

중성자분말회절법을 이용한 흑운모의 Rietveld Structure Refinement

전철민¹ · 김신애² · 문희수^{1*}

¹연세대학교 지구시스템학과, ²한국원자력연구소 하나로이용기술개발팀

Rietveld Structure Refinement of Biotite Using Neutron Powder Diffraction

Chul-Min Chon¹, Shin Ae Kim² and Hi-Soo Moon^{1*}

¹Yonsei University, Department of Earth System Sciences, Seoul 120-749, Korea

²Korea Atomic Research Institute, Taejon 305-600, Korea

The crystal structure of biotite-1M from Bancroft, Ontario, was determined by Rietveld refinement method using high-resolution neutron powder diffraction data at -263°C, 20°C, 300°C, 600°C, 900°C. The crystal structure has been refined to a R_B of 5.06%-11.9% and S (Goodness of fitness) of 2.97~3.94. The expansion rate of a, b, c unit cell dimensions with elevated temperature linearly increase to 600°C. The expansivity of the c dimension is $1.61 \times 10^{-40} \text{C}^{-1}$, while $2.73 \times 10^{-50} \text{C}^{-1}$ and $5.71 \times 10^{-50} \text{C}^{-1}$ for the a and b dimensions, respectively. Thus, the volume increase of the unit cell is dominated by expansion of the c axis as increasing temperature. In contrast to the trend, the expansivity of the dimensions is decreased at 900°C. It may be attributed to a change in cation size caused by dehydroxylation-oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} in vacuum condition at such high temperature. The position of H-proton was determined by the refinement of diffraction pattern at low temperature (-263°C). The position is 0.9103Å from the O_4 location and located at atomic coordinates ($x/a=0.138$, $y/b=0.5$, $z/c=0.305$) with the OH vector almost normal to plane (001). According to the increase of the temperature, α^* (tetrahedral rotation angle), t_{Oct} (octahedral sheet thickness), mean <M-O> distance increase except 900°C data. But the trend is less clearly relative to unit cell dimension expansion because the expansion is dominant to the interlayer. Also, Ψ (octahedral flattening angle) shows no trends as increasing temperature and it may be because the octahedron (M1, M2) is substituted by Mg and Fe.

Key words : biotite, neutron powder diffraction, Rietveld refinement, dehydroxylation-oxidation, crystal structure

본 연구에서는 중성자분말회절법 중 삼팔면체 운모족에 속하는 흑운모-1M 시료를 대상으로 중성자분말회절분석을 수행하였다. 분말회절분석기의 저온 및 고온 시료장치를 이용하여 -263°C, 상온, 300°C, 600°C, 900°C의 온도조건에서 중성자 회절자료를 취득하였으며 Rietveld법으로 구조분석을 실시하였다. 정밀화 지수 R_B 는 5.06%~11.9%, S (Goodness of fitness)는 2.97~3.94로 수렴되었다. -263°C부터 600°C까지는 단위포상수 a, b, c가 온도의 증가에 따라서 팽창되는 경향을 뚜렷하게 관찰할 수 있었으며 900°C 조건에서는 a와 b의 경우 오히려 감소하는 결과를 보여주었다. -263°C~600°C 온도구간에서 c축의 팽창성은 a, b 축의 팽창성에 비하여 상대적으로 더 크며 이는 단위포의 부피증가가 이 온도 범위에서는 c축의 팽창에 의해 주도됨을 지시한다. 900°C에서 보이는 경향의 불일치성은 이 온도에서 탈수산화-산화반응이 우세하게 발생함으로써 팔면체 구조내 Fe^{2+} 이 Fe^{3+} 로 산화되어 양이온 반경이 변화되었기 때문으로 해석된다. 저온조건(-263°C)에서 결정된 수소원자의 위치는 O_4 자리로부터 0.9103Å 떨어져서 ($x/a=0.138$, $y/b=0.5$, $z/c=0.305$)의 위치에 존재하는 것으로 계산되었다. 각 온도조건에 대하여 사면체회전각(α^*), 팔면체판 두께(t_{Oct}), M-O간 거리는 단위포축 팽창성 결과와 마찬가지로 900°C의 고온조건을 제외하고는 일반적으로 온도가 증가함에 따라서 α^* , t_{Oct} , M-O간 거리가 증가하는 경향을 보이지만 그 경향이 상대적으로 덜 분명하며, 온도변화에 따른 팔면체 형태변화의 경향은 보이지 않았는데, 이는 흑운모 등과 달리 M1, M2 팔면체에는 Fe와 Mg가 치환되어 분포하고 있기 때문으로 해석된다.

주요어 : 흑운모, 중성자분말회절, 리트벨트 구조 검증, 탈수산화-산화작용, 결정구조

1. 서 론

천연광물, 특히 점토광물의 경우는 산출지 및 환경, 분석방법에 따라서 매우 다양한 광물화학적 및 결정학적 특징을 보인다. 특별히 점토광물은 일부 종류를 제외하고 대부분이 세립질상으로 산출되기 때문에 광물학적 연구에 있어서 많은 제약이 있어왔다. 이러한 광물학적인 연구에 있어서 중성자분말회절방법이 이용되고 발전하기 시작한 것은 Rietveld(1967, 1969)가 회절결과 전체를 이용한 최소자승refinement법(least square refinement method)을 제안하고부터이다. 그 이전에는 저분해능의 분말회절결과로부터 단지 몇 개의 적분강도(integrated intensity)만을 얻을 수 있었기 때문에 매우 단순한 결정구조에 대해서만 분말회절법으로 구조해석이 수행되었다. 초기에 이 Rietveld 방법은 중성자회절에만 이용되었지만 이후 X-선 회절결과에도 성공적으로 이용되기도 하였다(Wiles and Young, 1981). 중성자회절은 그 특성상 X-선 회절에 비해 수소원자의 위치와 양이온의 배열에 대한 상대적으로 정확한 정보를 얻을 수 있으므로 점토광물에서의 수소 및 수산기의 위치를 정확히 파악하는데 매우 유용하다. 또한 X-선과는 달리 구조인자에 의해 발생하는 회절강도가 2 θ 값과는 무관하기 때문에 상대적으로 매우 넓은 2 θ 범위에서 단일파장을 사용하기 때문에 X-선에 비해 회절선의 중첩현상을 최소화 할 수 있는 등 장점들을 가지고 있다.

흑운모는 운모족중 삼팔면체형 운모 아족에 속하며, 충전하는 대부분 1가 양이온 K로 이루어진 층간 양이온에 의하여 보상된다. 운모족은 구조내에 다양한 동형치환이 가능하며, 이에 관한 연구는 Foster(1956, 1960a, b, 1964, 1969)에 의하여 상세하게 연구되었다. 일반적으로 흑운모는 $K(Mg, Fe^{2+}, R_x^{3+})_3(Si_{3-x}R_{1+x}^{3+})O_{10}(OH, F)_2$ 로 나타낼 수 있으며, 사면체 자리에서 R^{3+} 이온의 치환은 주로 Al^{3+} 로 이루어진다. 흑운모는 결정계중 보통 단사정계에 속하며 두 종류의 팔면체 자리인 M1과 M2 자리에 Fe^{2+} 와 Mg^{2+} 이온 등이 모두 채워져 빈자리가 없고 전하가 이팔면체에 비해 작기 때문에 이 팔면체 이족들에 비하여 사면체판의 정점산소들이 이루는 육각환형의 변형이 미약하다. 이팔면체 운모류와는 달리 흑운모의 다구조형은 $1M$ 이 우세하고, $2M_1$ 은 상대적으로 드물게 산출되며 $1M$ 의 공간군은 $C2/m$ 인 반면에, $2M_1$ 은 2-회전축에 수직한 면에 병진면이 형성되어 $C2/c$ 가 된다(문희수, 1996). Bailey

(1984)에 따르면, 팔면체판의 산소자리중 비공유자리인 OH자리에서 수소의 위치는 흑운모와 같은 삼팔면체아족에 있어서 O4 자리에서 0.90~0.95 Å 정도 떨어져 있는 위치에 존재할 것이며, 그 OH 벡터는 팔면체판에 수직하게 사면체판 육각환형의 빈공간의 방향으로 위치하고 있는 것으로 생각하였다. Joswig(1972)는 금운모를 대상으로 얻은 중성자 회절분석의 결정구조 refinement를 통해 이 H가 O4로부터 1.003 Å 거리를 두고($x/a=0.098, y/b=0.5, z/c=0.3007$) 자리에 존재한다고 보고하였다. Russell and Guggenheim(1999)은 단결정 X-선회절분석을 통하여 고온에서 금운모의 결정구조 변화 및 열처리된 흑운모의 결정구조 연구를 수행하였다. 또한, 흑운모의 가열처리시 발생하는 탈수산화 및 산화작용의 기작을 밝히기 위한 연구들이 지질학 및 세라믹 분야에서 진행되어왔다(Vedder and Wilkins, 1969; Rimsaite, 1970; Hogg and Meads, 1975; Tripathi *et al.*, 1978; Rancourt *et al.*, 1993; Burkhard *et al.*, 1999). 이러한 연구들은 주로 Fe 단종인 에나이트나 Mg 단종인 금운모를 대상으로 하고 있으며, X-선을 이용한 단결정회절분석을 통한 구조연구가 대부분이었다.

본 연구에서는 팔면체 양이온인 Fe와 Mg가 비교적 균등하게 분포된 Bancroft 흑운모 분말시료를 대상으로 다양한 온도에서 중성자분말회절분석을 실시하고, Rietveld법으로 결정구조해석을 수행함으로써, (1) 대부분 세립으로 산출되는 점토광물들에 대한 중성자분말회절법의 장단점을 평가하며, (2) 흑운모내 수소 및 수산기의 위치를 더욱 정밀하게 결정해 보고자 한다. 또한 (3) 중성자 분말회절기에 설치되어 있는 저온 및 고온 시료환경장치를 이용하여 온도 변화에 따른 결정구조 인자들의 변화를 살펴보고, 진공 가열환경에서 흑운모의 탈수산화 및 산화작용 기작 및 결정구조 변화의 의미를 고찰해보고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 시료

흑운모 시료는 Wards사에서 판매되는 표품 흑운모 시료(Bancroft, Ontario 산)를 사용하였으며, 화학분석과 X-선회절분석, 열시차중량분석(TG/DTA)을 위해 Vibrating Sample Milling 기기(HEIKO SAMPLE MILL TI-200)로 분말화 시켰다. 중성자 및 X-선 회절

분석을 위한 시료는 입도를 균일하게 하기 위하여 100 μm 로 체질하여 준비하였다.

2.2. 화학분석 및 시차열중량 분석

흑운모시료의 기본적인 구조식 및 기타 결정구조해석에 영향을 미칠 수 있는 미량원소들에 대한 정보를 사전에 얻기 위하여, 우선 XRF, ICP-AES를 이용하여 주성분 및 미량성분의 화학분석을 수행하였다. 주원소 및 F 함량을 얻기 위한 XRF(Philips, PW 2400)분석 및 미량원소 분석을 위한 ICP-AES(Joinin Yvon 138 Ultrac)분석은 기초과학지원연구소 서울분소에서 수행되었다.

구조수의 함량을 정밀하게 얻기 위하여 MAC Science사의 TG-DTA 2000S를 이용하여 열시차/열중량 분석(TG/DTA)을 실시하였다. 분말화된 흑운모시료 약 50 mg과 기준물질 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 정확히 정량하여 세 번 반복 분석하여 평균값을 취하였으며 백금용기를 사용하였다. 흑운모 구조내에 있는 Fe^{2+} 의 산화에 의한 오차

를 배제하기 위하여 질소가스 분위기 하에서 분석하였다.

2.3. 고분해능 분말회절분석 및 Rietveld structure refinement

한국원자력연구소의 연구용 원자로인 하나로의 ST2 수평공의 중성자빔을 이용한 고분해능 분말회절장치(HRPD, High Resolution Powder Diffractometer)를 이용하여 고분해능 중성자분말회절분석을 실시하였다. Ge 결정의(331)면에 의해 단색화된 파장(1.8348Å)을 사용하였고 0-165° (2 θ)구간에서 스텝 간격은 0.05 (2 θ), 모니터카운트 95000n의 조건으로 분석이 수행되었으며 32 다중 검출기인 He-3 proportional counter로 회절자료가 수집되었다. 시료환경장치로는 저온장치(CCR, 10K-300K) 및 고온장치(furnace, RT-1300K)가 사용되었으며, 온도조건은 -263°C (10K), 20°C (room temperature), 300°C, 600°C, 900°C에서 각각 7-8시간씩 측정되었다. 고온장치는 시료환경장치의 안정성을 위해 10⁻³ Torr 이상의 진공상태로 유지하였다.

Table 1. Experimental details and final parameters of structure refinements.

Temperature	-263°C	20°C	300°C	600°C	900°C
Neutron data collection and Least-square parameters					
2 θ scan range			20°-155°		
Step size			0.05		
No. of steps			2700		
Max. intensity	24572	34046	21981	17887	15489
No. of fitted parameters	39	39	38	38	38
No. of unique refl.	341	344	345	345	345
N-P+C	2660	2660	2661	2661	2661
Refinement index (R-index)					
R _p (%)	12.5	11.8	16	16.5	21.2
R _{wp} (%)	12.6	11.9	16.2	16.6	21.4
R _{exp} (%)	4.24	3.64	4.54	4.93	5.43
S (G. of F)	2.97	3.27	3.57	3.37	3.94
R _B (%)	6.87	5.06	8.83	9.14	11.9
R _F (%)	4.91	3.40	5.50	5.95	7.67
DW-Statistics	0.2972	0.2824	0.2288	0.2503	0.1929
FWHM (full width at half maximum)					
U	0.56573	0.69897	0.73431	0.92980	1.24583
V	-0.58890	-0.79039	-0.80996	-1.00516	-1.46170
W	0.33068	0.40145	0.37856	0.43802	0.58150

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

$$\begin{aligned}
 R_p &= 100 \times \sum |Y_{io} - Y_{ic}| / \sum Y_{io} && \text{(R-pattern)} \\
 R_{wp} &= 100 \times \left[\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / \sum w_i Y_{io}^2 \right]^{1/2} && \text{(R-weighted pattern)} \\
 R_{exp} &= \left[(N-P) / \sum w_i Y_{io}^2 \right]^{1/2} && \text{(R-expected pattern)} \\
 R_B &= 100 \times \sum |I_{K\alpha o} - I_{K\alpha c}| / \sum I_{K\alpha o} && \text{(R-Bragg factor)} \\
 R_F &= 100 \times \sum |I_{K\alpha o}^{1/2} - I_{K\alpha c}^{1/2}| / \sum I_{K\alpha o}^{1/2} && \text{(R-structure factor)} \\
 H_2 &= U \tan 2\theta + V \tan \theta + W && \text{(according to Young, 1993)}
 \end{aligned}$$

구조 해석에 이용된 소프트웨어는 DBWS(Wiles and Young, 1981)을 기반으로 제작된 FullProf(Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, France)로서 2000년 1월 버전을 사용하였다. Refinement의 초기입력 구조모형으로는 Russell과 Guggenheim(1999)의 단결정법에 의한 연구결과를 사용하였다. Refinement의 순서는 구조인자 및 실험인자를 위 초기모형의 고정된 값에서 순차적으로 한 인자씩 계산에 참여시킴으로서 변수를 증가시키는 방식으로 수행하였다. 일반적인 순서는 문헌에 따라 다소 다르나 Young(1993)이 기술한 바처럼 스케일 인자, 0점 조준 인자, 6개의 기저선(background) 함수 인자, 단위포 및 편향성 인자, 피크 형태 함수 인자, 원자 자리 좌표 인자, 비대칭성 인자, 전체 열진동 인자의 순으로 수행하였다. 피크 함수로는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합 형태인 Pseudo-Voigt(PV)함수를 선택하였으며, 이때 중간 높이 최대 폭(FWHM = H)은 2 θ 가 변함에 따라 3개의 인자 U, V, W가 변하면서 계산 도중에 결정되도록 하였고, 흑운모의 편향방향인(00)의 방향으로 편향성 인자를 고려하도록 refine하였다. 팔면체 자리 M에 포함되어 있는 Fe, Mg 등의 양이온들의 자리점유율에 대한 항목은 계산에 참여시키지 않았으며 M1과 M2 자리에 선호도 없이 화학분석의 결과를 토대로 분배하여 고정시킨 후 계산하였다.

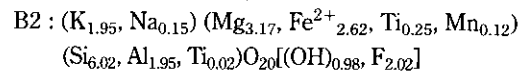
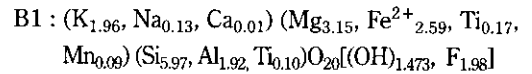
실제 중성자 회절자료를 이용하여 Rietveld refinement를 수행함에 있어 7 $^{\circ}$ (2 θ) 부근에서 나타나는(001) 회절선의 경우, 중성자 회절패턴이 많이 왜곡되어 최종적인 refinement 결과에 부정적인 영향을 미치기 때문

에 20 $^{\circ}$ (2 θ)이하의 회절결과를 배제하였으며 같은 이유로 155 $^{\circ}$ (2 θ) 이상의 회절선들도 배제하고 refinement 과정을 수행하였다. Rietveld refinement 결과 20~155 $^{\circ}$ (2 θ) 사이에서 분리된 브래그 회절선의 총 수는 341-345개가 추출되었으며 자세한 Rietveld refinement 지수와 인자들은 Table 1에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

3.1. 화학분석결과 및 구조식 결정

흑운모시료의 화학조성을 파악하기 위하여 서로 다른 조각으로부터 분쇄된 두 시료(B1, B2)를 기초과학 지원연구소에 의뢰하여 XRF를 이용한 주원소분석 및 Fluorine의 정량분석을 실시하였으며, 시차열중량분석(TG-DTA)을 이용하여 충전수 및 결정수의 함량을 계산하였다. Fe의 함량은 모두 2가 철로 가정하여 계산되었다. 이러한 화학분석 결과 및 구조식은 Table 2에 제시하였으며, 이를 토대로 구성한 흑운모 시료의 구조식은 다음과 같다.



두 시료는 조성에 있어서 거의 유사한 화학조성 및 구조식을 구성하고 있으며, 따라서 초기 실험단계에서의 X-선 회절분석 및 중성자분말회절분석을 두 시료에

Table 2. Chemical composition and structural formula of biotite samples.

wt. %	B1	B1 (rel.)	B2	B2 (rel.)	Atomic wt.	Structural formula		
						B1	B2	
SiO ₂	38.56	38.55	38.79	38.68	60.0848	Si	5.973	6.027
Al ₂ O ₃	10.55	10.55	10.67	10.64	101.9612	Al[4]	1.926	1.954
FeO	20.00	20.00	20.18	20.13	71.8464	Ti[4]	0.100	0.020
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	159.6922	Σtet	8.000	8.000
MnO	0.71	0.71	0.89	0.89	70.9374			
CaO	0.06	0.06	0.01	0.01	56.0794	Al[6]	0.000	0.000
MgO	13.63	13.63	13.69	13.65	40.3114	Ti[6]	0.171	0.255
K ₂ O	9.96	9.96	9.86	9.83	94.2034	Fe ²⁺	2.591	2.622
Na ₂ O	0.46	0.46	0.51	0.51	61.979	Mn	0.093	0.117
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	141.965	Mg	3.147	3.170
TiO ₂	2.33	2.33	2.35	2.34	79.8988	Σoct	6.003	6.165
	96.26		96.95					
LOI	2.68		1.63		18.01534	Ca	0.010	0.002
TOTAL	100.03	100.00	100.28	100.00		F	1.979	2.019
							3.452	3.004

Table 3. Unit cell dimensions of biotite after final refinement.

T (°C)	-263°C	20°C	300°C	600°C	900°C
<i>a</i> (Å)	5.3309(4)	5.3414(4)	5.3487(6)	5.3546(6)	5.3522(9)
<i>b</i> (Å)	9.2301(6)	9.2497(6)	9.2684(9)	9.279(1)	9.266(1)
<i>c</i> (Å)	10.1585(5)	10.1990(6)	10.2484(7)	10.2964(9)	10.314(1)
β (Å)	100.309(5)	100.336(4)	100.228(7)	100.173(8)	100.208(8)
<i>V</i> (Å ³)	491.78(5)	495.72(5)	499.98(8)	503.52(9)	503.4(1)

Table 4. Positional coordinates and isotropic atomic displacement parameters for biotite after Rietveld refinement.

Temperature		-263°C	20°C	300°C	600°C	900°C
T	x	0.067(1)	0.070(1)	0.070(2)	0.071(2)	0.081(3)
	y	0.1665(7)	0.1667(8)	0.166(1)	0.167(1)	0.168(1)
	z	0.2249(4)	0.2242(4)	0.2227(4)	0.2230(4)	0.2278(6)
	B_{iso}	1.603	1.603	1.603	1.603	1.603
M1	x	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	y	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	z	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000
	B_{iso}	1.619	1.619	1.619	1.619	1.619
M2	x	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	y	0.3330(5)	0.3313(4)	0.3319(7)	0.3333(7)	0.3391(9)
	z	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000
	B_{iso}	1.800	1.800	1.800	1.800	1.800
K	x	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	y	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000
	z	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	B_{iso}	3.806	3.806	3.806	3.806	3.806
O1	x	0.018(1)	0.037(1)	0.038(2)	0.039(2)	0.026(2)
	y	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
	z	0.1667(8)	0.1713(8)	0.1681(9)	0.1698(9)	0.166(1)
	B_{iso}	2.290	2.290	2.290	2.290	2.290
O2	x	0.3187(9)	0.3158(8)	0.306(1)	0.305(1)	0.308(2)
	y	0.2342(4)	0.2407(4)	0.2426(6)	0.2451(6)	0.2476(8)
	z	0.1664(5)	0.1630(5)	0.1693(6)	0.1710(6)	0.1740(7)
	B_{iso}	2.432	2.432	2.432	2.432	2.432
O3	x	0.1278(9)	0.1277(9)	0.130(2)	0.129(2)	0.128(2)
	y	0.1679(5)	0.1669(5)	0.1671(7)	0.1680(8)	0.1720(9)
	z	0.3906(3)	0.3901(3)	0.3891(3)	0.3890(3)	0.3899(5)
	B_{iso}	1.753	1.753	1.753	1.753	1.753
O4	x	0.136(1)	0.132(1)	0.119(2)	0.113(3)	0.119(3)
	y	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000
	z	0.3943(6)	0.3933(6)	0.3910(8)	0.3943(9)	0.3974(9)
	B_{iso}	2.132	2.132	2.132	2.132	2.132
H	x	0.138(4)	0.131(4)	0.060(5)	0.042(7)	-0.023(7)
	y	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000
	z	0.305(2)	0.314(2)	0.347(3)	0.363(4)	0.354(4)
	B_{iso}	2.132	2.132	2.132	2.132	2.132
	B_{ov}	-1.1742	-0.7155	-0.3359	0.0128	0.3896

Notes : B_{iso} ; isotropic thermal parameter, B_{ov} ; overall thermal parameter, Esd's on the last significant digit are in parentheses.

Table 5. Selected data from interatomic distances (in Å) for biotite as determined from Rietveld refinement of neutron powder diffraction data.

Temperature	-263°C	20°C	300°C	600°C	900°C
T-O1	1.651(7)	1.633(7)	1.63(1)	1.64(1)	1.72(1)
T-O2	1.681(8)	1.696(8)	1.62(1)	1.62(1)	1.59(2)
T-O2'	1.633(8)	1.632(8)	1.66(1)	1.64(1)	1.64(2)
T-O3	1.657(5)	1.665(5)	1.68(5)	1.683(5)	1.667(8)
<T-O>	1.655	1.656	1.65	1.647	1.656
α^*	1.0470	1.0471	1.0474	1.0474	1.0470
M1-O3[x4]	2.091(4)	2.092(4)	2.110(6)	2.119(7)	2.134(9)
M1-O4[x2]	2.043(7)	2.069(7)	2.14(1)	2.16(1)	2.07(2)
<M1-O>	2.075	2.085	2.121	2.133	2.112
M2-O3[x2]	2.072(5)	2.076(5)	2.095(8)	2.100(8)	2.09(1)
M2-O3'[x2]	2.093(5)	2.100(5)	2.100(7)	2.111(8)	2.08(1)
M2-O4[x2]	2.081(6)	2.096(5)	2.083(8)	2.044(9)	2.05(1)
<M2-O>	2.082	2.091	2.093	2.085	2.07
t_{oct}^{\dagger}	2.1616	2.1838	2.2242	2.2135	2.1843
$\Psi_{\text{M1}}^{\ddagger}$	58.607	58.413	58.371	58.749	58.859
Ψ_{M2}	58.729	58.512	57.895	57.938	58.214
K-O1[x2]	2.970(7)	3.079(6)	3.079(9)	3.100(9)	2.96(1)
K-O2[x4]	3.008(4)	3.045(4)	3.129(6)	3.163(6)	3.212(9)
<K-O> _{inner}	2.996	3.057	3.112	3.142	3.127
K-O1[x2]	3.321(7)	3.274(6)	3.255(9)	3.266(9)	3.31(1)
K-O2[x4]	3.276(4)	3.218(4)	3.220(6)	3.217(6)	3.232(9)
<K-O> _{outer}	3.291	3.237	3.232	3.233	3.256
$\Delta(\text{K-O})$	0.296	0.180	0.120	0.091	0.130
H-O4	0.91(3)	0.81(2)	0.50(3)	0.46(4)	1.49(4)

Notes : α^* = tetrahedral rotation angle; $\text{rm tan}\alpha = \frac{2b(0.25-y_{\text{O1}})}{0.5a}$

t_{oct}^{\dagger} = octahedral sheet thickness; $t_{\text{oct}} = 2 \left(0.5 - \frac{2(Z_{\text{O3}} + Z_{\text{OH}})}{3} \right) c_0 \sin\beta$

Ψ^{\ddagger} = octahedral flattening angle: $\cos\phi = \frac{t_{\text{oct}}}{2d_0}$, d_0 = mean cation to anion octahedral bond distance (according to Hazen and burnham, 1973)

Esd's on the last significant digit are in parentheses.

Bond multiplicities are given in brackets.

대하여 수행하였으며 온도조건에 따른 실험은 B1 시료를 대상으로 수행 하였다.

3.2. 중성자 분말회절분석 및 Rietveld structure refinement

초기 실험단계에서 선택된 두 시료(B1, B2) 중 상대적으로(*hkl*) 회절선이 강하게 나타나는 B1 시료에 대하여 저온 및 고온 상태(*in situ*)에서의 중성자분말회절분석을 실시하여 얻은 회절패턴들을 이용하여 Rietveld 구조분석을 실시하였다. 각 온도조건에 따른 refinement 후 최종 결과에서 추출한 자료 중 단위포 상수, 원자의 좌표, 원자간 거리/각도에 대한 자료는 각각 Table 3, 4, 5에 제시하였다. Rietveld structure

refinement를 수행함에 있어서 화학분석의 결과로 구성된 화학식으로부터 얻어진 자리점유율을 각각의 온도조건에서 그대로 사용하였으며 자리점유율과 각각의 열진동인자는 계산에 참여시키지 않았다.

중성자 회절분석자료의 Rietveld refinement 결과를 살펴보면 20°~155°(2 θ)에서 분리된 총 회절선 수는 341~345개였다. Refinement의 완성도를 지시해주는 R 지수들(Young, 1993)을 살펴보면, 계산후 이론적으로 기대되는 지수 R_{exp} 는 3.64%~5.43%, 가중치 지수 R_{wp} 는 11.8%~21.2%로 나타났다. 실제 Refinement가 얼마나 잘 이루어졌는지를 지시하는 지수는 S(Goodness of fitness)인데 $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ 비로 나타내며 이 두 지수의 차이가 작을수록 refinement가 잘 이루어졌다고 할 수 있다.

Refinement 계산 후 S 값은 2.97에서 3.94로서 통상적으로 기대되는 값보다는 다소 높게 나왔으며 특히 900°C에서 얻어진 회절자료의 refinement가 상대적으로 덜 이루어졌음을 알 수 있다. Bragg position의 일치성을 지시해주는 지수 R_B 값은 5.06%~11.9%로서 비교적 회절선이 잘 분리되었으며 역시 900°C 온도조건에서 얻어진 회절자료의 refinement 결과에서 다소 높은 값을 보여 회절선의 불일치가 존재함을 보여주고 있다 (Table 1). 따라서, 이들 자료를 서로 상대적으로 비교하는 데에는 무리가 없을 것으로 생각하였다.

온도조건에 따른 중성자회절자료를 이용한 Rietveld refinement 결과의 그림은 각각 Fig. 1, 2, 3, 4, 5에 나타났다. 여기서 Y_{obs} , Y_{calc} , $Y_{obs}-Y_{calc}$ 는 각각 중성자 회절분석결과, Rietveld법에 의한 계산결과, 두 자료들 사이의 차이를 나타내며, 수직실선들은 분리된 흑운모의 Bragg 회절선들의 위치를 나타낸다. 그림 결과에서도 온도가 상승됨에 따라서 잔차($Y_{obs}-Y_{calc}$)가 많아지는

것을 볼 수 있었으며 특히 900°C의 조건에서 잔차가 상당히 증가함을 볼 수 있었다(Fig. 5). 이 온도에서 발생된 탈수산기작용에 의해 결정구조가 불완전해졌으며, 또한 고온의 조건일수록 상대적으로 회절강도가 작

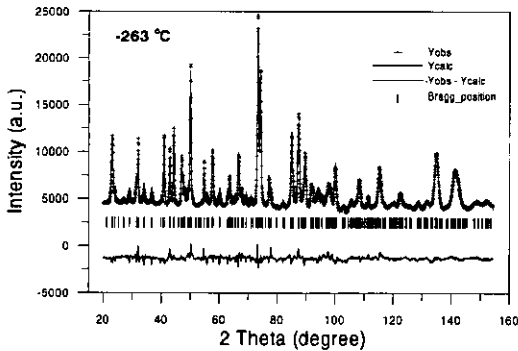


Fig. 1. Observed and calculated neutron powder diffraction patterns and residuals for biotite sample at -263°C as determined from Rietveld refinement.

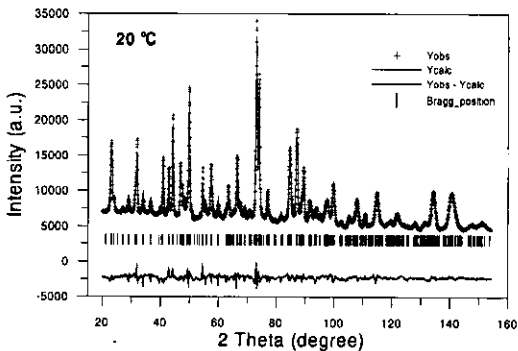


Fig. 2. Observed and calculated neutron powder diffraction patterns and residuals for biotite sample at room temperature as determined from Rietveld refinement.

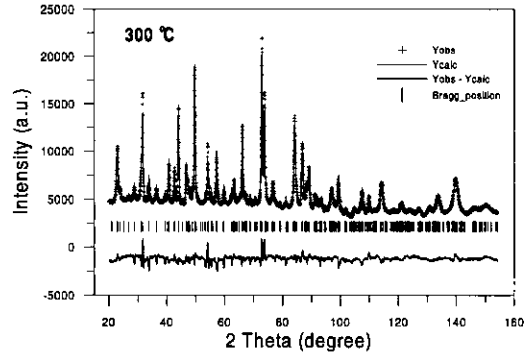


Fig. 3. Observed and calculated neutron powder diffraction patterns and residuals for biotite sample at 300°C as determined from Rietveld refinement.

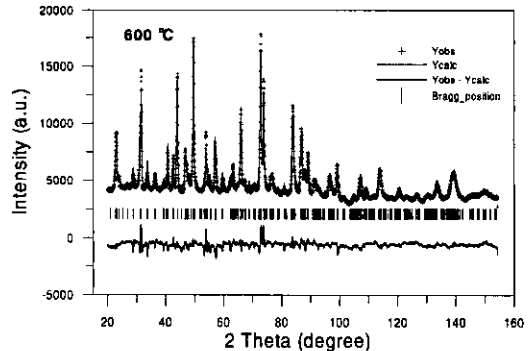


Fig. 4. Observed and calculated neutron powder diffraction patterns and residuals for biotite sample at 600°C as determined from Rietveld refinement.

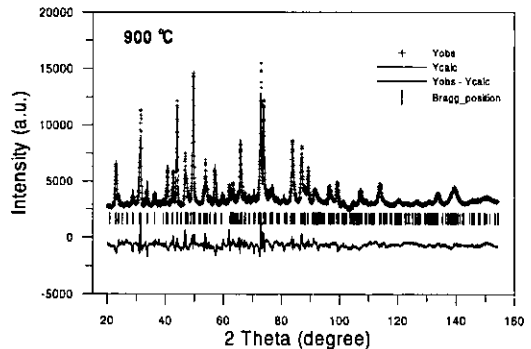


Fig. 5. Observed and calculated neutron powder diffraction patterns and residuals for biotite sample at 900°C as determined from Rietveld refinement.

아지고, 온도가 증가함에 따라서 전체열진동인자값 (B_{ov})이 커져서 반치폭이 증가하는데서 기인한 오차로 생각하였다. 특별히 900°C에서의 전체열진동인자는 다른 온도조건에 비하여 급격히 증가함을 알 수가 있었다(Table 4). 저온회절자료(10K)를 이용한 refinement 결과에서 S 값이 가장 작게 나타났으며 이는 원자의 열진동이 극도로 억제되어 refinement에 긍정적인 효과를 주는 것으로 해석하였다.

3.3. 수소원자의 위치

수소원자의 위치는 Bailey(1984)에 따르면, 삼팔면체 이쪽에 있어서 O4 자리에서 0.90~0.95Å 정도 떨어져 있는 위치에 존재할 것이며, 그 OH 백터는 팔면체판에 수직하게 사면체판 육각환형의 빈공간의 방향으로 위치하고 있는 것으로 생각하였는데, 본 실험결과에서 저온조건에서 해석된 수소원자위치도 이와 유사하게 나타났다. 저온조건(-263°C)에서 결정된 수소원자의 위치는 O4자리와 0.9103Å 떨어져서 ($x/a=0.138$, $y/b=0.5$,

$z/c=0.305$)의 자리에 존재하는 것으로 계산되었는데, 이는 Joswig(1972)이 금운모의 중성자 회절분석결과를 이용해 구조분석한 결과와 유사한 값을 보였다(Fig. 6). 이는 초저온에서 수소원자의 열진동이 억제되어 수소 위치가 상대적으로 고정됨으로서 얻어지는 결과로 생각되었다.

3.4. 온도에 따른 흑운모 결정구조 변화

온도의 변화가 단위포상수의 축팽창에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 각 온도조건에 대한 a, b, c 값들을 Fig. 7에 도시하였다. 600°C까지는 단위포상수 a, b, c가 온도의 증가에 따라서 팽창되는 경향을 보이는데 900°C 조건에서는 a와 b의 경우 오히려 감소하는 결과를 보여주었다. Refinement의 결과가 상대적으로 더 떨어지는 900°C조건의 값을 제외한 네가지 온도조건에 대한 a, b, c의 회귀분석을 살펴보면 그 온도변화에 따른 축팽창도를 알 수 있다. -263°C~600°C 온도 구간에서 a 및 b의 축팽창도는 각각 $2.73 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$,

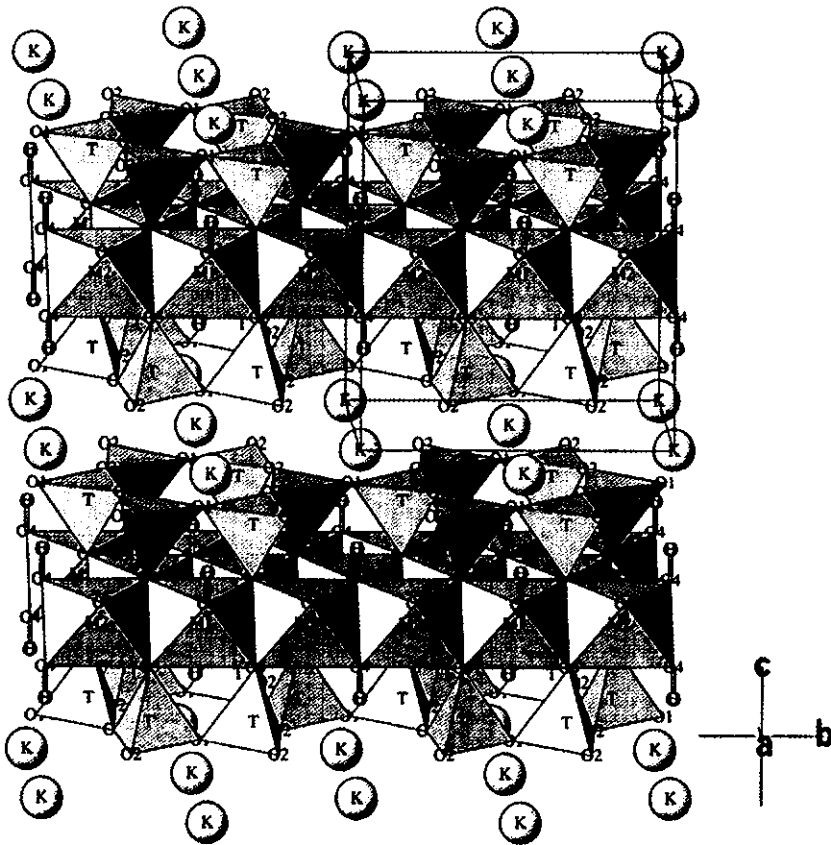


Fig. 6. Crystal structure of biotite based on refinement result of -263°C (drawing by ATOMS).

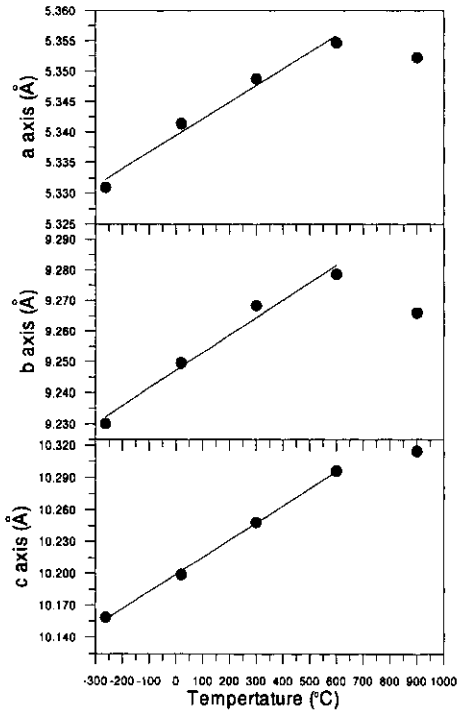


Fig. 7. Plots of a, b, and c cell parameters of biotite versus temperature. (a: $r=0.980$, b: $r=0.978$, c: $r=0.999$)

$5.71 \times 10^{-50} \text{C}^{-1}$ 였으며, c축 팽창도는 이보다 더 큰 $1.61 \times 10^{-40} \text{C}^{-1}$ 임을 알 수 있었다. 이는 단위포의 부피 증가가 이 온도 범위에서는 c축의 팽창에 의해 주도됨을 지시한다. 이러한 결과는 금운모 시료들을 대상으로 20°C~600°C의 구간에서 단결정 X-선회절분석을 이용하여 구조분석을 수행한 Russell과 Guggenheim (1999)의 연구결과와도 그 경향이 일치하였다.

Rietveld refinement를 통해 얻어진 원자간 거리 및 각의 값을 이용하여 각 온도조건에 대하여 사면체회전각(α^* , tetrahedral rotation angle), 팔면체판 두께(t_{oct} , octahedral sheet thickness), M-O간 거리, K-O간 거리를 Fig. 8에 도시하였다. 위의 단위포축 팽창도 결과와 마찬가지로 900°C의 고온조건을 제외하고는 일반적으로 온도가 증가함에 따라서 α^* , t_{oct} , M-O간 거리가 증가하는 경향을 보이지만 그 경향이 상대적으로 덜 분명하였다. $\langle \text{K-O} \rangle_{\text{inner}}$ 는 온도가 증가함에 따라서 신장되는 경향을 뚜렷하게 보이고 있었으며 증가율도 상대적으로 매우 컸다. 따라서 온도의 증가에 따라 c-축으로 우세한 팽창도는 흑운모의 층간에서의 신장에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

α^* 는 팔면체판의 측방 팽창을 의미하는데 사면체 회

전이 얼마나 발생했는지를 지시해준다. 팔면체 평판각(octahedral flattening angle) Ψ 값은 이상적인 팔면체의 경우 54.73°이며, 이 각이 이상적인 각보다 크면 팔면체가 평판화됨을 의미하기 때문에 팔면체두께의 감소를 지시한다(Hazen and Burnham, 1973). Russell and Guggenheim(1999)은 단결정 X-선회절분석을 사용하여 고온에서 금운모의 결정구조 변화 및 열처리된 흑운모의 결정구조 연구를 수행하였다. 이 연구에서는 구조내 O, OH, F 자리의 화학적 함량차이 및 온도가 결정구조인자에 미치는 영향을 설명하였는데, OH가 풍부한 금운모의 팔면체자리(M1, M2)는 고온에서 뚜렷한 형태의 변화가 없는 반면에 F가 풍부한 금운모는 온도가 상승됨에 따라 대략 c축을 따라 신장되며 층간 자리는 평판화(flattening)된다고 보고하였다. 또한 흑운모의 경우 열처리된 시료에서 뚜렷하게 팔면체자리 및 층간자리의 평판화 현상을 보고하였다. 본 연구결과에서는 c축 방향으로의 신장 경향은 일치하지만, 흑운모의 경우 M1, M2 팔면체에는 Fe와 Mg가 치환되어 분포하고 c-축으로의 신장이 주로 층간의 팽창에 기인한 것이기 때문에 온도변화에 따른 팔면체 형태(Ψ 값) 변화의 경향은 보이지 않았다(Table 5).

3.5. 탈수산화산화반응(Dehydroxylation-Oxidation)

일반적으로 흑운모가 가열될 때, 온도가 증가함에 따라서 탈수산화(dehydroxylation) 작용이 일어나게 되는데 온도, Fe^{2+} 의 함량, 산소의 존재여부에 따라 다른 방식으로 탈수산화작용이 발생된다. 기존의 연구결과에 의하면 대기중 산소가 배제된 진공상태에서의 탈수산화 및 산화작용은 보통 세 단계의 방식으로 반응을 하게되는데, 첫 단계는 300~600°C의 저온 조건에서 빈 팔면체자리에 연관된 OH^- 처럼 결정구조상 약하게 결합된 자리에서 발생하는 탈수산화작용을 들 수 있다(Tripathi *et al.*, 1978). 온도가 증가함에 따라서 탈수산화작용은 지속되며 철의 산화작용도 수반될 수 있는데, 산소가 있는 환경이라면 400°C 이하에서도 산화가 시작되지만 진공 환경이라면 800°C 이하에서도 산화가 시작되지 않는 것으로 알려져 있다(Hogg and Meads, 1975). 철의 함량이 적은 흑운모의 경우 산화는 280°C에서도 시작될 수도 있다(Tripathi *et al.*, 1978). 두 번째로는 온도가 증가함에 따라서 팔면체구조에 단단히 결합된 OH^- 의 전자를 받아 팔면체 Fe^{2+} 이 Fe^{3+} 으로 산화되는 과정을 들 수 있으며 일반화된 산화반응식은 다음과 같다.

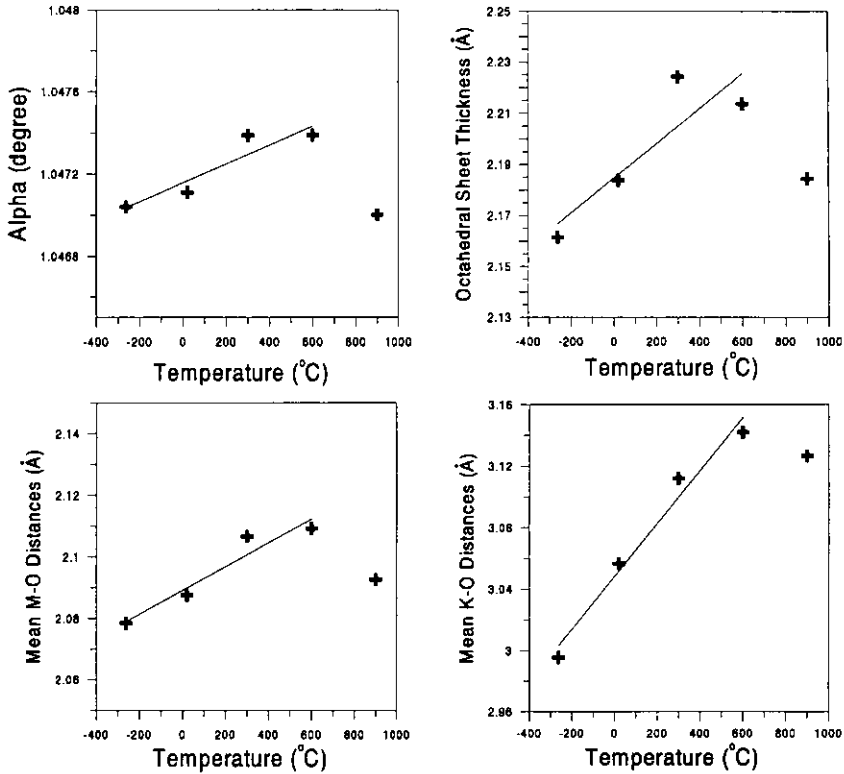
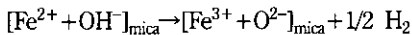
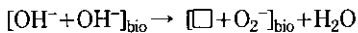


Fig. 8. Plots of α^* (tetrahedral rotation angle), t_{oct} , (octahedral sheet thickness), mean $\langle M-O \rangle$ and mean $\langle K-O \rangle_{inner}$ distance versus temperature.



세 번째 단계로 대기상태 (*in air*)의 매우 높은 온도영역에서의 연구들은 1000°C 이상에서 탈수산화작용이 Fe 보다는 Mg^{2+} 와 같은 다른 이온들과 결합된 OH⁻기에 영향을 미치며 다음과 같은 반응식에 의해 격자의 결손 (□)을 초래한다고 보고하였다.



따라서, 900°C에서 보이는 경향의 불일치성은 다른 온도조건에 비해 상대적으로 큰 refinement의 오차에서 기인할 수도 있지만, 그보다는 300~900°C의 구간에서 장시간의 *in-situ* 측정으로 인해(한 온도구간에 8시간) 온도 상승에 따른 탈수산화 작용이 계속 발생했으며 특히 900°C의 고온 온도조건서는 OH기의 전자공급에 의한 팔면체 구조내 Fe^{2+} 의 Fe^{3+} 로 산화반응이 수반되면서 양이온 반경이 변화했고 따라서 결정 구조변화 경향의 불일치성을 유발하였을 것으로 사료된다. 실제로 구조내 상당량의 Fe^{2+} 을 포함하고 있는

흑운모의 열처리시료(heat-treated) 및 원시료(unheated)에 대한 기존 결정구조연구들에서, 원시료에 비해 기 열처리시료에서 축길이 및 팔면체판 두께가 감소되는 현상이 보고되고 있으며 이를 구조내 Fe^{2+} 의 Fe^{3+} 로 산화로 인한 이온반경의 변화로 설명하고 있다(Ohta *et al.*, 1982; Russell and Guggenheim, 1999). 또한 900°C의 고온영역에서 발생할 수 있는 탈수산화 및 산화반응과정은 구조적 결함을 발생시켜 최종적인 structure refinement에 부정적인 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 그러나 이 온도 조건까지도 새로운 광물상의 형성은 관찰되지 않았다.

고온에서 흑운모의 탈수산화 및 산화반응과정은 복합적으로 나타나며 각각의 기작을 구분하여 인지하기는 매우 어렵다. 따라서, 보다 정확한 기작을 밝히기 위해서는 대기(*in air*) 분위기로 각각의 온도조건에서 기 열처리된 시료에 대한 회절분석 및 해석, TGA 분석 및 IR spectroscopy을 이용한 수산화 결합에 대한 정보, Mössbauer spectroscopy 등을 이용한 다원자가 원소의 정량적 함량변화의 검증 등의 향후 연구가 필요하다.

4. 결 론

1. 중성자분말회절결과를 이용하여 Rietveld Structure Refinement를 통해 얻어진 결과에서, refinement 지수 R_B 는 5.06%~11.9%, S(Goodness of fitness)는 2.97~3.94로 수렴되었다. -236°C부터 600°C까지는 단위포상수 a , b , c 가 온도의 증가에 따라서 팽창되는 경향을 뚜렷하게 관찰 할 수 있었으며 900°C 조건에서는 a 와 b 의 경우 오히려 감소하는 결과를 보여주었다. -263°C~600°C 온도구간에서 c 축의 팽창도는 a , b 축의 팽창도에 비하여 상대적으로 더 크며 이는 단위포의 부피증가가 이 온도 범위에서는 c 축의 팽창에 의해 주도됨을 지시한다.

2. 저온조건(-263°C)에서 결정된 흑운모 내 수소원자의 위치는 O_4 자리와 0.9103Å 떨어져서 ($x/a=0.138$, $y/b=0.5$, $z/c=0.305$)의 자리에 존재하는 것으로 계산되었는데, 이는 삼팔면체 운모 중 Mg 단종인 금운모의 결정구조에 대한 기존 연구결과들과 유사한 위치와 방향으로서 팔면체 판에 수직인 방향으로 위치하고 있다.

3. 각 온도조건에 대하여 사면체회전각(α^*), 팔면체 판 두께(t_{oct}), M-O간 거리는 900°C의 고온조건을 제외하고는 온도가 증가함에 따라서 증가하는 경향을 보였지만 그 경향이 분명하지 않았다. 그러나, K-O간 거리는 온도가 증가함에 따라서 뚜렷하게 증가하였는데 이는 온도 증가에 따른 팽창이 층간에서 우세함을 지시한다. 온도변화에 따른 팔면체 형태변화의 경향은 보이지 않았는데, 이는 금운모 등과 달리 M1, M2 팔면체에는 Fe와 Mg가 치환되어 분포하기 때문에 해석되었다.

4. 900°C에서 보이는 경향의 불일치성은 이 온도에서 탈수산화(dehydroxylation)-산화반응(oxidation)이 우세하게 발생함으로써 팔면체 구조내 Fe^{2+} 이 Fe^{3+} 로 산화되면서 양이온 반경이 변화되어 팔면체판 두께가 감소하였기 때문에 해석되었으며, 다른 온도조건에 비해 상대적으로 큰 refinement의 잔차도 수산기 이탈에 의한 구조적 결함에 기인하는 것으로 여겨진다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업 중 1999년 원자력연구기반확충사업의 일환인 하나로공동이용활성화사업의 지원과 두뇌한국21의 일부 연구비 보조로 수행되었으며, 이에 감사드린다. 또한 바쁘신 중에도 많은 조언을 주신 경상대학교 최진범 교수님과

익명의 심사위원님께 감사드리며, 분석의 원활한 진행에 큰 도움을 주신 한국원자력연구소의 최용남 박사님께 감사를 표한다.

참고문헌

- 문희수 (1996) 점토광물학, 민음사, 649p.
- Bailey, S.W. (1984) Crystal chemistry of the true micas. In *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., v. 13, p. 584.
- Burkhard, D.J.M, Ulmer, G.C., Redhammer, G. and Myer, G.H. (1999) Dynamic electrochemical assessment of redox reactions in natural micas between 613 and 1373 K at 105 Pa. *American Mineralogist*, v. 84, p. 493-505.
- Foster, M.D. (1956) Correlation of dioctahedral potassium micas on the basis of their charge relations. *Bull. U. S. Geol. Surv.*, v. 1036-D, p. 57-67.
- Foster, M.D. (1960a) Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *Prof. Pap. U.S. Geol. Survey*, v. 354-B, p. 11-49.
- Foster, M.D. (1960b) Interpretation of the composition of lithium micas. *Prof. Pap. U.S. Geol. Survey*, v. 354-E, p. 115-147.
- Foster, M.D. (1964) Water content of micas and chlorites. *Prof. Pap. U.S. Geol. Survey*, v. 474-F.
- Foster, M.D. (1969) Studies of celadonite and glauconite. *Prof. Pap. U.S. Geol. Survey*, v. 614-F.
- Hazen, R.M. and Burnham, C.W. (1973) The crystal structure of one-layer phlogopite and annite. *American mineralogist*, v. 58, p. 889-900.
- Hogg, C.S. and Meads, R.E. (1975) A M ssbauer study of thermal decomposition of biotites. *Mineralogical Magazine*, v. 40, p. 79-88.
- Joswig, W. (1972) Neutronenbeugungsmessungen an einem 1M-phlogopit. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, p. 1-11.
- Ohta, T., Takeda, H. and Takeuchi, Y. (1982) Mica polytypism: similarities in the crystal structures of 1M and 2M1 oxybiotite. *American Mineralogist*, v. 67, p. 298-310.
- Rancourt, D.G., Tume, P. and Lalonde, A.E. (1993) Kinetics of the $(Fe^{2+} + OH^-)_{mica} \rightarrow (Fe^{3+} + O_2)_{mica} + H$. Oxidation reaction in bulk single-crystal biotite studied by M ssbauer spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 20, p. 276-284.
- Rietveld, H.M. (1967) Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, v. 22, p. 151-152.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, v. 2, p. 65-71.
- Rimsaite, K. (1970) Structural formulae of oxidized and hydroxyl-deficient micas and decomposition of the hydroxyl group. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 25, p. 225-240.
- Russell, R.L. and Guggenheim, S. (1999) Crystal structures of near-end-member phlogopite at high temperatures and heat-treated Fe-rich phlogopite: The influence of the O, OH, F site. *The Canadian Min-*

- erologist, v. 37, p. 711-729.
- Tripathi, R.P., Chandra, U., Chandra, R. and Lokanathan, S. (1978) A Mossbauer study of the effect of heating biotite, phlogopite and vermiculite. *Journal of inorganic nuclear chemistry*, v. 40, p. 1293-1298.
- Vedder, W. and Wilkins, R.W.T (1969) Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. *American Mineralogist*, v. 54, p. 482-509.
- Wiles, D.B. and Young, R.A. (1981) A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.* v. 14, p. 149-151.
- Young, R.A. (1993) *The Rietveld method*. International Union of Crystallography, Oxford University Press, p. 298.

2000년 12월 9일 원고접수, 2001년 2월 9일 게재승인.