

리트벨트법을 이용한 용출된 적철석-티탄철석의 결정구조 연구

Crystal structure of hematite-ilmenite exsolution using Rietveld structural refinement

황길찬(Gil Chan Hwang) · 김영호(Young Ho Kim)*

경상대학교 지구환경과학과(yhkim@gnu.ac.kr)

1. 서언

Hematite(Fe_2O_3)와 ilmenite(FeTiO_3)는 육방정계 (hexagonal system ($Z=6$))에 속하며 hematite는 R-3C, ilmenite는 R-3 구조를 갖는 hematite 그룹에 속하는 광물이다 (그림 1). Hematite-ilmenite exsolution 광물은 하나의 용융체가 냉각되는 과정에서 두 가지 광물로 분리되어 존재하는 용출조직 형태를 가지고 있다. 따라서 두 광물은 X-선 회절패턴에서 매우 유사한 두 개의 패턴을 보인다. Hematite-ilmenite exsolution 광물은 지자기와 고지자기의 특성연구에 있어 중요한 광물중 하나이다. 용출된 Hematite-ilmenite의 기존 연구로 자성 (magnetization)과 상관계 (phase diagram)에 대한 연구가 많이 이루어 졌다 (Harrison *et al.*, 2000; Robinson *et al.*, 2002; Kasama *et al.*, 2003; Harrison, 2006; Robinson *et al.*, 2006; McEnroe *et al.*, 2007; Burton *et al.*, 2008)

용출된 두 광물은 나노 크기의 라멜라 타입으로 섞여 있어, 두 광물을 분리하기는 용이하지 않다. 따라서 리트벨트 분석을 이용하여 구성광물의 상태 및 상관관계를 확인하고자 한다.

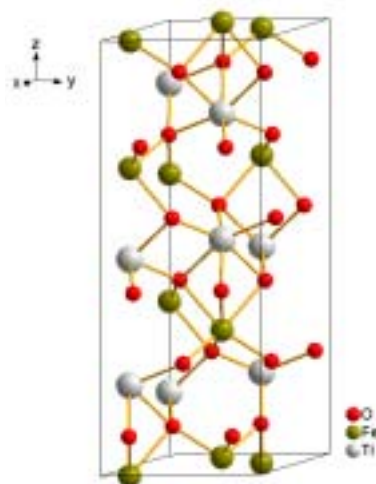


Figure 1. Ilmenite structure of the rhombohedra system in R-3. Hematite is the iso-structure with ilmenite, but there is Fe atom instead of Ti. Hematite is in R-3c.

2. 시료 채취 및 실험 방법

Hematite-ilmenite exsolution 시료는 캐나다 Quebec, Allard Lake 인근에서 산출된 것이다. 괴상의 시료를 파쇄한 후, 실체현미경 하에서 hematite-ilmenite exsolution 시료를 분리하여 XRD 및 EPMA 분석을 실시하였다.

X-선 회절분석은 SIEMENS D5005 고분해능 회절분석기기를 이용하였다 (그림 2). 시료 측정은 원형 형태의 플라스틱 시료홀더를 (ϕ 25mm, depth 1.3mm) 사용하여 측정하였다. 분석조건은 스텝모드를 선택하였고 분석범위는 $10\sim 120^\circ/2\theta$ 에서 측정하였다. 스텝 크기는 0.02° , 시간/스텝은 10 sec, 총스텝은 5501이다. 측정시간은 15h 16m 50s, 전압/전류는 40 kV/35 mA이다. 시료는 30 rpm으로 회전을 시키면서 측정을 하였다. X-선은 흑연단색화장 치와 함께 Cu-K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) 선을 사용하였다. 기본 슬릿 (divergence-antiscattering slits)은 $1^\circ-1^\circ$ 사용하였고, receiving slit은 0.2 mm의 조건하에서 측정하였다. 측정결과 회절선은 hematite $33.40^\circ/2\theta$ 에서 (104)이 1503 count, ilmenite $32.88^\circ/2\theta$ 에서 (104)이 2887 count의 최고 강도값을 나타냈었다. 회절선의 확인은 hematite PDF #72-0469, ilmenite #75-0519와 일치함을 확인하였다

리트벨트 방법

리트벨트 구조 재해석은 Fullprof suite를 사용하여 계산하였다 (Rietveld 1969; Rodríguez-Carvajal 2001). 사용한 회절선 프로파일 계산은 Tompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (Finger *et al.*, 1994) 함수를 사용하였다. 초기 구조해석 모델로 hematite는 Harrison *et al.* (2000), ilmenite는 Rozenberg *et al.* (2002)을 사용하였다. 재해석과정은 기저선 설정 후 격자상수를 값을 다시 결정하였고, 다음으로 시료의 편향성 인자와 비대칭성인자를 40° 고려하였다. 마지막으로 각각의 원자자리에 대한 재해석과정으로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

리트벨트 구조 재해석 결과 리트벨트 R 지수 값은 $R_p= 10.1/ 10.2 \%$, $R_{wp}= 13.5/ 13.7 \%$, $R_{exp}= 10.69/ 10.77 \%$, $R_B= 6.50/ 5.76 \%$, S (GofF, Goodness of fit)= 1.3/ 1.3 (ilmenite/hematite)이다. 격자 상수 값은 $a= 5.0851(3)/ 5.0462(3)\text{\AA}$, $c= 14.0570(9)/ 13.779(1)\text{\AA}$ 이고 체적은 $V= 314.79(3)/ 303.85(3)\text{\AA}^3$, 두 광물의 격자상수 값이 상당히 가까움을 알 수 있다. 이 차이는 $a= 0.0389\text{\AA}$, $c= 0.278\text{\AA}$, $V= 10.94\text{\AA}^3$ 의 차이값을 가진다.

XRD 결과 두 광물의 회절선은 유사한 패턴을 보이며, EPMA 결과 두 시료는 거의 순수한 결정을 이루고 있음을 알 수 있었다. 또한 이 시료에 대한 Rietveld refinement 분석 결과 두 시료의 비율은 69.71(2.43) : 30.09(0.75)의 비율로 ilmenite가 많이 존재하고 있다. 구조적으로 hematite의 경우 Rozenberg *et al.* (2002)와 ilmenite의 경우 Harrison *et al.* (2000)의 구조분석 값과 잘 일치함을 확인 할 수 있었다.

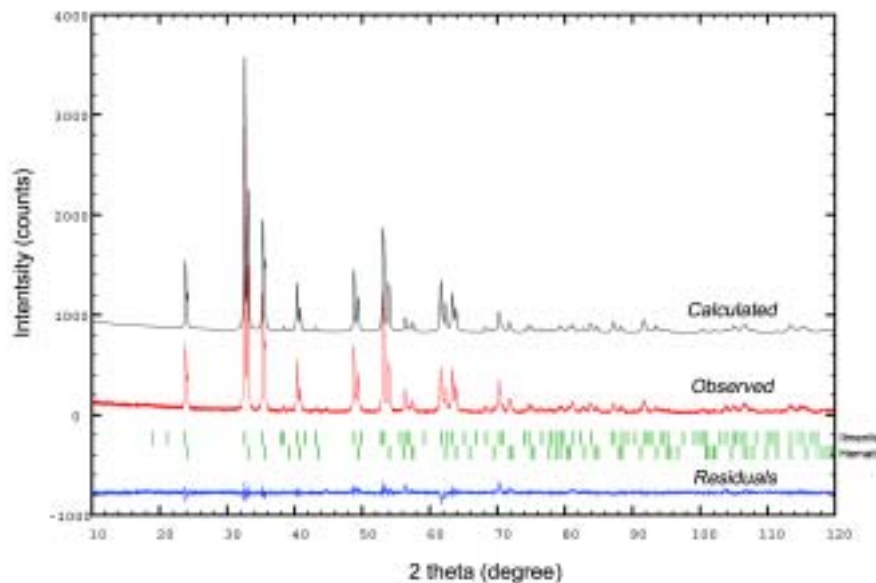


Figure 2. Diffraction pattern of Rietveld refinement of the hematite and ilmenite exsolution. Starting model was used Harrison *et al.* (2000) and Rozenberg *et al.* (2002), respectively. Vertical bars are Bragg reflection.

참고문헌

- Burton, B.P., Robinson, P., McEnroe, S.A., Fabian, K., and Ballar, T.B. (2008) A low-temperature phase diagram for ilmenite-rich compositions in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$. *American Mineralogist*, 93, 1260-1272.
- Finger, L.W., Cox, D.E., and Jephcoat, A.P. (1994) A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of Applied Crystallography*, 27(6), 892-900.
- Harrison, R.J., Redfern, S.A.T., and Smith, R.I. (2000b) In-situ study of the R-3 to R-3c phase transition in the ilmenite-hematite solid solution using time-of-flight neutron powder diffraction. *American Mineralogist*, 85, 194-205.
- Harrison, R.J. (2006) Microstructure and magnetism in the ilmenite-hematite solid solution: A Monte Carlo simulation study. *American Mineralogist*, 91, 1006-1024.
- Kasama, T., Golla-Schindler, U., and Putnis, A. (2003) High-resolution and energy-filtered TEM of the interface between hematite and ilmenite exsolution lamellae: Relevance to the origin of lamellar magnetism. *American Mineralogist*, 88, 1190-1196.
- McEnroe, S.A., Robinson, P., Langenhorst, F., Frandsen, C., Terry, M.P., and Boffa Ballaran, T. (2007) Magnetization of exsolution intergrowths of hematite and ilmenite: Mineral chemistry, phase relations, and magnetic properties of hemo-ilmenite ores with micron- to nanometer-scale lamellae from Allard Lake, Quebec. *J. Geophys. Res.*, 112.
- Rietveld, H.M. (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- Robinson, P., Harrison, R.J., McEnroe, S.A., and Hargraves, R.B. (2002) Lamellar

magnetism in the haematite-ilmenite series as an explanation for strong remanent magnetization. *Nature*, 418, 517-520.

Robinson, P., Harrison, R.J., and McEnroe, S.A. (2006) Fe²⁺/Fe³⁺ charge ordering in contact layers of lamellar magnetism: Bond valence arguments. *American Mineralogist*, 91, 67-72.

Rodríguez-Carvajal (2001) Fullprof 2000 manual (v2001).

Rozenberg, G.K., Dubrovinsky, L.S., Pasternak, M.P., Naaman, O., Le Bihan, T., and Ahuja, R. (2002) High-pressure structural studies of hematite Fe₂O₃. *Physical Review B*, 65(6), 064112.