# 리트벨트법에 의한 합성인회석 내의 희토류원소의 거동연구

문용희, 최진범
경상대학교 자연과학대학 기초과학부 지구환경과학전공 (moony9@kebi.com)

## 1. 서론

희토류원소(REE)들은 지질학적으로 암석의 성인과 관련하여 매우 주요한 역할을 한다. 암석 내에 함유된 REE들은 암석을 구성하는 광물내의 특정 원소들을 치환하게 되는데 일반적으로 이들 REE들의 결정 화학적 거동(behavior)은 주로 광물 내 Ca 구조 자리의 치환에 영향을 받는다. 인회석(apatite, $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$, $P6_3/m$ 또는 $P2_1/b$)은 화성암, 변성암, 및 퇴적암에서 일반적으로 부성분광물로 산출되지만 REE를 함유하는 주요한 매개광물로 알려져 있다. 인회석 구조에서 Ca자리는 9배위수(Ca1)와 6배위수(Ca2)의 두 자리가 있으며, 두 자리 모두 +1, +2, +3가의 양이온들의 치환에 우호적이다(Hughes et al., 1991). 최근 Fleet and Pan(1997)에 따르면 합성 fluorapatite 내의 REE는 아래 식처럼 Ca를 치환하며 Ca1과 Ca2 자리가 각각 다른 양상을 보여주는데, Ca2자리에서는 P는 Si의 치환으로 전하의 균형을 이루는 반면 Na는 Ca1자리에 우선적으로 점유된다.

$$Ca_{10-x}REE_x(P_{1-x}Si_xO_4)_6A_2 : \quad REE^{3+} + Si^{4+} = Ca^{2+} + P^{5+} \qquad \text{(Ca2 자리)}$$

$$Ca_{10-2y}Na_yREE_y(PO_4)_6A_2 : \quad REE^{3+} + Na^{1+} = 2Ca^{2+} \qquad \text{(Ca1 자리)}$$

REE의 치환특성은 광물구조 내의 Ca 자리의 크기에 영향을 받는데, LREE가 HREE보다 큰 Ca자리를 선호한다. 그러나 인회석 내의 두 Ca자리의 경우 LREE가 좀더 작은 Ca2자리를 좋아하는 경향을 보인다. 이런 REE의 거동은 $Nd_2O_3$ 또는 $NdF_3$를 fluorapatite에 첨가시킨 치환 기구(Mackie and Young, 1973), 전기음성도의 차이(Urasov and Khudolozhkin, 1975), 및 bond valence(Hughes et al., 1991) 등으로 설명되며, X-Ray 구조분석을 통한 두 Ca사이의 자리점유율 계산(Fleet and Pan, 1995a & b, 1997)으로도 설명된다.

최근 Fleet and Pan(1995a & b, 1997)은 단성분 REE로 치환한 flourapatite와 이성분 REE로 치환한 flourapatite을 합성시켜 단결정법을 이용하여 두 Ca사이의 REE의 자리점유율에 관해서 연구를 수행하였다. 이번 연구는 여러 가지 이성분 REE로 치환하여 합성한 flourapatite(FAp)를 대상으로 리트벨트법에 의해 두 개의 Ca자리에 대한 REE의 자리점유율에 관해 결정화학적 연구를 수행하여 단결정법의 결과와 비교하고자 한다.

## 2. 연구 및 실험 방법

이성분 REE로 치환된 4종류의 합성 FAp(AP49: La+Gd, AP50: Ce+Dy, AP51: Pr+Er, AP54: Eu+Lu) 분말시료는 캐나다 온타리오 대학교의 Fleet 박사를 통해 제공받았다. X선 회절분석은 고분해능 투과형 X선 회절기 SIMENS D5000 기종을 사용하였다. 시료준비는 직경 1cm의 홀을 가진 플라스틱 원반형 홀더에 폴리에틸렌 필름을 부착하고 분말시료를 홀 내부에 스프레이로 코팅하였으며, 홀더를 분당 60회의 속도로 회전시키면서 주사하였다. 실험조건은 40kV/35mA의 조건에 CuK$\alpha$ 단일파장($\lambda$=1.5406Å)을 사용하였으며, 10~120°2$\theta$ 구간에서 0.02° 스텝간격과 40초의 스텝시간으로 데이터를 수집하였다.

리트벨트 구조 계산은 DBW9006PC 소스코드를 32비트용으로 제작한 WYRIET V3.0 프

로그램을 사용하였으며, 구조인자와 실험인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 인자의 수를 늘려나가는 방식으로 이루어졌다. 초기 구조모델로 Fleet and Pan(1997)의 단결정 자료를 이용하였으며, 계산에 사용된 피크함수는 Pseudo-Voigt(PV)이며, 피크의 최대반폭치(FWHM)는 $2\theta$가 변함에 따라 3개의 인자가 변하면서 결정된다. 실험조건과 리트벨트 계산 결과를 표 1에 정리하였다.

## 3. 결과

이 연구는 이성분 REE로 치환된 4종류의 합성 FAp에 대하여 리트벨트법으로 구조분석을 실시하였다. 리트벨트 refinement 결과 FAp에는 두가지 광물(형석, cuspidine)이 더 함유되어 있다는 것을 알았으며, 이 광물들은 인회석 합성과정에서 생성된 부산물로 생각된다.

뚜렷한 두가지 Ca자리(Ca1과 Ca2)를 가지는 FAp는 사면체의 인산염과 산소로 연결되어 있다. 좀 더 큰 배위자리를 가지는 Ca1 자리는 대칭점이 3이고 9개의 산소로 결합되어 있으며 반면에 Ca2자리는 대칭점이 m이고 하나의 불소와 6개의 산소로 결합되어 있다. 여러가지 이성분 REE로 치환된 FAp의 원자자리의 변화(Table. 2)와 양이온에서 각각 또는 평균적인 원자내부의 거리와 각의 변화는 REE가 FAp의 내부구조에 영향을 미치고 있다는 것을 보여준다. 양이온의 치환관계에서 $Ca^{2+}$와 $REE^{3+}$의 전하를 맞춰주기 위해서 인과 규소가 함께 치환되었음을 P자리의 자리점유율을 통해서 알 수 있었다. 평균 Ca1-O 거리는 2.552~2.568Å까지로 단결정 자료에 비해 다소 불규칙적이지만 ±0.002정도로 비슷한 값을 보였으며, 평균 Ca2-O거리는 2.472~2.454Å으로 ±0.02정도로 Ca1자리 보다 단결정 자료와 차이를 보이지만 AP49에서 AP54자리로 갈수록 아주 규칙적으로 줄어드는 양상을 보여준다. FAp 결정 내부에서 REE의 거동을 Fleet와 Pan(1997)은 Ca와 치환하는 REE의 자리 점유율의 비에 의해 설명을 하였으나 리트벨트법의 경우에는 동일한 자리를 가지는 원자의 경우 각각의 원자에 관한 자리 점유율에 관해서는 계산되지 않기 때문에 Ca1자리와 Ca2자리의 비율로 REE의 거동을 해석하였다(그림 1). 2성분 REE-FAp의 합성과정에서 LREE와 HREE의 비율이 동일하지 않기 때문에 결과에 대한 약간의 오차를 예상할 수 있다. Ca2자리의 자리점유율의 계산 참여 과정에서 에러로 인해 Ca2 자리 점유율을 계산에 참여시키지 않고 REE의 치환방식에 의해(Hughes et al., 1991, Fleet and Pan, 1995a & b, 1997) REE가 Ca자리에 치환될 때 동일한 양의 P와 Si도 치환됨을 추정하고 P의 자리점유율을 이용하여 REE의 양을 계산하였다. 이를 통해 단결정 자료보다 REE의 거동이 4f전이금속을 따라 규칙적으로 변화되었음을 알 수 있었다. Bond Valence의 계산(Brown, 1981)에서도 동일한 결과를 얻었다.

## 4. 결론 및 토의

대부분의 희토류원소들은 높은 배위와 큰 구조 자리를 선호하는 성질에 따라 LREE의 경우 구조적으로 큰 Ca자리로 치환이 잘 일어나고 HREE의 경우에는 비교적 적은 자리의 Ca로 치환이 잘 일어나는 것으로 잘 알려져 있으나 비록 부성분이지만 모든 암석에서 존재하며 REE의 함량이 광물 중에서 두 번째로 많은 인회석 내에 함유되어 있는 REE의 경우에는 그와 반대인 것으로 여러 연구결과 밝혀졌다(Mackie and Young, 1973; Urasov and Khudolozhkin, 1975; Hughes et al., 1991; Fleet and Pan, 1995a & b, 1997). 이번 연구는 분말X선 회절 데이터를 이용하여 얻은 자료를 리트벨트법을 이용하여 구조 분석한 결과 종래의 연구와 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

수많은 광물들 중에 REE가 인회석에 많이 존재하는 이유로 REE와 Ca의 크기와 REE와 Ca의 치환과정 중의 Charge balance를 맞춰 줄 수 있는 P의 함량이 많기 때문인 것을 연구 결과 추정해 볼 수 있다.

## 5. 참고문헌


Brown, I.D. (1981) The bond-valence method: An empirical approach to chemical Structure and bonding. In Keeffe and Navrotsky, eds., Structure and Bonding in Crystals II, 1-30. Academic Press.

Fleet, M.E. and Pan, Y. (1995a) Site preference of rare earth element in fluorapatite. Am. Mineral., 80, 329-335.

Fleet, M.E. and Pan, Y. (1995b) Crystal Chemisty of rare earth element in fluorapatite. Euro. Jour. Mineral., 7, 591-605.

Fleet, M.E. and Pan, Y (1997) Site preference of rare earth element in fluorapatite: Binary(LREE+HREE)-substituted crystals. Am. Mineral., 82, 870-877.

Hughes, J. M. and Cameron, M. (1991) Rare-earth-element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatite. Am. Mineral., 76, 1165-1173.

Mackie, P.E. and Young, R.A. (1973) Location of Nd dopant in fluorapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$:Nd. J. Appl. Cryst., 6, 26-31.

Urasov, V. S. and Khudolozhkin, V. O. (1975) An energy analysis of cation ordering in apatite. Geochem. International, 11, 1048-1053.

Table 1. Experimental details and final parameters of structure refinements for X-ray powder diffraction

| | AP49 | AP50 | AP51 | AP54 |
|---|---|---|---|---|
| $2\theta$ scan range | | | 10° ~ 100° | |
| Step size/time | | | 0.02° $2\theta$/ | |
| No. of steps | | | 4501 | |
| Max. intensity | 3462 | 4026 | 4586 | 4844 |
| No. of unique refl | 494 | 494 | 494 | 492 |
| N-P | 4446 | 4428 | 4410 | 4410 |
| Rp(%) | 13.33 | 13.23 | 13.10 | 14.33 |
| Rwp(%) | 17.41 | 17.56 | 17.29 | 18.80 |
| Rexp(%) | 12.07 | 12.08 | 11.60 | 11.19 |
| $R_B$(%) | 8.48 | 8.49 | 8.32 | 6.24 |
| S(GofF) | 1.44 | 1.45 | 1.49 | 1.68 |
| D-W | 1.42 | 1.44 | 1.40 | 1.27 |
| Esd.* | 1.695 | 1.622 | 1.649 | 1.678 |
| U | 0.024(3) | 0.016(3) | 0.011(2) | 0.010(2) |
| V | -0.002(3) | -0.003(2) | 0.006(2) | 0.005(2) |
| W | 0.0051(6) | 0.0059(5) | 0.0047(5) | 0.0038(4) |
| a(Å) | 9.3983(1) | 9.3916(1) | 9.3898(1) | 9.3827(1) |
| b(Å) | 6.8976(1) | 6.8940(1) | 6.8922(9) | 6.8858(1) |
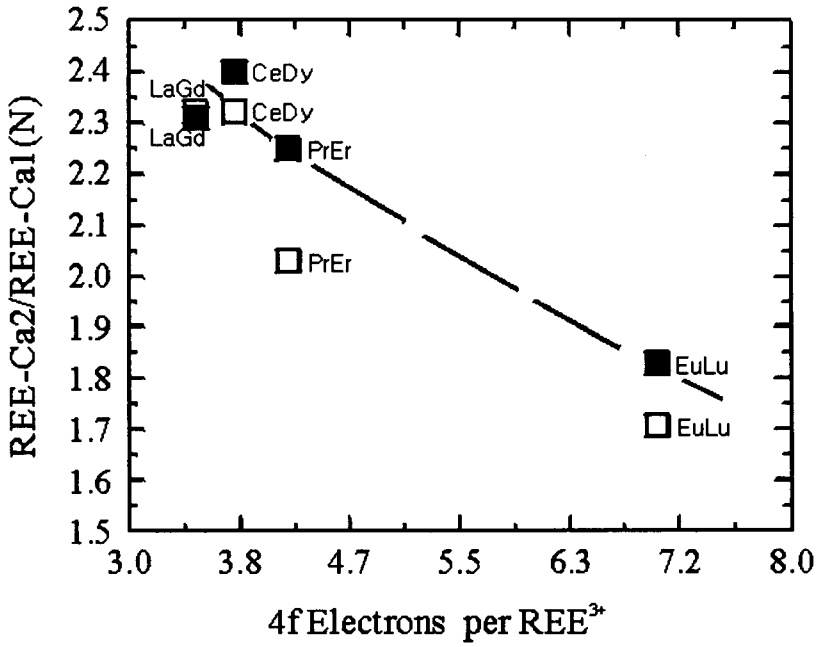
Figure 1. Rietveld mothed (full squares) compared with data for Single-crystal mothod (open squares) by binary-REE-substituted fluorapatite.