

## 란시아이트-다카네라이트 고용체 결정구조에 대한 분자동역학 시뮬레이션 연구

한수연 · 권기덕\*  
강원대학교 자연과학대학 지질학과

### A Molecular Dynamics Simulation Study of Ranciéite–takanelite Solid Solution Crystal Structures

Suyeon Han and Kideok D. Kwon\*

Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 24341, Korea

**요약:** 란시아이트(ranciéite)는 수화된  $\text{Ca}^{2+}$  양이온이 망간 원자 빈자리를 아래위로 덮고 층간을 채우고 있는 육방정계 층상형 산화망간광물(phyllomanganates)이다. 망간 원자 빈자리를  $\text{Mn}^{2+}$  양이온이 더 우세하게 채우는 경우, 다카네라이트(takanelite)라는 광물로 구분하며, 란시아이트와 다카네라이트는 서로 고용체를 이룬다. 이 광물들은 입자크기가 매우 작고 다른 광물과 함께 산출되기 때문에 실험만으로 정확한 결정구조를 규명하기 어렵다. 이번 연구에서는 층간  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  양이온 비율에 따른 란시아이트-다카네라이트의 결정구조와 층간 구조를 규명하기 위해 고전분자동역학 시뮬레이션(molecular dynamics simulations; MD)을 수행하였다. 연구방법의 적합성을 판단하기 위해 결정구조가 잘 알려진 칼코파나이트 군(chalcophanite group) 광물들에 대해 시뮬레이션 계산을 수행 후 실험 결과와 비교하였다. 이후 층간 양이온 비율에 따른 란시아이트 및 다카네라이트 모델에 대한 MD 시뮬레이션을 수행하여 양이온 함량에 따른 양이온과 물 분자의 분포 및 (001) 면간거리를 제시한다.

**핵심어:** 란시아이트, 다카네라이트, 분자동역학 시뮬레이션, 칼코파나이트

**Abstract:** Ranciéite is a hexagonal phyllomanganate mineral containing random Mn(IV) vacancies with hydrated  $\text{Ca}^{2+}$  cations charged balanced as interlayer cations. Its  $\text{Mn}^{2+}$  analogue is called takanelite, and ranciéite and takanelite are regarded as end-members of a solid solution series of  $(\text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Because the minerals are found as very small particles associated with other minerals, the crystal structures of the solid solution series have yet to be defined. In this research, we conducted classical molecular dynamics (MD) simulations of ranciéite and takanelite by varying the  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  interlayer cation ratio to find relations between the interlayer cations and mineral structures. MD simulation results of chalcophanite group minerals are compared with experimental results to verify our method applied. Then, lattice parameters of ranciéite and takanelite models are presented along with detailed interlayer structures as to the distribution and coordination of cations and water molecules. This study shows the potentials of MD simulations in entangling complicated phyllomanganates structures.

**Keywords:** Ranciéite, Takanelite, Molecular dynamics simulations, Chalcophanite

---

\*Corresponding author  
Tel: +82-33-250-8553  
E-mail: [kkwon@kangwon.ac.kr](mailto:kkwon@kangwon.ac.kr)

## 서 론

란시아이트(ranciéite)는 해저 망간단괴, 망간광상 산화대 및 석회동굴 등 다양한 환경에서 발견되는 대표적인 층상형 산화망간광물(phyllomanganates)이다 (Bardossy and Brindley, 1978; Barrese *et al.*, 1986; Choi and Kim, 1992; Ertl *et al.*, 2005; Cotterell and Jenkins, 2008). 방사핵종인 플루토늄(Pu)에 대해 철산화광물 보다 더 강한 흡착력을 보이며(Duff *et al.*, 1999), 지표 환경에서 오염물질의 거동을 제한하는 환경광물로서 평가될 수 있다. 란시아이트는 주로  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 우세한 층상형 산화망간광물이지만, 망간 이온( $\text{Mn}^{2+}$ )도 5%, 25%, 70%, 90% 등 다양한 비율로 함께 발견되어  $(\text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 화학조성을 가지는 고용체 관계(solid solution series)를 가지는 것으로 알려져있다(Kim, 1991; Post *et al.*, 2008). Nambu and Tanida (1971)는 망간이온이 우세한 란시아이트 광물을 다카네라이트(takanelite)라 명명하였다. 그러나 Kim(1991)은 Nambu and Tanida (1971)의 시료가 토도로카이트(todorokite)나 갈망간석(braunite)이 함유된 란시아이트임을 지적하고, 우리나라 장군광산에서 발견한  $\text{Mn}^{2+}$  성분이 70 mol%인 다카네라이트를 분석하여 다카네라이트에 대한 새로운 격자상수 및 분광분석 결과를 보고한 바 있다.

란시아이트와 다카네라이트 결정구조는 능을 공유하는 망간 팔면체 층으로 적층되어 있는 육방정계 칼코파나이트(chalcofanite;  $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 광물(Post and Appleman, 1988) 결정구조와 유사하다. 칼코파나이트는 14.3%에 해당하는 일곱 개의 망간 팔면체마다 한 개의 망간 팔면체가 원자 빈자리 결함(vacancy defects)을 보이고, 수화된 아연이온( $\text{Zn}^{2+}$ )이 원자 빈자리 아래위를 덮으며 층간을 채우고 있다(Fig. 1). 칼코파나이트 결정구조는 층상형 산화망간광물 결정구조를 규명하는 분광분석 연구에 표준모델로 널리 사용된다(Manceau *et al.*, 1992; Post, 1999; Post and Heaney, 2014). 란시아이트와 다카네라이트에서는 아연 이온이 아닌 수화된  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mn}^{2+}$  이온이 망간 원자 빈자리 아래위를 덮으며 층간을 채우고 있다. 또한 원자 빈자리는 칼코파나이트와는 달리 규칙적이지 않고 무작위로 분포하며 그 함량은 약 9~13% 정도로 보고되고 있다(Chukhrov *et al.*, 1979; Kim, 1991).

란시아이트와 다카네라이트 결정구조에 대한 연구

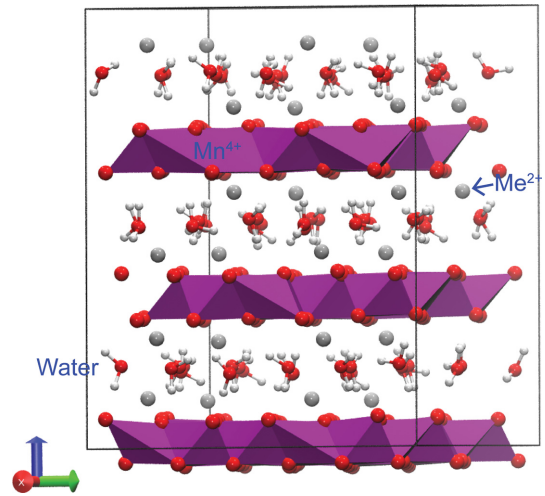


Fig. 1. Crystal structures of chalcophanite group minerals.  $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$  (chalcophanite),  $\text{Mg}^{2+}$  (jianshuiite), or  $\text{Ni}^{2+}$  (ernienickelite).

가 소수에 불과하지만, 지금까지 실험 결과에 의하면  $\text{Ca}^{2+}$ -우세 란시아이트가  $\text{Mn}^{2+}$ -우세 다카네라이트 보다 면간거리(*d-spacing*)가 더 크다(7.4-7.5 Å vs. 7.2-7.3 Å)(Kim, 1991). 격자상수는  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  이온 함량에 따른 Vegard Law(Denton and Ashcroft, 1991)로 설명 가능하지만, 층간 양이온과 물 분자의 분포나 원자 간의 거리 등 층간의 구조는 아직 규명되어야 할 지식으로 남아있다. 이는 자연 시료가 대부분 분석하기 어려운 매우 작은 입자크기로 존재하고, 층간 양이온으로  $\text{Ca}^{2+}$  혹은  $\text{Mn}^{2+}$  100%로 구성된 란시아이트나 다카네라이트 단종에 대한 정확한 결정구조가 부재하기 때문이라 할 수 있다. 자연 상에서는 항상  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mn}^{2+}$ 가 혼합된 비율로 발견되고, 합성 실험 또한 원자 빈자리 함량을 인위적으로 조절할 수 없다.  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  함량에 따른 결정구조를 이해하기 위해서는  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mn}^{2+}$  단종에 대한 정확한 결정구조가 필요하다.

산화망간광물 결정구조 규명에는 구조적 또는 화학적 조성에 따른 광물의 결정구조를 이론적으로 예측하는 계산광물학(computational mineralogy) 연구가 매우 중요한 역할을 할 수 있다(Cygan, 2001; Kim *et al.*, 2019). 특히, 분자동역학(molecular dynamics, MD) 시뮬레이션은 광물의 결정구조를 원자 수준으로 해석 및 규명하는 데 유용한 계산광물학 방법으로,

결정 내 원자 빈자리의 함량이나 양이온의 비율을 독립적으로 분리 및 조절하면서 결정구조의 변화를 예측할 수 있다(Frenkel and Smit, 2002; Waldher *et al.*, 2010). 이번 논문에서는 원자와 원자들 간 에너지를 묘사하는 MD 시뮬레이션 파라미터 세트인 힘장(force field)으로 Newton and Kwon (2018)에 의해 새롭게 개발된 산화망간 특화 힘장을 사용하여  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$  함량에 따른 란시아이트와 다카네라이트 결정구조를 규명한 결과를 보고한다. 우선, 지안슈아이트(jianshuiite;  $MgMn_3O_7 \cdot 3H_2O$ ) 광물(Guiyin *et al.*, 1992)과 에니니켈라이트(emiennickelite;  $NiMn_3O_7 \cdot 3H_2O$ ) 광물(Grice *et al.*, 1994)을 포함한 칼코파나이트 군 광물에 대한 MD 시뮬레이션을 실시하여 실험 결과와 비교하였다. 칼코파나이트 광물의 원자 빈자리 분포와 층간수 함량은 상대적으로 명확히 규명이 되어 있어서, 칼코파나이트 군 광물에 대한 MD 시뮬레이션 결과는 이번 연구방법의 정확성 및 유효성을 검증할 수 있다. 연구방법의 신뢰성에 대한 검증 후, 10%의 무작위로 배열된 원자 빈자리를 가지는 란시아이트와 다카네라이트 모델에 대한 MD 시뮬레이션을 실시하여  $Mn^{2+}/Ca^{2+}$ 의 상대적인 양이온 함량과 격자상수 및 층간 이온 구조 간의 상관관계를 파악하였다.

### 연구방법

#### 광물 결정구조 모델

칼코파나이트와 지안슈아이트의 광물 구조 모델은 Post and Appleman (1988)과 Post *et al.* (2016)의 실험 자료를 참고하였다. 에니니켈라이트는 원자 위치에 대한 자료가 존재하지 않아, 칼코파나이트 모델의  $Zn^{2+}$  이온을 니켈( $Ni^{2+}$ )로 치환하여 시뮬레이션 계산을 수행하였다. 계산에서 사용된 칼코파나이트 군 광물 모델이 포함하는 층간수는 Mn site 당 약 0.86 개의  $H_2O$  함량을 가진다. 시뮬레이션 계산을 위해  $2 \times 2 \times 1$ 로 확대된 supercell을 사용하였으며, 그 구조식은  $Me_{24}^{2+}Mn_{72}^{4+}\square_{12}O_{168} \cdot 72H_2O$ 로,  $Me^{2+}$ 는 층간의 금속 이온인  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  혹은  $Ni^{2+}$ 이고  $\square$ 는 원자 빈자리를 나타낸다.

란시아이트와 다카네라이트 모델은 Post *et al.* (2008)의 XRD 분석 자료를 기반으로 구축하였다. 원자 빈자리는 란시아이트의 이론적 함량으로 알려진 10% 비율로(Post *et al.*, 2008), 불규칙한 위치를 원

자 빈자리가 같은 팔면체 층 내에서는 최대한 멀리 떨어지도록 임의로 선정하였다. 층간 양이온  $Ca^{2+}$  혹은  $Mn^{2+}$ 가 각각 단독으로 존재하는 단층 모델과, 자연 상의 란시아이트의 다양한 양이온 비율을 반영하기 위해 추가적으로 혼합 비율 모델을 만들어 계산을 진행하였다. 이때 혼합된 양이온 비율은 실험 연구의 화학 분석 자료를 기반으로(Frondel *et al.*, 1960; Richmond *et al.*, 1969; Kim, 1991; Post *et al.*, 2008), 구조 모델 내 치환시킨  $Ca^{2+}$  혹은  $Mn^{2+}$ 의 위치는 무작위로 선택되었으며 같은 원자 빈자리에 위치하는 이온 짝은 동일한 종류로 설정하였다. 초기 격자상수는  $a=b=2.852 \text{ \AA}$ ,  $c=7.523 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90.0^\circ$ ,  $\gamma=120.0^\circ$ 이었다. 망간 팔면체 층을 충분히 넓게 만들고, 층상형 산화망간광물은 위아래 팔면체 층끼리의 상호작용도 존재할 수 있으므로(Drits *et al.*, 2007), 이번 연구에서는 단위포 내에 2개의 팔면체 층이 포함되도록  $10 \times 10 \times 2$ 의 supercell을 사용하였다. 실험 연구들에서 란시아이트와 다카네라이트의 물 함량은 대개 Mn site 당 0.63-0.67 $H_2O$ 이며, 최대 0.75 $H_2O$ 로 보고되었다(Kim, 1991; Post *et al.*, 2008). 계산에 이용한 모델은 Mn site 당 0.65 $H_2O$ 의 물 분자 비율을 사용하여 구조식은  $Me_{40}^{2+}Mn_{180}^{4+}\square_{20}O_{400} \cdot 130H_2O$ 이고  $Me^{2+}$ 는 층간 양이온  $Ca^{2+}$  혹은  $Mn^{2+}$ 로, 그 비율을 변화시키며 시뮬레이션을 수행하였다 (Fig. 2a).

#### 원자간 힘장

고전 분자동역학 시뮬레이션 계산은 광물 내 원자들 간의 상호작용을 묘사하는 가변변수 세트인 힘장(force field, FF)이 필요하다(Gonzalez, 2011). 이번 연구에서는 CLAYFF (Cygan *et al.*, 2004)를 기반으로 새롭게 개발한 Newton and Kwon (2018)의 산화망간 특화 힘장을 사용하였다. 산화망간 힘장에서 시스템 총 에너지는 비결합 상호작용(nonbonded interaction)과 물 분자(H-O-H)에만 적용되는 결합 상호작용(bonded interaction)의 합으로, 다음과 같이 표현된다.

$$E_{total} = E_{Coul} + E_{VDW} + E_{bond\ stretch} + E_{\angle bend} \quad (1)$$

식 (1)에서 쿨롱 에너지( $E_{Coul}$ )는 두 원자 간의 장거리 정전기적 상호작용(long-range electrostatic interaction)을 뜻하고 식 (2)과 같이 나타낸다.

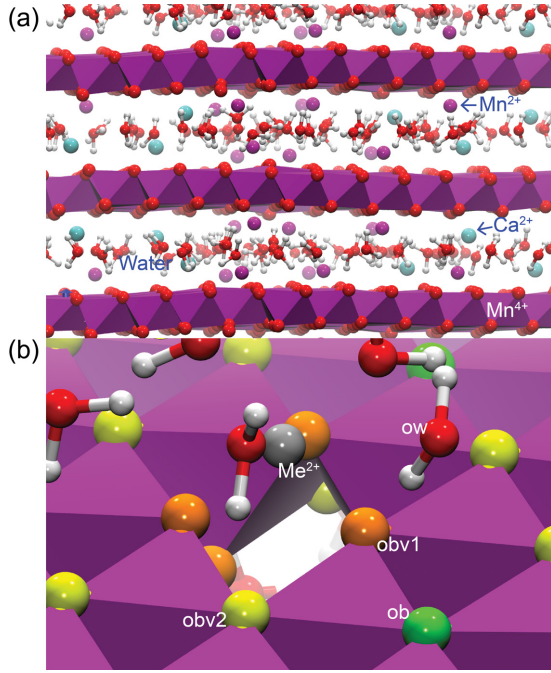


Fig. 2. (a) MD simulation snapshot of ranciéte-takanelite series and (b) atom types used in the MD simulations. ow = water oxygen; ob = bridging oxygen; obv1 = the nearest bridging oxygen from the vacancy; obv2 = the next nearest bridging oxygen from the vacancy;  $Me^{2+}$  = a divalent cation.

$$E_{Coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

$q_i$ 와  $q_j$ 는 각각 원자  $i$ 와  $j$ 의 부분 전하를 의미하고 이는 양자역학 계산으로부터 얻어진 값이다.  $e$ 는 전자의 기본 전하( $-1.602 \times 10^{-19} C$ ),  $\epsilon_0$ 는 진공 상태에서의 유전율( $8.85419 \times 10^{-12} F/m^2$ )을 의미한다.  $E_{Coul}$ 는 두 원자 사이의 거리를 의미하는  $r_{ij}$ 에 반비례한다.

식 (1)에서 반데르발스 에너지( $E_{VDW}$ )는 두 원자들 간 거리에 따른 반발력(repulsion)과 인력(attractive dispersion)으로 구성된 Lennard-Jones(12-6) 함수(Jones, 1924)로 나타낸다.

$$E_{VDW} = \sum_{i \neq j} D_{0,ij} \left[ \left( \frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{0,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

$r_{ij}$ 는 두 원자 사이의 거리를 나타내며,  $D_{0,ij}$ 와  $R_{0,ij}$

는 실증적 가변변수들이다. 에너지 파라미터  $D_{0,ij}$ 는 퍼텐셜 우물의 깊이, 거리 파라미터  $R_{0,ij}$ 는  $i-j$  원자 쌍이 최소 에너지를 가질 때의 거리를 뜻하며,  $D_{0,ij}$ 와  $R_{0,ij}$ 는 각각 기하평균, 산술평균에 따라 계산된다.

식 (1)에서  $E_{bond stretch}$ 와  $E_{\angle bend}$ 는 구조 내 유일한 결합 상태인 물 분자 내의 상호작용 에너지( $E_{bonded}$ )를 구성하며, 각각 조화(harmonic) 함수로 표현된 O-H 결합의 신축 진동과 H-O-H 결합각의 굽힘 진동 에너지를 나타낸다. 평형상태에서의  $r_0$ 는 결합길이,  $\theta_0$ 는 결합각을 의미하고  $k_1$ ,  $k_2$ 는 힘 상수를 의미한다.

$$E_{bond stretch} = \sum_{i \neq j} k_1 (r_{ij} - r_0)^2 \quad (4)$$

$$E_{\angle bend} = \sum_{i \neq j \neq k} k_2 (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (5)$$

각 에너지 계산에 사용된 가변상수는 Newton and Kwon (2018)에 보고된 값을 사용하였다. 산화망간광물 특화 힘 장에서는 원자 빈자리 결합의 유무에 따라 망간과 결합하는 가교 산소(bridging oxygen)들의 전하를 각기 다르게 설정한다(Fig. 2b). 기본적으로 원자 빈자리 결합이 없을 경우 Mn(IV)와 결합하는 산소들은 각  $MnO_6$  팔면체가 능을 공유하며 층상으로 존재하도록 이어주는 가교 산소(bridging oxygen)로써, -1.05 전하를 갖는 ‘ob (-1.05)’ 유형의 힘 장으로 나타낸다. 그러나 원자 빈자리 결합 부근의 산소들은 전하 결손으로 인한 쿨롱 상호작용의 변화를 반영해야 하므로 거리에 따라 전하가 재분배된다(Newton and Kwon, 2018). 원자 빈자리 결합으로 인해 두 개의 망간 이온하고만 결합하는 가교 산소들은 ‘obv1 (-1.2611)’로 나타내고, obv1 다음 산소 껍질(oxygen shell)에 위치하는 가교 산소들은 ‘obv2 (-1.1556)’로 나타낸다. 재분배된 산소 껍질의 전하 분포는 칼코파나이트와 같이 구조 내 원자 빈자리 결합이 상대적으로 많은 버네사이트(birnessite)의 양자역학 계산 결과(Kwon *et al.* 2009)와 일치한다. 결합 에너지인 물 분자에 대한 파라미터는 Berendsen *et al.* (1987)의 물 분자 산소 ow, 수소 hw의 값을 따른다. 층간 양이온들은 Babu and Lim (2006)의 수용성 양이온에 대한 파라미터 값을 사용했다.

### 시뮬레이션 방법

MD 시뮬레이션은 Sandia National Laboratories의

LAMMPS 코드(Plimpton, 1995)를 사용하였다. 모든 구조 모델은 주기적 경계 조건(periodic boundary condition)을 설정하여 광물의 벌크 상태를 묘사하고자 하였고, 이때의 cutoff 길이는 모델 박스 크기의 가장 짧은 격자 축 길이 절반 값을 사용하였다. 모든 구조에 힘 장을 부여한 뒤 conjugate gradient 알고리즘을 사용하여 구조최적화를 먼저 수행하였다. 모든 MD 시뮬레이션은 0.5 fs (1 fs =  $1 \times 10^{-15}$  sec)의 시간 간격(time step)마다 계산하였고 standard velocity-Verlet 알고리즘(Verlet, 1967)을 적용하였다. 구조최적화로 얻은 모델을 먼저 100 ps (1 ps =  $1 \times 10^{-12}$  sec) 동안 원자 수, 부피, 온도가 일정한 NVT 앙상블(canonical ensemble) 하에서 초기 속도는 Gaussian 분포를 활용하여 각 원자에 할당하고 온도를 298.15 K 까지 서서히 증가시켰다. 그리고 원자 수, 압력, 온도가 일정한 NPT 앙상블(isobaric-isothermal ensemble)의 298.15 K 조건에서 100 ps 동안 구조가 평형 상태에 도달하도록 시뮬레이션을 실시하였다. 압력과 온도는 Nosé-Hoover 온도조절기(thermostat)로 조절하였다(Nosé, 1991). 이후 2백만 단계(step) (i.e.,  $1 \times 10^9$  sec) 동안 동일한 NPT 앙상블 조건에서 원자들의 운동궤적(trjectories)을 얻었고, 매 100 단계마다 샘플을 수집하여 시스템의 원자 위치 및 속도를 분석하였다. 시뮬레이션의 샘플을 수집하는 100 단계마다 물 분자의 결합길이 및 결합각의 평형 값을 유지할 수 있

도록 SHAKE 알고리즘을 사용하였다(Ryckaert *et al.*, 1977). 장거리 상호작용에 대해서는 Ewald summation 을 사용하여 정확도 0.0001 kcal/mol을 적용하고 (Ewald, 1921), 동경 분포 함수(radial distribution function; RDF) 분석을 이용하여 층간 내 양이온이 물 분자 산소 및 가교 산소들과 결합하는 거리 및 배위수(coordination number)를 계산하였다. 한 번이 25 Å인 정육면체 단위포를 물 분자로만 채운 물 박스에 양이온을 넣어 수행한 MD 시뮬레이션 결과를 통해 수용액과 광물 내 양이온끼리의 수화 거리를 비교하였다. 시뮬레이션 계산으로 얻은 운동궤적은 VMD 프로그램(Humphrey *et al.*, 1996)을 사용하여 자세한 광물 구조를 관찰 및 렌더링을 하였다.

## 결과 및 토의

### 칼코파나이트, 지안슈아이트, 에니니켈라이트

칼코파나이트, 지안슈아이트, 에니니켈라이트에 대한 MD 시뮬레이션 계산 결과, 각 모델은 모두 육방 정계를 유지했고 격자상수 값은 실험 결과와 약 3% 이내의 작은 오차를 보였다(Table 1). 특히 *c*축의 길이는 지안슈아이트와 칼코파나이트가 계산 오차 범위 내에서 거의 동일하지만, 지안슈아이트(Mg) ≥ 칼코파나이트(Zn) ≥ 에니니켈라이트(Ni)의 순서를 보이며 이는 Newton and Kwon (2018)의 MD 시뮬레이션

**Table 1. Calculated structural parameters of chalcophanite, jianshuiite and ernienickelite. All distances and angles are reported in Å and degrees, respectively.**

	Chalcophanite		Jianshuiite		Ernienickelite	
	EXP <sup>1</sup>	This study	EXP <sup>2</sup>	This study	EXP <sup>3</sup>	This study
a	7.541	7.664±0.014	7.541	7.725±0.014	7.514	7.652±0.014
b	7.541	7.664±0.014	7.541	7.725±0.014	7.514	7.653±0.014
c	20.824	20.222±0.061	20.808	20.298±0.068	20.517	20.209±0.061
$\alpha$	90.0	90.0±0.4	90.0	90.0±0.3	90.0	90.0±0.4
$\beta$	90.0	90.0±0.4	90.0	90.0±0.3	90.0	90.0±0.4
$\gamma$	120.0	120.0±0.1	120.0	120.0±0.1	120.0	120.0±0.1
<i>d</i> -spacing	6.94	6.74±0.02	6.94	6.77±0.02	6.84	6.74±0.02
<i>d</i> (Me <sup>2+</sup> -O)	2.11	2.04±0.02	2.03	2.11±0.01	2.10	1.98±0.03
<i>d</i> (Me <sup>2+</sup> -obv1)	2.07	1.93±0.01	1.94	2.02±0.01	2.00	1.89±0.01
<i>d</i> (Me <sup>2+</sup> -ow)	2.14	2.09±0.02	2.13	2.14±0.01	2.20	2.07±0.01

See Fig. 2 for obv1 and ow.

Me<sup>2+</sup> = Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, or Ni<sup>2+</sup>.

<sup>1</sup>Post and Appleman (1988).

<sup>2</sup>Post *et al.* (2016).

<sup>3</sup>Grice *et al.* (1994).

계산과도 일치한다. 자연 시료 역시 지안슈아이트의  $c$  축은 20.76-20.808 Å이며(Potter and Rossman, 1979; Post *et al.*, 2016), 칼코파나이트의  $c$  축 길이는 20.794-20.818 Å 범위로(Post and Appleman, 1988; Post and Heaney, 2014), 근소한 차이를 보인다. 각 광물의  $c$  축 길이에 대한 실험 결과는 칼코파나이트(Zn)  $\geq$  지안슈아이트(Mg)  $>$  에니니켈라이트(Ni)의 순으로, 칼코파나이트와 지안슈아이트 간의  $c$  축 값은 약 0.01-0.034 Å 정도의 차이를 보인다.

$c$  축에 대한 계산 결과는 층간 내 물 분자들과 배위하고 있는 각 양이온의 수화에너지(enthalpy of hydration)로 설명할 수 있다. 수화에너지가 약할수록 양이온과 물 분자 산소(ow)와의 배위 거리가 더 길고, 이는 비교적 더 넓은 층간 영역을 유지한다. Marcus (1994)에 따르면  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  이온들 중 수화에너지가 가장 강한 것은  $Ni^{2+}$ (-2115 kJ/mol)이다. 그 다음으로는  $Zn^{2+}$ (-2070 kJ/mol)이며, 가장 수화에너지가 약하고 물 분자와의 배위 거리가 먼 것은  $Mg^{2+}$ (-1945 kJ/mol)이다. 가장 약한 수화에너지로 인해  $Mg^{2+}$ 의 물 분자와의 배위 거리가 가장 길고, 그 영향으로 면간거리 역시 가장 큰 값을 가지는 것으로 판단된다.

칼코파나이트 군 광물의  $c$  축에 대한 계산과 실험 간의 근소한 차이는 실험에 사용된 자연 시료들이 100% 단종 광물은 아니라는 점도 고려할 수 있다. MD 시뮬레이션 계산에서는 층간 양이온으로  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ 만을 각각 포함하는 단종 모델을 사용하였다. 그러나 기존 연구에 보고된 시료의 화학조성은  $Zn^{2+}$  또는  $Mg^{2+}$ 가 우세하지만 그 외에  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  등의 여러 원소들이 미량 포함되어 있다(Potter and Rossman, 1979; Grice *et al.*, 1994; Post *et al.*, 2016). 이들 층간 금속이온들은 광물의 면간거리에 영향을 줄 수 있기 때문에 자연 시료를 분석한 연구 결과마다  $c$  축 크기에 근소한 차이가 날 수 있다. 이에 반해 MD 시뮬레이션은 화학조성을 조절하여 단종 모델에 대한 결정구조 정보를 제공할 수 있다.

Fig. 3은 각 양이온의 RDF 분석 결과로 양이온과 주위 산소 간의 거리 분포를 나타낸다. RDF에서 피크 지점은 양이온이 주변 산소와 결합하는 확률과 결합 거리를 나타낸다. 칼코파나이트, 지안슈아이트, 에니니켈라이트 층간 내 각 양이온의 원자 간 거리는  $Mg^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ 의 순서를 가지며 이는 수용액 상에

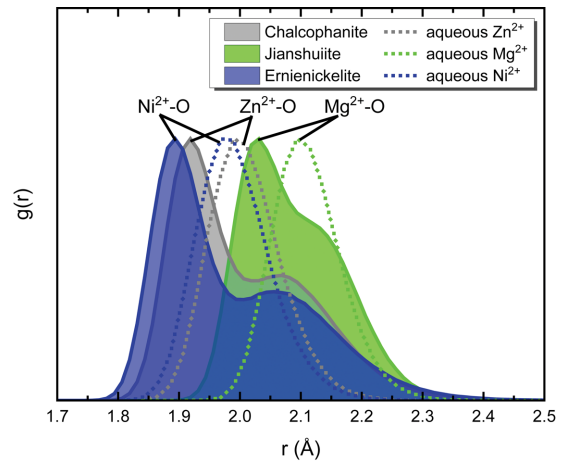


Fig. 3. Radial distribution functions,  $g(r)$ , of  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $Ni^{2+}$  in aqueous solution (dotted lines) and in chalcophanite groups (solid lines).

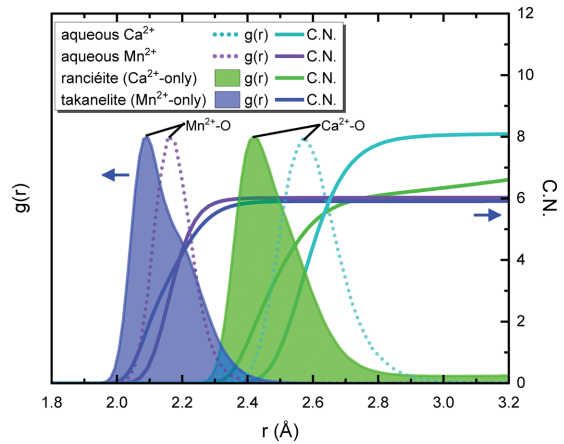
서 각 양이온 간의 상대적인 거리 경향과도 잘 부합한다. Fig. 3에서 점선으로 표시된 것은 수용액 상에서  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ 의 RDF 결과로, 각 양이온이 물 분자 산소(ow)와 배위하는 거리는  $Mg^{2+}$ (2.11 Å)  $>$   $Zn^{2+}$ (2.02 Å)  $>$   $Ni^{2+}$ (2.00 Å)의 순서를 보여준다. 이는 이전의 시뮬레이션 연구 결과(Babu and Lim, 2006)와 일치한다.

RDF 분석 결과, 수용액 모델은 하나의 뚜렷한 좌우대칭 형태의 분포를 보이는 반면, 광물 모델은 산소들과의 배위 거리 분포가 비교적 광범위하고 피크가 갈라진 비대칭적 분포를 보여준다(Fig. 3). 비대칭적인 RDF의 두 피크는 지안슈아이트, 칼코파나이트, 에니니켈라이트의 경우 각각 약 0.12, 0.16, 0.18 Å의 원자 간 거리의 차이를 보인다. 광물의 층간 영역에서 금속 양이온은 ow와 obv1과 배위할 수 있는데(Fig. 2b), RDF에서 갈라진 두 피크는 각각 금속이온-obv1 그리고 금속이온-ow 간의 결합을 나타내고, 전자의 거리가 후자의 거리 보다 짧음을 보여준다. 이는 실험 결과와 일치하고(Table 1), 원자 반지름이 발생한 위치의 obv1이 ow 보다 더 큰 음의 전하로 설명할 수 있다. 층간 양이온에 대한 RDF에서 가장 높은 피크 이후 비교적 더 넓고 낮은 어깨(shoulder) 부분이 확인하는데, 이는 금속이온과 결합하고 있는 물 분자의 분포가 obv1에 비해 다소 무질서하기 때문이다.

**란시아이트와 다카네라이트 광물**

란시아이트 단종 모델은 층간 양이온으로 Ca<sup>2+</sup> 이온만을 포함하는 경우로, 격자상수는 다카네라이트 격자상수 보다 크게 계산되었다(Table 2). 자연 상에서 100% Ca<sup>2+</sup> 단종인 란시아이트에 대해 보고된 바 없지만 최근 연구인 Post *et al.* (2008)의 층간 양이온 중 약 95%의 Ca<sup>2+</sup>를 포함하는 란시아이트의 XRD 분석을 통한 실험 연구와 비교하면 *a*, *b*축은 실험 결과보다 0.11 Å 크고, *c*축은 0.4 Å 정도 작은 값을 가진다(Table 2). 이러한 실험과의 격자상수 차이 경향은 앞선 칼코파나이트 군의 경우와도 동일하다. Ca<sup>2+</sup> 단종 란시아이트 모델에서 RDF는 여전히 수용액에서의 Ca<sup>2+</sup> RDF와는 달리 비대칭적 형태지만 앞선 칼코파나이트 군 모델들(Fig. 3)에 비해 뚜렷하게 갈라지지 않고 거의 하나의 높은 피크 형태를 보여서 Ca<sup>2+</sup>-ow와 Ca<sup>2+</sup>-obv1의 구분이 거의 사라졌다(Fig. 4). 즉, Ca<sup>2+</sup> 이온이 ow 혹은 obv1과 배워하는 거리 값 차이가 줄어들었다. 란시아이트 단종 모델에서 Ca<sup>2+</sup>는 수용액에서와는 달리 배위수가 6으로 감소하였는데, 이러한 변화는 금속이온의 수화 배위수는 광물 층간의 독특한 결정구조에 의해 결정됨을 보여준다.

층간 영역에 Mn<sup>2+</sup>만을 포함하는 Mn<sup>2+</sup> 단종 다카네라이트 모델의 격자상수는 Ca<sup>2+</sup> 단종 란시아이트 보다 짧게 계산되었다(Table 2). 장군 광산에서 발견된 다카네라이트(Mn<sup>2+</sup> 함량 = 약 68%)와 비교해서(Kim, 1991), *a*, *b*축은 약 0.12 Å 더 크고, *c*축은 0.35 Å 정도 작다. 칼코파나이트의 경우만큼 뚜렷하지는 않지만 Mn<sup>2+</sup> 이온의 RDF 역시 비대칭적 분포를 나타내고, 수용액에서처럼 6배위를 보여준다(Fig. 4). 광물 내에서 층간 양이온의 산소와의 거리는 수용액상에서 보다 대체로 감소하며, 특히 Ca<sup>2+</sup> 이온은 수용액상에서와 광물 구조 내에서 배위수를 비롯한 주변 산소와의 결합 환경이 크게 다른 양상을 보임을 알 수 있



**Fig. 4. Radial distribution functions, *g*(*r*), and integrated coordination numbers, C.N. of Ca<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> in aqueous solution (dotted lines) or in the interlayer of ranciéite or takanelite (filled area).**

었다. 칼코파나이트 군 광물 RDF는 매우 강한 비대칭적인 두 개의 피크를 보여주는 반면, 란시아이트와 다카네라이트 RDF는 비교적 약한 비대칭적 분포를 보여주었다. 이는 란시아이트와 다카네라이트의 경우, obv1 분포가 층간 물 분자의 분포처럼 무질서함을 의미한다.

Fig. 5는 Mn<sup>2+</sup>/(Ca<sup>2+</sup>+Mn<sup>2+</sup>)를 100, 90, 70, 20, 10, 0%로 변화시키며 계산한 란시아이트-다카네라이트 고용체의 면간거리를 나타낸다. 전반적으로 MD 시뮬레이션 결과가 실험값 보다 작게 계산되었지만, 자연 상의 란시아이트 및 다카네라이트의 약 0.21±0.03 Å 정도인 면간거리 차이 값 양상(Barrerse *et al.*, 1986; Kim, 1993; Post *et al.*, 2008)을 정성적으로 잘 재현하였다. Mn<sup>2+</sup>만 포함된 100%의 단종 모델로부터 점차 Ca<sup>2+</sup>의 비율이 높아질수록 격자상수가 증가하는 경향을 보인다(Table 2). 이는 기존 실험 연구에서 란시아이트가 다카네라이트 보다 더 큰

**Table 2. Calculated structure parameters of ranciéite-takanelite solid solution with respect to the interlayer cation ratio**

Mn <sup>2+</sup> content (mol%)	MD Simulations		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
100	2.949±0.00	2.947±0.00	6.886±0.02
90	2.951±0.00	2.948±0.00	6.918±0.02
70	2.954±0.00	2.951±0.00	6.942±0.02
20	2.961±0.00	2.960±0.00	7.037±0.02
10	2.963±0.00	2.960±0.00	7.038±0.02
0	2.963±0.00	2.961±0.00	7.123±0.04

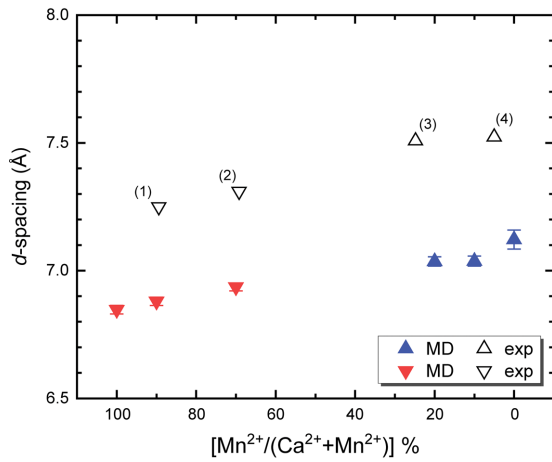


Fig. 5. Calculated  $d$ -spacing (MD) of ranciéite-takanelite solid solution. Experimental data (exp) are from (1) Frondel *et al.* (1960), (2) Kim (1991), (3) Fleischer and Richmond (1943) and (4) Post *et al.* (2008).

$a$ ,  $b$  축 값을 가지는 경향과 잘 일치한다(Chukhrov *et al.*, 1979; Kim, 1990; Kim, 1991; Ertl *et al.*, 2005; Post *et al.*, 2008). 모든 모델에 대해  $\angle \gamma$  값은 약  $120.0^\circ$ 로 일정하게 유지되었으며,  $\text{Ca}^{2+}$ 가 더 우세한 모델들(20, 10, 0%)은  $\angle \alpha$ ,  $\angle \beta$ 가  $90.3 \pm 0.3^\circ$ 로 육방정계 대칭을 유지하였다. 반면,  $\text{Mn}^{2+}$ 가 더 풍부한 모델들(100, 90, 70%)은  $\angle \alpha$ ,  $\angle \beta$  값이  $90.0^\circ$ 를 벗어나 최대  $\pm 4.5^\circ$ 까지의 변동이 나타났다. 열역학 안정성에 대한 연구가 필요하지만, 이러한 대칭의 붕괴는 자연 상에서 란시아이트가 비교적 넓은 지역에서 많이 산출됨과 대조적으로 다카네라이트는 드물게 관찰되는 이유와 관계가 있을 것으로 추측된다.

## 결론

이번 연구에서는 MD 시뮬레이션을 이용하여 양이온 함량에 따른 란시아이트-다카네라이트의 결정구조와 층간 내 양이온 구조 간의 관계를 규명하였다. 연구방법의 적합성을 판단하기 위해 먼저 칼코파나이트 군 광물 모델에 대한 MD 시뮬레이션을 실시하여 격자상수 실험값을 잘 재현하였다. 칼코파나이트( $\text{Zn}^{2+}$ )에 비하여 상대적으로 실험 결과가 부족한 지안슈아이트( $\text{Mg}^{2+}$ ), 에니켈라이트( $\text{Ni}^{2+}$ ) 단종 광물에 대해서도 자세한 결정구조를 제시할 수 있었다. 란시아이트와 다카네라이트 시뮬레이션에서는 층간  $\text{Ca}^{2+}$ ,

$\text{Mn}^{2+}$  양이온 비율에 따라 (001) 면간거리가 결정됨을 원자수준으로 보여주었으며, 자연에서 아직 발견되지 않은 란시아이트와 다카네라이트의 각각 100%  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ 의 단종에 해당하는 격자상수를 예측하였다. 광물 층간의 양이온 배위구조와 수용액에서의 양이온 배위구조를 비교하기 위해 수용액 상의 양이온에 대한 MD 시뮬레이션을 실시하였다. 수용액에서는 양이온과 산소와의 배위 거리가 대칭적 분포를 이루지만, 광물의 층간에서는 비대칭적인 거리 분포를 가지는 것을 확인하였다. 특히,  $\text{Mn}^{2+}$ 의 경우 수용액과 층간에서의 배위수가 동일하였지만(CN=6),  $\text{Ca}^{2+}$ 의 배위수(CN=6)는 수용액 상의 배위수(CN=8) 보다 훨씬 낮게 계산되었다.  $\text{Ca}^{2+}$ 의 배위수는 층간 내 물의 함량과 관련이 있으며, 물 함량에 따른 양이온의 배위수 및 광물의 격자상수 변화에 대한 연구가 필요하다. 이번 연구는 층상형 산화망간광물의 결정구조를 규명하는 데 MD 시뮬레이션 연구가 유용한 역할을 할 수 있음을 보여주었다. 층간의 물 분자 함량에 따른 면간거리 변화와 열역학적 안정성에 대한 MD 시뮬레이션 계산은 층상형 산화망간광물의 결정구조를 규명하는데 크게 기여할 것으로 예상된다.

## 사사

이 연구는 한국연구재단의 지원(2015R1A4A1041105)을 받아 수행되었으며, KISTI 슈퍼 컴퓨터 자원(KSC-201-C2-0035)을 일부 사용하였다. 산화망간광물을 소개해주신 김수진 교수님과 시뮬레이션에 조언을 주신 Aric G. Newton 박사님께 감사드립니다.

## REFERENCES

- Babu, C.S. and Lim, C., 2006, Empirical force fields for Biologically active divalent metal cations in water. *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 691-699.
- Bardossy, G. and Brindley, G.W., 1978, Ranciéite associated with a karstic bauxite deposit. *American Mineralogist*, 63, 762-767.
- Barrese, E., Giampaolo, C., Grubessi, O. and Mottana, A., 1986, Ranciéite from Mazzano Romana (Latium, Italy). *Mineralogical Magazine*, 50, 111-118.
- Berendsen, H.J.C., Grigera, J.R. and Straatsma, T.P., 1987, The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 91, 6269-6271.
- Choi, H.S. and Kim, S.J., 1992, Chemistry and dehydration behavior of (Ca, Mg)-buserite from the Janggung Mine,



- Korea. The Journal of Mineralogical Society of Korea, 5, 102-108.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov A.I., Sivtsova A.V., Berezovskaya V.V. and Rudnitskaya E.S., 1979, The nature of ranciéite. *Izvestia Akademia Nauk SSSR, Seriya Geologicheskaya*, 11, 71-81.
- Cotterell, T.F. and Jenkins, D.A., 2008, Ranciéite from Mynydd Parys, Amlwch, Anglesey, Wales. *Journal of the Russell Society*, 11, 59-63.
- Cygan, R.T., 2001, Molecular Modeling in Mineralogy and Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 42, 1-36.
- Cygan, R.T., Liang, J.J. and Kalinichev, A.G., 2004, Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 1255-1266.
- Denton, A.R. and Ashcroft, N.W., 1991, Vegard's law. *Physical Review A*, 43, 3161-3164.
- Drits, V.A., Lanson, B. and Gaillot, A.C., 2007, Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 92, 771-788.
- Duff, M.C., Hunter, D.B., Triay, I.R., Bertsch, P.M., Reed, D.T., Sutton, S.R., Shea-McCarthy, G., Kitten, J., Eng, P., Chipera, S.J. and Vaniman, D.T., 1999, Mineral associations and average oxidation states of sorbed Pu on tuff. *Environmental Science & Technology*, 33, 2163-2169.
- Ertl, A., Pertlik, F., Prem, M., Post, J.E., Kim, S.J., Brandstätter, F. and Schuster, R., 2005, Ranciéite crystals from Friesach, Carinthia, Austria. *European Journal of Mineralogy*, 17, 163-172.
- Ewald, P.P., 1921, The computation of optical and electrostatic lattice potentials. *Annalen der Physik*, 64, 253-287.
- Fleischer, M. and Richmond, W.E., 1943, The manganese oxide minerals: A preliminary report. *Economic Geology*, 38, 269-286.
- Frenkel D. and Smit B., 2002, *Understanding molecular simulation from algorithms to applications* (2nd Ed.). Academic Press, San Diego, 664p.
- Frondel, C., Marvin, U.B. and Ito, J., 1960, New data on birnessite and hollandite. *American Mineralogist*, 45, 871-875.
- Grice, J.D., Gartrell, B., Gault, R.A. and Velthuisen, J.V., 1994, Emienickelite,  $NiMn_3O_7 \cdot 3H_2O$ , A new mineral species from the Siberia complex, Western Australia: Comments on the crystallography of the chalcophanite group. *The Canadian Mineralogist*, 32, 333-337.
- Gonzalez, M.A., 2011, Force fields and molecular dynamics simulations. *Collection SFN*, 12, 169-200.
- Guiyin, Y., Shanghua, Z., Mingkai, Z., Jianping, D. and Deyu, L., 1992, Jianshuiite-A new magnesian mineral of chalcophanite group. *Acta Mineralogica Sinica*, 12, 69-77 (in Chinese with English abstract).
- Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., 1996, VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14, 33-38.
- Jones, J.E., 1924, On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 106, 463-477.
- Kim, J.H., Lee, J.Y. and Kwon, K.D., 2019, A classical molecular dynamics study of the  $Mg^{2+}$  coordination in todorokite. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 32, 151-162.
- Kim, S.J., 1990, Crystal chemistry of hexagonal  $7\text{\AA}$  phyllo-manganate minerals. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 3, 34-43.
- Kim, S.J., 1991, New characterization of takanelite. *American Mineralogist*, 76, 1426-1430.
- Kim, S.J., 1993, Chemical and structural variations in ranciéite-takanelite solid solution series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 5, 233-240.
- Kwon, K.D., Refson, K. and Sposito, G., 2009, Zinc surface complexes on birnessite: A density functional theory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1273-1284.
- Marcus, Y., 1994, A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. *Biophysical Chemistry*, 51, 111-127.
- Manceau, A., Gorshkov, A.I. and Drits, V.A., 1992, Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides: Part II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 77, 1144-1157.
- Nambu, M. and Tanida, K., 1971, New mineral takanelite. *Journal of Japan Association of Mineralogy, Petrology, and Economic Geology*, 65, 1-15.
- Newton, A.G. and Kwon, K.D., 2018, Molecular simulations of hydrated phyllo-manganates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 235, 208-223.
- Nosé, S., 1991, Constant temperature molecular dynamics methods. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 103, 1-46.
- Plimpton, S.J., 1995, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117, 1-19.
- Post, J.E., 1999, Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the national Academy of Sciences*, 96, 3447-3454.
- Post, J.E. and Appleman, D.E., 1988, Chalcophanite,  $ZnMn_2O_7 \cdot 3H_2O$ : New crystal-structure determinations. *American Mineralogist*, 73, 1401-1404.
- Post, J.E. and Heaney, P.J., 2014, Time-resolved synchrotron X-ray diffraction study of the dehydration behavior of chalcophanite. *American Mineralogist*, 99, 1956-1961.
- Post, J.E., Heaney, P.J. and Ertl, A., 2008, Rietveld refinement of the ranciéite structure using synchrotron powder

- diffraction data. *Powder Diffraction*, 23, 10-14.
- Post, J.E., Thomas, E. and Heaney, P.J., 2016, Jianshuiite in oceanic manganese nodules at the Paleocene-Eocene boundary. *American Mineralogist*, 101, 407-414.
- Potter, R.M. and Rossman, G.R., 1979, A magnesium analogue of chalcophanite in manganese-rich concretions from Baja California. *American Mineralogist*, 64, 1227-1229.
- Richmond, W.E., Fleischer, M. and Mrose, M.E., 1969, Studies on manganese oxide minerals. IX. Ranciéite. *Bulletin of the French Society for Mineralogy and Crystallography*, 92, 191-195.
- Ryckaert, J.P., Ciccotti, G. and Berendsen, H.J.C., 1977, Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular dynamics of *n*-Alkanes. *Journal of computational Physics*, 23, 327-341.
- Verlet, L., 1967, Computer "Experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159, 98-103.
- Waldher, B., Kuta, J., Chen, S., Henson, N. and Clark, A.E., 2010, ForceFit: A code to fit classical force fields to quantum mechanical potential energy surfaces. *Journal of computational Chemistry*, 31, 2307-2316.
- 
- Received** March 2, 2020  
**Review started** March 2, 2020  
**Accepted** March 25, 2020