한국광물학회지 제 13 권 제 4 호 (2000)
J. Miner. Soc. Korea, 13, 221-230 (2000)

리트벨트법에 의한 합성인회석 내의 희토류 원소의 거동에 관한 연구

Behavior of Rare Earth Elements in Synthetic Fluorapatites Revealed by Rietveld Structure Refinement Data

문용희 (Yong Hee Moon) · 최진범 (Jin Beom Choi) · 이병임 (Byeong-Im Lee)

경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과
(Department of Earth and Environmental Sciences, College of Natural Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea, E-mail: jbchoi@nongae.gsnu.ac.kr)

요약 : 이성분 희토류 원소로 치환된 4종류의 합성불화인회석(synthetic fluorapatite) (Ap49: La+Gd, Ap50: Ce+Dy, Ap51: Pr+Er, Ap54: Eu+Lu; $Ca_{10-x-2y}Na_yREE_{x+y}(P_{1-x}Si_xO_4)_6F_2$, x=0.13~0.21, y=0.26~0.42)을 대상으로 X-선 회절분석을 통해 얻어진 자료를 이용하여 리트벨트 구조분석을 실시하고 치환된 희토류원소의 거동을 단결정법으로 구해진 결과와 비교·분석하였다. 리트벨트 구조분석결과 합성불화인회석은 공간군 $P6_3/m$, 단위포는 평균하여 a=9.3906(1) Å, c=6.8924(1) Å, V=527.36 $Å^3$의 값을 갖는다. 구조의 정밀도를 나타내는 R 지수를 보면 R_B 값은 17.29~18.80이고 S(GofF) 값은 1.44~1.68로 계산되었다. 불화인회석은 9개의 산소를 배위하는 Ca1 자리와 6개의 산소와 하나의 불소가 배위하는 Ca2 자리가 있으며 Ca1-O의 평균거리는 2.563 Å이고 Ca2-O의 평균거리는 2.460 Å으로 Ca1 자리가 Ca2 자리보다 다소 크다. 구조자리 치환식에서는 Ca^{2+} 자리를 치환하는 REE^{3+}로 인하여 전하균형을 맞춰주기 위해서 인과 규소가 함께 참여하였다 ($REE^{3+}+Si^{4+}\rightleftarrows Ca^{2+}+P^{5+}$: Ca2, $REE^{3+}+Na^{+}\rightleftarrows 2Ca^{2+}$: Ca1). 계산된 희토류원소의 자리점유율(REE-Ca2/REE-Ca1)은 원자번호가 증가함에 따라 일정하게 감소하는 경향을 보여주며, 이는 희토류원소의 거동이 LREE는 크기가 상대적으로 작은 Ca2 자리에 우선 치환되고 HREE는 크기가 큰 Ca1 자리에 우선 치환되는 경향을 지시한다.

주요어 : 합성불화인회석, 리트벨트법, 이성분 희토류 원소, 자리점유율, 치환거동

ABSTRACT : The binary-REE-substituted synthetic fluorapatites (Ap49: La+Gd, Ap50: Ce+Dy, Ap51: Pr+Er, Ap54: Eu+Lu; $Ca_{10-x-2y}Na_yREE_{x+y}(P_{1-x}Si_xO_4)_6F_2$, x=0.13~0.21, y=0.26~0.42) are studied by the Rietveld structural refinement, and REE substitutional behavior in Ca cation sites is compared with that obtained by the single crystal method. Unit cell parameters of fluorapatite, space group $P6_3/m$, are approximately a=9.3906(1) Å, c=6.8924(1) Å, V=527.36 $Å^3$, and Rietveld index indicates that R_B and S(GofF) are 17.29~18.80 and 1.44~1.68, respectively. There are two distinct Ca sites in fluorapatite. Ca1 is coordinated with nine neighboring oxygens and Ca2 is connected with six oxygens, and one phosphorous. Average bond distance of Ca1-O (2.563 Å) is larger than that of Ca2-O (2.460 Å). Substitution of REE^{3+} for divalent Ca^{2+} in fluorapatite is principally compensated as follows: $REE^{3+}+Si^{4+}\rightleftarrows Ca^{2+}+P^{5+}$ for Ca2, $REE^{3+}+Na^{+}\rightleftarrows 2Ca^{2+}$ for Ca1. The site occupancy ratio of REE in two Ca sites (REE-Ca2/REE-Ca1) decreases with increase of binary-REE 4f electrons, indicating that larger LREE preferentially occupies smaller Ca2 site, whereas smaller HREE occupies larger Ca1 site.

Keywords : synthetic fluorapatite, Rietveld method, binary-REE, site occupancy, substitutional behavior.

서 언

희토류원소(REE)들은 지질학적으로 암석의 성인연구나 기원물질을 이해하는데 매우 주요한 역할을 한다. REE는 4f 전이금속계열로 경희토류(LREE)에서 중희토류(HREE)쪽으로 갈수록 핵전하가 점점 늘어나기 때문에 원자번호(La→Lu)가 증가할수록 원자반경이 감소하는 특성을 가지고 있다(McKay, 1989; Miyawaki and Naki, 1993). 암석 내에 함유된 REE들은 암석을 구성하는 광물내의 특정 원소들을 치환하며 존재하는데, 일반적으로 이들 REE들의 결정 화학적 거동(behavior)은 광물 내의 Ca의 구조적 자리를 주로 치환한다. 따라서 Ca를 함유하는 광물들에 대한 REE의 선택적 치환정도는 각 광물 구조내의 Ca자리의 크기에 좌우된다. 즉 LREE는 큰 Ca자리를 갖는 광물(예, allanite)에 농집되며 MREE는 중간크기의 Ca자리를 갖는 광물(예, 단사휘석), 그리고 HREE는 작은 Ca자리를 갖는 광물(예, 석류석)들에 주로 농집된다.

인회석(apatite)은 화성암, 변성암, 및 퇴적암에서 일반적으로 부성분광물로 산출되며 희토류원소를 함유하는 주요한 매개광물로 알려져 있다. 이는 인회석 내의 2개의 Ca 구조자리로 인하여 다양한 REE가 치환가능하기 때문이다. 또한 REE가 첨가된 인회석은 공학적으로 응용되어 레이저나 발광성 물질의 제조에 이용된다(Mackie and Young, 1973; Gunawardane *et al.*, 1982).

인회석의 일반적인 화학식은 $Ca_5(PO_4)_3A$ (A=F, OH, Cl)으로 음이온 A의 성분에 따라 불소가 첨가된 불화인회석(fluorapatite, FAp), 수소가 첨가된 수산화인회석(hydroxylapatite), 그리고 염소가 첨가된 염화인회석(chlorapatite)로 나뉘어지며 이들 음이온에 따라 공간군($P6_3/m$ 또는 $P2_1/b$)이 달라진다(Sudarsanan and Young, 1978). 이번 연구에 사용된 합성시료는 불소가 첨가된 불소인회석(공간군=$P6_3/m$)이다. Fig. 1에서 보듯이 불화인회석 구조에서 Ca 자리는 산소가 9개 배위하는 Ca1 자리와 산소 6개와 불소 한개가 배위하는 Ca2 자리로 나누어지며 두 자리 모두 +1, +2, +3가의 양이온들의 치환에 우호적이다(Hughes *et al.*, 1991). 최근 Fleet and Pan (1995, 1997)의 연구에 의하면 합성 불화인회석 내의 REE는 아래의 식처럼 Ca를 치환하며 전

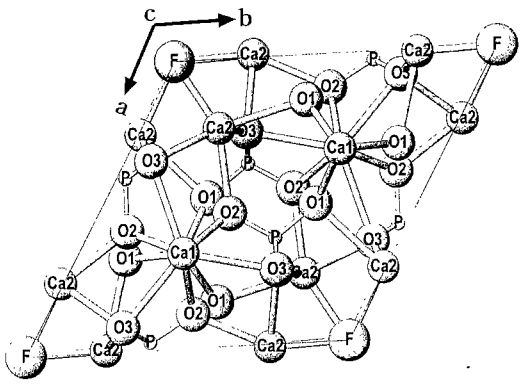

Fig. 1. Structure of fluorapatite(sample : Ap49) showing interrealtions of Ca1 and Ca2 polyhedra: equivalent Ca2-O3 bonds overlap in c-axis projection.

하균형을 맞춰주기 위해 Ca1 자리와 Ca2 자리가 각각 다른 양상을 보여주는데, Ca2 자리에서 P는 Si의 치환으로 전하의 균형을 이루는 반면 Na는 Ca1 자리에 우선적으로 점유된다.

$$Ca_{10-x}REE_x(P_{1-x}Si_xO_4)_6A_2 :$$
$$REE^{3+} + Si^{4+} = Ca^{2+} + P^{5+} \quad (1)$$

$$Ca_{10-2y}Na_yREE_y(PO_4)_6A_2 :$$
$$REE^{3+} + Na^{1+} = 2Ca^{2+} \quad (2)$$

일반적인 REE의 치환특성은 광물구조 내의 Ca 자리의 크기에 영향을 받는데, LREE가 HREE보다 큰 Ca 자리를 선호한다. 그러나 보통와 결정화학적 경향과는 달리 인회석 내의 두 Ca 자리의 경우 크기가 상대적으로 큰 LREE가 보다 작은 Ca2 자리를 선호하는 다소 특이한 경향을 보인다. 이런 REE의 거동에 대해서는 기존의 여러 연구에서 밝혀졌는데, Nd_2O_3 또는 NdF_3를 불소인회석에 첨가시킨 치환 기구(Mackie and Young, 1973), 전기음성도의 차이(Urasov and Khudolozhkin, 1975), 및 결합 원자가(bond valence) (Hughes *et al.*, 1991) 등으로 설명되며, X-선 구조분석을 통한 두 Ca 사이의 자리점유율 계산(Fleet and Pan, 1995, 1997)으로도 설명된다.

최근 Fleet and Pan(1995, 1997)은 단성분 REE로 치환된 불화인회석과 이성분 REE로 치환된 불화인회석을 합성시켜 단결정법을 이용

하여 두 Ca 사이의 REE의 자리점유율에 관해서 연구를 수행하였다. 그 동안 X-선 분말회절법을 이용한 리트벨트 구조분석법은 단결정을 구하지 못하는 경우나 복합상으로 이루어진 시료에 대하여 결정구조를 해석할 수 있는 강력한 도구로서 많은 연구가 수행되었다(Young, 1996; 노진환 외, 1999; 노진환과 최진범, 2000). 그러나 분말 회절데이터를 이용하는 관계로 단결정법에 비해 결정구조 해석 결과 중 일부 자료들은 상당한 에러를 수반하기도 하며, 동일 구조자리내의 여러 이온들의 자리점유율 결정에는 한계가 있었다. 이번 연구는 단결정법 연구(Fleet and Pan, 1997)에 사용된 동일한 시료로서 여러 가지 이성분 REE로 치환하여 합성한 불화인회석 (FAp)를 대상으로 리트벨트법에 의해 두 개의 Ca 자리에 대한 REE의 자리점유율에 관해 결정화학적 연구를 수행하여 REE의 치환거동을 단결정법의 결과와 비교·분석하여 밝힌다. 그 결과 그 동안 리트벨트법이 갖는 일부 한계를 극복하고 복잡한 결정구조의 해석이나 상세한 결정화학적 연구에 응용할 수 있는 가능성을 제시하여 결정구조 해석의 강력한 도구로서 리트벨트법의 연구영역을 넓히고자 한다.

분석 및 실험 방법

이성분 희토류 원소로 치환된 4종류의 합성 불화인회석(AP49: La+Gd, AP50: Ce+Dy, AP51: Pr+Er, AP54: Eu+Lu) 분말시료는 캐나다 온타리오주립대학교의 Fleet 박사가 합성한 시료를 사용하였다. 이들 시료에 관한 화학분석치를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 의하면, 희토류원자가 각기 다른 비율로 치환되어 있고 소량의 규소와 나트륨이 함유된 것을 알 수 있다. 불화인회석의 상세한 구조 해석과 결정 화학적 연구를 수행하기 위하여 X-선 분말회절법에 의한 자료를 이용한 리트벨트 구조해석법을 사용하였다.

리트벨트 구조 해석에 사용된 분말 X-선 회절분석은 고분해능 투과 X-선 회절기(high resolution transmitted X-ray diffractometer) SIMENS D5000 기종에 의해 이루어졌다. 시료 준비는 직경 1 cm의 홀을 가진 플라스틱 원반형 홀더에 폴리에틸렌 필름을 부착하고 분말시료를 홀 내부에 스프레이로 코팅하였으며, 홀더를 분당 60회의 속도로 회전시키면서 주사하였다. 실험조건은 40 kV/35 mA의 조건에 흑연 단색화 장치에 의한 CuKα 단일파장(λ=1.5406Å)을 사용하였으며, 10~120°2θ 구간에서 0.02° 주사간격과 40초의 주사시간으로 총 5,501개의 회절선 자료를 수집하였다. 이때 최대 강도는 4,844 카운트(counts)였다. 리트벨트 계산에는 통상 회절선의 최대강도가 3,000 카운트면 충분하지만(Post and Bish, 1989), 단결정법과의 비교 연구도 수행하기 위해서 주사간격을 최소로 하고 주사시간을 충분히 설정하였다. 각각의 시료에 대한 X-선 회절분석에 대한 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

리트벨트 구조 계산은 DBW9006PC(Sakthivel and Young, 1992) 소스 코드를 32비트 PC용으로 변환한 'WYRIET' 버전 3.0(Schneider, 1993) 프로그램을 사용하였으며, 초기 구조모델로 Fleet and Pan(1997)의 단결정 자료를 이용하였다. 계산에 사용된 피크함수는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합형태인 Pseudo-Voigt(PV) 함수를 채택하였으며, 이때 최대 반폭치(FWHM)는 2θ가 변함에 따라 3개의 인자가 변하면서 결정된다. 회절선 자료는 10°~120°까지 수집하였으나 3가지 광물에 대한 동시 계산으로 인한 에러로 회절선 자료는 10°~100°까지 이용하였다(Fig. 2). 회절선의 비대칭도는 리트벨트 함수(Rietveld, 1969)를 사용하여 29° 이하에서만 보정하였다.

리트벨트 계산에 참여한 구조 변수로는 원자좌표, 양이온의 자리점유율 그리고 전체 등방성 변위 인자(overall B, B_{eq}) 등이며 실험변수로는 스케일 인자, 6개의 기저선(background)함수 계수, 회절선의 형태함수 및 비대칭도 인자 그리고 편향성(preferred orientation)인자 등이다. 분석 방법은 구조인자와 실험인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 인자의 수를 늘려나가는 방식으로 이루어졌다. 순서는 실험변수를 먼저 계산에 순차적으로 참여시키고 구조인자를 참여시키는 방식을 이용하였고 가능한 모든 변수를 계산에 참여시켰다. 다만 구조자리의 열진동 인자는 단결정법(Fleet and Pan, 1997)에서 인용하여 등방성 변위 인자의 고정값으로 정하였으며 Ca2 자리의 자리 점유율을 초과하여 1.0으로 고정하였다. 계산상의 정밀도를 높이기 위해서 최대강도 회절선인 (121)

Table 1. Chemical composition of synthetic REE-bearing fluorapatite.

Sample No.	AP49	AP50	AP51	AP54
		Chemical composition(wt.%)*		
CaO	47.4(7)	47.8(6)	49.6(5)	50.3(9)
P_2O_5	38.8(5)	39.1(6)	39.5(5)	39.1(9)
SiO_2	1.24(1)	0.69(3)	0.75(3)	0.78(2)
Na_2O	1.23(8)	1.12(8)	0.98(2)	0.76(5)
REE_2O3	La 4.83(4)	Ce 5.21(4)	Pr 5.50(2)	Eu 5.88(3)
	Gd 4.98(2)	Dy 2.86(1)	Er 2.25(7)	Lu 1.03(8)
F	3.25(5)	4.01(2)	3.32(1)	3.11
O=F	1.36	1.69	1.40	1.31
Total	100.4	98.8	100.5	99.7
		Chemical formula based on 16 cations		
Ca	8.98	9.11	9.25	9.42
P	5.80	5.88	5.81	5.78
Si	0.20	0.21	0.13	0.14
Na	0.42	0.39	0.33	0.26
REE	La 0.31	Ce 0.34	Pr 0.35	Eu 0.35
	Gd 0.29	Dy 0.16	Er 0.12	Lu 0.05
F	1.81	2.25	1.83	1.72
O	24.08	23.87	24.01	24.02
OH^*	0.19	-	0.17	0.28
		Formula used in X-ray structure refinement		
Ca	8.97	9.11	9.20	9.34
P	5.80	5.88	5.87	5.86
Si	0.20	0.12	0.13	0.14
Na	0.42	0.39	0.33	0.26
REE	La 0.31	Ce 0.34	Pr 0.35	Eu 0.35
	Gd 0.29	Dy 0.16	Er 0.12	Lu 0.05
F	2.00	2.00	2.00	2.00
O	24.00	24.00	24.00	24.00

* Obtained by EPMA analysis (Fleet and Pan, 1997).
Note : OH calculated by difference.

방향을 고려하여 해석하였다. 불화인회석 구조계산 결과를 나타내는 R지수(R-index)와 인자들(parameters)은 Table 2에 요약하였다.

결과 및 토의

합성불화인회석 시료(AP49: La+Gd)에 대한 X-선 회절 실험자료(observed)와 리트벨트 계산자료(calculated), 그리고 두 회절 자료들 사이의 차이(residuals)를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이, 모든 회절선들이 누락됨이 없이 잘 일치하고 있다. 여기서 수직상의 바코드는 분리된 세 광물에 대한 각 회절선들의 위치를 나타낸다. 두 회절 자료들 사이의 차이를 나타내는 residuals pattern에서도 거의 차이가 없는 것으로 보아 전체적으로 리트벨트 계산과정은 비교적 잘 이루어진 것으로 생각된다. 리트벨트 구조 계산 결과를 나타내는 구조해석 지수(Sakata and Cooper, 1979)를 살펴보면(Table 2), 계산 후에 이론적으로 예상되는 지수(expected R, R_{exp})에 대한 실제 가중치 지수(weighted pattern R, R_{wp})값은 13.10～14.33%/11.19～12.08%이며 S (goodness of fitness)의 값은 1.27～1.49, Bragg R (R_B)값은 각각 6.24～8.49% 를 보여준다. S값이 1.5이하이고 R_B값이 10이하의 값을 가지는 것으로 보아 리트벨트 구조계산이 잘된 것으로 생각된다. 이와 같은 계산 과정을 통해서 불화인회석은 육방정계로서 공간군 $P6_3/m$의 구조형 (Fig. 1)을

Table 2. Experimental details and final parameters of structure refinements for X-ray powder diffraction.

Sample No.	AP49	AP50	AP51	AP54
Equipment	HR Transmitted X-ray Diffractometer(SIEMENS D5000)			
Radiation/Monoch.	CuK$_\alpha$/Graphite(40 kV/25 mA)			
Sample Preparation	Thin film coating with spray			
Rietveld Software	WYRIET V3.0			
Starting model	Fleet and Pan, 1997			
Space group	$P6_3/m$			
2 θ scan range	10°~100°			
Step size/time	0.02°2 θ / 30sec			
No. of steps	4501			
Max. intensities	3462	4026	4586	4844
No. of unique reflection	494	494	494	492
N-P	4446	4428	4410	4410
R_p(%)	13.33	13.23	13.10	14.33
R_{wp}(%)	17.41	17.56	17.29	18.80
R_{exp}(%)	12.07	12.08	11.60	11.19
R_B(%)	8.48	8.49	8.32	6.24
S(GofF)	1.44	1.45	1.49	1.68
D-W	1.42	1.44	1.40	1.27
Esd. To be mutip. by*	1.695	1.622	1.649	1.678
U	0.024(3)	0.016(3)	0.011(2)	0.010(2)
V	-0.002(3)	-0.003(2)	0.006(2)	0.005(2)
W	0.0051(6)	0.0059(5)	0.0047(5)	0.0038(4)

*Correction for local correlations (Bérar and Lelann, 1991).

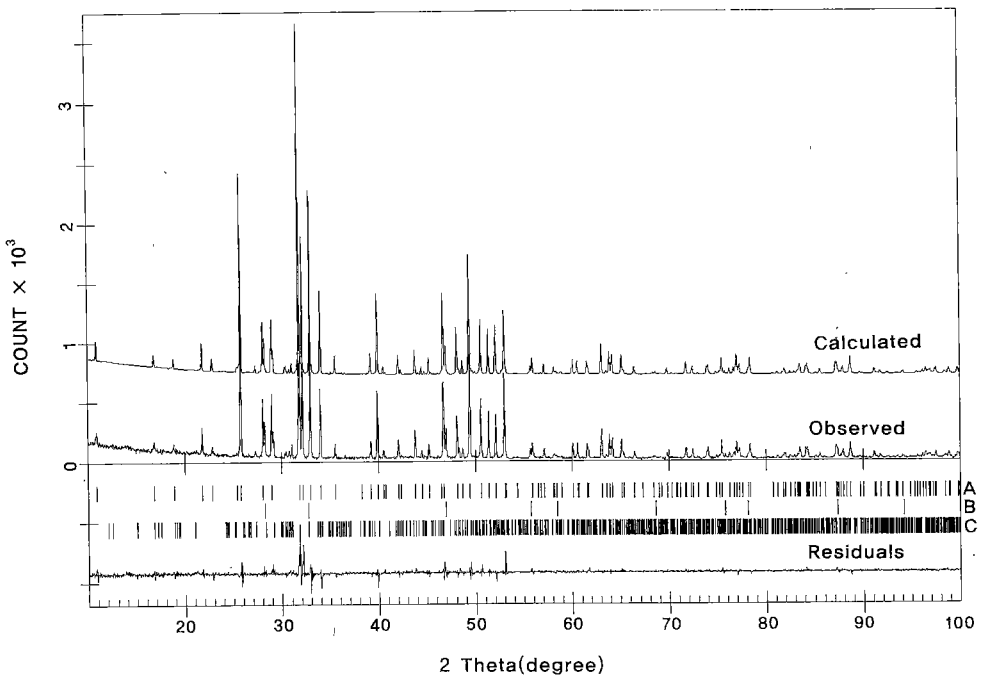

Fig. 2. Observed and calculated X-ray powder diffraction and residuals for binary-REE-substituted fluorapatite (sample AP49). (vertical bars indicate Bragg reflections for separated mineral phases.) (A: fluorapatite, B: fluorite, C: cuspidine).

이루고 평균적인 단위포의 크기는 a=9.3906(1) Å, c=6.8924(1)Å, V=527.36Å^{3}으로 계산되었다. 또한 리트벨트 계산 결과로 구해진 구조자리별 원자들의 좌표와 등방성 열진동 인자(B_{eq}) 그리고 자리 점유율과 원자간 거리 및 각도를 각각 Table 3과 Table 4에 정리하였다. 리트벨트 분석 결과는 Fleet와 Pan(1997)에 의한 단결정법 자료(a=9.3868(9)Å, c=6.8914(3)Å, V=527.83Å^3)와 거의 유사한 값을 보여준다. 수치상의 약간의 차이는 구조해석의 방법상의 차이에 의한 것으로 본다.

불화인회석 구조는 Fig. 1에서 보듯이 두 가지 Ca 다면체는 양이온(Ca)을 중심으로 6개의 산소가 배위하고 있으며 사면체 자리에는 인(P)이 산소와 연결되어 있다. 상대적으로 큰 Ca1 자리(점대칭 3)는 9개의 산소로 연결되어 있다. Ca1 자리를 배위하는 9개의 산소의 경우 6개의 산소는 Ca와의 결합거리가 2.45 Å±0.04이지만 나머지 3개의 산소의 경우는 2.81 Å±0.01으로 다소 긴 편이다. 하지만 9개의 산소가 모두 양이온 (Ca)에 영향을 주기 때문에 이런 경우 6배위+3배위라고 명명을 할 수 있다(Fleet and Pan, 1994). 반면에 Ca2 자리(점대칭 m)는 6개의 산소와 하나의 불소(F)로 연결되어 있다. 불소는 인회석 단위포의 각 코너에 위치하며 (001)면에 평행하게 위치한다.

이성분 희토류원소로 치환된 4종류의 합성불화인회석에 대한 리트벨트 계산 결과, 단위포의

Table 3. Atomic positions and site occupancies of fluorapatite determine by the Rietveld structural refinement.

Sample No.		AP49	AP50	Ap51	Ap54	End-FAp
Ca1	x	2/3	2/3	2/3	2/3	2/3
	y	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3
	z	0.0007(8)	0.0010(7)	-0.0012(6)	-0.0001(6)	0.0012(1)
	B	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
	n	**0.891(2)**	**0.903(2)**	**0.912(2)**	**0.909(2)**	**0.999**
Ca2	x	0.9916(5)	0.9915(4)	0.9924(4)	0.9927(4)	0.2415(1)
	y	0.2413(4)	0.2409(4)	0.2409(3)	0.2421(4)	0.0071(1)
	z	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	B	0.703	0.703	0.703	0.703	0.703
	n	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
P	x	0.3689(6)	0.3690(5)	0.3694(5)	0.3692(5)	0.3982(1)
	y	0.3982(6)	0.3985(6)	0.3987(5)	0.3979(5)	0.3689(1)
	z	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	B	0.475	0.475	0.475	0.475	0.475
	n	**0.834(4)**	**0.845(4)**	**0.868(3)**	**0.890(5)**	**1.0**
O1	x	0.481(1)	0.481(1)	0.4802(9)	0.484(1)	0.3268(1)
	y	0.324(1)	0.324(1)	0.3231(9)	0.324(1)	0.4850(1)
	z	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	B	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93
	n	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
O2	x	0.463(1)	0.466(1)	0.464(1)	0.464(1)	0.5881(1)
	y	0.581(1)	0.583(1)	0.582(1)	0.584(1)	0.4668(1)
	z	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	B	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
	n	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
O3	x	0.2585(8)	0.2543(7)	0.2526(7)	0.2541(8)	0.3415(1)
	y	0.3429(8)	0.3418(7)	0.3400(7)	0.3403(7)	0.2569(1)
	z	0.0716(8)	0.0746(8)	0.0735(7)	0.0715(8)	0.0704(2)
	B	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31
	n	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
F	x	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0
	z	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
	B	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46
	n	0.1667	0.1667	0.1667	0.1667	0.1667

Table 4. Interatomic bond distance(Å) and angles(°) in fluorapatite determined by the Rietveld refinement.

Sample No.		AP49	AP50	AP51	AP54
			Distance		
Ca1					
	Ca1-O1	2.420(5)×3	2.418(6)×3	2.430(5)×3	2.397(5)×3
	-O2	2.467(4)×3	2.476(4)×3	2.463(6)×3	2.450(6)×3
	-O3	2.804(5)×3	2.805(5)×3	2.812(5)×3	2.810(5)×3
	Mean(P)	2.564	2.566	2.568	2.552
	Mean(C)	2.562	2.558	2.558	2.554
Ca2					
	Ca2-O1	2.66(1)×1	2.656(10)×1	2.658(9)	2.668(10)
	-O2	2.42(1)×1	2.395(10)×1	2.409(10)	2.399(10)
	-O3	2.515(8)×2	2.472(7)×2	2.458(7)	2.473(7)
	-O4	2.361(6)×2	2.381(6)×2	2.372(5)	2.355(6)
	Mean(P)	2.472	2.459	2.455	2.454
	Mean(C)	2.461	2.460	2.457	2.456
			Angles		
Ca1					
O1	-O1	75.1(3)×3	75.2(3)×3	74.8(2)×3	74.1(3)×3
	-O2	92.7(3)×3	92.3(3)×3	92.4(3)×3	93.3(3)×3
	-O2'	122.3(3)×3	122.5(3)×3	122.2(2)×3	123.0(3)×3
	-O3	87.2(3)×3	88.0(3)×3	88.0(2)×3	87.8(3)×3
	-O3'	68.5(2)×3	68.5(2)×3	68.0(2)×3	68.4(2)×3
O2	-O2	76.3(3)×3	76.6(3)×3	76.9(3)×3	76.1(3)×3
	-O3	54.5(4)×3	55.0(3)×3	55.2(3)×3	55.5(3)×3
	-O3'	69.0(3)×3	67.6(3)×3	68.1(3)×3	68.2(3)×3
	-O3"	124.4(4)×3	124.4(4)×3	125.0(3)×3	124.7(4)×3
O3	-O3	116.9(2)×3	116.6(2)×3	116.9(2)×3	117.0(2)×3
Ca2					
O1	-O2	100.2(4)×1	100.2(3)×1	99.8(3)×1	100.0(3)×1
	-O3	71.9(3)×2	71.6(2)×2	71.5(2)×2	71.5(2)×2
	-f	106.8(3)×1	106.8(3)×1	106.7(2)×1	107.1(3)×1
O2	-O3	74.8(3)×2	74.7(3)×2	75.2(3)×2	74.9(3)×2
O3	-O3	85.0(2)×2	85.8(2)×2	86.0(2)×2	86.2(2)×2
	-O3'	58.6(3)×2	58.6(3)×2	59.3(3)×2	59.6(3)×2
	-O3"	78.0(2)×2	78.3(2)×2	78.1(2)×2	78.0(2)×2
	-f	81.7(3)×2	81.9(2)×2	81.9(2)×2	81.6(2)×2
	-f'	103.1(3)×2	102.5(2)×2	102.2(2)×2	102.2(2)×2

P : Rietveld method, C : single crystal method.

크기를 Table 4에 나타내었다. 그리고 이성분 REE 당 4f 전자량의 합에 대한 단위포의 부피를 Fig. 3에 표시하였다. 여기서 리트벨트 결과는 검은 사각형으로 표시하고 비교하기 위하여 단결정법의 결과(Fleet and Pan, 1997)는 흰 사각형으로 표시하였다. Fig. 3에 의하면 Ap49에서 Ap54번으로 갈수록 단위포의 부피가 일정하게 감소하는 경향을 보여준다. 이는 희토류원소가 4f전이금속계열로 LREE에서 HREE쪽으로 갈수록 핵전하가 점점 늘어나기 때문에 원자번호(La→Lu)가 증가할수록 원자반경이 감소하는 특성을 가지고 있기 때문이다(McKay, 1989; Miyawaki and Naki, 1993).

또한 내부원자간의 결합거리와 결합각을 살펴보면(Table 4), Ca와 산소의 평균거리가 Fleet and Pan(1997)의 단결정 자료와 거의 유사한 결과를 보여준다. 특히 주목할 점은 Ca1 자리의 평균 크기가 2.56Å이고 Ca2 자리의 평균크기

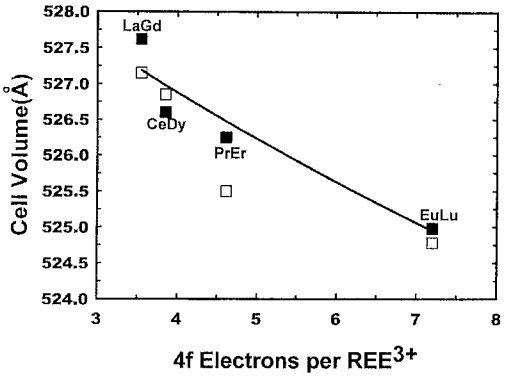

Fig. 3. Variation of unit cell volume for binary-REE-substituted fluorapatite (full square : Rietveld method, open square: single crystal method).

가 2.46Å으로 Ca1 자리의 크기가 Ca2 자리보다 0.1Å정도 크다는 것이다.

자리 점유율 및 REE의 치환 거동

REE의 치환특성은 광물구조 내의 Ca 자리의 크기에 주로 영향을 받는데, LREE가 HREE보다 큰 Ca 자리를 선호한다. 그러나 앞에서 언급하였듯이 인회석에서는 희토류원소가 Ca를 치환할 때 LREE가 상대적으로 작은 Ca2 자리를 선호하는 경향을 보인다. 이런 REE의 거동은 기존의 여러 연구에서 확인되고 있다. Nd_2O_3 또는 NdF3를 불화인회석에 첨가시킨 치환 기구(Mackie and Young, 1973), 전기음성도의 차이(Urasov and Khudolozhkin, 1975), 및 결합원자가 (bond valence)를 이용한 계산(Hughes *et al.*, 1991) 등으로 설명되며, 단결정법에 의한 구조분석을 통한 두 Ca 사이의 자리점유율 계산(Fleet and Pan, 1995, 1997)으로도 설명된다.

Fleet와 Pan(1997)은 단결정법을 이용하여 불화인회석(FAp) 내에서의 Ca 자리를 치환하는 이성분 희토류원소의 거동을 동일한 Ca 자리에 여러 원소들의 자리 점유율의 비로서 설명하고 있다. 그러나 분말을 사용하는 리트벨트법의 경우에는 동일한 자리에 대해 여러 원소의 치환을 함께 고려하는 계산은 불가능하기 때문에 두개의 Ca 자리 내의 여러 원소의 자리점유율을 구할 수 없다. 따라서 각각의 Ca1 자리와 Ca2 자리 내의 자리 점유율의 계산은 Ca만을 고려하고 Ca 원소의 자리점유율이 비는 만큼 Na와 REE가 치환됨을 추정하였다(Table 3). 그러나 Ca2 자리의 점유율 계산 과정에서 에러로 인해 Ca2 자리는 계산에 직접 참여시키지 않고 결합원자가(bond valence) (Brown, 1981; Shannon, 1976)와 전하균형(charge balance)을 동시에 고려한 계산으로 REE의 거동을 해석하였다. 즉 REE의 치환방식에 의해(Hughes *et al.*, 1991; Fleet and Pan, 1994, 1995, 1997), REE가 Ca2 자리에 치환될 때 동일한 양의 P와 Si도 치환됨을 추정하고 P의 자리점유율을 이용하여 REE의 자리점유율의 상대적인 양을 계산하였다(Table 5). 단지 이성분 REE-FAp의 합성과정에서 LREE와 HREE의 비율이 동일하지 않기 때문에 결과에 대한 약간의 오차를 예상할 수 있다.

이성분 REE 당 4f 전자량의 합에 대한 각각의 Ca 자리에 치환된 REE의 자리점유율의 상대적인 비(REE-Ca2/REE-Ca1)를 Fig. 4에 작도하였다. Fig. 4에서 보듯이 REE의 거동이 4f전이금속의 원자량이 증가할수록, 즉 원자번호가 증가할수록(La→Lu), 일정하게 감소하는 경향을 보여준다. 특히 단결정법(흰 사각형)과 비교하여 리트벨트법에 의한 계산 결과(검은 사각형)가 보다 규칙적으로 변화되었음을 알 수 있다. 여기서 크기가 큰 LREE가 상대적으로 작은 Ca2 자리에 우선 치환되고, 크기가 작은 HREE가 상대적으로 큰 Ca1 자리로 우선 치환되는 경향을 잘 나타낸다.

이와 같은 결과는 그 동안 분말 회절데이터

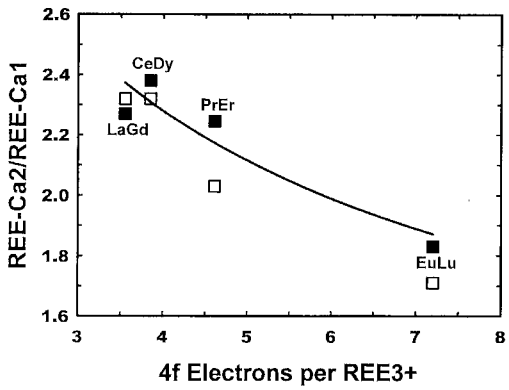

Fig. 4. Variation of REE-Ca(2) to REE-Ca(1) site occupancy ratio for binary-REE-substituted fluorapatite (full square : Rietvel method, open square : single crystal mothod).

Table 5. Cell parameter, bond valence and site occupancy fluorapatite.

Sample No.	AP49	AP50	AP51	AP54	
		Cell Parameters			
a(□)	9.3983(1)	9.3916(1)	9.3898(1)	9.3827(1)	
c(□)	6.8976(1)	6.8940(1)	6.8922(9)	6.8858(1)	
V(□^{3})	527.62	526.6	526.25	524.98	
		Bond Valence[a]			Ideal
Ca^{2+}-Ca(1)	1.960	1.950	1.945	1.940	2.0
Ca^{2+}-Ca(2)	1.833	1.869	1.927	1.880	2.0
		Site Occupancy[b]			
REE-Ca(1)	0.03594	0.03242	0.0295	0.03016	
REE-Ca(2)	0.08300	0.07766	0.0664	0.05533	
Ratio*	2.27	2.38	2.249	1.83	

a: Calculated by Brown, I.D (1981).

b: REE-Ca(2)/REE-Ca(1) site occupancy ratio determined by charge balance calculation.

를 이용하는 리트벨트법이 동일한 구조자리 내의 여러 이온들의 자리점유율을 결정하지 못하는 한계를 극복할 수 가능성을 제시하고 있다. 비록 리트벨트법을 보완하여 결합원자가 및 전하균형을 함께 고려하였지만 리트벨트법을 이용한 복잡한 구조나 상세한 결정화학적 연구에 보다 진일보한 연구 결과이며, 분말데이터를 이용할 수 밖에 없거나 복합상으로 산출되는 결정질 물질의 결정구조 연구에 유일하고 강력한 도구인 리트벨트법의 연구 영역을 확대한 것으로 생각된다.

결 언

이성분 희토류원소로 치환된 4종류의 합성불화인회석 (Ap49: La+Gd, Ap50: Ce+Dy, Ap51: Pr+Er, Ap54: Eu+Lu)의 결정구조를 리트벨트법에 의해 규명하여 각각의 시료에 대한 단위포, 결합거리 그리고 결합각을 결정하였다. 특히 원자간의 내부거리에서 희토류원소가 치환되는 Ca 구조자리의 크기는 Ca1 자리의 평균 크기가 2.56Å이고 Ca2 자리의 평균크기가 2.46Å으로 Ca1 자리의 크기가 Ca2 자리보다 0.1Å 정도 큰 것으로 밝혀졌다.

불화인회석에 각각의 희토류 원소가 치환됨에 따라 단위포의 크기(Ap49=527.62Å^3, Ap50=526.60Å^3, Ap51=526.25Å^3, Ap54=524.98Å^3)가 LREE에서 HREE로 갈수록 점차 감소하는 경향을 보여주며, Ca2 자리의 양이온과 산소간의 거리 또한 2.472Å, 2.459Å, 2.455Å, 2.454Å로 점차 감소하는 결과를 보여준다. 이는 희토류 원소의 원자번호(La→Lu)가 증가할수록 원자반경이 감소하는 특성을 잘 보여 준다.

리트벨트법, 결합원자가, 그리고 전하균형을 이용하여 불화인회석내의 희토류 원소의 자리점유율의 상대적인 비(REE-Ca2/REE-Ca1)를 계산한 결과 일정하게 감소하는 경향을 보여준다. 이는 불화인회석 내의 REE의 치환거동은 원자의 크기가 큰 LREE(Ap49)는 상대적으로 크기가 작은 Ca2 자리(2.46Å)에 우선 치환되고 원자의 크기가 작은 HREE(Ap54)는 상대적으로 큰 Ca1 자리(2.56Å)에 우선적으로 치환되는 결과를 지시한다. 이 결과는 다른 방법으로 연구한 기존 연구결과(Mackie and Young, 1973.; Urasov and Khudolozhkin, 1975; Hughes *et al*, 1991; Fleet and fleet, 1994, 1995, 1997)와 동일한 결과를 나타낸다.

이상의 연구결과에서 보듯이, 그 동안 리트벨트법이 갖는 일부 한계를 극복하고 복잡한 결정구조의 해석이나 상세한 결정화학적 연구에 진일보한 결과를 제시함으로써 리트벨트법의 연구영역이 단결정법에 거의 필적할 정도의 매우 강력한 도구임을 시사해 준다.

사 사

이 연구는 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비(과제번호: 1998-001-D00873)의 지원에 의하여 이루어졌다. 학술진흥재단의 지원에 감사드린다. 이 논문

을 심사하고 원고를 교열해 주신 강원대학교 노진환 교수와 충북대학교 안중호 교수에게 감사드린다.

참 고 문 헌

노진환, 최진범, 김건영 (1999) 북부 옥천변성대에 산출되는 반점상 근청석의 미시적 공생관계 및 결정구조 해석. 한국광물학회지, 12, 55-65.

노진환, 최진범 (2000) 춘천 연옥의 결정화학과 미시적 공생관계에 관한 연구. 한국광물학회지, 13, 96-114.

Bérar, J.-F. and Lelann, P. (1991) E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinement with local correlations. Jour. Appl. Cryst., 24, 1-5.

Brown, I. D. (1981) The bond-valence method: An empiriçal approach to chemical Structure and bonding. In: O'Keeffe, M. and Navrotsky, A. (Eds.) Structure and Bonding in Crystals Ⅱ. Academic Press, New York, 1-30.

Fleet, M. E. and Pan, Y. (1994) Site preference of Nd in fluorapatite. Jour. Solid State Chem., 111, 78-81.

Fleet, M. E. and Pan, Y. (1995) Site preference of rare earth element in fluorapatite. Amer. Mineral., 80, 329-335.

Fleet, M. E. and Pan, Y. (1997) Site preference of rare earth element in fluorapatite: Binary (LREE+HREE)-substituted crystals. Amer. Mineral., 82, 870-877.

Hughes, J. M. and Cameron, M. (1991) Rare-earth-element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatite. Amer. Mineral., 76, 1165-1173.

MacKie, P. E. and Young, R. A. (1973) Location of Nd dopant in fluorapatite, $Ca_5(PO_4)_3Cl$, chlorapatite. Acta. Cryst., 6, 26-31.

McKay, G. A. (1989) Partitioning of rare earth elements between major silicate minerals and basaltic melts. Rev. in Mineralogy, 21, 45-77.

Miyawaki, R., and Nakai, I. (1993) Crystal-chemical aspects of rare earth minerals(abs.). Mineralogical Society, London, 86-88.

Post, J. E. and Bish, D. L. (1989) Rietveld refinements of crystal structures using powder X-ray differaction data. In: Bish, D. and Post, J. (Eds) Modern Powder Differaction. Rev. in Mineralogy, 20, 277-308.

Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Jour. Appl. Cryst., 2, 65-71.

Sakata, M. and Cooper, J. J. (1979) An analysis of the Rietveld profile refinement method. Jour. Appl. Cryst., 2, 65-71.

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. Unpub., Georg. Inst. Tech.

Schneider, M. (1993) WYRIET, version 3 : Powder profile refinement and structure analysis package for personal computers. Unpubl., Starnbergerweg, Germany.

Shannon, R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst., A32, 751-767.

Sudarsanan, K. and Young, R. A. (1978) Structural interactions of F, Cl and OH in apatite. Acta Cryst., B34, 401-1470.

Urasov, V. S., and Khudolozhkin, V. O. (1975) An energy analysis of cation ordering in apatite. Geochem. Inter, 11, 1048-1053.

Young, R. A. (1996) The Rietveld Method. IUCr. Mono. Crystall., Vol 5, Oxford Sci. Publ., 298p.

Young, R. A., Mackie, P. E., and Von Dreele R. B. (1977) Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. Jour. Appl. Cryst., 10, 262-269.

Young, R and Wiles, D. B. (1982) Profile shape functions in Rietveld refinements. Jour. Appl. Cryst., 15, 430-438.

2000년 10월 27일 원고접수, 2000년 12월 7일 게재승인.