

백운모 내 리튬 함유에 대한 Fe 치환의 영향

Effects of Fe Substitution on Lithium Incorporation into Muscovite

채진웅(Jin-Ung Chae) · 권기덕*(Kideok D. Kwon)

강원대학교 자연과학대학 지질학과
(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

요약 : 리튬-함유 백운모는 삼팔면체 레피돌라이트(lepidoilite)와 함께 화강암 페그마타이트 주변에서 발견되는 대표적인 리튬광물 중 하나이다. 백운모 결정구조를 고려하면 Li^+ 이온은 층간 K^+ 자리(Int)에 위치하거나 Al^{3+} 팔면체층의 원자 빈자리(Sub)에 위치할 수 있지만, 실험만으로 백운모의 리튬 함유 기작을 규명하는데 어려움이 있다. 이번 연구에서는 밀도범함수(density functional theory, DFT)를 사용하여 백운모 결정구조 내에 Li^+ 이 함유되는 위치와 이에 따른 미시적 구조 및 에너지 변화를 조사하였다. Li^+ 이 Int 또는 Sub에 위치할 경우, 운모의 결정상수, ab 면과 가지는 수산기의 각, 층간 거리 등 상당한 차이를 보여주었다. 뿐만 아니라, DFT 에너지 계산은 순수 백운모 구조에서는 Li^+ 이 K^+ 를 대신 하여 Int에 위치하는 것이 Sub에 위치하는 것보다 더 낮은 에너지를 보여주었다. 그러나 팔면체층에 Fe^{2+} 치환이 일어난 경우에는, Li^+ 이 Sub에 위치하는 것이 오히려 더 낮은 에너지를 보여주었다. 이번 DFT 연구결과는 기존의 Li^+ 함유 백운모 화학분석으로부터 발견한 Fe^{2+} 와 Li^+ 의 상관관계를 설명해 줄 수 있으며, 백운모의 Li^+ 함유기작에서 팔면체층의 양이온 치환의 중요한 역할을 제시한다.

주요어 : 백운모, 치환, 리튬, 밀도범함수, 이팔면체, 삼팔면체, 구조적 전하

ABSTRACT : Li-bearing muscovite is commonly found along with trioctahedral lepidolite in granitic pegmatites. Structurally, Li^+ ions can replace K^+ ions in the interlayer (Int) of muscovite or incorporate into vacancies of the dioctahedral sheet (Sub). However, detailed mechanism of the lithium incorporation into muscovite is challenging to investigate using experimental techniques alone. In the current study, density functional theory (DFT) has been applied to examine the crystal structure and energy variation when Li^+ resides in the interlayer or the octahedral sheet. Depending on the position of Li^+ (i.e., Int vs. Sub), DFT showed significant differences in the mica's structures such as lattice parameters, sheet thickness, interlayer separation, and OH angles with respect to the ab plane. DFT further showed that, in pure muscovite, Li^+ has a lower energy when it is located in Int than Sub. By contrast, in the case of Fe^{2+} substitution into the octahedral sheet, Li^+ has a lower energy in Sub than in Int. These results imply that Li^+ incorporates into the Al octahedral sheets only when the octahedral sheets possess structural charges, suggesting cation substitution in the octahedral sheets plays an important role in the Li incorporation mechanism into muscovite. They can also explain the experimental observation about the positive relationship between Fe^{2+} and Li^+ amounts in Li-bearing muscovite.

Key words : Li-bearing muscovite, mechanism, lithium, density functional theory (DFT), dioctahedra, trioctahedra, structural charges

*Corresponding author: +82-33-250-8553, E-mail: kkwon@kangwon.ac.kr

서 론

함 리튬 백운모(Li-bearing muscovite)는 화강암 페그마타이트에서 교대작용의 결과로 흔히 레피돌라이트(lepidoilite)와 함께 발견된다(Foster, 1960; Henderson and Martin, 1989; Marchal *et al.*, 2014). 백운모[$\text{KAl}_2(\text{Si}_3, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$]는 2개의 사면체층(tetrahedral sheet) 사이에 하나의 이팔면체층(dioctahedral sheet)이 샌드위치 되어 있는 2:1 layer 구조를 가지고, layer와 layer 사이에는 K^+ 양이온이 사면체층의 Al^{3+} 치환으로 생긴 구조적 충전하(structural layer charge)를 보전하고 있다(Thompson and Ukrainczyk, 2002). 레피돌라이트 [$\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$] 역시 2:1 층상구조를 갖지만, 백운모와는 달리 팔면체층이 Li^+ 과 Al^{3+} 으로 이루어진 삼팔면체(trioctahedra)를 가지며 백운모 구조와는 대비된다. 두 광물의 결정구조를 고려하면, 이팔면체인 백운모에 Li^+ 이 함유되면 그 팔면체층에 위치하여 결국 삼팔면체 구조를 가진다고 가정할 수 있다(Monier and Robert 1986a, b).

이팔면체 운모에 대한 리튬함유 기작은 삼팔면체 운모에 비하여 상대적으로 연구가 제한적이지만 (Černý and Burt, 1984; Volfinger and Robert, 1980), 백운모의 기작은 크게 (1) 층간영역에서 Li^+ 이 K^+ 를 치환하는 경우($^{12}\text{Li}^{12}\text{K}_{-1}$)와 (2) Li^+ 이 팔면체층으로 들어가는 경우($^{6}\text{Li}_3^{6}\text{Al}^{3+}_{-1}$) $^{6}\square_2$ 또는 $^{6}\text{Li}^{6}\text{Al}^{3+}_{-1}$ $^{4}\text{Si}^{4+}_{-2}$ $^{4}\text{Al}^{3+}_{-2}$)로 알려져 있다. Brigatti *et al.* (2001)는 자연 리튬함유 백운모에 대한 화학분석으로부터 Li^+ 과 Fe^{2+} 함량 사이의 양의 상관관계를 발견하였고, 이 관계로부터 Li^+ 과 Fe^{2+} 이 팔면체의 Al^{3+} 과 원자빈자리에 함께 들어가는 $^{6}\text{Al}^{3+}_{-1}$ $^{6}\square_1$ $^{6}\text{Fe}^{2+6}\text{Li}^+$ 의 Li^+ 함유기작을 제시하였다. Ebina *et al.* (1999)은 2:1 이팔면체 점토 광물인 몬모릴로나이트(montmorillonite)에서 온도에 따른 Li^+ 의 이동경로를 연구하며, 층간에 존재하는 Li^+ 이 약 300 °C에서 Si 사면체층 육각링을 지나 Al^{3+} 팔면체층 내부로 들어가는 기작을 제시하였다. Li^+ 이 팔면체로 들어가게 되면 몬모릴로나이트는 그 팽윤성을 잃고 양이온치환능력도 현저하게 떨어지게 되는데, 이런 Li^+ 의 팔면체 함유기작은 몬모릴로나이트 동정에도 사용된다(Green-Kelly, 1951).

이번 논문에서는 백운모 결정구조 내에서 Li^+ 의 함유기작, 특히 팔면체층의 Fe^{2+} 치환이 Li^+ 함유

기작에 끼치는 영향을 살펴본다. 리튬 함유기작은 대부분 화학분석으로부터 얻은 겉보기 상관관계로부터 제안되었으며, 이에 대한 물리화학적 원리나 원자수준의 정확한 실험적 증거가 부족하다. 이번 연구에서는 전산광물학 중 density functional theory (DFT)를 이용하여, Li^+ 이 층간에 위치하는 경우(Int)와 팔면체층 내에 위치하는 경우(Sub) 운모의 결정구조와 포텐셜 에너지가 어떻게 변화하는지 비교하였다. 특히, 팔면체의 Fe 치환이 백운모 결정내부 Li^+ 분포에 미치는 영향을 에너지 비교를 통해 분석하여, 화학조성에 따른 백운모의 리튬 함유기작을 토의한다.

연구방법

밀도범함수이론을 이용한 구조최적화

밀도범함수이론(density functional theory, DFT)은 양자역학 계산방법 중 하나로 전자 밀도를 이용하여 바닥상태에 해당하는 광물의 구조와 에너지 및 다양한 정보를 얻어낼 수 있다(Kohn and Hohenberg 1964; Kohn and sham 1965). 이번 DFT 계산에서는 평면파(plane wave)를 기저함수로 사용하는 CASTEP (Clark *et al.*, 2005) DFT 코드를 이용하였다. 계산 방법에 대한 자세한 기술에 Chae and Kwon (2014)를 참고한다. 교환상관함수는 일반화된 물대근사(GGA-generalized gradient approximation) 중 PBE functional (Perdew *et al.*, 1996)를 사용하였고, 평면파는 ultrasoft pseudopotential (Vanderbilt, 1990)을 이용하였다. 계산결과에 대한 수렴테스트로 cutoff 에너지는 700 eV, k-point grid는 $6 \times 3 \times 3$ 을 사용하였다. 구조최적화는 원자 위치에 대한 어떤 fixation 없이, 에너지가 0.000005 eV, 원자의 힘(force)이 0.03 eV/Å, 응력(stress)이 0.03 GPa, 변위(displacement)가 0.005 Å 이하가 될 때까지 실시하였다.

Li-함유 백운모 모델

백운모는 흔히 2M1 구조를 가지지만, 이번 연구에서는 간단한 Li-함유 백운모 구조를 나타내기 위해 파이로필라이트(pyrophyllite) 1-Tc 구조(Lee and Guggenheim, 1981)를 사용하였다. 파이로필라이트의 단위포(unit cell) 구조를 이용하여 사면체층 또는 팔면체층에 양이온 동형치환으로 충전하를 발생시키고, K^+ 를 대신하여 충전하를 Li^+ 으로 전하 균형을 맞추어 구조모델을 만들었다[i.e., $\text{Li}_2(\text{Al}_4\text{Fe}_x)$

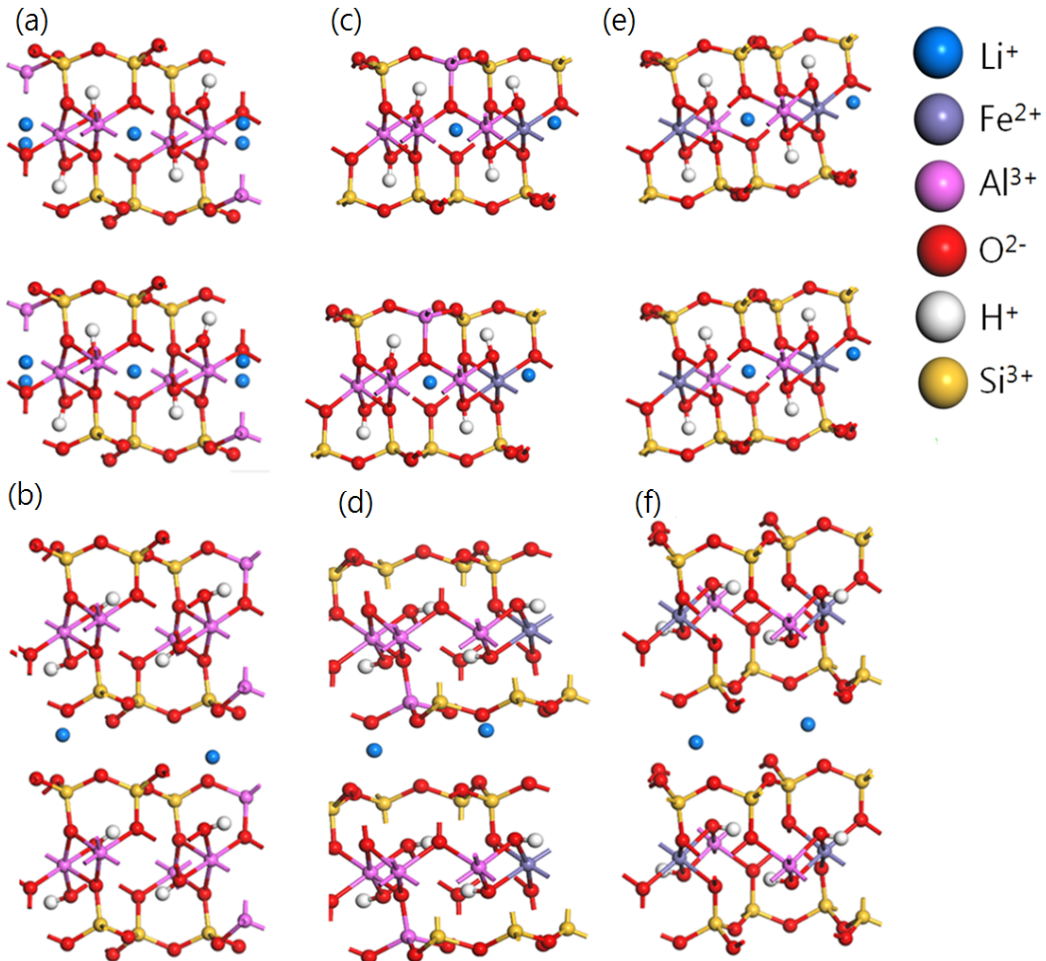


Fig. 1. Geometry optimized structures of Li-mica models; (a) TS-Sub, (b) TS-Int, (c) OTS-Sub, (d) OTS-Int., (e) OS-Sub, (f) OS-Int. See text for details of notations.

($\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y\text{O}_{20}(\text{OH})_4$). 사용된 구조모델은 1) 사면체 층에 Si^{4+} 를 Al^{3+} 로 치환하여(i.e., $^{[4]}\text{Si}^{4+} \rightarrow ^{[4]}\text{Al}^{3+}$) 순수 백운모에 해당하는 구조를 만들었으며(TS 모델), 2) TS 모델을 가지고 팔면체층에 Al^{3+} 를 Fe^{2+} 로 치환시켜 충전하가 사면체와 팔면체에서 모두 일어난(i.e., $^{[4]}\text{Si}^{4+} \rightarrow ^{[4]}\text{Al}^{3+}$, $^{[6]}\text{Al}^{3+} \rightarrow ^{[6]}\text{Fe}^{2+}$) Fe-치환 백운모 구조에 해당하는 모델을 만들었다(OTS 모델). 마지막으로, 3) 충전하가 사면체에서는 일어나지 않고 팔면체에만 일어나는 구조(i.e., $^{[6]}\text{Al}^{3+} \rightarrow ^{[6]}\text{Fe}^{2+}$)로 TS 모델과 대조되는 모델을 만들었다(OS 모델). 각각의 모델에 대해서 Li^+ 이 층간(Int) 또는 이팔면체에서 형성되는 팔면체 빈 공간(octahedral vacant)(Sub)에 위치하게 하였다(Fig. 1). 따라서

Li^+ 의 분포에 따라, Li-함유 순수 백운모 모델은 TS-Int와 TS-Sub를, Li-함유 Fe-치환-백운모 모델은 OTS-Int와 OTS-Sub를, Li-함유 Fe-치환-파이로필라이트 모델은 OT-Int와 OS-Sub을 사용하였다.

연구결과 및 토의

Li 분포에 따른 결정구조 변화

DFT 구조최적화(geometry optimization)를 실시한 네 가지의 모델에 대해서 격자상수를 비교하였다(Table 1). 실험값과 비교한 층상구조 광물에 대한 DFT의 정확성은 Chae and Kwon (2014)에 잘 정립되어있다. Sub 모델은 Int 모델에 비해 a , b 에

Table 1. Lattice parameters of OS and TS models

	OS-Sub	OS-Int	TS-Sub	TS-Int
a (Å)	5.24	5.23	5.20	5.17
b (Å)	9.08	8.99	9.04	8.96
c (Å)	10.85	9.83	9.92	9.67
α (°)	98.0	92.6	90.2	91.9
β (°)	92.6	78.2	99.0	100.1
γ (°)	89.8	90.5	89.7	90.3
interlayer separation (Å)	4.32	3.00	3.39	2.92

Table 2. Hydroxyl angles with respect to the ab plane for each model

	OS-Sub	OS-Int	TS-Sub	TS-Int
OH1 (°)	88.1	6.9	75.0	9.2
OH2 (°)	86.9	4.7	90.3	27.8
OH3 (°)	84.9	4.6	90.3	26.8
OH4 (°)	88.1	6.8	75.0	8.2

대한 값이 큰 것을 알 수 있다. 이는 팔면체층 내에 Li^+ 이 위치하기 위한 충분한 공간이 필요하여 나타나는 결과로 보고된바 있으며(Stackhouse and Coveney, 2002), 이러한 부분을 잘 반영해 주는 결과이다. a 와 b 축의 길이뿐만 아니라 c 축의 길이 역시 다양하게 나타나는데, 이는 층간간격(interlayer separation)과 층의 두께 (t - o - t layer thickness)와 주로 관련이 있으며, 아래에 자세히 설명한다.

광물 내에 포함된 수산기의 구조에도 큰 차이를 보였다(Table 2). 우선, Int 또는 Sub 모델인지에 따라 각도가 크게 다르게 나타났다. Int 모델에서는 수산기가 ab 면과 작은 각을 보이지만, Sub 모델에서는 수산기가 ab 면과 거의 수직에 가깝다 (Fig. 1). 이러한 경향은 실험으로 밝히기 힘들지만, 과거 몬모릴로나이트를 이용한 계산을 통해 보고된 바 있으며(Calvet and Prost, 1971), 이번 연구에서 나타난 계산 결과도 이를 잘 반영한다. 각 모델 내에서도 수산기마다 각도가 조금씩 차이가 있는데, 이는 치환이 일어나면서 낮아진 전하량에 의해 기존 H^+ 과 줄어든 척력에 의해 차이를 보인다. 특히, TS-Int 모델은 거의 ab 면과 이루는 수산기의 각이 OH1과 OH4의 경우 10° 에 가까우나, OH2과 OH3의 경우 Al^{3+} 와의 척력으로 인하여 고

각의 양상을 보였다.

TS-Sub 모델(사면체층에서 구조 전하가 발생)의 경우, Li^+ 의 z -좌표는 0.43으로 basal surface에 가까웠으나, OS-Sub 모델(팔면체층에서 구조 전하가 발생)의 경우에는 Li^+ 의 z -좌표가 0.50으로 층간영역 정중앙에 위치하였다(Fig. 1b and d). 이는 구조 전하의 기원에 따라 층간 이온의 위치가 영향을 받는다고 이해할 수 있다. 그러나 Voora et al. (2011)은 확산력(dispersion force)을 고려한 DFT-D2 계산을 통해 OS 모델의 경우에도 Li^+ 이 basal surface에 가깝게 위치한다고 보고하였다. 이번 DFT 계산은 확산력을 고려하지 않은 결과로, 정확한 Li^+ 의 z -좌표는 확산력을 고려한 확인 계산이 필요하다.

층간간격(interlayer separation)과 t - o - t 층의 두께(thickness)에서도 Li의 위치에 따라 큰 변화가 있었다. 층간 간격은 t - o - t 층과 t - o - t 층 사이의 거리를 나타내며, 다음과 같이 나타낸다:

$$t\text{-}o\text{-}t \text{ 두께 (\AA)} = [(\text{basal O의 평균 } z \text{ 좌표}) - (\text{apical O의 평균 } z \text{ 좌표})] \sin(180 - \beta) \times c\text{-축 길이}$$

Table 3. Rotation angle(T_{rot}) of tetrahedral sheets

	OS-Sub	OS-Int	TS-Sub	TS-Int
T_{rot} (°)	6.5	0.7	15.9	16.0

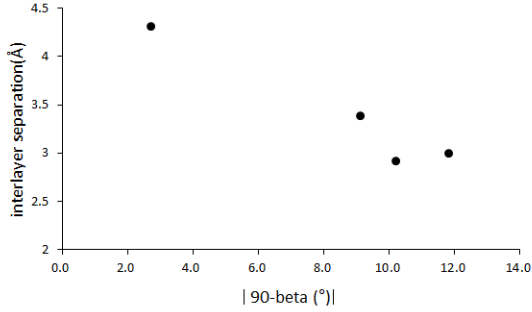


Fig. 2. Interlayer separation vs. β angle difference ($90-\beta$) of calculated Li-bearing mica models.

$$\text{interlayer separation (\AA)} = [(\text{상부 } t\text{-}o\text{-}t \text{ 층의 lower basal O의 } z \text{ 좌표}) - (\text{하부 } t\text{-}o\text{-}t \text{ 층의 상부 upper O의 } z \text{ 좌표})] \sin(180-\beta) \times c\text{-축}$$

기존 연구에 의하면 β 각이 90° 에서 멀어질수록 층간에 마주하고 있는 basal 산소간의 거리를 멀게 함으로서 두 산소 간에 존재하던 척력이 감소하게 되어 결과적으로 층간 간격은 줄어드는 경향을 보인다(Voora et al., 2011). 이번 연구에서는 TS-Int 모델이 OS-Int 모델에 비해 $90-\beta$ 에서 보이는 값이 더 작은 값을 보임에도 불구하고 층간 간격이 더 짧게 나오는 결과를 얻긴 하였으나, 전체적인 경향성을 보면 기존 연구결과와 일치한다(Fig. 2).

층간 양이온이 존재할 경우 basal 산소와 층간 양이온간의 인력작용에 의해 층간간격은 줄어드는 반면, $\text{Si-O}_{\text{basal}}$ 의 길이가 길어지면서 $t\text{-}o\text{-}t$ 층의 두께는 증가한다(Minisini and Tsohnang, 2005; Voora et al., 2011). 이번 연구결과 역시, Int 모델(층간에 양이온이 존재하는 경우)이 Sub 모델에 비해 층간 간격은 다소 짧지만, $t\text{-}o\text{-}t$ 층의 두께는 더 길게 나타나는 경향을 보였다. 이러한 결과가 나타나는 요인을 파악하기 위해 apical 산소(O_{apical})와 Si^{4+} 간의 거리 그리고 basal 산소(O_{basal})와 Si^{4+} 간의 길이를 비교하였다. 계산결과 Int 모델은 $\text{Si}^{4+}\text{-O}_{\text{basal}}$ 길이가 Sub 모델에 비해 약 0.2 \AA 더 길지만, 반대로 $\text{Si}^{4+}\text{-O}_{\text{apical}}$ 길이는 Sub 모델에서 약 0.3 \AA 이상 더 긴 양상을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 따라서

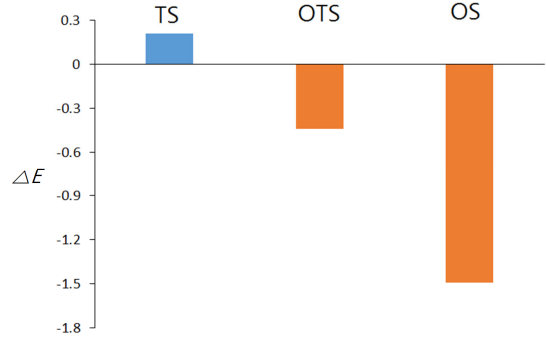


Fig. 3. Energy difference(ΔE) between Int and Sub of Li species for TS, OTS, and OS models. TS = muscovite model; OTS = muscovite model with Fe substitution. A negative value indicates a greater stability of Li in the octahedral sheet (Sub), whereas a positive values does a greater stability of Li in the interlayer (Int).

$\text{Si}^{4+}\text{-O}_{\text{basal}}$ 의 증가가 구조변화의 원인으로 생각할 수 있다.

Al^{3+} 로만 구성되어있던 팔면체층이 Fe^{2+} 로 치환이 일어나면서 빈 공간인 M1 site와 양이온이 위치하는 M2 site 간의 크기의 차이가 줄어들게 되고, 그 결과 팔면체층과 사면체층간에 존재하던 misfit의 차이 역시 줄어들 수 있다. 따라서 이러한 구조변화는 사면체층과 팔면체층이 결합할 때 사면체층의 육각링의 변형을 감소시킨다(Brigatti et al., 2001). 이를 확인하기 위해 DFT 결과에 대하여 다음과 같이 사면체 회전정도(T_{rot})를 계산하여 비교하였다.

$$T_{rot}(\text{deg}) = \frac{1}{2} [120^\circ - (\text{O}_b\text{-O}_b\text{-O}_b \text{ angle})]$$

이번 연구에서도 역시 OS 모델(팔면체에 Fe^{2+} 치환)이 TS 모델(사면체에 Al^{3+} 치환)에 비해 사면체의 회전정도가 훨씬 작은 것을 확인할 수 있었다(Table 3). 대개 삼팔면체광물은 이팔면체광물에 비해 사면체층 회전 정도가 작는데(McCauley and Newnham, 1971; Chae and Kwon, 2014), DFT 계산에서는 구조적 전하의 위치에 따라 그 회전정

도가 다름을 보여주었다. 사면체층에 구조전하가 발생한 경우 기존 연구와 일치하였지만, 팔면체층에 구조전하가 발생한 경우에는 Sub 모델(삼팔면체)이 Int 모델(이팔면체)에 해당) 보다 오히려 더 큰 회전정도를 보였다(Table 3).

Li 분포에 따른 상대적 안정성

레피돌라이트에서는 Li⁺이 팔면체층 내에 위치하지만, 백운모에서는 층간(interlayer) 또는 팔면체층(octahedral sheet) 두 자리에 모두 위치할 수 있다. Ebina *et al.*(1999)에 의하면, 층간에 위치한 Li 이 높은 온도에서 사면체층을 지나 팔면체층 내부로 이동할 수도 있다. 나아가 팔면체층에 Fe²⁺ 양이온 치환은 운모결정 내에서 Li⁺의 분포에 영향을 줄 수 있다(Brigatti *et al.*, 2001; Hrobáriková *et al.*, 2001). 이번 연구에서는 구조적 전하의 기원에 따라[i.e., 사면체층(TS), 팔면체층(OS) 또는 모두(OTS)], Li⁺이 층간에 위치할 경우(Int)와 팔면체층 내에 위치할 경우(Sub) 그 전체에너지를 비교하였다.

먼저, 백운모의 구조를 갖는 TS 모델(사면체층에 Al³⁺치환으로 인한 Li-백운모)의 경우, interlayer Li+(Int-Li)이 octahedral sheet Li+(Sub-Li) 보다 0.21 eV 더 낮은 값을 보였다(Fig. 3). 이는 Li⁺이 팔면체 내 보다 층간영역에서 더 안정하다는 것을 지시한다. 그러나 백운모 팔면체층에 Fe²⁺ 치환이 일어난 경우(사면체층과 팔면체층 모두 구조적 전하가 일어난 OTS 모델), 순수 백운모 결과와는 정반대로, Sub-Li이 Int-Li 보다 0.44 eV 더 낮은 에너지 값을 보였다(Fig. 3). 팔면체에 생긴 구조적 전하가 Li⁺의 상대적 안정성을 뒤바꾸었다. 이는 순수 백운모 결정구조에서는 Li⁺이 층간영역에 존재한다는 것을 의미하여, 또한 백운모에서 Li⁺이 팔면체층 내에서 존재하려면, 팔면체에 Fe²⁺과 같은 양이온 치환이 필요하다는 것을 제시한다. 나아가 사면체층에 Al³⁺ 치환 없이 팔면체층에서만 Fe²⁺ 치환이 일어나는 모델(OS)의 경우에는, Sub-Li은 Int-Li 보다 무려 1.49 eV 더 낮은 에너지 값을 보였다. 따라서 팔면체층 내의 Li⁺ 함량은 TS < OTS < OS 순으로 예측할 수 있다. Brigatti *et al.* (2001)와 Hrobáriková *et al.* (2001)는 Li-함유 백운모의 Fe²⁺와 Li⁺ 함량 사이의 상관관계를 발견하였는데, 이번 DFT 연구결과는 Fe 함량이 높을수록 Li이 팔면체에 위치한다는 것을 지시하며, 백운모에서 레피돌라이트 생성기작을 이해하는 데 유용한 이론적 근거를 제공한다.

이번 DFT 계산으로 밝혀낸 Li⁺ 함유기작을 요약하면, 백운모의 Li⁺ 함유기작은 그 구조적 전하의 위치에 크게 영향을 받는다는 것이다. 순수한 백운모에서는 이온교환 작용으로 Li⁺이 K⁺ 대신 층간에 함유되지만, 팔면체층에 Fe²⁺ 치환과 같은 구조적 전하가 생기면 Li⁺은 층간 대신 팔면체층 내부를 선호한다고 제시할 수 있다.

결론

DFT를 이용하여 백운모 결정 내에서의 Li⁺ 함유기작을 조사하였다. DFT 구조최적화는 실험만으로는 얻을 수 없는 Li⁺ 함유위치에 따른 매우 자세한 결정구조 차이를 보여주었다. Li⁺이 팔면체 내에 들어가는 삼팔면체 구조를 이루면, 높은 hydroxyl angle 분포와 낮은 T_{rot} 값을 보여주었으며, Li⁺이 층간에 들어가는 이팔면체 백운모 구조는 낮은 hydroxyl angle 분포와 높은 T_{rot} 값을 보여주었다. Li⁺이 층간에 위치할 경우 basal oxygen과의 인력관계로 *t-o-t* layer의 두께는 두꺼워지는 반면, 층간 간격은 줄어드는 양상을 보였다. Li⁺의 위치에 따른 DFT 에너지 계산은 화학분석결과로 유추한 Fe²⁺와 Li⁺의 상관관계를 증명할 수 있었다. 순수 백운모에서는 Li⁺이 K⁺ 대신 층간에 위치하지만, 팔면체층에 양이온 치환으로 구조적 전하가 팔면체층에 일어나면 Li⁺은 층간보다 팔면체층 내부를 선호한다는 운모 내의 구조적전하 위치에 따른 Li⁺ 함유기작을 제시할 수 있었다. 이번 Li+ 함유기작 연구 결과는 Li⁺이 광물로 집적되는 지질학적 반응뿐만 아니라 광석에서 Li⁺을 추출하는 공정개발에 필요한 이론적 원리를 제공할 수 있을 것으로 기대한다.

사사

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2013R1A1A1004657)을 받아 수행되었다. 원고수정의 의견을 주신 심사자께 감사드립니다.

REFERENCES

- Brigatti, M.F., Kile, D.E., and Poppi, M. (2001) Crystal structure and crystal chemistry of lithium-bearing muscovite-2M1. *Canadian Mineralogist*, 39, 1171-1180.
- Calvet, R. and Prost, R. (1971) Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays.

- Clays Clay Mineral, 19, 175-186.
- Černý, P. and Burt, D.M. (1984) Paragenesis, crystallochemical characteristics, and geochemical evolution of micas in granite pegmatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 13, 257-297.
- Chae, J.U. and Kwon, K.D. (2014) Application of Computational Mineralogy to studies of hydroxyls in clay minerals. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 27, 271-281(in Korean with English abstract).
- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.J., Refson, K., and Payne, M.C. (2005) First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220, 567-570.
- Ebina, T., Iwasaki, T., and Chatterjee, A. (1999) XPS and DFT study on the migration of lithium in montmorillonite. *Clay Science*, 10, 569-581.
- Foster, M.D. (1960) Interpretation of the composition of lithium micas. U.S. Geological Survey professional paper, 354-E, 115-147.
- Greene-Kelly, R. (1952) A Test for Montmorillonite. *Nature*, 170, 1130-1131.
- Henderson, C.M.B. and Martin J.S. (1989) Compositional relations in Li-micas from S.W. England and France: an ion- and electron- microprobe study. *Mineralogical Magazine*, 53, 427-449.
- Hrobáriková, J., Madejová, J., and Komadel, P. (2001) Effect of heating temperature on Li-fixation, layer charge and properties of fine fractions of bentonites. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1452-1457.
- Kohn, W. and Hohenberg, P. (1964) Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, B864-B871.
- Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140, A1133-A1138.
- Lee, J.H. and Guggenheim, S. (1981) Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *American Mineralogist*, 66, 350-357.
- Marchal, K.L., Simmons, W.B., Falster, A.U., and Webber, K.L. (2014) Geochemistry, mineralogy, and evolution of Li-Al micas and feldspars from the mount mica pegmatite, maine, USA. *Canadian Mineralogist*, 52, 221-233.
- Minisini, B. and Tsohnang, F. (2005) Ab initio comparative study of montmorillonite structural models. *Applied Surface Science*, 242, 21-28.
- McCauley, J.W. and Newnham, R.E. (1971) Origin and prediction of ditrigonal distortions in micas. *American Mineralogist*, 56, 1626-1638.
- Monier, G. and Robert, J.L. (1986a): Muscovite solid solutions in the system K_2O -MgO-FeO- Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O : an experimental study at 2 kbar P_{H_2O} and comparison with natural Li-free white micas. *Mineralogical Magazine*, 50, 257-266.
- Monier, G. and Robert, J.L. (1986b): Evolution of the miscibility gap between muscovite and biotite solid solutions with increasing lithium content: an experimental study in the system K_2O -Li₂O-MgO-FeO- Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O -HF at 600°C, 2 kbar P_{H_2O} : comparison with natural lithium micas. *Mineralogical Magazine*, 50, 641-651.
- Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.
- Stackhouse, S. and Coveney, P.V. (2002) Study of Thermally Treated Lithium Montmorillonite by Ab Initio Methods. *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 12470-12477.
- Thompson M. and Ukrainczyk L. (2002) Soil Mineralogy with Environmental Applications. SSSA Book Series, 7, 431-466.
- Vanderbilt, D. (1990) Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41, 7892-7895.
- Volfinger, M. and Robert, J.L. (1980) Structural control of the distribution of trace elements between silicates and hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1455-1461.
- Voora, V.K., Al-Saidi, W.A., and Jordan, K.D. (2011) Density functional theory study of pyrophyllite and M-montmorillonites (M = Li, Na, K, Mg, and Ca): Role of dispersion interactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 9695-9703.

Received June 11, 2015, Revised June 21, 2015,
Accepted June 25, 2015, Responsibility Editor: Seok
hun Lee