grains in CH carbonaceous chondrites formed by condensation from a gas of solar composition. *J. Geophys. Res.* 104(E9), 22053-22059.
- Müller, T., Dohmen, R., Becker, H., Ter Heege, J.H. and Chakraborty, S., 2013, Fe-Mg interdiffusion rates in clinopyroxene: experimental data and implications for Fe-Mg exchange geothermometers. *Contrib. Miner. Petrol.* 166(6), 1563-1576.
- Nagashima, K., Krot, A.N. and Komatsu, M., 2017, ²⁶Al-²⁶Mg systematics in chondrules from Kaba and Yamato 980145 CV3 carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 201, 303-319.
- Petaev, M.I., Wood, J.A., Meibom, A., Krot, A.N. and Keil, K., 2003, The ZONMET thermodynamic and kinetic model of metal condensation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(9), 1737-1751.
- Ruzicka, A., Floss, C. and Hutson, M., 2012, Amoeboid olivine aggregates (AOAs) in the Efremovka, Leoville and Vigarano (CV3) chondrites: A record of condensate evolution in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* 79(0), 79-105.
- Schauble, E.A., 2011, First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbon-

- ate and hexaaquamagnesium (2+) crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75(3), 844-869.
- Schwinger, S., Dohmen, R. and Schertl, H.-P., 2016, A combined diffusion and thermal modeling approach to determine peak temperatures of thermal metamorphism experienced by meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 191, 255-276.
- von Seckendorff, V. and O'Neill, H.S.C., 1993, An experimental study of Fe-Mg partitioning between olivine and orthopyroxene at 1173, 1273 and 1423 K and 1.6 GPa. *Contrib. Miner. Petrol.* 113(2), 196-207.
- Watson, E.B. and Baxter, E.F., 2007, Diffusion in solid-Earth systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* 253(3-4), 307-327.
- Yurimoto, H., Morioka, M. and Nagasawa, H., 1989, Diffusion in single crystals of melilite: I. Oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53(9), 2387-2394.

Received September 8, 2023

Review started September 11, 2023

Accepted September 22, 2023

[저 자 정 보]

• 박창근 : 극지연구소 지권연구본부/책임연구원