

## 중성자 분말회절법을 이용한 삼팔면체 운모의 결정구조 연구

이철규<sup>1</sup>, 송운구<sup>1</sup>, 김신애<sup>2</sup>, 전철민<sup>1</sup>, 문희수<sup>1</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 지구시스템과학과(sillicate@hanmail.net)

<sup>2</sup>한국원자력연구소 중성자물리실

### 1. 서론

자연시료의 결정구조에 대한 연구는 국내에서 대부분 X선을 이용하여 연구되고 있다(최진범외, 1997; 심상헌외, 1994). X선은 접근이 용이하고 분석에 비교적 짧은시간이 소요되는 장점이 있지만 수소등의 가벼운 원소들에 대한 정보를 얻어내는 것이 불가능한 단점이 있다. 중성자를 이용한 결정구조의 분석은 분말법과 단결정법으로 나뉠 수 있다. 단결정법에 의한 분석은 분말법에 비해서 신뢰할 만한 데이터를 얻을 수 있지만, 점토광물에서 일정 크기 이상(5×5×0.4mm Rayner, 1974)의 완전한 결정을 얻기는 쉽지 않다(심상헌외, 1994).

이번 연구를 통해서 중성자 분말회절법을 사용한 후 Rietveld법을 이용하여 삼팔면체 운모중 한 종인 금운모에 대한 구조연구를 실시하고 OH기에 대한 정확한 정보를 얻고자 하였다.

### 2. 시료 및 실험방법

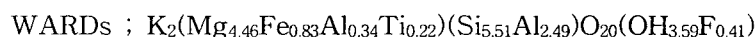
시료는 WARDs사에서 판매하는 금운모-1M(Parker Mine, Notre Dame-du-Laus, Quebec, Canada)과 충북 청양 지역에서 산출되는 금운모-1M를 이용하였다. Vibrating Sample Milling 기기(HEKO SAMPLE MILL TI-200)를 이용하여 분말을 만든 후 채를 통하여 20-50 $\mu$ m의 입도를 분리했다. 화학분석은 분말을 만들기 전에 한국기초과학지원연구원의 EPMA(SX-50, CAMECA)를 사용하여 실시하였다.

중성자분말회절분석은 한국원자력연구소의 연구용 원자로 하나로의 중성자를 이용한 고분해능회절장치( $\lambda=1.836\text{\AA}$ )를 이용하였다.  $2\theta$ 는 0도에서 165도까지 0.05도 간격으로 상온에서 측정하였으며, 정확한 OH기의 방향성과 길이를 알기 위하여 저온장치(CCR)를 이용하여 -263 $^{\circ}$ C에서 측정되었다.

연구에 사용된 프로그램은 FullProf(Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, France)이며 refine의 초기모델은 Russell 과 Guggenheim(1999)의 X선 단결정법에 의한 금운모 결정구조를 이용하였다. 계산에 사용된 피크 함수는 Pseudo-Voigt함수이며 기저선(background) 함수는 polynominal함수를 이용하였다. 편향성(preferred orientation) 함수는 March 함수를 이용하였다.

### 3. 결과 및 토의

EPMA에 의한 화학식은 다음과 같다.



Refinement의 결과 단위포 상수들과 R값은 Table-1과 같으며, 중성자 회절 패턴은 Figure-1에 나타내었다. 국내시료의 R값이 상대적으로 높고 저온 실험에서의 R값이 가장 작게 나타났다.

Table 1. Cell parameters and refine informations for phlogopite.

	Quebec, Canada		Chungbuk, Korea
	-263°C	25°C	25°C
a(Å)	5.3031(4)	5.3138(1)	5.3259(5)
b(Å)	9.1853(7)	9.2033(5)	9.2211(7)
c(Å)	10.1815(6)	10.2112(4)	10.2868(9)
$\beta$ (°)	100.0766(1)	100.0622(1)	100.1579(1)
V(Å <sup>3</sup> )	488.300(2)	491.693(2)	497.274(2)
R <sub>p</sub> (%)	2.35	2.51	3.43
R <sub>wp</sub> (%)	3.01	3.18	4.43
cR <sub>p</sub> (%)	8.82	11.0	23.1
cR <sub>wp</sub> (%)	8.75	10.4	20.3
R <sub>F</sub> (%)	3.98	4.99	12.5
R <sub>B</sub> (%)	2.33	3.46	8.13

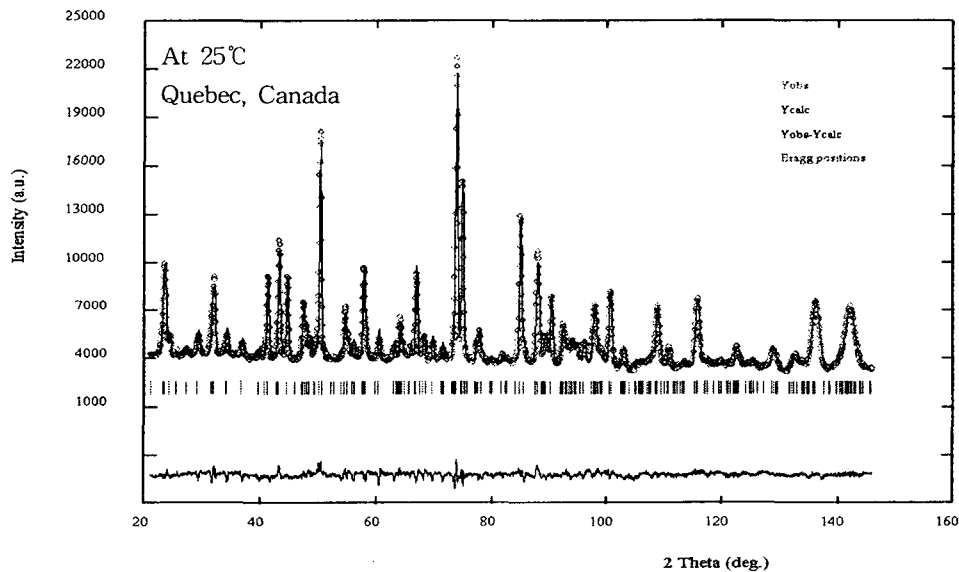


Figure 1. Comparison of measured(crosses, Yobs) and calculated(solid line, Ycalc) diffraction pattern for the natural phlogopite. The lower curve shows the differences, and thick marks show the peak positions.

Canada시료의 경우 비교적 단일상의 광물을 분말화 시킨데 반해 국내 시료의 경우는 산출되는 결정의 크기가 작을뿐 아니라 금운모에서 질석으로 풍화가 일어나는 지역에서 산출된 것으로 금운모와 질석이 혼재되어 있으며, 매우 적은량의 혼합층 또한 존재하기 때문에(송윤구, 1995) R값이 상대적으로 높게 나타나는 것으로 생각된다.

각 시료에서 OH벡터의 길이와 방향성은 refinemet결과 나타난 각 원소들의 좌표를 통

해 알 수 있다. O와 H를 하나의 점으로 가정하고 벡터로 표시하고 Metric matrix를 통해 그 길이를 알 수 있으며, (001)면에 수직인  $c^*$ 벡터와 OH벡터를 이용하여 코사인 법칙을 사용하면 (001)면과 OH벡터가 이루는 각을 추정할 수 있다. 그 결과는 Table-2에 나타내었다. 극저온에서 실험을 실시한 것은 온도가 내려갈수록 원자들의 진동이 작아지기 때문에 좀 더 정확한 정보를 얻을 수 있기 때문이다. 특히 수소이온은 온도의 변화에 민감하게 반응을 나타내기 때문에 극저온에서의 실험은 OH기에 대한 연구에 많은 정보를 제공한다. 극저온에서 상온으로 바뀌면서 O-H의 길이가 줄어드는 것을 확인 할 수 있는데 이는 온도가 상승하면서 원자의 진동이 커지는 것과 관련된 현상이라고 생각할 수 있다. 금운모는 팔면체판의 양이온자리가 모두 차 있는 삼팔면체로 빈자리(vacant site)가 존재하는 이팔면체와는 다르게 전기적인 안정으로 이루고 있기 때문에 결정구조 내 OH기가 (001)면에 거의 수직으로 존재하게 됨을 확인할 수 있다.

Table 2. Length and  $\rho$  of phlogopite.

	$\rho$ (°)	length(Å)
Quebec, Canada	25°C	0.93
	-263°C	1.03
Chungbuk, Korea	25°C	0.75

#### 4. 참고문헌

- 송윤구 (1995) 청양-광천지역 엽기성암체의 변질작용과 변질광물의 광물화학, 박사논문
- 심상헌, 안중호, 김수진 (1994) Rietveld Refinement 방법을 응용한 장식 혼합시료의 정량분석 연구. 한국광물학회지, 7, 62-79.
- 최진범, 김영호, 이지은 (1997) 단결정법과 리트벨트 구조해석법에 의한 감람석 결정 구조의 비교연구. 한국광물학회지, 10, 50-59.
- Rayner, J. H. (1974) The crystal structure of phlogopite by neutron diffraction. Mineralogical Magazine, 39, 850-856.
- 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.