

Mn-전기석(Tsilaisite)의 합성 및 리트벨트 구조분석

Synthesis and Rietveld Structure Refinement of Mn-Tourmalines (Tsilaisite)

최진범(Jin Beom Choi)^{1,*} · John Grover²

¹경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

²Department of Geology, University of Cincinnati
500 Geology/Physics Building, Cincinnati, Ohio 45221-0013, U.S.A.

요약 : 2 Kbar, 375~700°C 조건하에서, 드라바이트의 Mg를 전 구간 치환하는 Mn 조성(Mn%=0, 25, 50, 75, 및 100%)을 가지고 열수법으로 약 50일간 성장시켜 Mn-전기석(tsilaisite)을 합성하였다. 그 결과, 조성별로 생성온도가 다른 6개의 합성 전기석이 얻어졌으며, 엘바이트, 스페사틴, 능망간석, 금운모 등 다양한 불순물이 함께 생성되었다. 합성 Mn-전기석의 X-자리의 자리결손(0.53~0.68)이 천연산(약 0.2~0.3)보다 높게 나타났으며, Y-자리의 Mn mole wt.%는 예상보다 낮은 값을 보이며, 단종 성분의 tsilaisite를 합성하지 못했다. 다양한 복합상으로 이루어진 분말 합성 전기석에 대해 리트벨트 구조분석을 실시하였다. R_{wp} 값은(R_p/R_{exp})은 13.35~18.62%의 범위를 보여주며, R_B 값은 4.85~6.25% (S-18: 8.57%), S (GofF) 값은 1.31~1.59 (S-18: 1.81)으로 각각 나타났다. 단위포의 평균값은 공간군 $R3m$ ($z=3$)으로 $a=15.8994$ Å, $c=7.1846$ Å이며, S-18은 $a=15.9491$ Å, $c=7.1773$ Å이다. 평균 $\langle Na-O \rangle$ 값은 2.67~2.69 Å (S-18: 2.65 Å), 평균 $\langle Y-O \rangle$ 값은 2.00~2.02 Å (S-18: 1.96 Å)으로 각각 계산되었으며, 대칭도(ditrigonality)를 나타내는 δ 값을 보면 0.022~0.031 (S-18: 0.061)의 범위를 가지는데 Mn 함량이 높아지면서 대칭도가 낮아진다.

주요어 : 합성 Mn-전기석, tsilaisite, X-선 분말회절, 리트벨트 정밀화, 자리결손

ABSTRACT : Synthetic Mn-tourmalines (tsilaisite) were obtained by hydrothermal synthesis under the condition of 2 Kbar, 375~700°C, and 50 day-run-time with complete substitution of Mg in dravite by Mn (Mn%=0, 25, 50, 75, and 100%). They are all 6 samples containing Mn-tourmaline with some amounts of albite, spessartine, rhodocrosite, phlogopite etc, showing different synthetic condition of temperature and Mn composition. Synthetic Mn-tourmalines are of site deficiency in X-site (0.53~0.68) more than that of natural ones (approx. 0.2~0.3) and show Mn cations occupying Y-site less than expected with initial experiments, leading to failure in synthesis of end-member tsilaisite. Rietveld structural refinements reveal that R_{wp} (R_p/R_{exp}) is in the range of 13.35 and 18.62%, R_B and S (Goff) are 4.85~6.25% (S-18: 8.57%), 1.31~1.59 (S-18: 1.81),

*교신저자: jbchoi@gsnu.ac.kr

respectively. Unit cell parameters (space group $R3m$, $z=3$) are $a=15.8994 \text{ \AA}$ and $c=7.1846 \text{ \AA}$ in average (S-18: $a=15.9491 \text{ \AA}$, $c=7.1773 \text{ \AA}$). Average bond lengths of $\langle \text{Na-O} \rangle$ and $\langle \text{Y-O} \rangle$ are $2.67 \sim 2.69 \text{ \AA}$ (S-18: 2.65 \AA) and $2.00 \sim 2.02 \text{ \AA}$ (S-18: 1.96 \AA), respectively. Ditrigonality (δ) are in the range of 0.022 and 0.031 (S-18: 0.061), indicating degrading symmetry with increase of Mn content.

Key words : Synthetic Mn-tourmaline, tsilaisite, X-ray powder diffraction, Rietveld refinement, site deficiency

서 언

화성암, 변성암 및 퇴적암의 부성분 조암광물로서 흔히 산출되는 전기석은 복잡한 화학성분과 관련하여 흥미있는 암석학적 특성을 보여준다(Burt, 1989; Foit and Rosenberg, 1979; Henry *et al.*, 2002; Medaris and Fournelle, 2003, Selway *et al.*, 2000a, 2000b, Tindle *et al.*, 2002). 특히 전기석은 붕소(B)를 함유하는 가장 중요한 붕규산염(borosilicate) 광물으로써 변성암에서는 변성 이전 단계인 속성작용부터 고온 변성상인 백립암(granulite) 상까지 매우 폭넓은 변성조건에서 안정적으로 산출되며(Henry and Dutrow, 1996), 보석질의 투명한 전기석은 주로 거정질 화강암에서 산출된다(Webster, 1983).

한편, 광물학적으로 전기석이 보여주는 복잡한 결정구조는 일찍부터 많은 과학자들의 흥미를 끌어 전기석군의 다양한 광물들에 대한 구조 연구가 수없이 수행되었다(dravite, Buerger *et al.*, 1962; buergerite, Barton, 1969; elbaite, Donnay and Barton, 1972; schorl, Fortier and Donnay, 1975; uvite, Schmetzer, 1978). 구조적 복잡성과 더불어 다양한 양이온에 의한 화학적 치환으로 인해 order/disorder와 그에 따른 구조 자리의 재해석(Dyar *et al.*, 1998; Ertl *et al.*, 2002, 2003a; Hawthorne *et al.*, 1993; Hughes *et al.*, 2000), 자리결손(site deficiency) 및 고용체 구간의 조성변화(Foit, 1989; Foit *et al.*, 1989; Hawthorne, 2002; MacDonald *et al.*, 1993; Selway *et al.*, 1998) 등 결정화학적으로 많은 연구가 수행되고 있다. 이처럼 다양한 연구에도 불구하고 복잡한 화학식은 여전히 논란의 대상이 되고 있는 한편, 희귀한 전기석과 새로운 전기석 종들도 계속 보고되고 있으며(Foit and Rosenberg, 1979; Grice *et al.*, 1993; MacDonald *et al.*, 1993; Selway *et al.*, 1998; Walenta and Dunn,

1979), 합성 연구도 수행되고 있다(Rosenberg and Foit, 1975, 1979; Werding and Schreyer, 1984).

전기석은 붕규산염 광물로써 그림 1에서 보듯이, Si 사면체(T-자리)가 6각 원형구조(ring-structure)를 이루고 2종류의 8면체(Y- 및 Z-자리)와 붕소 삼각형(B triangle)을 갖는 6방정계(공간군 $R3m$, $z=3$)를 갖고 있다(Barton, 1969; Weiner and Glas, 1985). 전기석의 일반적인 화학식은 $\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH}, \text{O}, \text{F})_4$ 이다. 여기서 X-자리는 주로 Na^+ 와 Ca^{2+} 같은 큰 알칼리 양이온이 차지하는데 대부분의 전기석에서 화학양론적으로 1을 채우지 못해 결손자리의 특징을 보여준다. 두 종류의 팔면체 자리 중 Y-자리는 비교적 큰 양이온인 Mg^{2+} 와 Fe^{2+} 가 차지하고 그 외 Li^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} 및 Mn^{2+} 등이 차지하며 드물게는 V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} 등도 차지한다. 상대적으로 Y 보다 작은 자리인 Z-자리는 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 및 V^{3+} 등이 차지한다. 이처럼 X-, Y-, Z-구조자리 내의 다양한 치환으로 인하여 여러 종류의 고용체를 이루며 그에 따라 단종(end-member) 광물명도 매우 다양하다. 우선 X와 Z-자리에 각각 N^{4+} 와 Al^{3+} 가 차지하고 Y-자리에 들어가는 양이온에 따라 dravite (Mg^{2+}), schorl (Fe^{2+}), elbaite ($\text{Li}^+\text{Al}^{3+}$), buergerite (Fe^{3+}), olenite (Al^{3+}), 그리고 tsilaisite (Mn^{2+})가 있으며, dravite 조성에서 Z-자리의 Al 대신에 Fe^{3+} 가 차지하면 ferridravite이며, Cr^{2+} 가 차지하면 chromdravite가 된다. 또한 X-자리를 Ca^{2+} 가 차지하면 dravite는 uvite가 되며, elbaite는 liddicoatite가 된다.

다양한 단종 전기석 광물 중에 dravite와 고용체 관계를 이루는 Mn-전기석인 tsilaisite가 있는데, 천연적으로 산출되는 Mn-전기석은 흔치 않아, 전 세계적으로 몇 군데의 산출지에서만 보고되고 있다. 최초로 구소련의 네르츠신스크(Nertschinsk)에서 처음 보고(Kunitz, 1929)된 이

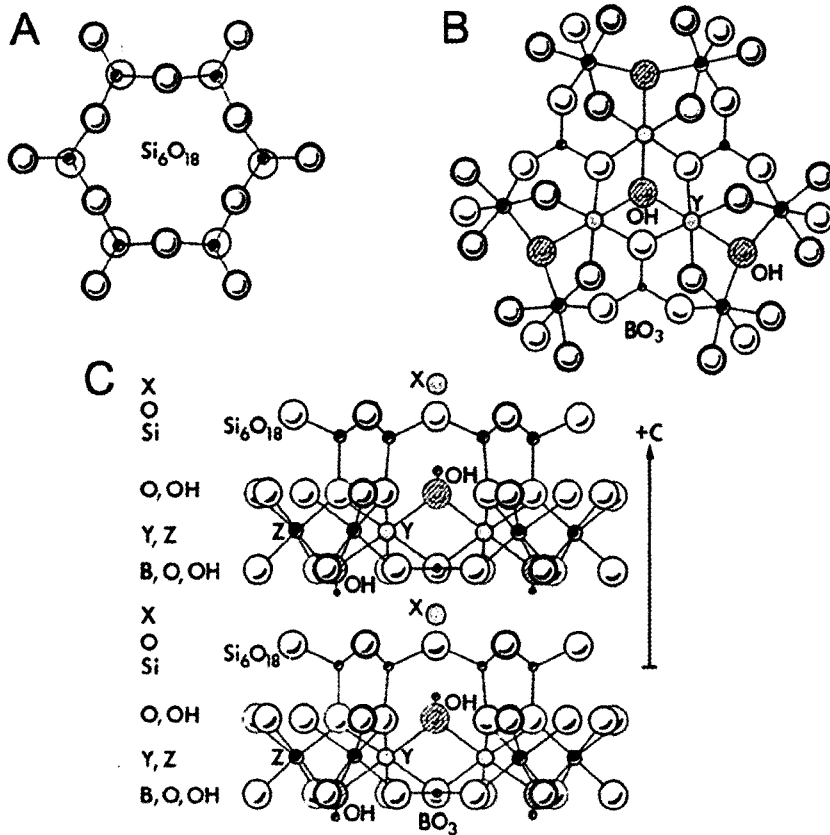


Fig. 1. Tourmaline structure modules (modified after Weiner and Glas, 1985). A: Six-membered tetrahedral ring projected onto (0001) with apical oxygens pointing toward the analogous pole. B: Layer containing Y octahedra (cation as dotted pattern), Z octahedra (cation as larger black circle) and B triangular group (cation as smaller black circle) projected onto (0001). Note the four OH groups (diagonally-lined pattern); the central OH in trigonal symmetry is designated as O(1) and the other three are designated as O(3). C: Structural components as viewed perpendicular to the c-axis.

후, 잠비아에서 독특한 황색 내지 황녹색을 띠는 전기석이 보고되었다(Schmetzer and Bank, 1984; Rossman and Mattson, 1986; Shigley *et al.*, 1986; Burns *et al.*, 1994). 최근에 조성변화를 보여주는 누대구조의 Mn-전기석이 캘리포니아의 라모나(Ramona) (Morgan and London, 1999)와 체코의 Pikárec (Novák, 2000)의 거정질화강암에서 산출이 보고되었다. Kunitz (1929)는 8.21 wt.% MnO의 조성을 갖는 전기석을 “tsilaisite”로 명명하고 그 이름을 마다가스카르의 Tsilaisina 지명에서 따왔다고 하였으며, 이상적인 단종의 화학조성으로 $NaMn_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$ 을 제안하였다. 본격적으로 잠비아에서 산출된 tsilaisite의 결정화학적 연구(Schmetzer and Bank, 1984)와

구조 연구(Nuber and Schmetzer, 1984)가 수행되었으며, 그 후 국제광물연맹(IMA)에서는 신종광물로 정식으로 인정하였다(Dunn *et al.*, 1985). EPMA에 의한 정교한 화학분석과 단결정법에 의한 구체적인 구조가 밝혀지면서 상세한 결정화학적 연구가 최근까지 이어지고 있다(Burns *et al.*, 1994; Ertl *et al.*, 2003b).

한편, 결정질 물질에 대한 구조 연구는 주로 X-선 단결정법으로 수행되었는데, 여기에는 반드시 적합한 단결정을 구해야만 한다. 자연산 광물에서 입자가 미세하거나 쌍정이 있는 경우, 또는 단결정을 구하기가 쉽지 않거나 2가지 이상의 복합상으로 이루어져 단일 광물의 분리가 힘든 경우, 분말 X-선 회절 데이터를 이용하여

Table 1. Description and phases of synthetic Mn-tourmalines

Sample #	T(°C)	Mn%	Tur	Ab	Grt	Rds	Misc	Description
S-1	600	0	+	-	-	-	-	Tur only by XRD
S-16	500	25	+	(+)	-	-	-	Tur spherulites (30~50 μ) with different zonation: unknown black opaque core with transparent Tur rim (?), Tur with small dark inclusions; some crystals are twins (albite).
S-19-4	600	25	+	(+)	-	-	-	Tur spherulites up to 50 μ; platy Ab 1~20 μ; unknown prismatic phase with parallel extinction
S-11	700	50	+	-	+	-	+	Tur and Grt (spessartine); unknown translucent to brown-yellow in thin rims, amount less than 2% (corundum)
S-12	600	75	+	+	+	-	-	Tur fine grained needles up to 5~10 μ; Grt crystals to 50 μ; Ab - plates
S-18	425	100	+	-	-	+	+	Tur needles and spherulites up to 0.175 mm; unknown prismatic (orthopyroxene) covered with small crystal of Rds

* Tur: tourmaline, Ab: albite, Grt: spessartine garnet, Rds: rhodocrosite, Misc: miscellaneous

리트벨트법(Rietveld, 1969)으로 구조 분석을 실시하고 있다. 특히 이번 연구처럼 불순광물을 포함하여 3종 이상의 복합상으로 이루어진 분말 시료에 대해서는 리트벨트법을 통해서만 유일한 구조해석을 할 수 있다(Young, 1993).

이번 연구는 천연에서 산출이 흔치 않는 tsilaisite를 dravite 단종부터 Mn 조성별로 합성하고 합성된 Mn-전기석을 대상으로 리트벨트 구조분석을 실시하는 것이다. 전 구간 완전고용체 조성으로 합성된 Mn-전기석은 그 구조적, 광물학적 특성이 매우 흥미로운 것으로 생각된다. 특히 전기석이 온도범위 425°C~700°C 사이에서 합성되어 온도 변화에 따른 화학조성과 자리점유율의 특성이 규명될 것이다. 다만, 전자현미분석이 수행되지 않아 결정화학적 특성은 제한적으로 검토될 것이다. 특히 복잡한 화학조성으로 인해 합성과정에서 2차적인 불순광물이 다양하게 함유되어 있어 리트벨트 정밀화(refinement) 과정 중에 이들 광물의 분리가 리트벨트 구조해석에 매우 중요한 요인으로 작용하게 된다. 따라서 전기석을 포함하여 여러 개의 복합상을 동시에 계산해야 하는 과제를 안고 있다. 다행히 천연 전기석 2종에 대한 단결정법과 리트벨트 구조분석법 간의 비교연구(Choi and Hawthorne, 2002)를 이미 수행한 적이 있어 전기석에 대한 리트벨트 전략을 수립

하고, 리트벨트 계산 시 전기석 구조해석의 정밀성을 이미 검증하여 이에 대비하고 있다.

연구방법

합성 실험

이번 연구에 사용된 Mn-전기석은 Rosenberg and Foit (1975, 1979)가 제안한 방식에 따라 각기 375, 425, 500, 600 및 700°C의 온도에서 합성물질의 Mn 조성이 0%, 25%, 50%, 75% 및 100%가 되도록 총 29회 합성하였다(그림 2). 합성실험은 열수법으로 시행되었으며, 금으로 된 튜브 속에 충분한 물과 초기 합성 물질을 넣고 완전히 밀봉한 후 내부 압력을 2 Kbar로 하여 각각의 주어진 온도에서 약 50일간 경과시켜 충분히 광물이 성장하도록 하였다. 다만, Rosenber and Foit (1979)는 1 Kbar 압력으로 70일간 성장시켰으나, 이번 실험은 압력이 2 Kbar인 점을 감안하여 성장시간을 20일 정도 단축시켰다. Mn 조성이 100%인 경우를 제외하고 모두 500°C 이상에서 합성하였으며, Mn 100%인 합성실험은 375° 및 425°C까지 실시하였다. 각 조성에 대해 온도 단계별로 1회씩 합성하였으며, 500°와 600°C에서는 2회 이상 합성을 시도하였다. 합성된 모든 시료에 대해 X-선

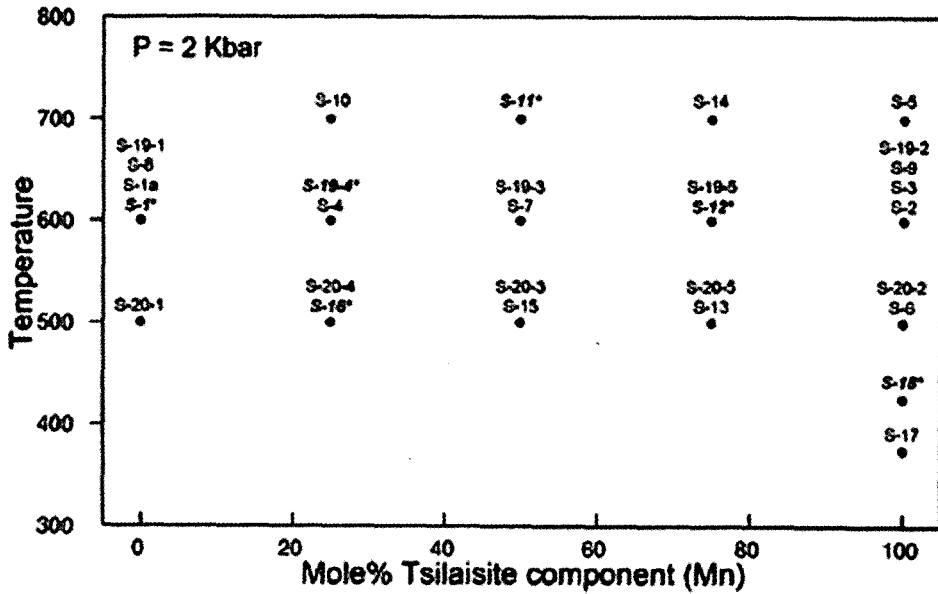


Fig. 2. Experiments conditions of Mn-tourmaline synthesis with different temperature versus Mn fraction in bulk composition. All synthesis are undergone at 2 Kbar (*: selected samples for this study).

회절분석을 실시하여 합성상태를 점검하였으며, 합성된 전기석 상이 불완전하거나 불순물만이 합성된 경우를 모두 배제하고 최종 조성별로 6개의 시료가 선택되었다. 6개의 시료에 대해서는 표 1에 정리하였다.

총 29회의 실험 중 6회만 성공할 정도로 복잡한 구조식의 전기석 합성은 용이하지가 않았으며, 대부분의 시료에 불순물이 함께 합성되었다. 또한 현미경 관찰에서 합성된 광물상들의 조직들도 조성별로 다양하였으며, 불순물 중에는 다소 감정이 되지 않는 것도 있다. 합성된 전기석들은 대체로 입상 또는 구형체(spherulite)를 이루지만, Mn 조성이 많아질수록 입자가 작아지고 침상으로 산출되기도 한다. 일부의 전기석(S-16)은 누대구조를 보여주기도 하며, 누대구조의 중심에는 불투명한 미지의 광물상이 관찰된다. 합성된 불순물로는 Mn 75% 조성의 시료(S-12)에서 엘바이트(albite)가 관찰되는 반면, Mn 25%의 두 시료(S-16, S-19-4)에서는 현미경에서는 관찰되지만, 미량인 관계로 실제 XRD에서는 감정이 되지 않았다. 따라서 리트벨트 계산에서는 엘바이트는 S-12 시료에서만 포함되었다. 능망간석은 Mn 100%인 시료(S-18)에서 유일하게 생성되었으며, Mn 조성이 50% (S-

11)와 75% (S-12)의 시료에서는 Mn-석류석인 스페샤틴(spessartine)이 합성되었다. 기타 불순물로는 강옥(S-11)과 사방휘석의 엔스타타이트(enstatite) 및 금운모(phlogopite) (S-18)가 XRD 분석 결과 밝혀졌다. 특히 Mn 조성이 100%인 S-18 시료의 경우 가장 낮은 온도인 425°C에서 안정적으로 합성된 까닭에 적어도 4종 이상의 상들이 공존하는 것으로 밝혀져 이는 리트벨트 구조분석에서 까다로운 작업이 예상된다.

분말 X-선 회절분석

X-선 회절분석은 고분해능 X-선 회절기(High-resolution X-ray Diffractometer) SIMENS D5005 기종을 사용하였다. 시료준비는 직경 1 cm의 홀을 가진 플라스틱 원반형 홀더에 폴리에틸렌(polyethylene) 필름을 부착하고 분말시료를 홀 내부에 스프레이로 점착하였다. 편향성(preferred orientation) 효과를 최소화하기 위해 헤어스프레이를 사용하여 시료를 코팅하고 홀더를 분당 60회의 속도로 회전시키면서 실시하였다. 실험은 40 kV/25 mA의 조건 하에서 흑연 단결정을 사용한 단색화 장치에 의한 CuK α 단일 파장($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하여 스텝-스캔

Table 2. Experimental details and final parameters of synthetic Mn-tourmalines

	S-1	S-16	S-19-4	S-11	S-12	S-18
Mg _{1-x} Mn _x	0	0.25	0.25	0.5	0.75	1
Synthetic temp. (°C)	600	500	600	700	600	425
Equipment	High resolution X-ray diffractometer (SIEMENS D5005)					
Rad./Mono.	CuK α /graphite (40 kV/24 mA)					
2 θ scan	10°~120°					
Step size & time	0.02°, 20 sec					
Rietveld software	DBW9006, WYRIET v3.0					
Space group	R3m					
Starting model	Dravite (Hawthorne <i>et al.</i> , 1993)					
Max. intensity (counts)	2776	3219	3334	2547	4674	2201
# of Bragg reflections	639	644	640	630	630	637
# of structure para.	41	40	40	56	68	65
# of experimental para.	13	12	13	13	13	13
N-P	5447	5448	5448	5432	5420	5423
R _p (%)	10.62	11.40	11.17	10.14	11.48	14.17
R _{wp} (%)	14.07	14.74	14.43	13.35	15.46	18.62
R _{exp}	9.78	9.26	9.29	10.19	10.74	10.27
S (Goff)	1.44	1.59	1.55	1.31	1.44	1.81
R _B	4.92	5.44	5.75	4.85	6.25	8.57
Durbin-Watson <i>d</i> stat.	1.38	1.14	1.19	1.54	1.43	0.89
Esd. to be multiplied by*	1.804	2.024	1.963	1.574	1.720	2.341
U	0.26(1)	0.38(2)	0.33(2)	0.483(5)	0.19(2)	0.24(3)
V	-0.049(8)	-0.045(1)	-0.050(1)	-0.078(5)	-0.017(2)	-0.05(2)
W	0.015(1)	0.017(1)	0.016(3)	0.018(8)	0.010(2)	0.015(2)

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

방식으로 회절값을 기록하였다. 10~120° 2 θ 구간에서 주사 간격 0.02° 2 θ , 주사 시간 20초로 각각 설정하였으며, 총 5,501개의 데이터가 얻어졌다. 각각의 시료에 대한 X-선 회절 분석에 대한 실험조건은 표 2에 나타내었다.

이 때, 6개의 시료에 대한 회절선 최대 강도는 2,200(S-18)~4,670(S-12) 카운트였다. 리트벨트 계산의 최적 통계치를 얻기 위한 통상 회절선의 최대강도가 3,000 카운트 이상을 권하고 있는데(Post and Bish, 1989), 합성 시료인 관계로 충분한 주사 간격과 시간을 주었음에도 시료별로 차이가 많이 나고, 6개 시료 중 3개는 3,000 카운트 이하이다. 특히 광물상이 가장 많은 S-18의 최대 회절강도가 최저치를 보여준다. 그 결과 표 2에서 보듯이, 전체적으로 리트벨트 계산 결과는 양호하지만 S-18 시료가 상대적으로 정확도(Goff)가 낮은 것을 알 수 있다.

리트벨트 구조분석

합성 Mn-전기석의 6개 시료에 대한 리트벨트 구조계산에는 공간군 R3m으로 dravite (NaMg₃Al₆(BO₃)(Si₆O₁₈)(O,OH,F)₄) (Hawthorne *et al.*, 1993)의 단결정 구조 데이터를 초기값으로 사용하였다. 사용된 프로그램은 DBW9006PC (Shathivel and Young, 1992) 소스 코드를 32비트용으로 제작한 'WYRIET' 버전 3.0(Schneider, 1993)을 사용하였다. 계산에 사용된 피크함수로는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합형태인 Pseudo-Voigt (PV) 함수를 선택하였으며(Young and Wiles, 1982), 이 때 최대반폭치(FWHM)는 2 θ 가 변함에 따라 3개의 인자 U, W, W가 변하면서 계산하는 과정에서 결정된다.

회절선 데이터에 대한 리트벨트 구조계산은 천연 전기석을 대상으로 계산하였던 Choi and

Hawthorne (2002)에서 제시한 방식으로 실시하였는데, 구조인자와 실험인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 인자의 수를 늘려나가는 방식으로 이루어졌다. 우선 전기석의 구조자리는 총 13개로 매우 복잡하다. 통상 전기석에 대한 리트벨트 정밀화(refinement)에서 수행하였듯이(Choi and Hawthorne, 2002), 대칭도가 가장 높은 X-자리를 점유하는 Na^+ 좌표(0,0,z)는 dravite의 원자위치 값($z=0.1592$)으로 고정하였다. 리트벨트 계산에 참여한 구조 변수로는 단위포, 원자좌표, 양이온의 자리점유율, 그리고 전체 등방성 변위인자(overall B, B_{eq}) 등이며, 실험 변수로는 0점 조준인자, 6개의 기저선(background) 함수인자, 스케일(scale) 인자, 편향성 인자, 회절선의 형태함수 및 비대칭도 인자 등이다. 회절선의 비대칭도는 리트벨트-토라야(Rietveld-Toraya) 모델(Young *et al.*, 2000)을 사용하여 29° 이하에서만 보정하였다. 다만, 등방성 변위 인자는 참여하는 광물상이 많은 경우 고정시키기도 하였으며, 자리점유율 중 Z-, T-, 및 B-자리는 각각 1, 1, 0.5로 고정하여 계산에 참여시키지 않았다.

특히 이번 연구에 사용된 합성 Mn-전기석은 전기석 자체의 구조적 복잡성에다 복합상으로 이루어졌을 뿐만 아니라 삼사정계의 사장석과 단사정계의 금운모가 포함되어 매우 복잡하고 시간이 오래 걸리는 정교한 계산을 요구하고 있다. 따라서 Mn-전기석에 대한 결정화학적 해석 이전에 여러 개의 상에 대한 정확한 분리와 동시에 복합상들에 대한 구조계산이 함께 이루어져야 하는 리트벨트 정밀화 자체가 중요한 목적이 되고 있다. 리트벨트 구조 계산 결과를 나타내는 R지수(R-index)와 변수값들을 표 2에 정리하였다.

결과 및 토론

합성 Mn-전기석

그림 2에서 보듯이, 합성실험에서는 초기 투입된 원료물질인 Mn 조성별로 생성된 온도가 다양하다. Mn의 양이 적게 함유된 시료(S-1과 S-19-4)에서는 600°C 에서 안정적으로 생성되었으나, Mn이 50% 이상 함유된 시료(S-11, S-12 및 S-18)에서는 Mn 함량이 증가할수록 합성온

도가 낮아지는 경향을 보여준다. 특히 Mn 조성이 100%인 S-18은 $375\sim 700^\circ\text{C}$ 까지 여러 온도 범위에서 시도하였으나 단지 425°C 에서만 합성에 성공하였다. 이는 합성실험이 전체적으로 완성적이지 못할 수도 있고, Mg를 치환하는 Mn의 전기석이 안정적으로 생성되기 어려운 것으로 판단할 수도 있다.

현재 천연의 Mn-전기석의 산출이 흔하지 않고, 아직 생성조건에 관한 연구가 전혀 이루어지지 않고 있다. 또한 이번 합성 실험에서는 압력은 2 Kbar로 고정하고 온도와 초기 투입되는 Mn의 조성변화만으로 이루어졌기에 이번 결과로 Mn-전기석의 생성조건을 단정적으로 말하는 매우 어렵다. 다만, 이번 합성실험의 조건과 리트벨트 계산 결과만을 놓고 본다면, Mn이 많아질수록 생성온도는 낮아지는 경향을 보여주고 있다.

화학 조성

합성시료에 대해 아직 전자현미분석이 이루어지지 않은 상태에서 리트벨트 계산 결과만으로 전체적인 화학조성을 말하기는 어렵지만, X-, Y-자리의 자리점유율을 계산 결과를 통해 합성 Mn-전기석의 일부 구조자리에 대한 양이온 치환특성을 살펴볼 수 있다(표 3).

최근 Ertl *et al.* (2003b)의 연구에 따르면, 천연의 Mn-전기석인 tsilaisite는 우선 X-자리에 Ca 양이온 보다 Na 이온의 점유가 우위에 있으며, 모두 X-자리를 다 채우지 못하는 결핍(deficiency) 현상을 보여준다. 표 3에 보듯이, 이번 합성 Mn-전기석은 X-자리의 화학식이 S-18을 제외하고 평균 $[\text{Na}_{0.47}\square_{0.53}]$ 이며, 특히 S-18은 $[\text{Na}_{0.32}\square_{0.68}]$ 의 자리결손(site vacancy)을 보여준다. 천연산이 대략 0.2~0.3의 범위에서 자리결손을 보여주는 것과 비교하면, 상당히 높지만 리트벨트 계산상의 에러를 감안하더라도 이번 합성 시료에서도 상당한 자리결손을 보여주고 있다. 이는 천연상의 tsilaisite가 엘바이트와 흔히 공생하고 있는 것과 무관하지 않으며, 이번 합성에서도 엘바이트 쌍정을 보여주는 결정들이 관찰되어 Na^+ 가 Mn-전기석보다는 보다 안정적인 엘바이트 구조자리를 우선적으로 점유하는 결과로 풀이된다.

Y-자리의 점유율에 관해서 우선 다른 양이온

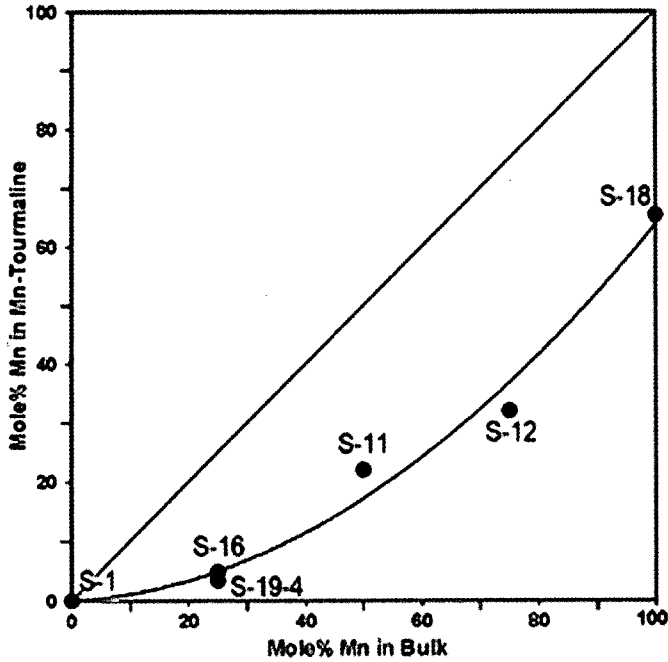


Fig. 3. Plot of Mn composition in bulk versus Mn content in synthetic Mn-tourmaline. Mn cation in synthetic tourmaline occupies in structural Y site less than expected with initial experiment.

Table 3. Site Occupancies of X- and Y-site in synthetic Mn-tourmalines determined by Rietveld refinement

Site	Cation	%Mn =	S-1 0	S-16 25	S-19-4 25	S-11 50	S-12 75	S-18 100
X	Na ⁺		0.465	0.485	0.471	0.468	0.477	0.318
	□		0.535	0.514	0.529	0.532	0.523	0.682
Y	Mg ²⁺		1.0	0.952	0.966	0.78	0.68	-
	Mn ²⁺		-	0.048	0.034	0.22	0.32	0.654
	Al ^{3+*}		-	-	-	-	-	0.346

* not determined, but stoichiometrically assumed $\sum Y=1$ under Mg-free condition

의 분석이 이루어지지 않아 Y-자리 전체에 대한 정확한 화학식을 말하기는 어렵지만, 드라바이트 조성을 감안하여 Mg 만을 놓고 본다면, 초기 투입된 Mn 함량에 비하여 실제 합성된 전기석의 tsilaisite의 비율은 생각보다 상당히 낮은 것으로 나타났다(그림 3). Mn 조성이 25%인 시료(S-16, S-19-4)의 실제 합성된 전기석 내 Mn의 mole. wt%는 5% 미만이며, Mn 조성이 50% (S-11)와 75% (S-12)인 경우 mole wt.%는 각각 22%, 32%이며, Mn 조성이 100% (S-18) 경우에도 mole wt.%는 68%에 그치고 있다. 이

는 실질적으로 Mg 양이온에 대한 Mn 이온의 치환이 용이하지 않음을 보여주는데, Mn-전기석 단종인 tsilaisite가 천연에서도 발견되지 않듯이, 합성실험에서도 성공하지 못하였다. 이는 합성조건이 불완전하여 단종 합성에 실패하였는지, 아니면 실제 단종이 존재하지 않고 Mg-Mn 구간에 대해 부분고용체로 존재하는지는 향후 규명되어야 할 과제이다.

합성 실험에서 함께 생성된 불순물이 이러한 사실을 뒷받침하고 있는데, Mn 조성이 많아지면서 전기석 내의 Mg를 치환하기 보다는 Mn-

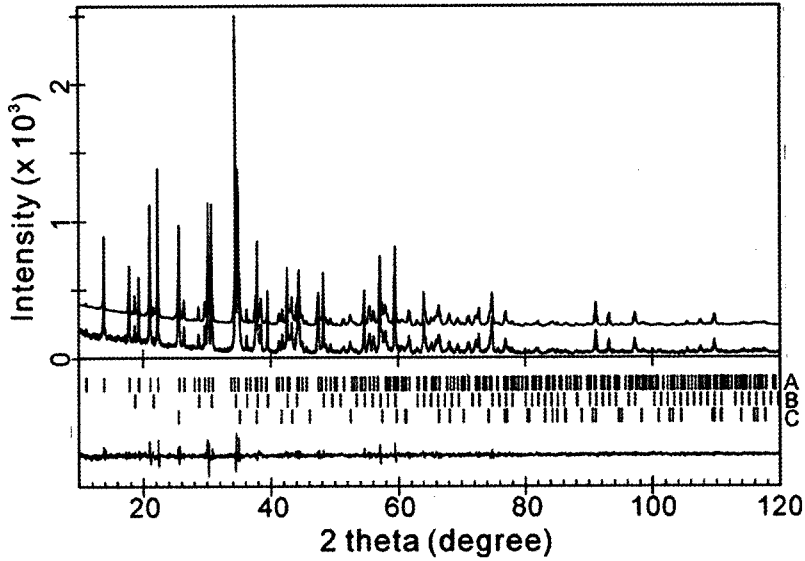


Fig. 4. Observed and calculated powder diffraction patterns and residuals for sample S-11 (%Mn=50). (A: tourmaline, B: spessartine, C: corundum).

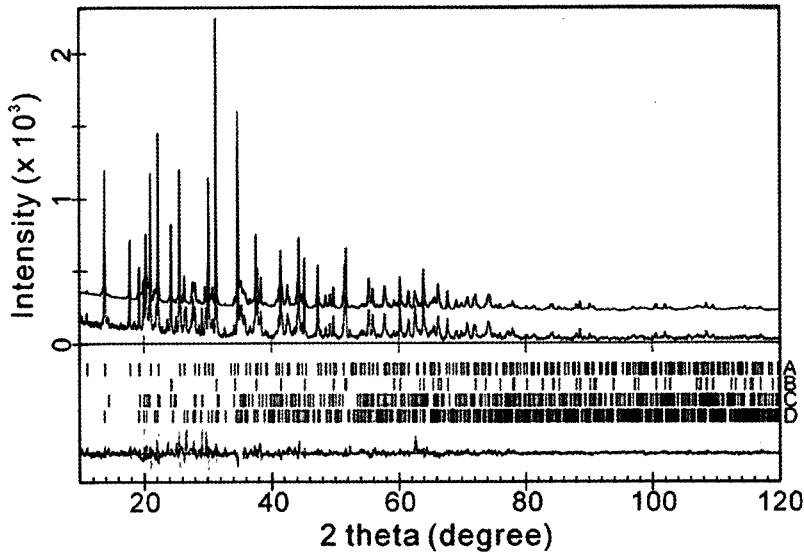


Fig. 5. Observed and calculated powder diffraction patterns and residuals for sample S-18 (%Mn= 100) (A: tourmaline, B: rhodocrosite, C: phlogopite, D: enstatite).

석류석(spessartine)이나 능망간석을 형성하고 있다. 따라서 실제 천연에서 Mg-전기석(dravite)과 Fe-전기석(Fe^{2+} : schorl, Fe^{3+} : buergerite)이 혼하게 산출되고, 보석으로 활용되는 LiAl-전기석(elbaite), 및 Al-전기석(olenite) 등의 산출에 비해 Mn-전기석(tsilaisite)이 드물게 산출되는 이

유에 대한 부분적인 설명이 될 것이다.

리트벨트 구조 분석

이번 연구에서 리트벨트 구조 분석에 사용된 합성 전기석은 2개 이상의 복합상으로 구성되

Table 4. Unit cell parameters of synthetic Mn-tourmalines and other mixtures

Sample #		S-1	S-16	S-19-4	S-11	S-12	S-18
Tourmaline	<i>a</i> (Å)	15.9090 ^a	15.8917	15.8965	15.8938	15.9059	15.9491
		15.903 ^b	15.898	-	15.859	15.878	15.941
	<i>c</i> (Å)	7.2008	7.1933	7.1961	7.1659	7.1617	7.1773
7.189		7.202	-	7.152	7.150	7.184	
Spessartine	<i>a</i> (Å)				11.6148	11.6205	
					11.5969	11.6055	
Rhodocrosite	<i>a</i> (Å)						4.7856
							4.7807
	<i>c</i> (Å)						15.6926 15.680
Albite	<i>a</i> (Å)					8.1478	
	<i>b</i> (Å)					12.858	
	<i>c</i> (Å)					7.1177	
	α°					93.729	
	β°					116.41	
	γ°					89.88	
Phlogopite	<i>a</i> (Å)						5.0359
	<i>b</i> (Å)						8.9032
	<i>c</i> (Å)						18.387
	β°						89.84
Enstatite	<i>a</i> (Å)						18.500
	<i>b</i> (Å)						8.9092
	<i>c</i> (Å)						5.207
Corundum	<i>a</i> (Å)				4.7628		
	<i>c</i> (Å)				13.0037		

^a: upper row for each sample is determined by Rietveld refinement

^b: lower row for each sample is determined by unit-cell calculation 'PODEX'

어 단결정법으로는 연구가 불가능하며, X-선 분말법에 의한 리트벨트 구조분석만이 가능한 시료이다. Mn 조성이 25% 이하인 시료(S-1, S-16, 및 S-19-4)에 대해서는 전기석 단일상으로 계산을 실시하였다. 비록 엘바이트의 존재가 현미경 하에서는 확인되었으나 XRD 상에서는 회절선이 미미하여 무시하였다. Mn 조성이 50%인 시료(S-11)는 전기석+석류석+강옥의 3개 상으로 계산하였으며(그림 4), 75%인 시료(S-12)는 전기석+석류석+엘바이트의 3개 상으로 계산하였다. 특히 Mn 조성이 100%인 시료 S-18의 경우 최대 4개의 복합상(전기석+능망간석+금운모+사방회석)을 동시에 계산을 하였으며(그림 5), 매우 정교한 정밀화 과정이 필요하다.

리트벨트 구조 계산 결과 10~120° 2θ 사이에서 분리된 총 Bragg 회절선은 630~640개였

다. 3개의 복합상과 4개의 복합상으로 이루어진 합성시료 S-11과 S-18에 대하여 계산된 결과를 각각 그림 4와 5에 나타내었다. 여기서 Observed는 X-선 회절 실험데이터이고, Calculated는 이론적으로 계산한 데이터이며, Residuals는 두 데이터의 차이를 나타낸다. 복합상에다 회절선이 매우 많은 점을 고려할 때, Residuals의 차이가 두드러지지 않는 것을 볼 수 있다. 다만, 그림 4는 4개의 광물상을 계산에 참여시켰음에도 불구하고 20~30° 2θ 사이에서 Residuals의 노이즈가 상당히 남아 있는 것은 제5의 광물상이 존재함을 지시하지만, 그 양이 적을 뿐만 아니라 전기석 구조해석에 거의 영향을 미치지 않을 것으로 판단하여 무시하였다.

리트벨트 계산 결과를 나타내는 리트벨트 지수(Sakata and Cooper, 1979)를 살펴보면(표 2),

Table 5. Final atomic coordinates for synthetic Mn-tourmalines

Atom	Position	Coordinate	S-1	S-16	S-19-4	S-11	S-12	S-18
X(Na)	3a	z	0.1592	0.1592	0.1592	0.1592	0.1592	0.1592
		B*	2.3(7)	2.7(6)	2.3(7)	2(1)	3(1)	2.3(5)
		k	0.155(4)	0.160(4)	0.157(4)	0.156(7)	0.159(4)	0.106(9)
Y(Mg)	9b	x	0.9372(2)	0.9378(2)	0.9377(2)	0.9390(4)	0.9392(4)	0.9377(5)
		y	-x	-x	-x	-x	-x	-x
		z	0.550(3)	0.553(3)	0.552(3)	0.568(4)	0.569(5)	0.562(8)
		B	1.1(5)	1.2(4)	1.0(5)	2.3(9)	2.1(5)	1.3(5)
		k	0.5	0.476(7)	0.483(4)	0.39(1)	0.34(2)	0.327(8)
Z(Al)	18c	x	0.7382(3)	0.7386(3)	0.7387(3)	0.7375(6)	0.7391(6)	0.7409(7)
		y	0.7021(3)	0.7020(3)	0.7022(3)	0.7018(5)	0.7019(6)	0.7056(7)
		z	0.528(2)	0.527(2)	0.528(3)	0.540(4)	0.546(5)	0.536(8)
		B	1.3(5)	1.4(3)	0.7(4)	1.7(8)	0.9(2)	0.9(8)
		k	0.5	0.476(7)	0.483(4)	0.39(1)	0.34(2)	0.327(8)
T(Si)	18c	x	0.8109(3)	0.8091(3)	0.8092(4)	0.8095(6)	0.8084(7)	0.8062(9)
		y	0.8055(3)	0.8075(3)	0.8072(3)	0.8069(6)	0.8091(6)	0.8090(8)
		z	0.916(2)	0.912(2)	0.914(3)	0.929(4)	0.933(5)	0.938(8)
		B	1.4(5)	2.2(4)	1.6(4)	2.6(9)	2.0(3)	2.3(9)
		k	0.5	0.476(7)	0.483(4)	0.39(1)	0.34(2)	0.327(8)
B	9b	x	0.109(9)	0.1101(8)	0.112(1)	0.114(2)	0.111(2)	0.112(2)
		y	-x	-x	-x	-x	-x	-x
		z	0.364(4)	0.369(4)	0.375(4)	0.365(6)	0.392(7)	0.397(9)
O1	3a	z	0.687(4)	0.675(4)	0.694(4)	0.717(6)	0.705(9)	0.710(9)
		B	1.4(6)	1.4	1.4	1(1)	1(1)	1.7
O2	9b	x	0.0612(4)	0.0629(4)	0.0619(4)	0.0623(7)	0.0618(8)	0.061(1)
		y	-x	-x	-x	-x	-x	-x
		z	0.409(3)	0.408(3)	0.407(3)	0.426(5)	0.423(6)	0.429(2)
		B	0.6(5)	1.7(3)	1.0(4)	1.5(9)	0.9	0.7
		k	0.5	0.476(7)	0.483(4)	0.39(1)	0.34(2)	0.327(8)
O3	18c	x	0.8697(4)	0.8687(4)	0.8689(4)	0.8702(8)	0.8686(8)	0.872(1)
		y	-x	-x	-x	-x	-x	-x
		z	0.428(3)	0.419(3)	0.429(3)	0.439(4)	0.445(6)	0.429(8)
		B	1.0(5)	1.1(4)	0.2(5)	1.5(8)	0.2(6)	0.4
		k	0.5	0.476(7)	0.483(4)	0.39(1)	0.34(2)	0.327(8)
O4	18c	x	0.0956(4)	0.0913(4)	0.0908(5)	0.0884(8)	0.0911(8)	0.093(1)
		y	-x	-x	-x	-x	-x	-x
		z	0.991(3)	0.988(3)	0.990(3)	0.995(4)	0.989(5)	0.985(9)
		B	1.0(5)	1.7(3)	1.0(4)	1.5(8)	0.9	0.7
		k	0.5	0.476(7)	0.483(4)	0.39(1)	0.34(2)	0.327(8)
O5	9b	x	0.9088(5)	0.9080(4)	0.9087(5)	0.9062(8)	0.9182(8)	0.9119(9)
		y	-x	-x	-x	-x	-x	-x
		z	0.001(3)	0.006(3)	0.007(3)	0.018(5)	0.028(6)	0.031(9)
		B	1.0(5)	1.7(3)	1.0(4)	1.5(8)	0.9	0.7
		k	0.5	0.476(7)	0.483(4)	0.39(1)	0.34(2)	0.327(8)
O6	18c	x	0.8158(6)	0.8199(6)	0.8167(6)	0.818(1)	0.813(1)	0.820(1)
		y	0.8057(6)	0.8038(6)	0.8053(7)	0.807(1)	0.806(1)	0.807(2)
		z	0.697(3)	0.696(3)	0.695(3)	0.713(4)	0.712(6)	0.698(3)
		B	1.0(5)	1.7(3)	1.0(4)	1.5(8)	0.9	0.7
		k	0.5	0.476(7)	0.483(4)	0.39(1)	0.34(2)	0.327(8)
O7	18c	x	0.7149(6)	0.7135(6)	0.7147(6)	0.713(1)	0.713(1)	0.711(1)
		y	0.7147(6)	0.7150(5)	0.7150(6)	0.7146(9)	0.712(1)	0.712(1)
		z	-0.007(4)	-0.008(3)	-0.008(3)	0.004(4)	0.008(5)	-0.006(8)
		B	1.0(5)	1.7(3)	1.0(4)	1.5(8)	0.9	0.7
		k	0.5	0.476(7)	0.483(4)	0.39(1)	0.34(2)	0.327(8)
O8	9b	x	0.7304(5)	0.7291(5)	0.7294(6)	0.7308(9)	0.728(1)	0.725(1)
		y	0.7902(6)	0.7909(6)	0.7908(6)	0.789(1)	0.788(1)	0.794(1)
		z	0.359(2)	0.362(2)	0.356(3)	0.371(4)	0.369(5)	0.328(8)
		B	1.0(5)	1.7(3)	1.0(4)	1.5(8)	0.9	0.7
		k	0.5	0.476(7)	0.483(4)	0.39(1)	0.34(2)	0.327(8)

Note: Site occupancies (k) for Z, T, and B are fixed as 1, 1, 1/2, respectively (International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 1)

* B: isotropic thermal parameters. B for site B is fixed as 0.9.

Table 6. Mean interatomic distances, bond angles, and their variances for synthetic Mn-tourmalines

	S-1	S-16	S-19-4	S-11	S-12	S-18
Mean Na-O (Å)	2.67	2.69	2.67	2.68	2.67	2.65
Mean Y-O (Å)	2.00	2.01	2.01	2.00	2.02	1.96
Mean O-Y-O (°)	90.0	89.9	90.0	89.9	89.9	90.0
σ_{θ}^2 (Y-site)*	73.5	68.1	71.0	60.4	78.5	68.7
Mean Z-O (Å)	1.93	1.94	1.93	1.93	1.91	1.94
Mean O-Z-O (°)	90.1	90.1	90.1	90.1	90.2	90.2
σ_{θ}^2 (Z-site)	53.2	45.7	51.5	61.7	60.1	58.6
Mean T-O (Å)	1.59	1.63	1.62	1.61	1.63	1.67
Mean O-T-O (°)	109.5	109.3	109.3	109.4	109.4	109.4
σ_{θ}^2 (T-site)	21.5	26.4	26.0	22.2	30.0	49.4
δ^{**}	0.031	0.027	0.022	0.025	0.023	0.061

* σ : bond angle variance for each site
 ** δ : ditrignality, $\delta = (r_1 - r_3) / r_3$, where r_1 and r_3 are the distance from 3-fold axis to O(4) and O(5), respectively

리트벨트 정밀화 후 이론적으로 예상되는 지수 (R_{exp} : expected R) 값은 9.26~10.74%의 범위를 보여주며, 실제 가중치 지수(R_{wp} : weighted pattern R) 값은 13.35~18.62%의 범위를 보여준다. 여기서 R_{wp} 값의 크기가 중요한 것이 아니라 R_{exp} 에 대한 R_{wp} 값의 비교인데, fitting의 양호·불량 정도를 지시하는 S (Goff: Goodness of fitness) 값으로 나타내며 표 2에서 보듯이, 초기 회절데이터의 질이 다른 것과 비교하여 다소 떨어지는(그 근거는 회절선의 최대 강도치를 비교하였을 때, 3,000 카운트 이하이며 가장 낮은 값을 갖는 경우) S-18을 제외하고 1.31 ~ 1.59의 범위를 보여주며, 이상적인 S 값을 1.5 내외로 볼 때 계산 결과는 매우 양호한 것으로 판명된다. S-18의 경우 상대적으로 초기 회절데이터의 질이 떨어지고, 가장 많은 4개의 광물상으로 계산한 점을 고려하더라도 S 값이 1.81인 것은 이는 상대적인 것으로 수많은 리트벨트 계산 결과에 비추어 볼 때 결코 떨어지지 않는 것으로 생각된다.

전기석 회절선에 대한 Bragg R (R_B) 값 역시 S-18을 제외하면 4.85~6.25%로 기대치의 값을 보여준다. 다만 S-18은 8.57%로 다소 높게 나타났지만, 초기 데이터의 질이 떨어지는 점을 감안하면 무난하게 받아들일 수 있는 수준이다.

리트벨트 정밀화 결과 Mn-전기석에 대한 단위포는 표 4에 나타내었다. 참고로 회절선의 indexing에 의한 통상적인 단위포를 먼저 구하기 위해 'PODEX' 프로그램을 사용하였으며, 표 4에서 보듯이 각 시료별로 리트벨트 결과치 하

단에 나타내었다. 이미 자리점유율에서 설명하였듯이, 합성에 투입된 초기 Mn 함량의 비율대로 실제 전기석이 생성된 것이 아니고 상대적으로 낮은 Mn 비율의 전기석이 만들어졌기 때문에 S-18 (Mn mole wt. %: 65.4)을 제외한 나머지 시료, 즉 Mn mole wt. %가 32 이하인 경우 Mn 함량 변화에 따른 단위포의 변화가 크지 않으며, 특정한 경향성을 보여주지 않는다. Mn-전기석은 육방정계로서 공간군 $R3m$ 을 가지는데, 시료 S-18을 제외한 나머지 시료들의 평균 단위포는 $a=15.8994$ Å, $c=7.1846$ Å이며, S-18은 $a=15.9491$ Å, $c=7.1773$ Å이다. 따라서 Mn 함량이 50% 이상이 되면 a 값은 감소하고 c 값은 증가하는 것으로 보인다.

리트벨트 정밀화 계산에 의한 Mn-전기석의 각 원자자리에 대한 구조 정보를 표 5, 원자간 평균거리와 각도를 표 6에 각각 나타내었으며, 육방정계를 갖는 전기석의 구조해석에 있어서 3회축을 중심으로 대칭성의 척도가 되는 ditrignality (δ)의 값을 표 6에 포함시켰다. ditrignality는 $(r_1 - r_3) / r_3$ 로 표현되는데, 이 때 r_1 와 r_3 는 3회축의 중심인 OH로부터 O(4)와 O(5)간의 거리를 나타낸다(그림 1B). 따라서 δ 의 값이 클수록 대칭도는 떨어지는 것을 의미한다.

표 5에서 보듯이 단위포와 마찬가지로 S-18을 제외한 나머지 시료들의 평균 원자간 거리인 $\langle Na-O \rangle$ 와 $\langle Y-O \rangle$ 의 값을 보면 큰 차이를 보여 주지 않는다. 즉, X 자리의 평균 $\langle Na-O \rangle$ 거리는 2.67~2.69 Å의 범위를 보여주며, Na 이온이 적고 결손자리가 상대적으로 큰 S-18이

가장 낮은 값 2.65 Å을 보여준다. Mn²⁺가 치환하는 평균 <Y-O>의 거리도 2.00~2.02 Å로 거의 비슷하지만, S-18은 1.96 Å으로 낮은 값을 보여준다. 따라서 대칭도의 척도인 δ 값도 0.022~0.031의 범위를 보여주지만, S-18은 0.061로 대칭도가 낮아지는 것을 알 수 있다.

결 론

1) 2 Kbar, 375~700°C 조건하에서 드라바이트의 Mg를 치환하는 전구간 Mn 조성(Mn%=0, 25, 50, 75, 및 100%)을 가지고 열수법으로 약 50일간 성장시켜 Mn-전기석을 합성하였다. 그 결과, 29번 시도 중 조성별로 생성온도가 다른 6개의 합성 전기석이 얻어졌으며, 엘바이트, 스페샤틴, 능망간석, 금운모 등 다양한 불순물이 함께 합성되었다.

2) 천연산 Mn-전기석(tsilaisite)은 모두 Na⁺가 차지하는 X-자리에 결핍현상을 보여준다. 이번 연구의 합성 Mn-전기석은 자리결손이 0.53~0.68의 범위를 가지며, 천연산이 대략 0.2~0.3인데 반해 상당히 높은 자리결손을 보여준다. 또한 Mg를 치환하여 Mn이 차지하는 Y-자리의 점유율을 보면 Mn% 조성을 Mg-Mn 전 구간 고용체로 참여시켰으나 실제 합성된 전기석의 Mn mole wt.%는 예상보다 낮은 값을 가지며, S-18 (Mn%=100)의 경우 오차 mole wt.%는 68%에 그치고 있다.

3) 리트벨트 구조분석 결과, R_{wp} 값(R_p/R_{exp})은 13.35~18.62%의 범위를 보여주며, R_B 값은 4.85~6.25% (S-18: 8.57%), S (Goff) 값은 1.31~1.59 (S-18: 1.81)으로 각각 나타났다. 이는 리트벨트 계산이 잘 이루어진 것을 나타낸다. 비록 S-18의 경우 RB값과 S값이 상대적으로 높게 나왔지만, 이는 초기 회절데이터의 질이 다소 떨어지고, 4개의 복합상을 계산한 점을 고려하면 무난히 수용할 수 있다.

4) 합성 Mn-전기석은 공간군 $R3m$ ($z=3$)으로 단위포의 변화는 Mn mole wt.%가 32 이하인 경우 Mn 함량 변화에 따른 차이가 크지 않다. 평균 단위포는 $a=15.8994$ Å, $c=7.1846$ Å이며, S-18은 $a=15.9491$ Å, $c=7.1773$ Å이다. 따라서 Mn 함량이 50% 이상이면 a 값은 감소하고 c 값은 증가하는 경향을 보인다.

5) 단위포와 마찬가지로, 평균 원자간 거리값

도 S-18을 제외하고 별 차이를 보여주지 않는다. 평균 <Na-O> 값은 2.67~2.69 Å (S-18: 2.65 Å), 평균 <Y-O> 값은 2.00~2.02 Å (S-18: 1.96 Å)으로 각각 계산되었으며, ditrigonality를 나타내는 δ 값을 보면 0.022~0.031(S-18: 0.061)의 범위를 가지는데 Mn 함량이 높아지면서 대칭도가 낮아진다.

6) 이번 연구는 일부 성공한 합성 Mn-전기석에 대해 리트벨트 구조분석만으로 제한적으로 이루어진 점을 감안할 때, 향후의 과제로는 전기석 합성을 새롭게 하여 단종 tsilaisite를 포함하여 전구간 고용체에 대한 Mn-전기석의 합성이 가능한지 검토되어야 하며, 전자현미분석과 다른 기기 분석을 실시하여 보다 열역학적 성질을 포함하여 구체적이고 정밀한 결정화학적 특성이 규명되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

- Barton, R., Jr. (1969) Refinement of the crystal structure of buergerite and the absolute orientation of tourmalines. *Acta Crystal.*, B25, 1524-1533.
- Bérar, J.F. and Lelann, P. (1991) E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinement with local correlations. *J. Appl. Crystal.*, 24, 1-5.
- Buerger, M.J., Burnham, C.W., and Peacor, D.R. (1962) Assessment of several structures proposed for tourmaline. *Acta Crystal.*, 15, 583-590.
- Burns, P.C., MacDonald, D.J., and Hawthorne, F.C. (1994) The crystal chemistry of manganese-bearing elbaite. *Can. Mineral.*, 32, 31-41.
- Burt, D.M. (1989) Vector representation of tourmaline compositions. *Am. Mineral.*, 74, 826-839.
- Choi, J.B. and Hawthorne, F.C. (2002) Characterization of tourmaline crystals by Rietveld and single-crystal structure refinement: A comparative study. *Geoscience J.*, 6, 237-243.
- Donnay, G. and Barton, R., Jr. (1972) Refinement of the crystal structure of elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution. *Tschermar. Mineral. Petrol. Mitt.*, 18, 273-286.
- Dunn, P.J., Fleischer, M., Langley, R.H., Shigley, J.E., and Zilczer, J.A. (1985) New Mineral Names: Tsilaisite. *Am. Mineral.*, 70, 877-878.
- Dyar, M.D., Taylor, M.E., Lutz, T.M., Francis, C.A., Guidotti, C.V., and Wise, M. (1998) Inclusive chemical characterization of tourmaline: Mössbauer study of Fe valence and site occupancy. *Am. Min-*

- eral., 83, 848-864.
- Ertl, A., Hughes, J.M., Pertlik, F., Foit, F.F., Jr., Wright, S.E., Brandstätter, F., and Marler, B. (2002) Polyhedron distortion in tourmaline. *Can. Mineral.* 40, 153-162.
- Ertl, A., Hughes, J.M., Brandstätter, F., Dyar, M.D., and Prasad, P.S.R. (2003a) Disordered Mg-bearing olenite from a granitic pegmatite at Goslarn, Australia: A chemical, structural, and infrared spectroscopic study. *Can. Mineral.*, 41, 1363-1370.
- Ertl, A., Hughes, J.M., Prowatke, S., Rossman, G.R., London, D., and Fritz, E.A. (2003b) Mn-rich tourmaline from Australia: structure, chemistry, optical spectra, and relations to synthetic solid solutions. *Am. Mineral.*, 88, 1369-1376.
- Foit, F.F., Jr. (1989) Crystal chemistry of alkali-deficient schorl and tourmaline structural relationships. *Am. Mineral.*, 74, 422-431.
- Foit, F.F., Jr. and Rosenberg, P.E. (1979) The structure of vanadium-bearing tourmaline and its implications regarding tourmaline solid solutions. *Am. Mineral.*, 64, 788-798.
- Foit, F.F., Jr., Fuchs, Y., and Myers, P.E. (1989) Chemistry of alkali-deficient schorls from two tourmaline-dumortierite deposits. *Am. Mineral.*, 74, 1317-1324.
- Fortier, S. and Donnay, G. (1975) Schorl refinement showing compositional dependence of the tourmaline structure. *Can. Mineral.*, 13, 173-177.
- Grice, J.E., Ercit, T.S., and Hawthorne, F.C. (1993) Povondravaite, a redefinition of the tourmaline ferridravite. *Am. Mineral.*, 78, 433-436.
- Hawthorne, F.C. (2002) Bond-valence constraints on the chemical composition of tourmaline. *Can. Mineral.*, 40, 789-797.
- Hawthorne, F.C., MacDonald, D.J., and Burns, P.C. (1993) Reassignment of cation site occupancies in tourmaline: Al-Mg disorder in the crystal structure of dravite. *Am. Mineral.*, 78, 265-270.
- Henry, D.J. and Dutrow, B.L. (1996) Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. In *Boron Mineralogy, Petrology, and Geochemistry* (Eds. E.S. Grew and L.M. Anovitz). Chap. 10, Rev. in *Mineral.*, 33, 503-558.
- Henry, D.J., Dutrow, B.L., and Selverstone, J. (2002) Compositional asymmetry in replacement tourmaline—An example from the Tauern Window, eastern Alps. *Geol. Mater. Research*, 4, 1-18.
- Hughes, J.M., Ertl, A., Dyar, M.D., Grew, E.S., Shearer, C.K., Yates, M.G., and Guidotti, C.V. (2000) Tetrahedrally coordinated boron in a tourmaline: Boron-rich olenite from Stoffhütte, Koralpe, Austria. *Can. Mineral.*, 38, 861-868.
- Kunitz, W. (1929) Die Mischungsreihen in der Turmalin-Gruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmern. *Chemie der Erde*. 4, 208-251.
- MacDonald, D.J., Hawthorne, F.C., and Grice, J.D. (1993) Foitite, $\square[\text{Fe}^{2+}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})]\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, a new alkali-deficient tourmaline: Description and crystal structure. *Am. Mineral.*, 78, 1299-1303.
- Medaris, L.G., Jr. and Fournelle, J.H. (2003) Tourmaline-bearing quartz veins in the Baraboo quartzite, Wisconsin: Occurrence and significance of foitite and "oxy-foitite". *Can. Mineral.*, 41, 749-758.
- Morgan, G.B. and London, D. (1999) Crystallization of the Little Three layered pegmatite-aplite dike, Ramona District, California. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 136, 310-330.
- Novák, M. (2000) Compositional pathways of tourmaline evolution during primary (magmatic) crystallization in complex (Li) pegmatites of the Moldanubicum, Czech Republic. *Memorie della Società Italiana di Scienze Naturali e del Museo Civico di Storia naturale di Milano*, 30, 45-56.
- Nußer, B. and Schmetzer, K. (1984) Structural refinement of tsilaisite (manganese tourmaline). *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monat.*, 301-304.
- Post, J.E. and Bish, D.L. (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray Diffraction data. In *Modern Powder X-ray Diffraction* (Eds. D. Bish and J. Post). Chap. 9, Rev. in *Mineral.*, 20, 277-308.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystal.*, 2, 65-71.
- Rosenberg, P.E. and Foit, F.F., Jr. (1975) Alkali free tourmalines in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (abstr.). *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs*. 7, 1250.
- Rosenberg, P.E. and Foit, F.F., Jr. (1979) Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline. *Am. Mineral.*, 64, 180-186.
- Rossman, G.R. and Mattson, S.M. (1986) Yellow, Mn-rich elbaite with Mn-Ti intervalence charge transfer. *Am. Mineral.*, 71, 599-602.
- Sakata, M. and Cooper, J.J. (1979) An analysis of the Rietveld profile refinement method. *J. Appl. Crystal.*, 12, 554-563.
- Sakhivel, A. and Young, R.A. (1992) User's Guide to Programs DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Unpubl., Georg. Inst. Tech.
- Schmetzer, K. (1978) Vanadium III als Farbträger bei

- Natürlichen Silicaten und Oxiden-ein Beitra zur Kristallchemie des Vanadiums. Ph.D. thesis, Unpub., Karl University, Heidelberg, Germany.
- Schmetzer, K. and Bank, H. (1984) Crystal chemistry of tsilaisite (manganese tourmaline) from Zambia. Neues Jahrbuch für Mineral. Monat., 1984, 61-69.
- Schneider, M. (1993) WYRIET, version 3: Powder profile refinement and structure analysis package for personal computers. Unpubl., Starnbergerweg, Germany. J. Appl. Crystal., 2, 65.
- Selway, J.B., Novak, M., Hawthorne, F.C., Cerny, P., Ottolini, L., and Kyser, T.K. (1998) Rossmannite, $\square(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, a new alkali-deficient tourmaline: Description and crystal structure. Am. Mineral., 83, 896-900.
- Selway, J.B., Novak, M., Cerny, P., and Hawthorne, F.C. (2000a) The Tango pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XIII. Exocontact tourmaline. Can. Mineral., 38, 869-876.
- Selway, J.B., Cerny, P., Hawthorne, F.C., and Novak, M. (2000b) The Tango pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XIV. Internal tourmaline. Can. Mineral., 38, 877-891.
- Shigley J.E., Kane, R.E., and Manson, D.V. (1986) A notable Mn-rich gem elbaite tourmaline and its relationship to "tsilaisite". Am. Mineral., 71, 1214-1216.
- Tindle, A.G., Breaks, F.W., and Selway, J.B. (2002) Tourmaline in petalite-subtype granitic pegmatites: Evidence of fractionation and contamination from the Pakeagama Lake and Separation Lake areas of northwestern Ontario, Canada. Can. Mineral., 40, 753-788.
- Walenta, K. and Dunn, P.J. (1979) Ferridravite, a new mineral of the tourmaline group from Bolivia. Am. Mineral., 64, 945-948.
- Webster, R. (1983) Gems, their source, descriptions, and identification (4th Ed.). Butterworths, London.
- Weiner, K.L. and Glas, M. (1985) Was ist Turmalin? Symmetrie, - Bauplan - Eigenschaften. Mineral. München., 85, 3-14.
- Werding, G. and Schreyer, W. (1984) Alkali-free tourmaline in the system MgO-Al₂O₃-B₂O₅-SiO₂-H₂O. Geochim. Coschim. Acta, 48, 1331-1344.
- Young, R.A. (1993) The Rietveld Method. IUCr., Oxford, 298p.
- Young, R.A. and Wiles, D.B. (1982) Profile shape functions in Rietveld refinements. J. Appl. Crystal., 15, 430-438.
- Young, R.A., Sakthivel, A., Moss, T.C., and Paiva-Santos, C. (2000) User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. School of Physics, Georg. Inst. Tech., Atlanta, Georgia, 598p.

2006년 3월 7일 원고접수, 2006년 3월 20일 게재승인.