

하동 회장암체 내에서 산출하는 티탄철석의 결정화학

Crystal Chemistry of Ilmenite from the Hadong Anorthosite Massif

최진범(Jin Beom Choi) · 조현구(Hyen Goo Cho)

경상대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea)

경상대학교 기초과학연구소

(Basic Science Research Institute, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea)

요약 : 경남 하동군 일대에 분포하는 회장암체 내의 티탄철석 (ilmenite) 을 대상으로 전자현미분석, 뫼스bauer 분광분석 및 X선분말법을 이용한 리트벨트 (Rietveld) 구조해석법을 통하여 결정화학적 특성을 상세히 규명하였다. 티탄철석을 함유하고 있는 회장암은 사장석, 사방휘석, 각섬석, 흑운모, 녹니석, 인회석, 갈럼석, 저어콘 등 복잡한 광물조성을 나타내고 있다. 사장석은 Ab 28-57 정도의 안데신에 해당되며, 사방휘석은 Fs 62-70 정도의 철하이퍼신에 속한다. 티탄철석은 R $\bar{3}$ 공간군을 가지는 삼방정계에 속하며, c축을 따라 Fe²⁺-팔면체층 (M1 자리) 과 Ti-팔면체층 (M2 자리) 이 교호하고 있다. 뫼스bauer 분석 결과 2개의 Fe²⁺ 자리 ($\delta=0.812, 0.890\text{mm/sec}$) 와 1개의 Fe³⁺ 자리 ($\delta=0.303\text{mm/sec}$) 를 갖는 것으로 판명되었으며, Fe³⁺/ Σ Fe 는 0.065이다. 전자현미분석과 뫼스bauer 분석을 통하여 계산된 티탄철석의 화학식은 Fe²⁺_{0.94}Fe³⁺_{0.07}Ti_{0.97}O₃이다. 리트벨트 구조해석 결과, M1자리에 대한 Fe의 점유율과 M2에 대한 Ti의 그것은 각각 91.2%와 89.4%로 나타났다. 이는 M1과 M2에 서로 Ti과 Fe²⁺가 일부 치환될 수 있음을 의미하지만, 자리점유율이 작은 M2자리가 Fe²⁺의 치환에 더 우호적임을 암시한다.

ABSTRACT : The detailed crystal chemistry of ilmenite from the Hadong massif was studied by the EPMA, Mössbauer spectroscopy, and Rietveld structural refinement using X-ray powder diffraction data. The ilmenite-bearing anorthosite shows complicated mineral assemblage which consists of plagioclase, clinopyroxene, hornblende, biotite, chlorite, apatite, allanite, and zircon. Anorthite is andesine in composition (Ab 28-57), and clinopyroxene drops in ferro-hypersthene (Fs 62-70). Ilmenite is trigonal symmetry with R $\bar{3}$ space group, whose structure shows the alternation of Fe²⁺ (M1 site) octahedral layer and Ti (M2 site) layer along c axis. Mössbauer spectroscopy indicates that there are three doubles which assigned to couple of Fe²⁺ ($\delta=0.812, 0.890\text{mm/sec}$) and one Fe³⁺ ($\delta=0.303\text{mm/sec}$) in octahedral sites. Their Fe³⁺/ Σ Fe is 0.065 and chemical formula is established as Fe²⁺_{0.94}Fe³⁺_{0.07}Ti_{0.97}O₃ using both EPMA and Mössbauer analysis. Rietveld structural refinement reveals that site occupancies of Fe in M1 and Ti in M2 are 91.2% and 89.4%, respectively. This implies that Ti and Fe²⁺ are alternatively occupy M1 and M2 sites. In addition, smaller M2 site is more preferable to Fe²⁺ occupancy over M1.

서 언

경남 하동군 일대에는 선캠브리아기의 지리산 편마암복합체를 관입하고 있는 회장암이 3km 정

도의 폭을 가지고 남북방향으로 길게 대상 분포하고 있다. 이 회장암체 내에는 우리 나라 유수의 고령토 광상이 널리 분포하고 있을 뿐만 아니라, 티타늄의 원료 광물인 티탄철석이 부존하고 있다

(정지곤과 김원사, 1988; 정지곤 외, 1989). 전체 계적으로 볼 경우, 경제적으로 중요한 티탄광석의 대부분은 정마그마성 광상 또는 이로부터 유래한 사광상과 깊은 관련을 갖고 있다. 특히 티탄광석의 모암이 회장암인 경우가 대부분이다. 또한 이들 회장암은 나이가 11~14.5 억년 정도의 원생대에 속하며, 사장석의 조성은 거의 전부가 안데신-라브라도라이트이고, 광석의 대부분은 티탄철석-적철석이다 (Herz, 1976; Philpotts, 1980; Guilbert and Park, 1986).

티탄철석의 화학식은 FeTiO_3 이고, 삼방정계에 속하며 공간군은 $R\bar{3}$ 이다. 티탄철석은 강옥 (corundum) 과 유사한 구조를 가지고 있는데, 티탄철석의 경우 팔면체층을 구성하는 양이온은 Fe^{2+} 와 Ti^{4+} 로써, 이들 양이온이 c축에 수직인 방향으로 한쪽은 면을 공유하고 다른 쪽은 꼭지점을 공유하면서 서로 교호하고 있다 (Lindsley, 1976; Waychunas, 1991). 티탄철석은 Fe^{2+} 와 Ti^{4+} 가 Fe^{3+} 에 의하여 치환되어 적철석과 고용체 관계를 이룬다. 이때 Fe^{3+} 가 치환할 경우 Fe^{2+} 와 Ti^{4+} 자리에 거의 같은 양씩 골고루 들어가는 것으로 알려져 있다 (Smyth and Bish, 1988). 이들 중 일부 성분은 자화가 일어날 경우 반대 방향으로 자화가 일어나는 성질을 가지고 있어 암석 자기 연구에 있어서도 중요한 광물이다 (Nord and Lawson, 1989; Banerjee, 1991). 티탄철석-적철석 고용체계 열에 있어, 자기적 성질은 결정구조 내에서의 질서-무질서 정도와 깊은 관련을 가지고 있다.

티탄철석과 관련된 연구는 티탄철석이 비교적 구조가 간단한 관계로 결정학이나 결정화학적 연구가 많이 수행되지는 않았다. X선 단결정법에 의한 연구 (Raymond and Wenk, 1971; Wechsler and Prewitt, 1984) 로 구조해석이 이루어졌으며, 티탄철석과 고용체를 이루는 적철석에 대한 뫼스바우어 분광분석 (Shirane et al., 1962; Vaughan and Drickamer, 1967; Warner et al., 1972) 은 Fe^{2+} 나 Fe^{3+} 이온의 치환특성이 다소 밝혀지기는 했으나 주로 자기적 특성 등에 초점을 맞추고 있다. 이들 연구는 구조 자리에 의한 Fe^{2+} , Fe^{3+} , 및 Ti^{4+} 이온들의 상세한 결정화학적 해석은 이루어지지 않고 있다.

이번 연구에서는 하동군 직전면 부근 회장암체 내에서 산출되는 티탄철석에 관하여 EPMA분석을 실시하여 화학조성을 결정하고, 뫼스바우어 분광분석 및 리트벨트 구조해석법 (Rietveld, 1967, 1969) 을 함께 사용하여, Fe^{2+} 의 서로 다른 팔면체 내의 자리점유와 Fe^{3+} 의 치환특성을 밝히는 결정화학적 특성을 상세하게 규명하였다.

연구 방법

티탄철석의 화학조성을 구하기 위하여 15kV의 가속전압과 20nA의 전류 조건에서 전자현미분석 (EPMA : CAMECA model SX-51) 을 실시하였으며, 티탄철석 구조내 철의 상태 (Fe^{2+} 와 Fe^{3+}) 와 그 양적인 비를 알기 위하여 뫼스바우어 분광분석을 수행하였다. 티탄철석의 상세한 구조 해석과 결정화학적 연구를 위하여 X선 분말 회절법에 의한 자료를 이용한 리트벨트 구조해석법을 사용하였다.

뫼스바우어 분광분석

순수하게 분리된 티탄철석 약 12mg을 아게이트 모르타르를 이용하여 미세한 분말로 만들었으며, 철 이온이 산화되는 것을 방지하기 위하여 아세톤을 넣어서 갈았다. 분말시료를 직경 1인치인 홀더 (holder) 에 채워서 상온에서 측정하였다. 뫼스바우어 스펙트럼은 Rd 매트릭스 내의 ^{57}Co 감마선 (20 millicurie) 을 이용하여 ASA (Austin Science Associates) 1200 뫼스바우어 분광분석기를 사용하여 기록하였다. 속도 범위 ± 4.0 mm/sec에서 사용된 채널 수는 308개이며, 약 17시간 실험하여 기저선이 80만 counts되게 기록하였다. 이 때 스펙트럼은 약 10%의 흡수도를 보여주었다. 기록된 스펙트럼은 P-90 PC에 저장하여 'MOS 90' 프로그램으로 fitting하였다. 뫼스바우어 스펙트럼의 형태로부터 처음에 2개의 doublet으로 계산을 시작하여, 최종적으로 3개의 doublet으로 분리하였다.

리트벨트 구조 Refinement

리트벨트 구조 refinement에 사용되는 X선 분말

Table 1. Experimental details and final parameters of structure refinement

Data collection	2θ scan range	10° ~ 120°
	Step size (°2θ)	0.05
	Step time (sec)	20
	Total steps	2201
	Max. intensity (counts)	3137
Least-square parameters	structure parameters	12
	experimental parameters	13
	N-P	2176
Refinement index (R-index)	Number of unique reflections	222
	R _p (%)	15.38
	R _{wp} (%)	21.45
	R _{exp} (%)	15.55
	S (GofF)	1.38
	R _B (%)	7.33
	Durbin-Watson d stats.	1.56
	Esd. to be multiplied by*	1.621
Full Width Half Maximum (FWHM)	U	0.015(5)
	V	0.010(5)
	W	0.006(1)

Note: N-P=no. of observation (steps) -no. of least-squares parameters

$$R_p = 100 \sum |Y_o - Y_c| / \sum Y_o$$

$$R_{wp} = 100 [\sum w(Y_o - Y_c)^2 / \sum w Y_o^2]^{1/2}$$

$$R_{exp} = [(N-P) / \sum w_i Y_o^2]^{1/2}$$

$$R_B = 100 \sum (|F_o|^2 - |F_c|^2) / \sum |F_o|^2 \text{ (Sakata and Cooper, 1979)}$$

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

* Correction for local correlations(B rar and Lelann, 1991)

회절 데이터는 고분해능 투과 X선 회절기 (High resolution transmitted X-ray diffractometer) SIEMENS D-5000을 사용하여 기록되었다. 시료는 최진범외 (1995)의 방법으로 준비하였으며, 흑연 모노크로메터에 의한 CuKα (40kV/25mA)의 단일파장 (λ=1.5406 Å)을 사용하여 스텝-스캔 방식으로 회절값을 기록하였다. 스텝 간격은 0.05° 2θ, 스텝 시간은 20초로 각각 설정하였으며, 10~120° 2θ 구간에서 총 2201개의 데이터가 수집되었다. 이때 최대강도는 3,137counts였으며, 이는 리트벨트 계산에 충분한 것으로 생각된다 (Post and Bish, 1989). 회절 분석에 대한 실험조건은 Table 1에 요약하였다.

리트벨트 refinement에는 DBW9006PC (Sakthivel

and Young, 1992) 소스 코드를 32비트 PC용으로 변환한 'WYRIET' 버전 3.0 (Schneider, 1993)을 사용하였다. 초기모델은 Wechsler와 Prewitt (1984)의 단결정 구조 데이터를 인용하였으며, 리트벨트 계산은 참여한 구조인자와 실험인자를 고정된 값에서 순차적으로 풀어주면서 파라미터의 수를 늘려나가는 방식으로 이루어졌다. 순서는 최진범외 (1995)의 방식으로 이루어졌으나, 투명성 인자를 포함한 가능한 모든 인자를 계산에 참여시켰다. 열진동 인자는 산소의 경우 1.2로 고정시켰고, Fe와 Ti에 대하여 등방성 변위 인자로 참여시켰다.

계산에 사용된 피크 함수는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합 형태인 Pseudo-Voigt (PV) 함수를 채택하였으며, 이때 중간 높이 최대폭 (FWHM)은 2가

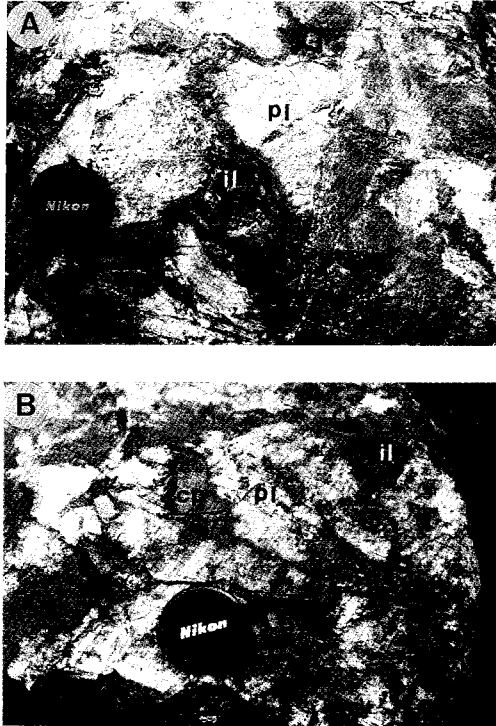


Fig. 1. (A) Ilmenite (il) fills interstices between large plagioclase (pl) crystals. (B) Anorthosite shows coexisting ilmenite (il) and chalcopyrite (cp).

변함에 따라 3개의 인자 U, V, W가 동시에 변하면서 계산 도중 결정된다. 티탄철석의 편향성 효과는 고려하지 않았다. 티탄철석 구조 refinement 결과를 나타내는 리트벨트 지수 (R-index) 와 인자들을 표 1에 요약하였다.

연구 대상

산출 상태

하동 회장암체 내에서 티탄-철광석은 산점상, 층상 또는 괴상으로 산출된다. 이번 연구에서는 하동군 북천면 직전리 부근에서 괴상으로 산출되는 광체를 대상으로 연구하였다. 광체의 주향은 N15E-N20W, 경사는 40도 내외를 가지지만 때로는 수직인 경우도 있다. 광체의 폭은 수십 cm~20m이고, 광석광물은 커다란 사장석 결정 사이의

공간에 다른 유색광물과 함께 충전되어 있는 양상을 보인다 (그림 1A). 광석광물의 대부분은 티탄철석이지만, 이외에도 자철석, 적철석, 금홍석, 황철석, 자류철석, 황동석 등이 소량으로 함유되어 있다 (그림 1B).

하동 회장암체를 이루고 있는 대부분의 회장암은 사장석과 각섬석으로 구성된 단순한 광물조성을 보이지만, 티탄철석을 포함하는 회장암은 매우 다양한 광물로 구성되어 있다. 티탄철석과 공존하는 광물에는 사장석, 사방휘석, 각섬석, 흑운모, 녹니석 등이 흔히 관찰되며, 인회석, 갈염석, 저어콘, 석영 등이 소량 포함되어 있다 (그림 2). 사장석은 Ab 28-57의 조성을 가지는 안데신에 속하며, 사방휘석은 Fs 62-70의 칠하이퍼신에 속한다. 저어콘 내에는 상당량의 란타늄 (La) 과 세륨 (Ce) 이 포함되어 있으며, 갈염석 내에는 소량의 하프늄 (Hf) 이 포함되어 있다.

화학조성

전자현미분석을 통하여 구한 티탄철석의 화학조성을 표 2에 나타내었다. 티탄철석 내에는 TiO₂의 함량이 50.25~52.25%, FeO의 함량이 46.02~48.75%으로 성분의 변화가 거의 없는 단종에 가까운 조성을 보여준다. 이외에 소량의 망간 (MnO=0.72~1.24%) 이 들어있을 뿐 나머지 원소들은 아주 미량으로 포함되어 있다. 표 2에서 보는 바와 같이 티타늄의 함량이 감소하면 그에 상응하여 철의 양이 증가하는 것으로 보아, 티타늄과 철 사이에 서로 치환 관계가 존재함을 알 수 있다. 한편, 전자현미분석에서는 Fe²⁺와 Fe³⁺의 구분이 불가능하여, 실제 티탄철석내의 일부 Fe는 Fe³⁺로 존재할 것으로 추측된다. 이는 뫼스바우어 분광분석을 통하여 정확하게 결정될 것이다.

결정 구조

티탄철석은 삼방정계에 속하며 공간군은 R $\bar{3}$ 로써 강육과 유사한 구조를 가지고 있다. 강육은 공간군이 R $\bar{3}c$ 이고, 구조내에서 산소 원자는 근사적인 육방최밀격자 (hcp) 를 이루며, 산소 원자층 사

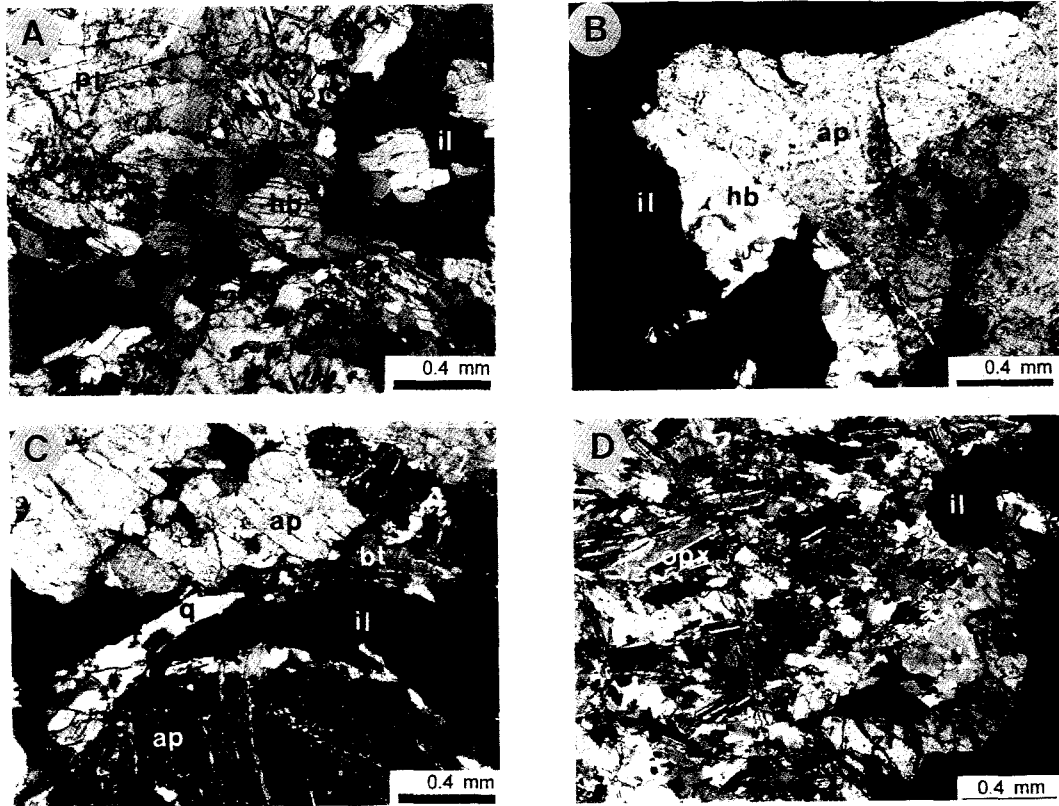


Fig. 2. Photomicrographs of ilmenite occurrences. (A) Ilmenite (il) with coexisting plagioclase (pl) and hornblende (hb). B. Large apatite (ap) crystal, ilmenite (il) and hornblende (hb). C. Quartz (q) and biotite (bt) grains between large apatite (ap) and ilmenite (il) grains. D. orthopyroxene (opx) and zircon (zr) coexisting ilmenite (il).

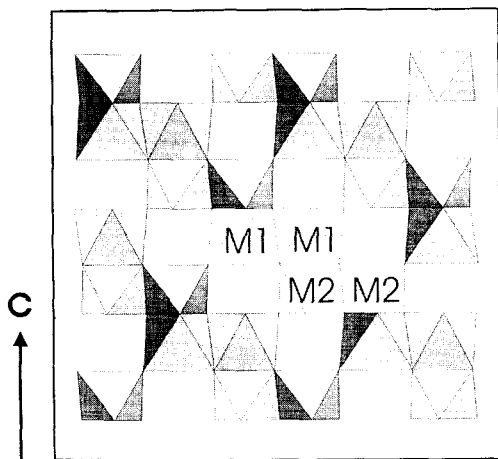


Fig. 3. The crystal structure of ilmenite along c axis.

이에 양이온으로써 Al이 팔면체 자리에 들어간다

(Putnis, 1992 ; Müller, 1993). 각 Al-팔면체층들은 a축 방향으로 팔면체 자리 3개 중 1개가 비워있는 구조를 가진다. 한편 c축 방향으로 팔면체들은 한쪽은 면을 공유하고 다른 쪽은 꼭지점을 공유하면서 Al-Al 쌍을 이루며 이들이 교호하는 구조를 갖고 있다. Al-O 사이의 평균 거리는 약 1.913 Å 이 되며, c축 방향을 따라 상하로 공유하는 팔면체들이 모두 크기가 같아 팔면체의 능이 c축에 평행하게 된다.

한편, 티탄철석의 구조는 산소 원자층 사이에 들어가는 양이온이 Fe²⁺와 Ti⁴⁺인데, 이들 양이온이 c축에 수직인 방향으로 서로 교호하고 있다 (Lindsley, 1976 ; Waychunas, 1991). 즉 각 층은 전부 Fe (M1 자리) 이든지 전부 Ti (M2 자리) 로 채워진다. 서로 크기가 다른 팔면체들이 c축

Table 2. Electron microprobe analyses of ilmenite

Sample #	#1	#2	#3	#4	#5	average
TiO ₂	52.25	51.28	51.14	50.40	50.25	51.06
SiO ₂	0.05	0.02	0.06	0.04	0.04	0.04
Al ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO*	46.02	47.00	47.93	48.75	48.05	47.55
MgO	0.00	0.01	0.04	0.09	0.04	0.04
MnO	1.20	1.24	1.07	0.72	0.90	1.02
NiO	0.01	0.00	0.00	0.02	0.10	0.02
CaO	0.06	0.06	0.03	0.03	0.01	0.04
total	99.60	99.63	100.27	100.05	99.40	99.79
Numbers of cations on the basis of 3 oxygens						
Ti	0.997	0.983	0.977	0.968	0.971	0.979
Si	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.976	1.002	1.018	1.041	1.032	1.014
Mg	0.000	0.000	0.002	0.003	0.002	0.001
Mn	0.026	0.027	0.023	0.016	0.019	0.022
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001
Ca	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001
Σ	2.002	2.015	2.031	2.028	2.028	2.019

* Fe is assumed to be Fe²⁺.

방향으로 배열되기 때문에 티탄철석의 대칭도는 강옥에 비하여 감소하게 되고 공간군이 R $\bar{3}$ 가 된다. 강옥 구조에서와 같이 팔면체들은 위와 아래층에 있는 다른 팔면체와 한쪽은 면을 또 다른 쪽은 꼭지점을 공유하면서 Fe-Ti가 쌍을 이룬다 (그림 3). M1(Fe)-O 사이의 평균 거리는 2.08Å이며, M2(Ti)-O 사이의 평균 거리는 1.98Å이 되어 강옥의 구조와는 달리 Fe-Ti쌍을 이루는 팔면체가 c축 방향으로 다소 엇갈리게 놓여 있다. 티탄철석은 Fe²⁺와 Ti⁴⁺가 Fe³⁺에 의하여 치환되어 적철석과 고용체 관계를 이루는데, Fe³⁺가 치환할 경우 Fe²⁺와 Ti⁴⁺ 자리에 거의 같은 비율로 들어간다고 알려져 있다 (Smyth and Bish, 1988). 한편, 능과 변을 공유하는 규산염광물에 있어서는 동일 층내에서도 서로 다면체의 크기가 달라지는 것과는 달리 티탄철석은 각 층에서의 팔면체는 모두 같은 크기로 이루어져 있다.

결과 및 토론

뫼스바우어 분광분석

최종적으로 3개의 doublet으로 fitting($\chi^2=293$)된 티탄철석에 대한 뫼스바우어 스펙트럼은 그림

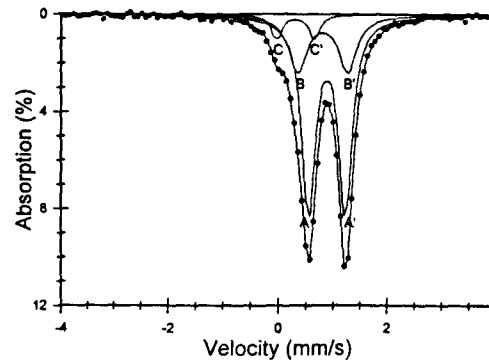


Fig. 4. Fianl fitted Mössbauer spectrum of ilmenite.

Table 3. Mössbauer parameters for ilmenite.

Assignment	IS(δ)	QS(Δ)	Width	% Area	χ^2
Fe ²⁺ AA'	0.890	0.680	0.304	67.63	293.0
Fe ²⁺ BB'	0.812	0.919	0.403	25.92	
Fe ³⁺ CC'	0.308	0.687	0.231	6.45	

All values of IS, QS, and width in mm/sec.

4에 나타내었으며, 피스바우어 계수들은 표 3에 요약하였다.

그림 4와 표 3에서 나타내었듯이, CC' doublet의 isomer shift (δ) 값은 0.308mm/sec로 티탄철석 내 Fe³⁺의 팔면체 자리임을 보여준다. 이는 티탄철석이 함유한 Fe 이온은 모두 Fe²⁺로 존재하는 것이 아니라 Fe³⁺도 소량 존재하며, 면적비로 구해진 Fe³⁺가 6.45%로 분석되었다. 이 값을 이용하여 재계산된 티탄철석의 화학조성은 TiO₂ 51.06, MnO 1.02, FeO 44.48, Fe₂O₃ 3.41wt.%이며, 이로부터 Fe²⁺_{0.95}Fe³⁺_{0.05}Ti_{0.97}O₃로 화학식이 다시 계산되었다. 티탄철석과 적철석은 상온에서 제한된 범위의 고용체 계열을 이루는데, 티탄철석 내 적철석의 비는 3.3%로 밝혀졌다.

티탄철석의 Fe²⁺의 팔면체자리로 지명된 2개의 doublet의 δ 값은 각각 0.890mm/sec (AA') 와 0.812mm/sec (BB') 를 갖는다. 일반적으로 팔면체 자리를 차지하는 Fe²⁺이온의 δ 값은 1.0mm/sec 이상의 값을 보여준다 (Bancroft, 1983 ; Kim et al., 1988). 티탄철석의 δ 값은 다소 낮음을 알 수 있다. 이는 규산염광물의 팔면체 자리보다 산화염광물의 팔면체 자리가 작을 뿐만 아니라, 실험상의 에러도 영향을 끼친 것으로 생각된다. 피스바우어 분광 스펙트럼 같이 중첩된 피크들로 이루어진 곡선을 fitting 할 경우, 통계적인 정확도를 높이기 위해서는 충분한 시간을 주어 데이터를 기록하여 기저선이 백만 counts 이상이 되게 하고, 주어진 범위 내에서 512 channel의 데이터가 모두 수집되어야 한다. 이번의 실험은 물리학 실험의 특성에 맞게 조절된 범위의 기자재를 사용한 까닭에 ± 4 mm/sec의 주어진 범위에서 총 308 채널의 데이터가 기록되었다. 이는 두 개의 doublet으로 분리할 때 데이터 수가 적음으로 인하여

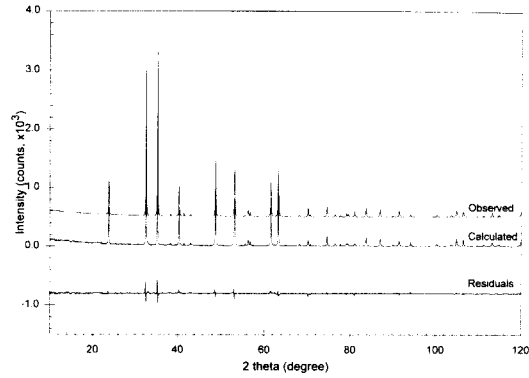


Fig. 5. Observed and calculated X-ray powder diffraction patterns and residuals for ilmenite.

상당한 오차를 유발하였을 것으로 생각된다. 이러한 오차는 자리점유율을 나타내는 doublet의 면적비 (%area) 에도 영향을 주었다. 표 3에서 보여준 67.63% (AA') 와 25.92% (BB') 의 값은 실제 BB'의 값이 다소 적은 대신 AA'의 값은 약간 증가할 것으로 예상된다.

이러한 점을 고려하더라도 BB'의 doublet은 AA'의 그것보다 상당히 작은 δ 값을 보여준다. 이는 BB' doublet에 의한 Fe²⁺이온은 다른 팔면체 자리를 차지하며, 그 자리는 AA' double에 의한 Fe²⁺이온이 차지하는 팔면체 자리보다는 작은 것을 의미한다. 그림 3의 결정구조에서 지적하였듯이, 티탄철석은 M1과 M2 자리로 불리는 2개의 층이 서로 교호하고 있으며, Fe가 큰 M1 자리를, Ti가 상대적으로 작은 M2 자리를 차지한다. 피스바우어 분석 결과 BB' doublet은 Fe²⁺의 일부가 Ti 자리를 차지하는 것을 보여준다.

리트벨트 Refinement 해석

티탄철석에 대한 리트벨트 refinement 결과를

그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 Observed, Calculated, 및 Residuals는 각각 X선 회절선 관측 (실험) 데이터, 리트벨트 계산 데이터 및 두 데이터 사이의 차이를 나타낸다. 그림에서 보듯이, 모든 회절선들이 누락됨이 없이 잘 일치하고 있으며, Residuals의 기복이 거의 없는 것으로 보아 refinement는 잘 이루어진 것으로 생각된다.

리트벨트 구조 계산 결과 10~120° 2θ 사이에서 분리된 총 Bragg 회절선 수는 222개였다. 리트벨트 계산 결과를 나타내는 리트벨트 지수 (Sakata and Cooper, 1979)를 살펴보면 (표 1), 계산 후 이론적으로 예상되는 지수 (expected R : R_{exp})에 대한 실제 가중치 지수 (weighted pattern R : R_{wp}) 값은 15.38%/21.45%, Bragg R (RB) 값은 7.33%를 각각 보여주며, S (Goodness of fitness)의 값은 1.38로 계산되었다. 하나의 상으로만 이루어진 회절선들에 대한 refinement임을 고려할 때, RB의 값은 다소 높게 나타났으며, 이는 일부 저각도에서의 최대 강도를 갖는 회절선에서의 계산 오차로 기인되는 것으로 생각된다. 그러나 fitting의 양호·불량의 정도를 지시하는 S 값은 통상 리트벨트 refinement에서 얻어지는 값보다는 상당히 적은 값을 보여주어 전체적으로 refinement는 잘 이루어진 것으로 나타났다.

리트벨트 구조 계산 결과, 티탄철석에 대한 단위포는 a=5.0874(2)Å, c=14.0682(7)Å, V=315.33Å³으로 각각 결정되었으며, 각 원자들의 위치 좌표 및 원자간 거리와 각도들의 구체적 수치는 표 4와 5에 각각 나타내었다. 표 5에서 보듯이, 원자간의 평균 거리는 M1(Fe)-O가 2.16Å, M2(Ti)-O가 1.96Å으로 Fe-팔면체가 Ti-팔면체보다 0.2Å 정도 크게 나타나고 있다. 한편, 원자간의 각도를 보면 <O-M1-O>가 94.2°, <O-M2-O>가 92.5°로 비슷하지만 팔면체 내에서 서로 다른 산소들간 각도의 편차는 O-M1-O의 경우 90.1~100.7°, O-M2-O는 81.6~103.1°로 전자보다 후자가 심하며, 이는 Ti-팔면체가 더 변형되었음을 의미한다.

정확한 결정화학적 정보를 얻기 위해서는 티탄철석 구조에 근거하여 M1과 M2 자리를 Fe와 Ti 이온이 얼마나 차지하는 지가 결정되어야 한다. 일반적으로 회절선 강도를 이용하여 refine하는 4

-circle 방식 단결정법과 리트벨트법에서는 등방성 (isotropic) 혹은 이방성 (anisotropic) 온도인자 (temperature parameters)-일명 열변위인자 (thermal displacement parameters)-를 참여시켜 refinement 하게 되면 정확한 자리점유율을 결정할 수 있다 (Raudsepp et al., 1990 ; Della Ventura et al., 1993). 다만 리트벨트법에서는 refinement 시 변위인자의 계산 참여는 항상 많은 오차를 수반하는 것으로 알려져 (Hill 1992 ; Hill and Cranswick, 1994), 상당한 주의를 하여야만 자리점유율에 대한 신뢰도를 가질 수 있다. 이번 리트벨트 계산에서는 모두 등방성 변위인자 (B) 로 계산에 참여하였으며, 산소는 통상 알려진 1.2의 값으로 고정하고, Fe과 Ti의 B 값과 전체 평균 변위인자 (overall B : B_{eq}) 를 함께 계산에 참여시켰다. 그 결과, M1 자리에 모두 Fe²⁺를 넣고, M2 자리에는 모두 Ti가 들어가는 것으로 하였더니 실제 자리점유율 (k) 은 표 4에서 보듯이 각각 0.304와 0.298로 계산되었다. 이는 M1 자리의 Fe²⁺ 점유율과 M2 자리의 Ti의 점유율이 각각 91.2%와 89.4%에 해당되는 것으로 M1 자리에는 소량의 Ti가, M2 자리에는 Fe²⁺가 치환되는 것을 의미한다. 한편, M2 자리의 점유율이 M1 자리에 비해 다소 낮게 나타나는데 이는 뫼스바우어 분광분석에서 이미 밝혔듯이, 소량 존재하는 Fe³⁺가 M2 자리를 차지하는 것으로 해석된다.

티탄철석의 결정화학

티탄철석은 앞서 밝혔듯이 c축 방향으로 두 팔면체층이 한쪽은 면을 공유하고 다른 한쪽은 면을 공유하면서 서로 교호하는 구조를 보여준다 (그림 3). 다면 강옥이 두 팔면체 층 모두 Al에 의해 층을 이루는 데 반해, 티탄철석은 Fe 팔면체 (M1) 층과 Ti 팔면체 (M2) 층이 교호하고 있다. 이는 주로 능과 변을 공유하는 규산염광물에 있어서는 동일 층내에서도 서로 다면체의 크기가 달라지는 것과는 달리 티탄철석은 각 층에서의 팔면체는 모두 같은 크기로 이루어져 있어 실제 크기가 다른 팔면체는 2개로서 각기 교호하는 층에 하나씩 있게 된다.

Table 4. Atomic position and site occupancy of ilmenite

Atom	Position	Coordinate	
M1(Fe)	6c	x	0
		y	0
		z	0.3555
		B	1.0(3)
		k	0.304(9)
M2(Ti)	6c	x	0
		y	0
		z	0.147(3)
		B	0.9
		k	0.298(4)
O	18f	x	0.32(2)
		y	0.024(2)
		z	0.243(2)
		B	1.2

*B: Isotropic temperature parameter
k: site occupancy.

Table 5. Selected interatomic distances and angles for ilmenite

interatomic distance (Å)		interatomic angle (°)	
M1(Fe) - O1	2.22(2)×3	O1 - O2	90.1(5)×3
- O2	2.10(1)×3	- O2'	91.9(6)×3
<i>average</i>	2.16	O2 - O2'	100.7(5)×3
M2(Ti) - O1	2.05(2)×3	<i>average</i>	94.2
- O2	1.87(1)×3	O1 - O1	81.6(7)×3
<i>average</i>	1.96	- O2'	92.8(6)×3
		O2 - O2'	103.1(6)×3
		<i>average</i>	92.5

따라서 2개의 팔면체 자리를 갖는 티탄철석에는 피스바우어 분광분석에서 Fe doublet은 모두 Fe²⁺로서 하나이거나 Fe²⁺와 Fe³⁺의 doublet이 각각 하나씩 예상된다. 실제 fitting에서 2개의 Fe²⁺ doublet (AA'와 BB')과 Fe³⁺의 doublet 하나(CC')로 분리되었다. 이는 Fe²⁺가 두 개의 다른 팔면체 자리를 차지함을 의미한다. 즉, δ값이 큰 AA'의 doublet은 M1자리, δ값이 작은 BB'의 그것은 M2자리를 차지한다. 그리고 티탄철석과 적철

석은 부분고용체를 이루는데, 이때 티탄철석 내에 Fe³⁺가 존재할 때는 통상적으로 일정 비율로 M1과 M2 자리를 분배하여 자리를 채우는 것으로 알려져 있다 (Smyth and Bish, 1988).

리트벨트 구조해석 결과, M1자리에 대한 Fe의 점유율과 M2에 대한 Ti의 그것은 각각 91.2%와 89.4%로 나타났다. 이는 M1과 M2에 서로 Ti과 Fe²⁺가 일부 치환될 수 있음을 의미하지만, 자리 점유율이 작은 M2자리에는 Fe²⁺ 외에 Fe³⁺도 들어갈 수 있음을 보여준다. 이는 Smyth와 Bish (1988) 가 지적한 것처럼 Fe³⁺가 일정한 비율로 두 자리에 들어가기보다는 M2자리가 Fe³⁺의 치환에 더 우호적임을 암시한다.

적철석과 부분 고용체를 이루는 티탄철석은 적철석의 함량이 많아짐에 따라 Fe²⁺나 Ti⁴⁺를 Fe³⁺가 치환하게 된다. 이때 Fe³⁺의 치환은 Fe-팔면체와 Ti-팔면체에 같은 비율보다는 Ti-팔면체에 우선적으로 치환될 가능성이 큰 것을 이 연구 결과는 보여주고 있다. 따라서 티탄철석내 Fe³⁺의 치환특성을 체계적으로 이해하기 위해서는 앞으로 다양한 조성의 티탄철석에 대한 일련의 연구가 더 진행되어야 할 것으로 생각된다.

사 사

이 연구는 기초과학연구소 학술연구조성비 지원에 의한 경상분지 남서부의 지각 구조 및 비금속 광물자원의 물리-화학적 특성 연구 (과제번호: BSRI 95-5402) 의 일부로 이루어졌다. 연구비를 지원해 준 학술진흥재단에 감사하는 바이다. 전자현미분석에 많은 협조를 해 준 기초과학지원연구소의 이석훈 석사에게 감사하며, 리트벨트 계산을 위하여 고분해능 분말 X선 회절 분석을 해 준 매니토바 대학 지질과학과의 결정학 실험실 기사인 Mr. Neil에게도 감사를 드린다. 또한 피스바우어 분광분석을 허락해 준 국민대학 물리학과 김철성 교수께도 감사를 드린다.

참고 문헌

정지곤 김원사 (1988) 하동-산청지역 회장암내

- 철-티타늄 광물의 광물 광상학적 연구. 문교부 연구보고, 56-58.
- 정지곤 김원사 Watkinson, D. H. (1989) 하동지역에 분포한 회장암질암의 구조와 티타늄광체의 산출상태. 지질학회지, 25, 98-111.
- 최진범 노진환 조현구 (1995) 춘천 지역의 변성 퇴적암류에서 산출되는 석회 규산염 광물의 결정 화학과 생성 : (II) 리트벨트법에 의한 투각섬석의 결정 화학. 광물학회지, 8, 73-85.
- Bancroft, G. M. (1973) Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists. McGraw-Hill, London.
- Banerjee, S. K. (1991) Magnetic properties of Fe-Ti oxides. In: Lindsley, D. H. (Ed.) Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Reviews in Mineralogy 25, 107-128.
- Barr, J. -F. and Lelann, P. (1991) E. S. D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. J. Appl. Cryst., 24, 1-5.
- Della Ventura, G., Robert, J. -L., Raudsepp, M., Hawthorne, F. C. (1993) The OH-F substitution in Ti-rich potassium-richlerites: Rietveld structure refinement and FTIR and Raman spectroscopic studies of synthetic amphiboles in the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-SiO_2-H_2O-HF$. Am. Mineral., 78, 980-987.
- Guilbert, J.M. and Park, Jr. C. F. (1986) The Geology of Ore Deposits. Freeman and Comp., 340-346.
- Herz, N. L. (1976) Geology and resources of titanium. U. S. G. S. prof. paper 959-A, B, C, D, E, F. 1-49.
- Hill, R. J. (1992) International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld Refinement Round Robin. I. Analysis of standard X-ray and neutron data for $PbSO_4$, J. Appl. Cryst., 25, 589-610.
- Hill, R. J. and Cranswick, L. M. D. (1994) International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld Refinement Round Robin. II. Analysis of Monoclinic ZrO_2 , J. Appl. Cryst., 27, 802-844.
- Kim S. J., Noh, J. W., and Choi, J. B. (1988) Crystal chemistry of Ca-garnets from Ulchin Pb-Zn deposits: a study of mineral spectroscopy. J. Mineral. Soc. Korea, 1, 20-31.
- Lindsley, D. H. (1976) The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides. In: Rumble, D. III(Ed.) Oxide Minerals. Reviews in Mineralogy 3, L1-L60.
- Müller, U. (1993) Inorganic Structural Chemistry. Wiley, 156-183.
- Nord, G. L. and Lawson, C. A. (1989) Order-disorder transition-induced twin domains and magnetic properties of ilmenite-hematite. Am. Mineral., 74, 160-176.
- Philpotts, A. R. (1980) Principles of Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice-Hall, 305-309.
- Post, J. E. and Bish, D. L. (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. In: Post, J. E. and Bish, D. L. (Eds.) Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy 20, 277-308.
- Putnis, A. (1992) Introduction to Mineral Sciences. Cambridge, 121-140.
- Raudsepp, M., Hawthorne, F.C., Turnock, A.C. (1990) Crystal-chemistry of synthetic pyroxenes on the join $CaNiSi_2O_6-CaMgSi_2O_6$ (diopside): a Rietveld structure refinement study. Am. Mineral., 75, 1274-1281.
- Raymond, K. N. and Wenk, H. R. (1971) Lunar ilmenite(refinement of the crystal structure). Cont. Mineral. Petrol., 30, 135-140.
- Rietveld, H. M. (1967) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst., 22, 151-152.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. J. Appl. Cryst., 2, 65-71.

- Sakata, M. and Cooper, J. J. (1979) An analysis of the Rietveld profile refinement method. *J. Apply. Cryst.*, 12, 554-563.
- Sakthivel, A. and Young, R. A. (1992) User's Guide to Programs DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Unpublished, Georg. Inst. Tech.
- Schneider, M. (1993) WYRIET, version 3: Powder profile refinement and structure analysis package for personal computers. Unpublished, Starnbergerweg, Germany.
- Shirane, G., Cox, D. E., Takei, W. J., and Ruby, S. L. (1962) A study of the magnetic properties of the FeTiO_3 - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system by neutron diffraction and the Mössbauer effect. *J. Phys. Soc. Japan.*, 17, 1598-1611.
- Smyth, J. R. and Bish, D. L. (1988) Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals. Allen & Unwin, 1-66.
- Vaughan, R. W. and Drickamer, H. G. (1967) High-pressure Mössbauer studies on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeTiO_3 , and FeO . *J. Chem. Phys.*, 47, 1530-1536.
- Warner, B. N., Shive, P. N., Allen, J. L., and Terry C. (1972) A study of the hematite-ilmenite series by the Mössbauer effect. *J. Geomag. Geoelectr.*, 24, 353-367.
- Waychunas, G. A. (1991) Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides. In: Lindsley, D. H. (Ed.) *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. *Reviews in Mineralogy* 25, 11-68.
- Wechsler, B. A. and Prewitt, C. T. (1984) Crystal structure of ilmenite (FeTiO_3) at high temperature and at high pressure. *Am. Mineral.*, 69, 176-185.