

고온-산화환경에서 흑운모의 결정구조 변화

진철민¹⁾, 김신애²⁾, 문희수¹⁾

Crystal Structures of Biotite at High Temperature and Heat-Treated Biotites in Oxidizing Condition

Chul-Min Chon¹⁾, Shin Ae Kim²⁾, Hi-Soo Moon¹⁾

1. 서론

금운모에 대한 체계적인 고온구조연구는 Takeda와 Morosin(1975)에 의해 최초로 수행되었다. 이들은 합성된 불소금운모(fluorophlogopite)를 대상으로 X-선 단결정회절법을 이용한 구조분석을 수행하였으며, 고온에서 결정구조요소(팔면체판, 사면체판, 층간영역)의 변화를 계산된 기하학적 구조모형과 연관지어 설명하였다. 그러나, 일반적으로 자연산 운모류는 수산기를 포함하고 있으므로 이 모형을 수산기가 풍부한 운모류의 고온결정구조변화에 직접 적용시키는데는 다소 문제가 있다. Russell과 Guggenheim(1999)은 X-선 단결정회절법으로 수산기가 풍부한 금운모의 고온구조들을 조사함으로써 불소금운모 구조와의 차이점을 위 연구결과와 비교하여 평가하였다. 또한, 그들은 904°C의 산화환경에서 열처리된 흑운모의 구조를 원래의 구조와 비교함으로써 Fe 산화에 의한 구조변화를 고찰하였다. 그러나, 운모의 OH/F비가 중간조성일 때 고온구조의 변화와, 다양한 온도조건으로 산화-열처리했을 때의 구조변화에 대한 체계적인 연구가 부족하였다.

따라서, 본 연구에서는 OH/F비와 Fe/Mg비가 중간조성을 가지는 흑운모를 중성자분말회절장치를 진공-고온상태에서의 구조분석을 실시함으로써, 온도에 따른 구조변화를 구조구성요소별로 자세히 조사하고자 한다. 또한, 같은 시료를 대상으로 여러 온도에서 산화-열처리를 한 후 상온구조분석을 수행함으로써, 열처리 조건에 의한 구조변화의 원인을 체계적으로 해석하고자 한다.

2. 실험방법

시료는 Bancroft 산(Ontario, Canada) 1M-흑운모를 분말화하여 사용하였으며, XRF와 TG/DTA 분석을 통해 얻어진 구조식은 $(K_{1.96}, Na_{0.13}, Ca_{0.01})(Mg_{3.15}, Fe^{2+}_{2.59}, Ti_{0.17}, Mn_{0.09})(Si_{5.97}, Al_{1.92}, Ti_{0.10})O_{20}[(OH)_{1.473}, F_{1.98}]$ 이었다. 한국원자력연구소의 연구용 원자력인 하나로에 설치된 고분해능 분말회절장치(HRPD, High Resolution Powder Diffractometer)를 이용하여 중성자회절결과를 취득하였다. Ge 결정의 (331)면에 의해 단색화된 파장 1.8348Å을 사용하여 0-165° (2θ)구간에서 스텝 간격 0.05° (2θ), 모니터카운트 95000n의 조건으로 분석되었으며 32 다중 검출기인 He-3 proportional counter로 회절자료가 수집되었다. 시료환경장치로는 흑연로(graphite furnace)가 사용되었으며 20°C, 300°C, 450°C, 600°C, 900°C에서 회절자료를 취득하였다. 흑연로는 10⁻³ Torr 이상의 진공상태로 유지하였다. 열처리 시료들은 대기분위기의 전기로에서 12시간동안 각각 400°C, 500°C, 700°C, 800°C, 900°C에서 가열처리하여 준비되었으며, 중성자회절분석을 통하여 회절자료를 얻었다. 모든 회절자료는 DBWS(Wiles and Young, 1981)를 기반으로 한 구조해석용 프로그램 FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 1998)를 이용하여 리트벨트법(Rietveld, 1969)으로 구조분석되었다. 이 프로그램에서, 구조모형의 초기값은 Russell and Guggenheim(1999)의 연구결과를 이용하였으며 공간군 C2/m 내에서 변화하도록 설정하였다. 피크함수는 pseudo-Voigt function을 사용하였으며 FWHM는 2θ가 변함에 따라서 u, v, w 값

이 변하면서 결정되도록 하였다. 스케일 인자, 0 점 기준 인자, 6 개의 기저선 함수 인자, 단위포 및 편향성 인자, 피크 형태 함수 인자, 원자 자리 좌표 인자, 비대칭성 인자, 전체 열진동 인자의 순으로 refinement가 수행되었다. 원자점유율과 원소별 열진동인자는 초기값으로 고정되었으며, $20^\circ 2\theta$ 이하의 회절패턴은 비대칭 왜곡이 심하여 배제되었다.

3. 결과 및 토의

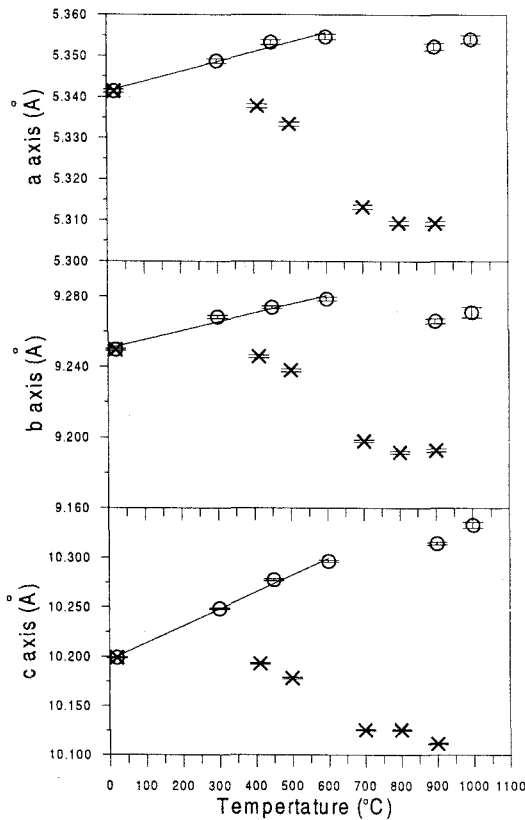


Fig. 1. Plots of a , b and c cell parameters versus temperature for *in situ* (solid circles) and heat-treated samples (crosses).

구에서 c 축으로 우세한 팽창성은 팔면체(M자리)의 영향이라기보다는 층간팔면체의 c^* 방향 신장에 의한 현상임을 지시한다. 이는 흑운모의 경우 Mg^{2+} 보다 이온반경이 큰 Fe^{2+} 가 팔면체 구조에 치환되어 있음으로서, 팔면체의 축방규모가 금운모의 것보다 충분히 더 크기 때문에 사료된다. 실제로, 본 연구에서 팔면체판과 사면체판의 결합을 위해 발생하는 사면체회전각(tetrahedral rotation) α^* 는 금운모 ($24^\circ C: 11.3^\circ$; $600^\circ C: 6.7^\circ$)보다 작은 범위에서 변하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 3).

$900^\circ C$ 이상의 자료에서는 축팽창의 경향이 다르게 나타나는 것을 볼 수 있다(Fig. 1). Tripathi 등 (1978)이 제안한 바처럼 그 정도의 높은 온도에서는 진공상태라도 수산기의 탈수산기-산화작용에 의해 일부 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화될 수 있으며, 이러한 기작이 양이온반경에 감소를 초래하여 고온구조에 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다.

리트벨트 refinement 결과, 브래그 지수 R_B 값은 5.06%-11.9%, S(Goodness of fitness)는 2.97-3.94로서 이들 자료를 서로 상대적으로 비교하는데는 무리가 없는 것으로 판단되었다.

· 고온에서 흑운모의 구조변화

고온에서 흑운모의 단위포 축 a , b , c 는 $600^\circ C$ 까지 일정하게 증가하였다. a , b 축의 팽창도는 각각 $2.38 \times 10^{-5} ^\circ C^{-1}$ 와 $5.03 \times 10^{-5} ^\circ C^{-1}$ 인 반면에, c 축에서는 이보다 큰 $1.71 \times 10^{-4} ^\circ C^{-1}$ 이었다. 이러한 경향은 불소금운모에 대한 고온구조연구와 유사하다 (Takeda and Morosin, 1975). 금운모 및 불소금운모에 대한 기존의 연구에서, a 와 b 축이 팽창도가 상대적으로 작은 것은 팔면체판의 축방 팽창비와 두께 팽창비가 다르기 때문으로 해석하였다 (Russell and Guggenheim, 1999). 그리고, 층간 K와 가장 인접한 양이온이 이루는 층간 팔면체의 평화각(interlayer octahedral flattening angle) ψ 값과 층간두께 (interlayer separation)는 온도가 증가함에 따라 증가한다고 보고하였다. 그러나, 본 연구에서는 온도에 대한 팔면체 두께 변화에 상관관계를 찾을 수 없었으며, ψ 값은 오히려 감소하였다(Fig. 2). 이상적인 팔면체의 경우, ψ 값은 54.73° 이며 이 값이 감소한다는 것은 c^* 방향으로 팔면체가 신장된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 연

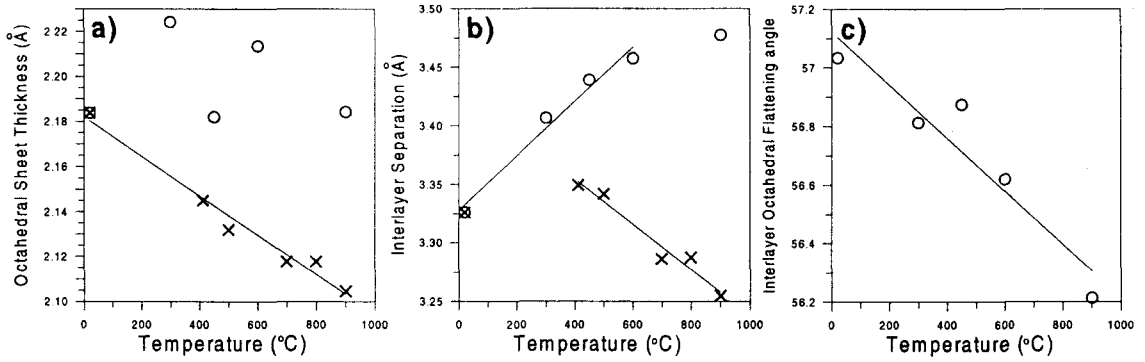


Fig. 2. Plots of a) octahedral sheet thickness, b) interlayer separation, c) interlayer octahedral flattening angle versus temperature for *in situ* (open circles) and heat-treated samples (crosses).

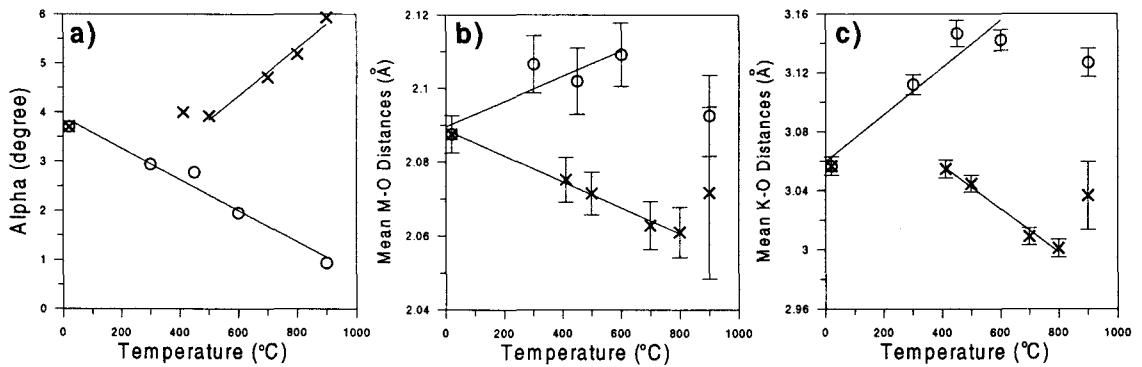


Fig. 3. Plots of a) α^* (tetrahedron rotation angle), b) mean $\langle M-O \rangle$ and c) mean $\langle K-O \rangle_{\text{inner}}$ distance versus temperature for *in situ* (open circles) and heat-treated samples (crosses).

· 산화-열처리 시료의 구조변화

철의 함량에 따라 그 정도는 다르지만 열처리된 흑운모의 단위포 수축경향은 많이 보고되어왔다 (Takeda and Ross, 1975; Ohta *et al.*, 1982; Russell and Guggenheim, 1999). 본 연구에서도 대기분위기에서 열처리된 흑운모 시료들의 단위포 상수 a , b , c 가 700°C까지 점진적으로 감소는 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 1). 이러한 단위포의 수축은 크게 두가지 원인에 기인하는데 첫 번째는 팔면체 양이온 자리에 치환되어 있는 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되면서 이온반경이 작아졌기 때문이며, 두 번째는 탈수산화화가 진행되면서 층간의 K^+ 와 H^+ 의 상호반발력이 약해졌기 때문이다. 이러한 두 반응은 온도가 증가함에 따라서 동시에 진행되기 때문에 구조해석에 많은 어려움이 있어왔다.

열처리시료에 대한 구조분석 결과, 팔면체판의 두께와 $\langle M-O \rangle$ 거리는 온도가 증가함에 따라 원시료의 값으로부터 선형적으로 감소함을 볼 수 있었다(Fig. 2a, Fig. 3b). 이것은 온도조건에 따른 Fe^{2+} 의 점진적인 산화를 반영하는 것으로 여겨진다. 층간에서의 수축은 층간두께와 $\langle K-O \rangle$ 거리값의 변화(Fig. 2b, Fig. 3c)를 통해 알 수 있었는데, 팔면체판에서의 변화와는 다르게 400°C부근에서부터 감소하였다. 즉, 이 부근의 온도에서부터 탈수산화에 의한 수축이 팔면체의 수축과 함께 진행되면서 단위포 상수의 감소를 촉진한 것으로 해석할 수 있다. Fig. 1에서 단위포 상수는 400°C부근에서부터 급격히 감소되는 경향을 확인할 수 있었으며, 측방규모의 수축에 의한 α^* 의 증가 경향도 이러한 해석을

뒷받침해주었다(Fig. 3b).

4. 참고문헌

- Ohta, T., Takeda, H. and Takéuchi, Y. (1982) Mica polytypism: similarities in the crystal structures of $1M$ and $2M_1$ oxybiotite. *Am. Mineral.*, v. 67, p. 298-310.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, v. 2, p. 65-71.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1998) FULLPROF: Rietveld profile matching and integrated intensity refinement of X-ray and neutron data (PC-version). Version 3.5d.
- Russell, R.L. and Guggenheim, S. (1999) Crystal structures of near-end-member phlogopite at high temperatures and heat-treated Fe-rich phlogopite: The influence of the O, OH, F site. *The Canadian Mineralogist*, v. 37, p. 711-729.
- Takeda, H. and Morosin, B. (1975) Comparison of observed and predicted structural parameters of mica at high temperature. *Acta Crystallogr.* B31, p. 2444-2452.
- Takeda, H. and Ross, M. (1975) Mica polytypism: dissimilarities in the crystal structures of coexisting $1M$ and $2M_1$ biotite. *Am. Mineral.*, v. 60, p. 1030-1040.
- Tripathi, R.P., Chandra, U., Chandra, R. and Lokanathan, S. (1978) A Mössbauer study of the effect of heating biotite, phlogopite and vermiculite. *Journal of inorganic nuclear chemistry.* v. 40, p. 1293-1298.
- Wiles, D.B. and Young, R.A. (1981) A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.* v. 14, p. 149-151.

주요어 : 흑운모, 중성자분말회절, 결정구조, 리트베틀 구조검증, 열처리

- 1) 연세대학교 지구시스템과학과
- 2) 한국원자력연구소 하나로이용기술개발팀