

에이니그마타이트($\text{Na}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{12}(\text{Fe}^{3+}, \text{Si})_{12}\text{O}_{40}$)의 뫼스바우어 분광분석과 결정화학

Mössbauer Spectroscopy and Crystal Chemistry of Aenigmatite, $\text{Na}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{12}(\text{Fe}^{3+}, \text{Si})_{12}\text{O}_{40}$

최진범 (Jin Beom Choi)*

경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea)

요약: 에이니그마타이트($\text{Na}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{12}(\text{Fe}^{3+}, \text{Si})_{12}\text{O}_{40}$)는 Na가 풍부한 알칼리 화성암에 흔히 산출되는 광물이며, 분지 개방형 단쇄형 규산염광물로 분류된다. 3개의 산출이 다른 자연산 에이니그마타이트를 대상으로 뫼스바우어 분광분석을 실시하였으며 상세한 결정화학적 연구가 수행되었다. 뫼스바우어 분광분석 결과 9개의 흡수선이 분리되었는데, 3쌍의 흡수선은 팔면체 자리를 점유하는 Fe^{2+} 의 피크이며, 저속도 구간의 독립적인 2개의 흡수선과 대응하는 한 개의 중첩된 흡수선은 각각 사면체와 팔면체 자리의 Fe^{3+} 의 피크로 밝혀졌다. Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 정확한 함량비에 의해 화학분석치가 재계산되었으며, Fe 양이온의 사면체 자리와 팔면체 자리에 대한 정확한 자리점유율로 상세한 결정화학적 정보를 제공하였다. 상당한 함량의 $\text{Fe}^{3+}/\text{tet}$ 는 사면체 자리점유에 있어 Fe^{3+} 가 Al^{3+} 보다 우위를 보여준다. 결정화학적으로 규명된 에이니그마타이트(AEN1)의 상세한 화학조성은 $(\text{Na}_{3.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ca}_{0.11}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}^{2+}_{8.07}\text{Ti}_{2.07}\text{Mg}_{0.70}\text{Fe}^{3+}_{0.43}\text{Al}_{0.04})(\text{Fe}^{3+}_{0.56}\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{11.26})\text{O}_{40}$ 으로 밝혀졌다.

주요어: 에이니그마타이트, 뫼스바우어 분광분석, 단쇄형 구조, 결정화학

ABSTRACT: Aenigmatite, $\text{Na}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{12}(\text{Fe}^{3+}, \text{Si})_{12}\text{O}_{40}$, is a common constituent of sodium-rich alkaline igneous rocks and is classified as an open-branched single-chain silicate. Mössbauer spectroscopy of three natural aenigmatite specimens was done and the detailed crystal chemistry was obtained. Fitting of Mössbauer spectra led to the resolution of nine peaks. They consist of three doublets of $\text{Fe}^{2+}/\text{oct}$ and one merged peak at low velocity matching to two small peaks at high velocity which were assigned to $\text{Fe}^{3+}/\text{tet}$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{oct}$, respectively. Using the peak area for Fe^{2+} and Fe^{3+} peaks, analytical data were recalculated. Precise assignment of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in tetrahedral and octahedral sites revealed detailed crystal chemistry of aenigmatite. The existence of significant amounts of $\text{Fe}^{3+}/\text{tet}$ indicates that Fe^{3+} has preference over Al^{3+} for the tetrahedral sites. Crystal chemistry of aenigmatite (AEN1) yields the formula of $(\text{Na}_{3.97}\text{Ca}_{0.03})(\text{Ca}_{0.11}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}^{2+}_{8.07}\text{Ti}_{2.07}\text{Mg}_{0.70}\text{Fe}^{3+}_{0.43}\text{Al}_{0.04})(\text{Fe}^{3+}_{0.56}\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{11.26})\text{O}_{40}$.

Key words: aenigmatite, Mössbauer spectroscopy, single-chain structure, crystal chemistry

*교신저자: jbchoi@gnu.ac.kr

서론

에이니그마타이트(aenigmatite)군 광물은 화산기원 내지 심성기원의 알칼리 화성암과 변성암에서 흔히 산출되는데(Deer *et al.*, 1997), 접촉 변성암이나 운석에서도 발견된다(Cosca *et al.*, 1988; Bonaccorsi *et al.*, 1989). 에이니그마타이트는 1865년 처음 발견된 이래 복잡한 화학식으로 인해 여러 가지 다른 이름으로 불리기도 하였으며 다른 광물로 잘못 기재되기도 하였는데(Kelsey and MaKie, 1964), 에이니그마타이트라는 광물명의 유래가 정확히 밝혀지진 않았지만 수수께끼라는 뜻의 ‘*enigma*’인 것은 확실하다. 에이니그마타이트군 광물의 일반적인 화학식은 $A_2B_6T_6O_{20}$ 이다. 여기서 A 자리는 7- 내지 8-배위수를 가지는 Na와 Ca 양이온이 차지하며, 팔면체 구조자리인 B에는 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Al, Cr, Ti, 및 Sb^{5+} 등이 차지하며, 사면체 자리인 T에는 Fe^{3+} , Si, Al, B, 및 Be 등이 차지한다. 그동안 천연상으로 8종의 에이니그마타이트 광물군이 알려져 있는 데(Burt, 1994; Jensen, 1996; Deer *et al.*, 1997), 가장 흔하게 산출되는 것은 에이니그마타이트($Na_2TiFe_5Si_6O_{20}$)이지만, B, Be, Sb, 또는 Cr 등을 함유하는 광물종인 welshite, hógtauvaite, serendibite, 및 krinovite의 산출은 흔치 않다(Grew *et al.*, 2001; Grauch *et al.*, 1994; Van Derveer *et al.*, 1993; Merlino, 1972). 그외 rhönite (Kunzman, 1999), dorrite (Cosca *et al.*, 1988)와 wilkinsonite (Duggan, 1990)가 포함되며, 최근 Be를 함유하는 새로운 단종인 makarochkinite가 발견됨에 따라(Hawthorne, 2002) 모두 9종이 알려지고 있다(Table 1). 화학조성으로 구분하면 에이니그마타이트, krinovite, 및 wilkinsonite는 Na 조성을 가지는 반면, 나머지는 모두 Ca 조성이 이루어진다.

최근 지진파 토모그래프 연구의 결과 침강하는 해양판이 머무르는 장소인 상부맨틀 전이대(transition zone)와 관련하여 구성하는 물질에 대한 일부 또는 전부에 대한 정보가 밝혀지고 있다(van der Hilst *et al.*, 1991; Fukao *et al.*, 1992). 이곳에서는 고온-고압의 조건 하에 휘석 광물이 존재하거나 휘석이 석류석으로 전이하는 것으로 추정하고 있으며(Gasparik, 1989, 1992, 1997), 염기성의 해양지각 성분을 반영하는 Na가 풍부한 광물로서 휘석군의 일종인 에

이니그마타이트 구조형 광물에 주목하고 있다(Gasparik and Litvin, 1997, Gasparik *et al.*, 1999, Yang and Konzett, 2000). 즉, 13-14 Gpa와 1450~1600°C 조건 하에서 $Na_2Mg_{4+x}Fe^{3+}_{2-2x}Si_{6-x}O_{20}$ ($x = 0.25-0.6$)을 합성하였는데 에이니그마타이트와 같은 구조를 갖고 있다. 이러한 결과는 지구의 지각보다는 훨씬 깊은 맨틀에서 에이니그마타이트의 구조가 상당히 중요한 역할을 수행할 수 있음을 지시하고 있다.

에이니그마타이트 광물군은 삼사정계로서 공간군 $P\bar{1}$ 를 가지고 휘석과 같은 단쇄형 구조로 분류되지만 사면체가 1줄로 완전히 연결된쇄형이 아니라 그림 1에서 보듯이, 사면체 4개가 연결되고 양쪽 꼭짓점은 8면체(M1과 M2)와 꼭짓점과 공유하는 분지개방형 단쇄(open-branched single chain) 구조를 가진다(Liebau, 1982). 한편, 에이니그마타이트는 결정화학적으로 매우 복잡한 광물인데, 단위포 내에 2개의 A 자리(A1과 A2), 7개의 B 자리(M1-M7), 그리고 6개의 T 자리(T1-T6)를 가지고 있다(그림 1). 더구나 화학식에서 밝혔듯이, B 자리와 T 자리에는 다양한 양이온들이 치환하고 있어서 각각의 자리의 양이온별 자리점유를 밝히기가 쉽지 않다. 에이니그마타이트 광물군에 대한 결정학적 연구도 몇 개(Cannillo *et al.*, 1971; Merlino, 1970, 1972, Bonaccorsi *et al.*, 1989)를 제외하면 거의 이루어지지 않았으며 최근에서야 피스바우어 분광분석과 X-선 회절분석을 동시에 수행함으로써 welshite (Grew *et al.*, 2001, 2005)와 makarochkinite (Grew *et al.*, 2007)에 대한 상세한 결정화학적 연구가 비로소 이루어졌다. 그러나 여전히 aenigmatite, krinovite, 및 welshite를 제외한 나머지 광물군(wilkinsonite, hógtauvaite, rhönite, 및 dorrite 등)에 대해서는 상세한 구조연구가 이루어지지 않고 있다. 한편, welshite와 makarochkinite는 모두 Ca 성분 광물종으로 Na 성분 광물종인 에이니그마타이트($Na_2TiFe_5Si_6O_{20}$)에 대해서는 상세한 결정화학적 연구가 아직 이루어지지 않고 있다.

특히 에이니그마타이트에는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 가 함께 함유되어 있으며, 팔면체 자리(B)와 사면체 자리(T) 모두를 점유하고 있기 때문에 통상의 화학분석이나 X-선 구조분석만으로는 충분하지 않다. 이 경우 피스바우어 분광분석이 유일한 도구로서 각 구조자리별 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 자리

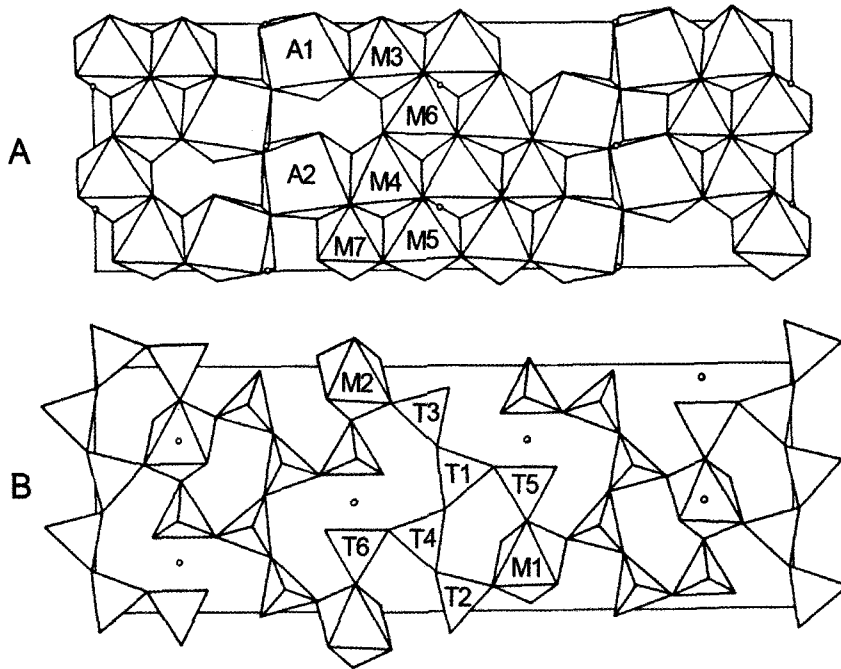


Fig. 1. Idealized polyhedral diagram of aenigmatite. A: layer of (Fe, Ti) octahedra and Na-antiprisms lying in the (100) plane, parallel to z axis (Ti occupying M7), B: layer of tetrahedral $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_\infty$ chains connected by single octahedra showing open-branched single chain structure. \cdot shown in two different layers represents same positions (modified from Cannillo *et al.*, 1971).

Table 1. Names and end-member formula of aenigmatite group minerals

Name	End-member formula	Source
Aenigmatite	$\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_5\text{TiSi}_6\text{O}_{20}$	Cannillo <i>et al.</i> (1971)
Krinovite	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}$	Merlino (1972)
Wilkinsonite	$\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}$	Duggan (1990)
Hógtuvaite	$\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_3\text{Si}_4\text{BeAlO}_{20}$	Grauch <i>et al.</i> (1994)
Welshite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Sb}_2\text{Si}_3\text{Be}_3\text{O}_{20}$	Grew <i>et al.</i> (2001)
Rhönite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{TiSi}_3\text{Al}_3\text{O}_{20}$	Johnston & Stout (1985)
Serendibite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{B}_{1.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{20}$	Van Derveer <i>et al.</i> (1993)
Dorrite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{20}$	Cosca <i>et al.</i> (1988)
Makarochkinite	$\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_4\text{Si}_4\text{BeAlO}_{20}$	Hawthorne (2002)

점유에 대한 정확한 정보를 제공한다(Marfunin, 1979; Hawthorne, 1988). 따라서 이번 연구에서는 3개의 에이니그마타이트를 대상으로 전자현미분석을 실시하고 기존의 단결정 X-선 구조분석 자료를 바탕으로 피스바우어 분광분석을 실시하여 상세한 결정화학적 특성을 밝히고자 한다.

연구 방법

에이니그마타이트 시료

연구를 위하여 8개의 산출이 다른 에이니그마타이트를 수집하였다. 3개는 영국의 캠브리지 대학교에서 입수하였으며, 나머지 5개는 하버드

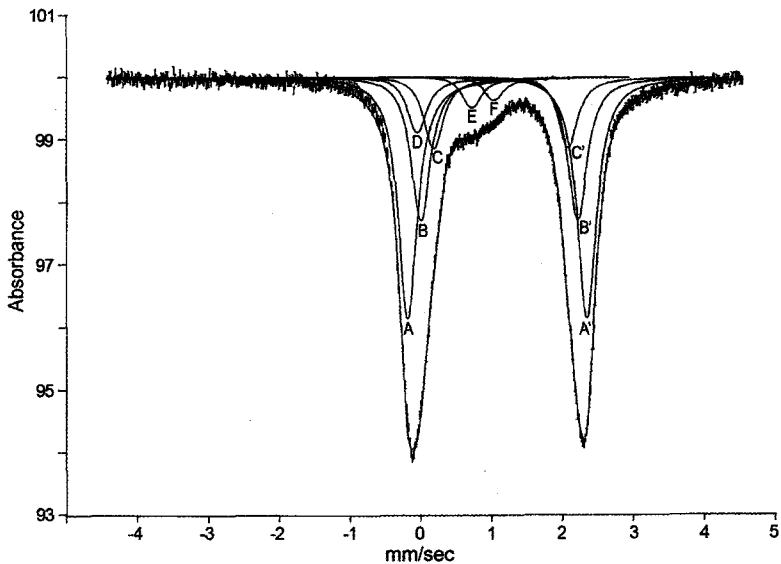


Fig. 2. The Mössbauer spectrum of AEN1 at room temperature fitted with 9 peaks. The doublet A-A', B-B', C-C' are dominated by Fe^{2+} components and the doublet D-E, D-F by Fe^{3+} components.

Table 2. Localities of aenigmatite specimens

Sample#	Localities
AEN1	Aenigmatite from Khibinite quarry, east of kirovsk, Kola, USSR. Obtained in powder form from Cambridge University, #38075.
AEN2	Aenigmatite from South Boswell Bay, Kangerdlugsuak, East Greenland. Obtained in powder form from Cambridge University, Specimen W.A. Deer #3584.
AEN3	Aenigmatite from Naujakasik, Greenland. Obtained in the form of a hand-specimen from Harvard University Mineral Collection #85124.

대학교 광물박물관에서 얻었다. 3개의 캠브리지 시료 중에서 Kelsie와 McKie (1964)가 분석에 사용한 동일한 2개의 시료(AEN1, AEN2)를 선택하였으며, 5개의 하버드 시료 중에는 X-선 회절 감정 결과 2개는 각섬석군의 arfvedsonite로 판명되어 폐기하고 현미경 관찰과 뫼스바우어 스펙트럼을 검토한 끝에 최종 1개(AEN3)를 선택하였다. 연구에 사용된 3개 시료의 산지는 표 2에 정리하였다.

전자현미분석

연구를 위하여 3개의 에이니그마타이트 시료에 대해 전자현미분석(Cameca SX-50 electron microprobe)을 실시하였다. 분석조건은 가속전

압 15 kV와 전류 20 nA의 조건하에서 실시되었으며, 분석치는 표 4의 상단에 나타내었다.

뫼스바우어 분광 실험

분리된 에이니그마타이트 시료를 정량하여 약 7.5 mg/cm^2 되도록 무게를 측정하여 충분히 준비한 다음, 설탕과 잘 혼합한 다음 아게이트 사발을 이용하여 미세한 분말로 만들었다. 이때 철 이온이 산화되는 것을 방지하기 위하여 아세톤을 넣어서 실시하였다. 분말 시료를 2.2 cm 직경의 플라스틱 원형 홀더에 장착하여 상온(300°K)에서 측정하였다.

뫼스바우어 스펙트럼은 팔라듐 매트릭스 내의 ^{57}Co 감마선(40-50 millicuries)을 이용하여

Table 3. Mössbauer parameters of aenigmatites at room temperature

	doublet	δ^*	Δ^*	width*	%area	χ^2
AEN1						
Fe^{2+} (I)	A-A'	1.807	2.520	0.319	46.86	563
Fe^{2+} (II)	B-B'	1.111	2.206	0.319	27.93	
Fe^{2+} (III)	C-C'	1.132	1.887	0.319	14.62	
Fe^{3+} /tet	D-E	0.334	0.760	0.319	6.24	
Fe^{3+} /oct	D-F	0.488	1.066	0.319	4.83	
AEN2						
Fe^{2+} (I)	A-A'	1.115	2.591	0.321	46.42	560
Fe^{2+} (II)	B-B'	1.135	2.310	0.321	28.25	
Fe^{2+} (III)	C-C'	1.178	2.027	0.321	14.13	
Fe^{3+} /tet	D-E	0.283	0.663	0.321	6.16	
Fe^{3+} /oct	D-F	0.487	1.072	0.321	5.04	
AEN3						
Fe^{2+} (I)	A-A'	1.106	2.512	0.328	54.86	565
Fe^{2+} (II)	B-B'	1.134	2.169	0.328	21.52	
Fe^{2+} (III)	C-C'	1.181	1.930	0.328	11.56	
Fe^{3+} /tet	D-E	0.302	0.658	0.328	6.44	
Fe^{3+} /oct	D-F	0.510	1.074	0.328	5.63	

* all vlaucs in mm/sec relative to Fe foil

등가속형 ASA (Austin Science Associates)사의 피스바우어 분광분석기로 사용하여 기록하였다. 속도 범위 ± 5 mm/sec에서 사용된 채널은 512개이며, 채널당 100만 counts가 되도록 약 하루 내지 이틀 정도 실험하였다. 이때 스펙트럼은 약 6~10% 정도의 흡수도를 보여주었다(그림 2). 흡수 스펙트럼을 살펴보면, 각각 0과 2.3 mm/sec 위치에서 Fe^{2+} 에 의해 흡수된 2개의 뚜렷한 피크를 보여준다. 2개의 피크의 면적을 서로 비교하면 저속도 구간의 피크가 고속도 구간의 피크보다 다소 높은 흡수도를 보여주는 데, 이는 Fe^{2+} 와 저속도 구간의 Fe^{3+} 피크의 중첩으로 인한 결과이다. 0.9 mm/sec 구간에서 작고 넓은 폭의 피크는 고속도 구간의 Fe^{3+} 흡수를 나타낸다. 따라서 저속도 구간에서 여러 개의 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 피크의 중첩과 Fe^{3+} 의 낮은 흡수 피크는 피스바우어 회절선 분리에 상당한 전략이 필요함을 보여준다.

기록된 흡수 스펙트럼은 Fe 호일에 대해 상대적으로 보정한 후 PC에 저장하여 최소자승법 프로그램인 'CONFIT' (Stone *et al.*, 1969; Žák, 2001)을 사용하여 비선형 회귀분석을 실시하였다. 이때 사용한 피크 함수는 가우스와 로렌츠

곡선을 1:9로 합성한 것이며 2쌍의 흡수 피크를 시작으로 점차 흡수 피크를 늘려가는 방식으로 진행하였으며 참여하는 변수가 증가하면서 일부 값을 고정시키는 적절한 제한을 가하면서 계산이 이루어졌다.

피스바우어 흡수선의 분리 계산

흡수선 분리 계산에 앞서, 먼저 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 가 점유하는 에이니그마타이트 구조 자리에 대한 고려가 이루어져야 한다. 이미 밝혔듯이, 에이니그마타이트에는 7개의 팔면체 자리(M1-M7)와 4개의 사면체가 자리가 있다.

팔면체 자리 중 M7은 주로 Ti 양이온에 의해 점유되는데, 이는 M7의 원자간 거리(M-O = 1.99 Å)가 M1-M6의 그것(M-O = 2.01~2.12 Å)에 비해 상대적으로 짧다는 것과 잘 일치하고 있다(Cannillo *et al.*, 1971; Bonaccorsi, 1989). 먼저 팔면체 자리를 점유하는 Fe^{2+} 이온을 고려하면 M7을 제외한 6개의 자리를 점유하게 된다. 이론적으로는 6개의 각 팔면체 자리마다 Fe^{2+} 이온의 점유율을 파악하기 위해 6개 쌍의 흡수선으로 분리가 이루어져야 하나 피크 해상도의

한계로 이는 불가능하다. Bonaccorsi 등(1989)의 결정구조 연구에 의하면, 6개(M1~M6) 자리에 대한 평균 M-O 거리에 따라 3개의 그룹으로 나뉘고 있다. 평균 M-O 거리를 살펴보면, M1-O (2.007 Å)와 M2-O (2.013 Å)는 약 2.01 Å, M3-O (2.093 Å), M4 (2.084 Å) 및 M6 (2.093 Å)는 약 2.09 Å, 그리고 M5-O (2.116 Å)은 약 2.12 Å이다. 따라서 구조적으로 유사한 자리들을 묶어 3개의 그룹, 즉 [M1+M2], M5, [M3+ M4+M6]의 구조자리를 고려할 때 3쌍의 Fe²⁺ 흡수선으로 분리를 할 수 있다.

한편, Cannillo 등(1971)에 의하면, Fe³⁺ 이온은 사면체 자리를 차지하며 T3에 우선적으로 점유하는 것으로 밝혀져 있지만, 흡수선의 폭을 고려할 때 2쌍의 Fe³⁺ 흡수선이 존재함을 지시한다. 따라서 1쌍은 T3 자리를 점유하는 Fe³⁺의 흡수선이며, 다른 1쌍은 다른 사면체 자리 또는 팔면체 자리의 점유에 의한 흡수선을 지시하게 된다.

이를 근거로 우선 2쌍의 Fe²⁺ 흡수선과 Fe³⁺ 흡수선 위치를 결정하기 위해 2개의 Fe³⁺를 합쳐 모두 6개의 흡수선 분리를 시도하였으며, 그 뒤 Fe³⁺ 대응하는 저속도 구간에 2개의 흡수선을 추가하였다. 그러나 저속도 구간에서 여러 개의 흡수선의 중첩과 Fe³⁺에 의한 흡수선의 강도가 약해 계산에 실패하였는데, 2개의 Fe³⁺ 흡수선에 대응하는 저속도 구간의 Fe³⁺ 흡수선을 1개로 합치면서 이 문제를 해결하였으며, 이어 1쌍의 Fe²⁺ 흡수선을 추가하여 최종 9개의 흡수선 분리가 성공적으로 이루어졌다. 통계적인 정확도를 나타내는 χ^2 값은 550 ± 50 으로 나타나 피스바우어 fitting이 잘 진행되었음을 알 수 있으며, 시료 AEN1에 대해 9개의 흡수선이 분리된 결과를 그림 2에 나타내었다.

결과와 토론

피스바우어 분광분석

피스바우어 스펙트럼에 대해 비선형회귀분석 결과 3개의 에이니그마타이트 시료 모두 9개의 흡수선이 분리되었는데, 8개의 독립된 흡수선과 1개의 합쳐진 흡수선으로 이루어진다. 그림 2에서 보듯이, 팔면체 자리를 점유하는 3쌍의 Fe²⁺ 흡수선(A-A', B-B', 및 C-C')과 사면체 자리와 팔면체 자리를 각각 점유하는 2쌍의 Fe³⁺ 흡수선

(D-E와 D-F)이 그것이다. 그 결과 최종 구해진 피스바우어 계수들을 표 3에 정리하였다. 표 3에서 δ 와 \mathcal{L} 는 각각 isomer shift와 quadrupole splitting 값을 나타낸다(Bancroft, 1973).

에이니그마타이트에 대한 Fe²⁺ 이온의 isomer shift (δ) 값은 1.106~1.182 mm/sec 사이에 놓인다. 다만, AEN1의 A-A' 흡수쌍은 1.087 mm/sec으로 다소 낮은 값을 보여준다. 이 값들은 다른 규산염 광물에 있어 Fe²⁺가 팔면체 자리를 점유했을 때 보여주는 값들과 잘 일치하고 있다(Hawthorne, 1988). 3개의 흡수쌍 A-A'(I): B-B'(II):C-C'(III)의 면적비는 대략 3:2:1의 비율을 보여주는데, 앞서 6개의 팔면체 자리를 3개의 그룹 자리수의 비율로 해석할 수 있다. 따라서 3쌍의 Fe²⁺ 흡수선들을 각각 할당하여 Fe²⁺(I)은 M3+M4+M6 자리, Fe²⁺(II)는 M1+M2의 자리, 그리고 Fe²⁺(III)는 M5 자리에 의한 흡수 결과로 해석할 수 있다.

Fe³⁺ 이온의 자리 점유에 관해서 살펴보면, 이번 피스바우어 분석은 기존의 화학분석에 의한 통상의 화학식(Kelsey and McKie, 1964)과 다른 자리점유 정보를 제공하고 있다. 표 3에서 보듯이, Fe³⁺ 이온의 δ 값은 2가지 유형으로 나뉘는데, 0.488~0.510 mm/sec 사이의 큰 값(D-F)을 갖는 것과 0.28~0.33 mm/sec 사이의 작은 값(D-E)을 갖는 것이다. 전자는 Fe³⁺가 주로 팔면체 자리를 점유(Fe³⁺/oct)할 때 보여주는 값이며, 후자는 사면체 자리를 점유(Fe³⁺/tet)할 때 보여주는 값이다. 대부분 광물들의 Fe³⁺/tet의 δ 값은 0.2~0.3 mm/sec의 범위를 갖는다(Hawthorne, 1988). 피스바우어 분석과 같은 정확한 자리점유에 대한 정보가 없는 대부분의 경우, Fe³⁺ 이온의 사면체 자리에 대한 점유는 Si가 우선이고 다음이 Al이며, 여전히 빈자리가 남으면 Fe³⁺가 채우게 된다. 따라서 보통은 Al이 Fe³⁺ 보다는 사면체 자리에 대한 치환우위성을 보여준다. 이번 에이니그마타이트의 연구에서 사면체 자리에 상당한 양의 Fe³⁺의 점유가 확인됨에 따라 Si와 Fe³⁺ 만으로 사면체 자리를 완전히 채우게 되어 Al은 사면체 자리를 채우지 못하고 팔면체 자리를 점유하게 된다. 그 결과 Fe³⁺가 Al 보다 사면체 자리의 치환우위성을 보여주는 상반된 결과를 보여주고 있다.

이러한 현상은 에이니그마타이트와 구조적으로 유사한 sapphire의 피스바우어 계수(Steffen

et al, 1984)를 비교해 보면 더욱 뚜렷해진다. sapphirine에는 Fe 이온이 전부 Fe^{3+} 상태로 존재하는데, 에이니그마타이트의 $\text{Fe}^{3+}/\text{tet}$ 에 대응하는 sapphirine의 흡수선은 두 번째 흡수 피크 (doublet II)이다. 합성 sapphirine의 δ 과 Δ 값은 각각 0.3, 0.76 mm/sec이며, 황색의 천연 sapphirine의 δ 과 Δ 값은 각각 0.3, 0.78 mm/sec이다. 따라서 Fe^{3+} 가 사면체 자리로 할당되면서 일부 Al은 팔면체 자리를 점유하게 되는데, 이는 화학분석치로부터 통상의 자리점유율을 결정하는 것과는 다른 결과가 된다.

에이니그마타이트의 결정화학

이번 연구에 사용된 에이니그마타이트의 화학분석은 표 4에 나타내었다. 복잡한 결정구조와 여러 개의 팔면체와 사면체 자리, 그리고 부성분 양이온(Fe^{3+} 와 Al^{3+})의 다른 자리를 차지할 가능성 등으로 인해 단지 화학분석만으로 에이니그마타이트를 결정화학적으로 상세하게 기재하기에는 충분하지 않다. 따라서 뫼스바우어 분광분석 결과를 이용하여 보다 정확한 결정화학적 특성이 밝혀질 수 있다.

알다시피, 전자현미분석(EPMA)에서는 철은 FeO로 간주되어 전체 Fe^{2+} 로 분석된다. 이러한 단점은 뫼스바우어 분광분석에 의해 보완될 수 있는데, 구조자리별 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 정확한 함량과 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 비율 등이 뫼스바우어 스펙트럼의 분리에 의해 직접 결정되기 때문이다. 그리하여 EPMA에 의해 구해진 ΣFeO 를 FeO와 Fe_2O_3 로 재계산이 가능하다. 마지막으로 구조자리 내 양이온들의 점유는 뫼스바우어에 의한 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 정확한 점유와 전통적인 결정화학적 방법으로 완전하게 기재된다.

우선 사면체 자리의 점유를 고려하면, 뫼스바우어 분광분석에 의해 Fe^{3+} 의 점유가 상당히 우세하며 결과적으로 Al^{3+} 보다 Fe^{3+} 가 사면체 자리에 우선적으로 차지한다. 이런 방식으로 총 40개의 산소를 기준으로 사면체에 12개의 양이온이 채워지고 남은 Fe^{3+} 와 Al^{3+} 는 Mg^{2+} , Ti^{4+} , 및 Fe^{2+} 등과 함께 팔면체 자리를 차지하게 된다. 이들 양이온들이 채우고도 남은 팔면체 자리는 Mn^{2+} , Ca^{2+} , 또는 Zn^{2+} 등의 이온이 차지하게 되며 팔면체 자리에 모두 12개의 이온이 채워진다. 마지막으로 큰 양이온인 Na^+ 와 K^+ , 그

Table 4. Chemical analyses of aenigmatite

	AEN1	AEN2	AEN3
SiO ₂	39.62	41.41	40.24
TiO ₂	9.66	8.30	7.52
Al ₂ O ₃	0.64	-	1.31
Fe ₂ O ₃ *	4.69	4.74	5.52
FeO*	33.87	35.62	36.17
MnO	2.46	1.78	0.83
MgO	1.65	1.35	0.01
ZnO	-	-	0.17
CaO	0.44	-	0.13
Na ₂ O	7.20	6.87	7.75
K ₂ O	0.04	0.04	0.06
Total	99.80	99.63	99.15
Formula per 40 O			
Si	11.264	11.785	11.571
Al	0.176	-	-
Fe ^{3+**}	0.560	0.588	0.636
ΣT	12.000	12.343	12.207
Al	0.039	-	0.444
Ti	2.066	1.777	1.626
Fe ^{3+**}	0.433	0.457	0.556
Fe ^{2+**}	8.065	8.473	8.698
Mn	0.593	0.429	0.202
Mg	0.699	0.573	0.003
Zn	-	-	0.036
Ca	0.105	-	0.040
ΣM	12.000	11.709	11.605
Ca	0.029	-	-
Na	3.969	3.799	4.321
K	0.014	0.014	0.021
ΣA	4.011	3.813	4.341
$\Sigma\text{T+M+A}$	28.011	27.865	28.153

* ΣFeO as FeO and Fe_2O_3 recalculated by Mössbauer

** Fe valence and occupancy determined by Mössbauer

리고 팔면체 자리를 채우고 남은 Ca^{2+} 등의 이온이 차지하여 모두 8개의 양이온이 8-배위수 자리를 채우게 된다. 이렇게 결정된 3개의 에이니그마타이트의 화학식은 각각 다음과 같으며 표 4의 하단에 나타내었다.

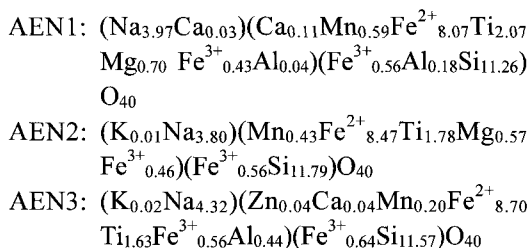


표 4의 최종 계산된 화학식을 살펴보면, AEN2와 AEN3의 경우 사면체 자리의 양이온들이 12개를 초과하는 것을 알 수 있다. 이는 피스바우어 분석 과정에서 $\text{Fe}^{3+}/\text{tet}$ 의 양이 다소 과대평가되었음을 의미한다. 그 이유로는 $\text{Fe}^{3+}/\text{tet}$ 에 의한 피스바우어 흡수선의 강도가 약하기 때문에 이로 인한 흡수선 분리과정에서 오차가 포함되어 정확한 계산이 어려웠기 때문이다. 만약 초과된 Fe^{3+} 이온을 팔면체 자리에 할당하면 보다 합리적인 화학식이 될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 피스바우어에 의한 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 자리 점유 정보를 근거로 통상의 양이온 분배에 의한 화학식이 아닌 새로운 결정화학적 자료를 제시하고자 한다. 다만, 사면체 자리의 점유에 있어 Al 보다 Fe^{3+} 가 치환우위성을 보여주는 현상이 에이니그마타이트에 한해 보편적인 현상인지는 좀 더 상세한 연구가 수행될 필요가 있다.

결론

이번 연구에 사용된 산출이 다른 자연산 에이니그마타이트를 대상으로 화학분석과 기존의 결정학적 연구를 근거로 피스바우어 분광분석을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

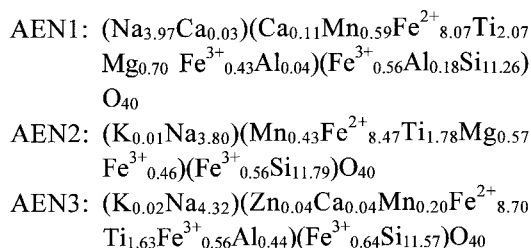
1) 피스바우어 스펙트럼의 저속도 영역에서 흡수선의 과도한 중첩과 Fe^{3+} 이온에 의한 흡수선의 강도가 약해 에이니그마타이트의 흡수선 분리 계산은 정교한 과정을 통해 이루어졌으며, 그 결과 3쌍의 흡수선과 2개의 독립된 흡수선에 대응하는 한 개의 중첩된 흡수선을 포함하여 모두 9개의 흡수선 분리가 이루어졌다.

2) 3쌍의 흡수선(A-A', B-B', 및 C-C')은 isomer shift (δ) 값이 1.10~1.18 mm/sec 사이의 값을 가지며 이는 팔면체 구조자리의 Fe^{2+} 이온의 흡수에 의한 것으로 판단되며, 각각 $\text{Fe}^{2+}(\text{I})$ (A-A')은 M3+M4+M6의 자리, $\text{Fe}^{2+}(\text{II})(\text{B-B'})$ 는

M1+M2의 자리, 그리고 $\text{Fe}^{2+}(\text{III})(\text{C-C'})$ 는 M5 자리에 의한 흡수 결과로 해석할 수 있다. 그 근거로 흡수선의 면적비가 약 3:2:1로 관찰되며 이는 3개의 그룹의 구조자리 개수와 잘 일치하고 있다. 2쌍의 Fe^{3+} 흡수선은 각각 $\text{Fe}^{3+}/\text{tet}$ (D-E) ($\delta=0.28\sim0.33$ mm/sec, $\Delta=0.66\sim0.76$ mm/sec)와 $\text{Fe}^{3+}/\text{oct}$ (D-F) ($\delta=0.49\sim0.51$ mm/sec, $\Delta=1.07$ mm/sec)에 의한 것으로 해석된다. 또한 $\text{Fe}^{3+}/\text{tet}$ 는 구조적으로 유사한 sapphire의 비교함으로써 확인할 수 있었다.

3) Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 흡수선 면적비로부터 전자현미분석의 ΣFeO 를 FeO 와 Fe_2O_3 의 중량비로 재계산 할 수 있으며, 피스바우어 분광분석을 통해 제공되는 Fe 양이온에 대한 사면체 자리와 팔면체 자리에 대한 정확한 자리점유율은 에이니그마타이트에 대한 상세한 결정화학적 정보를 제공한다. 특히 상당한 함량의 $\text{Fe}^{3+}/\text{tet}$ 의 존재는 전통적으로 통용되는 화학식을 결정하는 방식과 비교하여 Fe^{3+} 가 Al보다 사면체 자리에 있어 치환우위성을 보여주는 상반된 결과를 얻었다.

4) 최종적으로 구해진 3개의 에이니그마타이트의 상세한 화학식은 다음과 같다.



사사

이 연구를 위해 시료를 제공해 준 캠브리지대학교와 하버드대학교 광물박물관에 감사사를 드린다. 시료의 비교연구를 위해 국내취석시료를 제공해 준 강원대학교 부설 산업광물은행에도 사의를 표한다.

참고문헌

- Bancroft, G.M. (1973) *Mössbauer Spectroscopy: Introduction to Inorganic Chemists and Geochemists*, McGraw-Hill.
 Burt, D.M. (1994) Vector representation of some

- mineral compositions in the aenigmatite group, with special reference to høgтуvaite. *Can. Mineral.*, 32, 449-457.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S. and Pasero, M. (1989) The crystal structure of the meteoritic mineral krinovite, $\text{NaMg}_2\text{CrSi}_3\text{O}_{10}$. *Zeit. Krist.*, 187, 133-138.
- Cannillo, E., Mazzi, F., Fang, J.H., Robinson, P.D. and Ohya, Y. (1971) The crystal structure of aenigmatite. *Am. Mineral.*, 56, 427-446.
- Cosca, M.A., Rouse, R.R. and Essene, E.J. (1988) Dorrite [$\text{Ca}_2(\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}_4)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}$], a new member of the aenigmatite group from a pyrometamorphic melt-rock. *Am. Mineral.*, 73, 1440-1448.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1997) *Rock-Forming Minerals. Single Chain Silicate*. 668p. Wiley.
- Duggan, M.B. (1990) Wilkinsonite, $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}$, a new member of the aenigmatite group from the Warrumbungle Volcano, New South Wales, Australia. *Am. Mineral.*, 75, 694-701.
- Fukao, Y., Obayashi, M., Inoue, H. and Nenbai, M. (1992) Subducting slabs stagnant in the mantle transition zone. *J. Geophys. Research*, 97, 4809-4822.
- Gasparik, T. (1989) Transformation of enstatite-diopside-jadeite pyroxenes to garnet. *Cont. Min. Petrol.* 102, 389-405.
- Gasparik, T. (1992) Enstatite-jadeite join and its role in the Earth's mantle. *Cont. Min. Petrol.*, 111, 283-298.
- Gasparik, T. (1997) Discovery of $\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}^{3+}_{0.3}\text{Si}_{2.2}\text{O}_7$: possible major mineral constituent of the upper mantle. *Eos*, 78, Spring Meeting Suppl., S314.
- Gasparik, T. and Litvin, Y.A. (1997) Stability of $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and melting relations on the forsterite-jadeite join at pressure up to 22 Gpa. *Europ. J. Mineral.*, 9, 311-326.
- Gasparik, T., Parise, J.B., Reeder, R.J., Young, V.G. and Wilford, W.S. (1999) Composition, stability, and structure of a new member of the aenigmatite group, $\text{Na}_2\text{Mg}_{4+x}\text{Fe}^{3+}_{2-2x}\text{Si}_{6+x}\text{O}_{20}$, synthesized at 13-14 Gpa. *Am. Mineral.*, 84, 257-266.
- Grauch, R.I., Lindahl, I., Evans, H.T.J., Burt, D.M., Fitzpatrick, J.J., Foord, E.E., Graff, P.-R. and Hysingjord, J. (1994) Høgтуvaite, a new beryllian member of the aenigmatite group from Norway, with new X-ray data on aenigmatite. *Can. Mineral.*, 32, 439-448.
- Grew, E.S., Hålenius, U., Kritkos, M. and Shearer, C.K. (2001) New data on welshite, e.g., $\text{Ca}_2\text{Mg}_{3.8}\text{Mn}^{2+}_{0.6}\text{Fe}^{2+}_{0.1}\text{Sb}^{5+}_{1.5}\text{O}_2[\text{Si}_{12.8}\text{Be}_{1.7}\text{Fe}^{3+}_{0.65}\text{Al}_{0.7}\text{As}_{0.17}\text{O}_{18}]$, an aenigmatite group mineral. *Min. Mag.*, 65, 665-674.
- Grew, E.S., Barbier, J., Britten, J., Yates, M.G., Polyakov, V.O., Shcherbakova, E.P., Hålenius, U. and Shearer, C.K. (2005) Makarochkinitite, $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_4\text{TiSi}_4\text{BeAlO}_{20}$, a new beryllosilicate member of the aenigmatite-sapphirine-surinamite group from the Il'men Mountains (southern Urals), Russia. *Am. Mineral.*, 90, 1402-1412.
- Grew, E.S., Barbier, J., Britten, J., Hålenius, U. and Shearer, C.K. (2007) Crystal chemistry of welshite, a non-centrosymmetric (*P1*) aenigmatite-sapphirine-surinamite group mineral. *Am. Mineral.*, 92, 80-90.
- Hawthorne, F.C. (1988) Mössbauer spectroscopy. In: Hawthorne, F.C. (ed.), *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. Reviews in Mineralogy*, Vol. 18, Mineral. Soc. Am., 255-340.
- Hawthorne, F.C. (2002) The use of end-member charge-arrangements in defining new mineral species and heterovalent substitutions in complex minerals. *Can. Mineral.*, 40, 669-710.
- Hilst, R. van der, Engdahl, R., Spakman, W. and Nolet, G. (1991) Tomographic imaging of subducted lithosphere below northwest Pacific island arcs. *Nature*, 353, 37-43.
- Jensen, B.B. (1996) Solid solution among members of the aenigmatite group. *Min. Mag.* 60, 982-986.
- Johnston, A.D. and Stout, J.H. (1985) Compositional variation of naturally occurring rhoenite. *Am. Mineral.*, 70, 1211-1216.
- Kelsey, C.H. and McKie, D. (1964) The unit-cell of aenigmatite. *Min. Mag.*, 33, 986-1001.
- Kunzmann, T. (1999) The aenigmatite-Rhönite mineral group. *European J. Mineral.*, 11, 743-756.
- Liebau, F. (1982) Classification of silicates. In: Ribbe, P.H. (ed.) *Orthosilicates* (2nd Ed.), *Reviews in Mineralogy*, Vol. 5, Mineral. Soc. Am., 1-24.
- Marfunin, A.S. (1979) *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*, Chap. 1, Mössbauer (Nuclear Gamma-Resonance) Spectroscopy, Springer-Verlag, 1-37.
- Merlino, S. (1970) Crystal structure of aenigmatite. *Chem. Commun.* 20, 1288-1289.
- Merlino, S. (1972) X-ray crystallography of krinovite. *Zeit. Krist.* 136, 81-88.
- Steffen, G., Seifert, F. and Amthauer, G. (1984) Ferric iron in sapphirine: a Mössbauer spectroscopic study. *Am. Mineral.*, 69, 339-348.
- Stone, A.J., Augard, H.J. and Fenger, J. (1969) General constrained non-linear regression for Mössbauer spectra. *publ. Danish Atomic Energy Comm.* R150-M-1348.

- Van Derveer, D.G., Swihart, G.H., Sen Gupta, P.K. and Grew, E.S. (1993) Cation occupancies in sern-dibite: A crystal structure study. *Am. Mineral.*, 78, 195-203.
- Young, H. and Konzett, J. (2000) High-pressure synthesis of $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_2$ - a new hydrous silicate phase isostructural with aenigmatite. *Am. Mineral.*, 85, 259-262.
- Žák, T. (2001) Updating of the user-interface fitting program "CONFIT" to "CONFIT2000". *Czech. J. Physics*, Vol. 51, 735-742.
-
- 2007년 12월 5일 원고접수, 2007년 12월 24일 게재승인.