

춘천 지역의 변성 퇴적암류에서 산출되는  
석회 규산염 광물의 결정 화학과 생성:  
(II) 리트벨트법에 의한 투각섬석의 결정 화학

Crystal Chemistry and Paragenesis of Calc-silicate  
Minerals from Meta-sedimentary Rocks in Chuncheon Area:  
(II) Crystal Chemistry and Tremolites by Rietveld Structural Refinement

최진범(Jin Beom Choi)\* · 노진환(Jin Hwan Noh)\*\* · 조현구(Hyen Goo Cho)\*

\* 경상대학교 지질학과

(Department of Geology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea)

\*\* 강원대학교 지질학과

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

요약 : 춘천 지역 구봉산층군 내에서 산출되는 백색 및 흑회색 투각섬석에 대하여 전자현미분석과 리트벨트법에 의하여 결정화학적 특징이 연구되었다. 화학 조성상 백색 투각섬석(WHT)은 흑회색형(BLT)에 비하여 Al과 Na의 양은 많고, Mg와 Ca의 양은 적은 차이를 보여준다. 단위포의 크기에 있어 b축의 길이는 WHT가 BLT보다 약 0.013Å 크다. 이는 후자의 M(4) 자리에 보다 많은 Na와 Mg가 치환된 결과로서 계산된  $\langle M(4)-O \rangle$ 가 각각 2.522, 2.512Å로 잘 일치하고 있다. 자리 점유율에 있어 BLT의 경우 모든 Al이 T(2)에 채워지며, WHT에서는 T(1), T(2)에 각각 0.138, 0.181씩 Si를 치환하고 있다. M(1), M(2), 및 M(3)는 모두 Mg에 의해 채워지고 있으며, Ca가 채워지는 M(4)에는 BLT에서는 소량의 Mg가 들어 있다. (001) 방향으로 투각섬석의 구조를 작도해 보면, WHT에서는 사면체의 바닥면이 T(1) 안쪽으로 다소 기울어져 있으나, BLT에서는 T(1)과 T(2)가 서로 마주보며 기울어져 있는 특이한 양상을 보여준다. 이러한 구조상의 차이점은 앞으로 보다 많은 투각섬석에 대한 구조적인 연구를 수행할 필요가 있음을 보여준다.

**ABSTRACT :** Crystal chemistry of 2 tremolites (white and dark gray type) has been studied by EPMA and Rietveld structural refinement. Chemistry indicates that Al and Na are relatively rich in white tremolite (WHT), while Mg and Ca are rich in dark gray one (BLT). The Rietveld refinement shows a good effort to relate cell parameters, site occupancy, and bond-length with chemistry of tremolites. The b axis varies with Na and Mg occupancy in M(4) which are relevant to  $\langle M(4)-O \rangle$ . All Al fully occupies T(1) in BLT, whereas Al occupies both T(1) and T(2) in WHT 0.138 and 0.181, respectively. M(1), M(2), and M(3) are occupied by Mg in both WHT and BLT. Small amounts of Mg is found in M(4) in BLT. The detailed structure of tremolite along (001) indicates that bottom plane of silica double chain in WHT is inclined to the direction of T(1), while those of T(1) and T(2) are somewhat inclined to each other in BLT, which is not previously studied. More intensive study of tremolite structure will lead complete interpretation of tremolite structure in the future.

## 서 언

춘천 부근의 선캠브리아기의 구봉산층군(박희인 외, 1974) 내에는 투각섬석 위주의 석회 규산염 광물들이 앰피블라이트와의 인접부에서 많이 산출되고 있다(노진환 외, 1993, 노진환과 조현구, 1993). 이들 투각섬석들은 거정질의 결정형을 이루고 백색 또는 흑회색을 띠는데 산출 상태와 공생 광물군에 있어서 차이를 보여줄 뿐만 아니라 광학적 및 화학적 특징에 있어서 뚜렷이 구별된다(노진환 외, 1995). 백색의 투각섬석은 백운석질 대리암 층군에서 산출되며 금운모, 백운석, 방해석 및 K-장석과 함께 수반된다. 한편, 흑회색 투각섬석은 방해석질 대리암 내에서 방해석, 백운석, 및 활석과 함께 산출된다. 백색의 투각섬석이 흑회색 유형보다 다소 작은 결정을 이루고 상대적으로 드물게 산출되며, 백색형이 쌍정형을 흔히 보여주는 데 반해 흑회색형은 쌍정을 이루지 않는다. 백색 투각섬석은 흑회색형에 비하여 Al과 Na의 양은 많고, Mg와 Ca의 양은 적은 화학 조성상의 차이도 보여준다. 또한 생성 조건에 있어서도 백색 투각섬석은 480~520°C, 흑회색 유형은 560~620°C의 온도가 산정되어 약 100°C의 차이를 보여준다. 노진환 외(1995)의 연구에 의하면, 이들 두 유형의 투각섬석이 보여주는 뚜렷한 차이점에도 불구하고 전자현미경적 미세 구조에 있어서의 차이점은 발견하지 못하였다. 그러나 이러한 두 유형간의 차이점, 화학 조성상과 생성 조건의 차이는 투각섬석의 구조에 있어서 반드시 차이점이 있을 것으로 생각된다.

따라서 필자들은 산출 상태, 공생 관계, 광학적 특성 및 화학 조성, 그리고 생성 조건이 서로 다른 백색 및 흑회색 투각섬석에 대하여 X선 분말 회절법을 이용하여 리트벨트법으로 상세한 구조 해석을 시도하였다. 이들 투각섬석들은 공생 광물군과 밀접히 수반되어 산출되기 때문에 투각섬석의 단일상의 분리가 힘들어 분말법으로만 구조 연구가 가능하다. 특히 분말법을 이용하는 리트벨트 계산은 단결정법에서 불가능한 복합상에 대한 구조 해석을 가능케 한다.

X선 분말 회절법은 지난 수십 년간 광물 및 기

타 결정질 물질의 감정이나 특성 연구에 가장 중요한 도구가 되어 왔다. 그러나 정밀한 결정 구조 연구에는 사용되지 못하였는데, 이는 회절선의 중첩 현상과 정확한 회절 강도를 구하기가 어려웠기 때문이다. 최근에 컴퓨터로 조정되는 자동화 회절기는 스텝-스캔 방식으로 X선 회절 강도를 수치화할 수 있게 되었으며, 리트벨트 refinement 법(Rietveld, 1967, 1969)이 도입됨으로써 회절선의 중첩 현상을 피할 수 있게 되어 통상의 분말법으로도 구조 해석과 상세한 결정 화학적 연구가 가능하게 되었다(Post and Bish, 1989).

분말법은 단결정법이 불가능한 곳에서 위력을 발휘하는데, 자연산 광물에서는 입자가 미세하여 단결정을 구하기 어려운 경우, 또한 2가지 이상의 복합상으로 이루어져 단일 광물의 분리가 힘든 경우에는 리트벨트법이 유일한 구조 해석 수단이 되고 있으며, 분말 형태의 합성 광물의 경우에도 리트벨트 refinement에 의해서만 구조 해석이 가능하다. 다만 단점으로는 리트벨트법이 어디까지나 refinement이기 때문에 반드시 초기 구조 모델이 있어야만 된다는 것이다. 종래의 통상의 refinement 계산들이 회절선의 위치로 계산하던 방식과는 달리 리트벨트 refinement는 회절선의 형태(peak shape)를 함수로 나타내기 때문에 중첩되는 회절선의 강도는 여러 중첩된 회절선의 합으로 계산된다(Young and Wiles, 1982). 따라서 모든 회절선들이 분리되며, 특히 80° 이상의 고각도의 데이터를 이용함으로써 구조 해석의 신뢰도가 매우 높아 구조 해석의 수단으로 널리 이용되고 있으며(Malmros and Thomas, 1977; Young et al., 1977; Wiles and Young, 1981; Hill, 1992), 다양한 X선 소스에 의한 데이터에도 적용되어 그 응용 범위가 넓어지고 있다(Cox et al., 1983; Parrish et al., 1986). 최근에는 계산 프로그램이 개발되고 컴퓨터의 성능이 향상되면서 종래의 중형이나 대형 컴퓨터에서 행해지던 계산이 PC에서도 쉽게 수행되고 있다(Hill and Cranswick, 1994).

## 연구 방법

투각섬석의 화학 조성을 구하기 위하여 15 kV

**Table 1.** Experimental details and final parameters of structure refinement

	WHT	BLT
2 $\theta$ scan range	10-120	10-120
Step size ( $^{\circ} 2\theta$ )	0.05	0.05
Step time (sec)	20	20
No. of observation (steps)	2241	2241
Maximum intensity (counts)	2227	1856
No. of unique reflections	1472	1470
No. of structural parameters	42	43
No. of experimental parameters	13	13
N-P	2186	2185
R <sub>p</sub> (%)	15.86	15.25
R <sub>wp</sub> (%)	20.77	20.29
R <sub>exp</sub> (%)	11.76	12.17
S (Goodness of fitness)	1.77	1.67
R <sub>B</sub> (%)	10.10	10.95
Durbin-Watson d statistics	1.42	1.38
Esd. to be multiplied by*	1.603	1.800
U	0.061(5)	0.091(6)
V	-0.026(3)	-0.051(5)
W	0.0114(6)	0.0165(9)

Note: N-P = no. of observation(steps) - no. of least-squares parameters

$$R_p = 100 \sum |Y_{io} - Y_{ic}| / \sum Y_{io}$$

$$R_{wp} = 100 \left[ \sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / \sum w_i Y_{io}^2 \right]^{1/2}$$

$$R_{exp} = [(N-P) / \sum w_i Y_{io}^2]^{1/2}$$

$$R_B = 100 \sum \left( |F_{io}|^2 - |F_{ic}|^2 \right) / \sum |F_{io}|^2$$

(Sakata and Cooper, 1979)

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

\* Correction for local correlations (Berar and Lelann, 1991)

의 가속 전압과 20 nA의 전류 조건에서 전자현미 분석(EPMA: CAMECA model SX-51)을 실시하였다. 투각섬석의 상세한 구조 해석과 결정 화학을 결정하기 위하여 X선 분말 회절법에 의해 스텝-스캔 방식으로 회절값들이 수록되었으며, 그 데이터를 이용하여 리트벨트법을 실시하였다.

#### X선 회절 분석

X선 회절 분석은 고분해능 투과형 X선 회절기 (High resolution transmitted X-ray diffractometer)

SIEMENS D-5000 기종을 사용하였다. 시료 준비는 직경 1cm의 홀을 가진 알루미늄 원반형 홀더에 폴리에틸렌 필름을 부착하고 분말 시료를 홀 내부에 코팅하여 X선이 시료를 투과할 때 야기되는 시료에 의한 X선 흡수 효과를 최대한 줄였다. 편향성 (preferred orientation) 효과를 최소로 하기 위해 시료 코팅은 헤어 스프레이를 사용하였으며, X선 주사시 시료 홀더를 분당 60회의 속도로 회전시켰다.

X선 회절은 40kV, 25mA 조건하에서 흑연 모노크로메타에 의한 CuK $\alpha$  단일 파장 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )을 사용하여 스텝-스캔 방식으로 회절값을 기록하였다. 스텝 간격은  $0.05^{\circ} 2\theta$ , 스텝 시간은 20초였으며,  $10 \sim 120^{\circ} 2\theta$  구간에서 총 2,241개의 데이터가 얻어졌다. 관측 데이터 중 백색과 흑회색 투각섬석에 대하여 최대 강도치는 각각 2,177 counts와 2,187 counts였다. 회절 분석에 대한 실험 조건은 Table 1에 요약하였다.

#### 리트벨트 Refinement

구조 해석에는 DBW9006PC (Sakthivel and Young, 1992) 소스 코드를 32비트용으로 제작한 'WYRIET' 버전 3.0 (Schneider, 1993) 프로그램을 사용하였다. 계산은 16Mb 메모리를 가진 P-100 펜티엄 PC를 사용하였으며, 투각섬석의 구조는 'ATOMS' 프로그램으로 그렸다.

투각섬석 시료에는 불순물로 방해석, 백운석, 활석 및 금운모가 함유되어 있어 이들의 분리가 어려웠다. 따라서 X선 회절 데이터에는 이들이 섞인 혼합상이었으며, 리트벨트 계산은 투각섬석과 동시에 이들에 대하여 함께 이루어졌다. 계산에 사용된 초기 모델은 투각섬석은 Hawthorne과 Grundy (1976), 방해석은 Effenberger 외 (1981), 백운석은 Althoff (1977), 금운모는 Rayner (1974) 등이 연구한 단결정법 구조 데이터를 선택하였다. 백색 투각섬석 (WHT)에는 투각섬석 외에 백운석 (5.98%), 금운모 (5.09%), 방해석 (1.25%)이 섞여 있었다. 그러나 흑회색 투각섬석 (BLT)에는 방해석 (12.08%)과 백운석 (11.86%) 외에도 소량의 활석이 함유되어 있으나 삼사정계인 활석을 계산

에 참여시킬 경우 너무나 많은 회절선들로 인하여 계산이 불가능하였다. 따라서 활석은 제외시켰다.

리트벨트 계산은 구조 인자와 실험 인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 파라미터의 수를 늘려 나가는 방식으로 이루어졌다. 순서는 0점 기준 인자, 6개의 기저선 (background) 함수 인자, 스케일 인자, 전체 열진동 인자, 단위포 및 편향성 인자, 피크 형태 함수, 그리고 최종적으로 원자 자리 좌표 인자 등으로 이루어졌으나 다소 순서가 바뀌기도 하였다. 상세한 계산 방식에 대해서는 Robert 외 (1993)와 Della Ventura 외 (1993)에 소개되어 있다.

계산에 사용된 피크 함수로는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합 형태인 Pseudo-Voigt (PV) 함수를 채택하였으며, 이때 중간 높이 최대폭 (FWHM=H)은  $2\theta$ 가 변화에 따라 3개의 인자 U, V, W가 변하면서 계산 도중 결정된다. 원래 투각섬석이 갖는 편향성 효과는 계산 도중에 (110) 방향을 고려하였다. 투각섬석 구조 refinement 결과를 나타내는 리트벨트 지수와 인자들을 Table 1에 나타내었다.

#### 투각섬석의 산출 상태와 화학적 특징

춘천시 북동부 외곽에 분포하는 선캠브리아기의 변성퇴적암층인 구봉산층군 내에는 여러 개의 변성 탄산염암층들이 분포한다. 특히 상부 앰피볼라이트와 경계를 이루는 감정리층의 하부에는 투각섬석류를 주로 하는 석회 규산염암이 흔히 관찰된다 (노진환 외, 1995). 투각섬석 결정들은 대부분 1~4cm의 거정질로서 모두 장방향 (rectangular)의 주상 (prismatic) 결정형을 이루고, 각 결정들의 장축 (c축) 방향이 대개 층리 방향으로 놓이는 편향 배열 양상을 나타낸다. 투각섬석 결정은 색에 따라 크게 백색과 흑회색으로 구분할 수 있는데, 이 두 가지 투각섬석들은 산출 상태, 공생 관계, 광학적 성질 및 화학적 특징에 있어서 현저한 차이를 보여준다.

흑회색의 투각섬석은 백색형보다 조립질이며, 보다 긴 장주상의 결정형을 나타내면서, 상대적으로

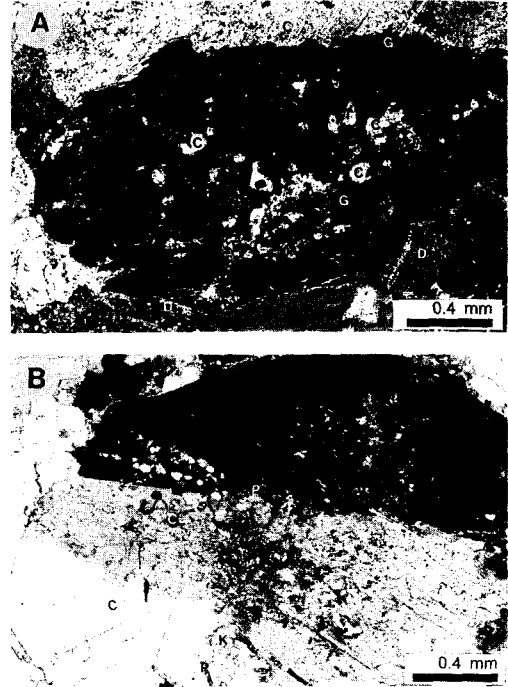


Fig. 1. Photomicrographs of tremolite (crossed nicols). A: Dark grey tremolite associating with calcite (C), dolomite (D), and graphite (G), B: White tremolite associating with phlogopite (P), K-feldspar (K), and calcite (C). White tremolite frequently shows normal twinning.

로 빈번하게 산출된다. 흑회색의 투각섬석은 대개 방해석과 공생 관계를 보이고, 소량의 활석, 백운석과 수반되며 미립의 흑연을 내포하고 있다. 이 미립의 흑연 내포물이 전체적인 투각섬석의 색깔을 어둡게 하고 있다. 한편, 백색 투각섬석은 금운모, 백운석, 방해석, Mg-녹니석 (clinocllore)이나 K-장석을 수반한다 (Fig. 1). 백색 투각섬석은 {100}상의 쌍정형 (normal twin)을 흔히 나타내지만, 흑회색 유형은 쌍정을 이루지 않는다.

투각섬석류들은 모두 Fe가 거의 없는 Mg-단종에 가까운 투각섬석에 해당되며 (Leake, 1978), 투각섬석류에 수반되는 활석, 금운모, 녹니석들도 거의 모두 Fe의 양이 매우 낮다 (노진환 외, 1995). 그러나 백색 투각섬석은 흑회색형에 비하여 Al과 Na의 양은 많고, Mg와 Ca의 양은 적은 화학 조성상의 뚜렷한 차이를 보인다 (Table 2).

**Table 2.** Electron microprobe analyses of tremolites.

	WHT	BLT
SiO <sub>2</sub>	56.13	57.69
TiO <sub>2</sub>	0.06	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.92	0.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.15
MnO	0.02	0.01
MgO	23.53	24.46
CaO	13.05	13.43
Na <sub>2</sub> O	0.88	0.25
K <sub>2</sub> O	0.15	0.14
Total	95.53	95.82
Number of cations on the basis of 23 O		
Si	7.697	7.912
Al <sup>IV</sup>	0.303	0.081
Ti	0.000	0.005
Fe <sup>3+</sup>	0.000	0.002
∑ T	8.000	8.000
Al <sup>VI</sup>	0.169	0.000
Ti	0.006	0.000
Fe <sup>3+</sup>	0.018	0.013
Mg	4.808	4.987
∑ M1, M2, M3	5.000	5.000
Mg	0.003	0.014
Mn	0.002	0.001
Ca	1.917	1.973
Na	0.078	0.011
∑ M4	2.000	2.000
Na	0.156	0.056
K	0.026	0.024
∑ A	0.182	0.080

Note: Fe was assumed to be Fe<sup>3+</sup>

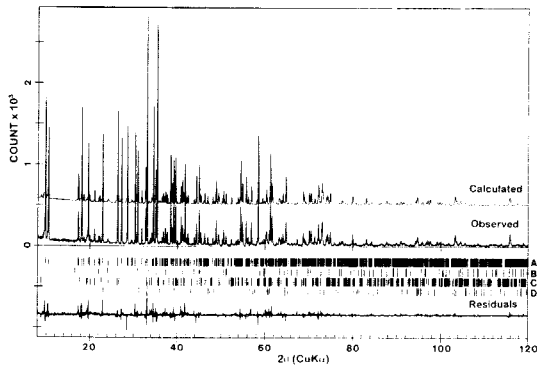
노진환 외 (1995)는 방해석-백운석 지온계와 TWEEQU 프로그램을 이용한 상평형도 작성을 통하여 투각섬석들이 500~600°C의 온도, 8Kb 정도의 압력 및 X<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0.2~0.5 조건하에서 생성된 것으로 해석하였으며, 흑회색형의 생성 온도가 백색형보다 약 100°C 정도 높은 것으로 고찰하였다.

## 결과 및 토론

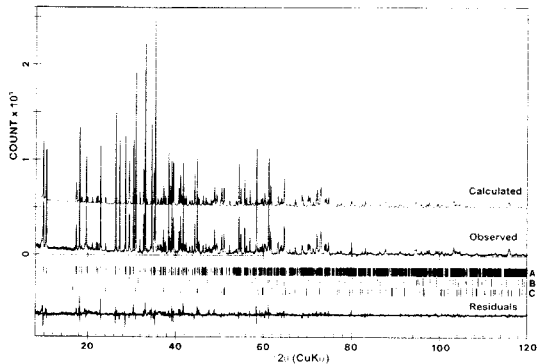
### 리트벨트 refinement 해석

리트벨트 계산 결과 10~120° 2θ 사이에서 분리된 총 Bragg 회절선 수는 백색 투각섬석 (WHT) 이 1,472개, 흑색 투각섬석 (BLT)이 1,470개였다. 리트벨트 계산 결과를 나타내는 리트벨트 지수 (Sakata and Cooper, 1979)를 살펴 보면 (Table 1), 계산 후 이론적으로 예상되는 지수 (expected R: R<sub>exp</sub>)에 대한 실제 가중치 지수 (weighted pattern R: R<sub>wp</sub>) 값은 WHT와 BLT이 각각 20.77%/11.76%, 20.29%/12.17%를 보여준다. 여기서 두 R값의 크고 작음은 그리 문제가 되는 것이 아니고 두 R값의 차이가 얼마나 작으냐가 중요하다. 실제 두 R값의 차이를 비로 나타낸 S (Goodness of fitness)의 값은 WHT가 1.77, BLT가 1.67로서 통상의 리트벨트의 계산에서 얻어지는 값보다는 다소 높게 나왔지만, 천연상의 복잡한 구조와 복합상인 것을 고려하면 무난한 것으로 생각된다. 두 투각섬석을 비교하면, WHT가 BLT보다 다소 나쁜 결과를 보여준다.

여기서 주목할 것은 시료가 투각섬석 단일상이 아니라는 것이다. WHT는 투각섬석-백운석-금운모-방해석의 혼합상이며, BLT는 투각섬석-방해석-백운석-활석의 혼합상이다. 두 R값은 혼합상 모두에 대한 refinement 결과로서 투각섬석이 아닌 다른 상들의 계산 결과에 영향을 받는다. 그 사실을 보여주는 것으로 Bragg R (R<sub>B</sub>)값이 있다. 이 R<sub>B</sub>값은 분리된 투각섬석의 회절선만을 고려한 것으로 S값과는 반대로 WHT가 10.10%, BLT가 10.95%로서 BLT가 다소 높은 값을 보여주는 데, WHT가 refinement가 더 잘 된 것을 알 수 있다. 그 이유는 BLT의 경우 활석이 소량 존재하고 있으나, 활석을 제외한 3개의 상들에 대해서만 refinement가 이루어졌기 때문이다. 활석의 많은 회절선들이 투각섬석과 중첩되기 때문에 활석을 계산에 참여시켰더라면 다소 refinement가 향상되었을 것이다. 그러나 삼상정계인 활석은 회절선이 너무 많아 WYRIET 프로그램의 한계를 초과하여 계산이 불가능하였다.



**Fig. 2.** Observed and calculated X-ray powder diffraction patterns and residuals for the white tremolite (WHT). Vertical bars indicate Bragg reflections for separated mineral phases (A: tremolite, B: dolomite, C: phlogopite, D: calcite).



**Fig. 3.** Observed and calculated X-ray powder diffraction patterns and residuals for the dark grey tremolite (BLT). Vertical bars indicate Bragg reflections for separated mineral phases (A: tremolite, B: calcite, C: dolomite).

WHT와 BLT의 각각에 대한 refinement 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 그림에서 Observed, Calculated 및 Residuals은 각각 X선 회절선 관측(실험) 데이터, 리트벨트 계산 데이터 및 두 데이터 사이의 차이를 나타내며, 수직 바는 분리된 각 광물상들의 Bragg 회절선들의 위치를 나타낸다. Fig. 2와 3에서 보듯이 Residuals에 있어서 부분적으로 상당한 차이를 보여주는 하나, 이는 실험상에서 발생할 수 있는 에러에 기인하는 것이다.

**Table 3.** Cell parameters of tremolites.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$	V(Å <sup>3</sup> )
WHT	9.8362(3)	18.0550(6)	5.2796(1)	104.734(2)	906.8(7)
BLT	9.8397(4)	18.0421(7)	5.2804(2)	104.822(2)	906.2(8)

시료가 혼합상임에도 불구하고 각기 다른 상들의 분리가 완전하게 되었으며, 각 광물들의 모든 회절선들의 분리가 거의 빠짐없이 이루어졌다. 다만 흑회색 투각섬석 (Fig. 3)의 경우, Observed에만 남아 있는 작은 회절선들은 계산에서 제외된 활성의 회절선들이다.

투각섬석의 단위포

투각섬석은 단사정계, 공간군 C2/m을 가지며, 리트벨트 refinement에 의하여 결정된 단위포의 크기를 Table 3에 나타내었다. 이들 투각섬석들은 소량의 Mg와 Al, Ca의 차이를 제외하면 화학 성분상 거의 단종에 가까운 투각섬석 조성을 보여 주기 때문에 단결정법에 의한 정확한 구조 해석이 이루어지지 않을 경우, 그 구조상 차이를 밝히기란 쉽지가 않다. 다행히 분말법에서도 리트벨트 refinement를 이용하여 그 차이점을 밝히는 것이 가능하다.

백색 투각섬석 (WHT)의 격자 상수는  $a=9.8362(3)$  Å,  $b=18.0550(6)$  Å,  $c=5.2796(1)$  Å,  $\beta=104.734(2)^\circ$  및  $V=906.8(7)$  Å<sup>3</sup>이다. 흑회색 투각섬석 (BLT)은  $a=9.8397(4)$  Å,  $b=18.0421(7)$  Å,  $c=5.2804(2)$  Å,  $\beta=104.822(2)^\circ$  및  $V=906.2(8)$  Å<sup>3</sup>이다. 두 투각섬석의 격자 상수는 b축의 길이는 WHT가 BLT보다 0.013Å 크며, a축의 길이는 반대로 BLT가 WHT보다 0.011Å 크며, c축은 거의 변화가 없다. 투각섬석의 구조(Fig. 4)에서 보듯이, a축 방향은 Si-사면체 (T) 자리와 금속 양이온 (M) 자리가 쌓여 있는 방향이며, c축 방향은 Si-사면체의 이중 사슬(double chain)이 길게 발달하는 방향이다. 한편, b축 방향은 T층과 M층이 각각 수평적으로 배열하는 방향이다. 따라서 양이온 치환에 따른 구조 자리의 크기 변화가 단위포에 있어서 실제 영향을 크게 주는 방향은 b축의 방향이다. 특히 M(4) 구조 자리의 치환에 따른 크기 변화는 단위

포 부피의 변화와 비례하는 것으로 알려져 있다 (Robert et al., 1993). Table 2에서 밝혔듯이, WHT의 M(4) 자리를 Ca와 Na가 각각 1.917, 0.078씩 들어가고 남는 공간을 Mg가 0.003 차지하고 있다. BLT의 경우는 Ca가 1.973으로 상대적으로 많은 반면, Na는 0.011로 적게 차지하고 있으며, Mg는 0.014정도 M(4) 자리를 차지한다. Shannon (1976)의 'effective ionic radii (IR)'에 의하면, 배위수 8인 경우  $Ca^{2+}$ 의 IR이 1.12,  $Na^{2+}$ 의 IR이 1.24, 그리고  $Mg^{2+}$ 는 0.72Å이다. 따라서 Ca가 들어가는 M(4) 자리에 Na와 Mg가 치환되면 M(4)의 크기는 영향을 주게 되는데, Ca가 0.01 정도 많고 Na가 0.07 적은 BLT가 WHT보다 M(4)의 크기가 작다. 실제 원자간 거리 (interatomic distance)를 보면, 평균 M(4)와 산소간의 거리( $\langle M(4)-O \rangle$ )에 있어 WHT가 2.522Å, BLT는 2.512Å으로 리트벨트법에 의한 구조 해석과 잘 일치하고 있다.

#### 자리 점유율 (Site Occupancy)

정확한 결정 화학적 정보를 구하기 위해서는 투각섬석 구조 해석에 의한 각 구조 자리별 자리 점유율 (site occupancy)이 결정되어야 한다. 리트벨트법은 등방성 (isotropic) 혹은 이방성 (anisotropic) 온도 인자 (temperature parameter)-일명 열진동 (thermal vibration) 인자라고도 함-의 초기값을 적정히 주면 정확한 자리 점유율과 그에 따른 화학 조성을 결정할 수 있게 해준다 (Raudsepp et al., 1990; Della Ventura et al., 1993). 다만 리트벨트 refinement 과정에서 온도 인자의 계산 참여는 항상 많은 오차를 수반하는 것으로 알려져 (Hill 1992; Hill and Cranswick, 1994), 상당한 주의를 요한다. 이번 리트벨트 계산에서는 화학 조성과 조건이 비슷한 투각섬석 (Papike et al., 1969)에서 인용한 이방성 변위값을 초기값으로 주었으며 이들 값은 고정하고 전체 평균 인자 (overall B:  $B_m$ ) 값만 변화시켰다. 다만 A site에 들어가는 Na의 경우, 등방성 인자값으로 2.1로 고정하여 계산하였다. 리트벨트 refinement에 의한 각 이온들의 구조내 위치와 일부 양이온의 자리 점유율을 Table 4에 나타내었다.

각섬석에는 2개의 사면체 (T) 자리 T(1)과 T(2)가 있으며, 여기에는 주로  $Si^{4+}$ 와  $Al^{3+}$ 이 들어가며 자리가 빌 때에는  $Fe^{2+}$ , Cr, Ti 등이 들어가지도 한다. 금속 양이온 (M) 자리인 4개의 자리는 각각 M(1), M(2), M(3) 및 M(4)라 불리는데, M(1), M(2) 및 M(3)는 배위수가 6인 팔면체 자리이며, M(4)는 배위수가 8인 자리로서 가장 크다. 따라서 M(1), M(2) 및 M(3)에는  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , 또는  $Mn^{2+}$  등이 차지하며, M(4)에는 보다 큰  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  등이 차지하며, M(1), M(2), M(3)에 채우고 남는 Mg, Fe, Mn 등이 일부 차지하게 된다. 또한 12배위수 자리로 알려진 A site는 Na, K, Ca 등이 차지한다.

C2/m인 투각섬석에서 T 자리는 대부분이 Si 양이온으로 채워지고 나머지를 Al이 치환한다. 리트벨트 refinement에 의하면 BLT의 경우 모든 Al이 T(2)에 채워지며, T(1)에는 WHT에서는 상당한 양까지 Al 양이온이 들어갈 수 있는 것으로 알려졌다. 실제 계산에서 T(1) 자리에 Si와 Al을 동시에 배정한 결과, Si와 Al의 비율이 50.9%와 49.1%로 거의 1:1의 비율로 두 양이온이 T(1) 자리에 들어갈 수 있는 것으로 나타났다. 한편, BLT에서는 T(1) 자리가 99.2%를 Si가 채우는 것으로 보아 Al은 거의 없는 것으로 나타났다.

팔면체 자리의 경우는 모두 Mg 양이온이 들어가는 것으로 계산하였다. 8배위수 자리인 M(4)의 경우는 Ca를 채워서 계산하였는데, 계산에 참여시킬 경우 WHT에서는 점유율이 과다하게 계산되어 Ca 점유율을 100%로 고정시켰다. 이는 크기가 Ca보다 큰 Na에 의한 일부 치환으로 기인된다. BLT에서는 점유율이 94.6%로 나타나 소량의 Mg가 들어가 있는 것으로 나타났다.

12배위수인 A 자리는 Na 양이온을 채워서 계산하였는데, 점유율이 WHT에서는 5.9%, BLT에서는 16.7% 값을 보여 두 투각섬석 모두 A 자리가 대부분 비워져 있는 것을 알 수 있다. Na 양이온만을 고려한다면, BLT가 WHT보다 자리 점유가 훨씬 우호적임을 알 수 있다. 그러나 화학 분석의 결과와 비교하면 오히려 WHT에 있어 Na 값이 0.1 정도 높게 나타난다. 그 이유는 여러 가지가 있을 수 있겠으나, A 자리에 들어 있는 Na

**Table 4.** Atomic position and site occupancy of tremolites.

		WHT	BLT			WHT	BLT
O(1)	x	0.1161(21)	0.1117(0)	T(1)	x	0.2774(10)	0.2746(1)
	y	0.0844(8)	0.0823(0)		y	0.0836(4)	0.0831(4)
	z	0.2230(24)	0.2226(0)		z	0.2968(14)	0.2977(15)
O(2)	x	0.1196(19)	0.1249(18)	T(2)	n	0.5(2)	0.99(1)
	y	0.1694(9)	0.1708(9)		x	0.2892(10)	0.2908(11)
	z	0.7252(23)	0.7281(25)		y	0.1709(4)	0.1715(4)
O(3)	x	0.1171(25)	0.1140(25)	M(1)	z	0.8038(14)	0.8083(16)
	y	0	0		x	0	0
	z	0.7208(36)	0.7227(40)		y	0.0881(7)	0.0880(7)
O(4)	x	0.3709(18)	0.3687(21)	M(2)	z	1/2	1/2
	y	0.2487(8)	0.2490(8)		x	0	0
	z	0.7998(26)	0.7946(29)		y	0.1763(7)	0.1783(7)
O(5)	x	0.3474(20)	0.3497(21)	M(3)	z	0	0
	y	0.1329(9)	0.1311(9)		x	0	0
	z	0.1022(29)	0.1110(31)		y	0	0
O(6)	x	0.3401(19)	0.3419(22)	M(4)	z	0	0
	y	0.1177(8)	0.1179(9)		x	0	0
	z	0.5853(30)	0.5854(33)		y	0.2772(4)	0.2786(5)
O(7)	x	0.3477(26)	0.3560(28)	A	z	1/2	1/2
	y	0	0		n	0.5	0.473(5)
	z	0.3003(37)	0.3050(38)		x	0.049(30)	0.051(11)
					y	1/2	1/2
				z	0.069(45)	0.093(16)	
				n	0.030(8)	0.084(9)	
	$B_{01}^*$	0.19(6)	0.19(7)				

Note: Site population (n) for cation sites except T1, M4, and A are fixed based on the International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 1 (Henry and Lonsdale, 1979).

\* Thermal vibrations are fixed as anisotropic (Papike et al., 1969), and calculated with release of overall  $B(B_{01})$ .

의 양이 적은데다, 등방성 온도 인자를 2.1로 사용한 것이 다소 오차를 유발한 것으로 생각되며, 한편 화학 분석 상의 오차도 있을 수 있다 하겠다.

원자간 거리 (Interatomic Distance)

리트벨트 계산 결과, 2개의 투각섬석 구조 자리별 원자간 거리들에 대한 값을 Tabel 5에 나타내었다.

사면체 자리와 산소간의 평균 거리의 경우,  $\langle T(1)-O \rangle$ 와  $\langle T(2)-O \rangle$ 가 각각 1.611~1.621 Å, 1.647~1.648 Å로 다른 단결정법에 의해 구해진 투각섬석의 값들과 비슷함을 보여준다(Hawthorne, 1983; Robert et

al., 1993). Hawthorne (1976)과 Ungaretti (1980)가 지적하였듯이, Al에 의한 T(1)과 T(2) 자리의 우선 치환은 원자간의 거리에 의해 결정되며, 그 결과 구조 자리의 대칭도-찌그러짐의 정도 (degree of distortion:  $\Delta$ )-에 영향을 미친다. Hawthorne과 Grundy (1977)가 제안한 평균 원자간 거리와 Al 점유율간의 관계, 즉  $Al_{T(2)} = 8.126 \langle T(2)-O \rangle - 13.262$ 에 의하면 BLT에서는  $Al_{T(2)} = 0.138$ 로서 화학 분석치 0.081을 초과한다. 즉 모든 Al이 T(2)를 차지하는 것을 알 수 있다. WHT에서는  $Al_{T(2)} = 0.122$ 로 계산되며, 나머지는  $Al_{T(1)} = 0.181$ 이 된다. 이는 WHT의 T(1)에 Al이 상당히 치환하고 있음을 지시하는데 리트벨트 계산의 자리 점유율과도



**Table 5.** Interatomic distance (Å) of tremolites.

	WHT	BLT
T(1)-O(1)	1.534(22)	1.550(8)
T(1)-O(5)	1.637(20)	1.625(21)
T(1)-O(6)	1.613(16)	1.620(17)
T(1)-O(7)	1.658(13)	1.695(16)
⟨T(1)-O⟩	1.611	1.623
T(2)-O(2)	1.614(21)	1.578(20)
T(2)-O(4)	1.621(18)	1.605(18)
T(2)-O(5)	1.680(16)	1.717(17)
T(2)-O(6)	1.673(19)	1.696(21)
⟨T(2)-O⟩	1.647	1.649
M(1)-O(1)×2	2.074(19)	2.046(1)
M(1)-O(2)×2	2.059(18)	2.106(17)
M(1)-O(3)×2	2.129(16)	2.118(16)
⟨M(1)-O⟩	2.087	2.090
M(2)-O(1)×2	2.183(17)	2.220(9)
M(2)-O(2)×2	2.092(18)	2.120(17)
M(2)-O(4)×2	1.970(17)	1.962(17)
⟨M(2)-O⟩	2.082	2.101
M(3)-O(1)×4	2.080(15)	2.033(2)
M(3)-O(2)×2	2.088(24)	2.060(25)
⟨M(3)-O⟩	2.083	2.042
M(4)-O(2)×2	2.424(17)	2.447(17)
M(4)-O(4)×2	2.315(18)	2.316(19)
M(4)-O(5)×2	2.774(16)	2.740(17)
M(4)-O(6)×2	2.576(17)	2.543(19)
⟨M(4)-O⟩	2.522	2.512

잘 일치한다.

평균 M-O 거리는 2.08~2.10 Å으로 M(1), M(2), M(3)가 모두 비슷한 범위를 보여주며 이는 모두 Mg에 의한 치환의 결과이다. 이는 Hawthorne (1978)의 결과와 잘 일치하고 있다. 다만 Table 5에서 보여주듯이, BLT에서 ⟨M(3)-O⟩는 다른 자리의 원자간 거리와 비교하여 2.042 Å으로 상당히 작음을 알 수 있다. Ungaretti (1980)에 의하면, ⟨M(1)-O⟩과 ⟨M(2)-O⟩는 해당되는 자리를 차지하는 양이온의 크기에 영향을 받지만, ⟨M(3)-O⟩는 M(2) 양이온의 크기에 크게 영향을 받는다. 따라서 BLT의 경우 M(2)가 커지면서 상대적으로

M(3)가 줄어드는 것으로 생각된다. 그러나 화학 분석에서 보여주는 것처럼 M 자리는 대부분이 Mg로 되어 있어 화학분석치만으로는 설명이 되지 않는다.

8배위수 자리인 M(4)에 있어서 평균 M(4)-O는 WHT와 BLT가 각각 2.522, 2.512 Å이다. 주로 Ca가 차지하게 되지만 Na와 Mg에 의해 치환되기도 한다. Ca보다 이온 반경이 큰 Na와 작은 Mg의 치환은 ⟨M(4)-O⟩의 크기에 영향을 미치는데 상대적으로 Na가 많고 Mg가 적은 WHT의 ⟨M(4)-O⟩의 값이 0.01 Å 크다. 그 결과는 단위포의 크기에 영향을 미치게 된다.

#### 투각섬석의 구조

리트벨트 계산 결과, 각 구조 정보를 'ATOMS' 프로그램을 이용하여 작도된 투각섬석 구조를 Fig. 4와 5에 나타내었다.

Fig. 4는 WHT를 각각 (100) 방향 (Fig. 4-A)과 (001) 방향 (Fig. 4-B)에서 투영한 그림이다. Si 사면체가 이중 사슬을 이루면서 c축 방향으로 뻗어 있는 T층이 마주 보는 사이에 M층이 놓여 있어 a축 방향으로 이들은 소위 "I-beam" 형태를 이루고 있다. M층에서는 M(1), M(2), M(3) 팔면체가 서로 서로 변을 공유하며 놓이고 바깥으로 8배위수의 M(4)가 변을 공유하며 그 빈 공간에 Na가 채우고 있다. 이와 같은 투각섬석의 구조는 이미 여러 연구자에 의해 널리 알려져 있다 (Cameron and Papike, 1978; Hawthorne, 1983).

각섬석 광물군이 갖는 Si-사면체의 이중 사슬 구조에서 C2/m의 공간군인 투각섬석의 경우는 사면체의 꼭지점을 공유하는 방향이 c축에 평행한 일직선이 아니라 Fig. 4에서 보듯이 다소 지그재그 형태로 놓인다. 이러한 지그재그의 정도는 P2<sub>1</sub>/m에서 일직선이던 것이 C2/m, P2/a, Pnma로 갈수록 심해진다 (Hawthorne, 1983). 이러한 사실은 금번의 리트벨트 구조 연구 결과와도 잘 일치하고 있다.

한편, I-beam의 작도인 (001) 방향의 투영에서 보면 C2/m인 경우, 사면체의 바닥면이 평평하게 놓이는 것으로 기존의 연구는 밝히고 있으며

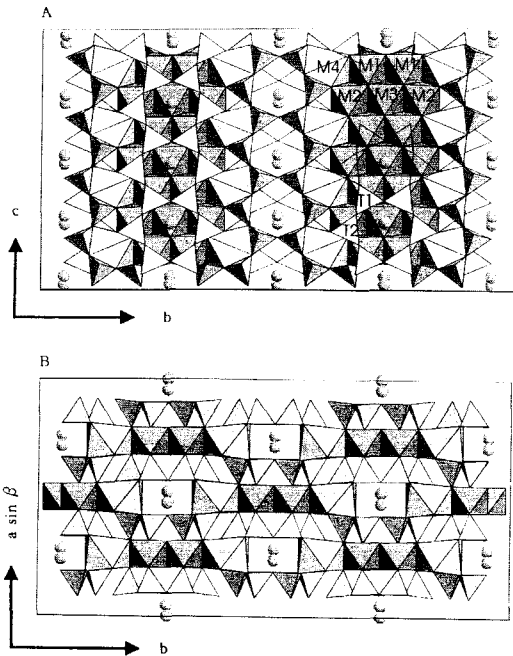


Fig. 4. The structure of C2/m tremolite (WHT). A: projection onto (100), B: projection down (001).

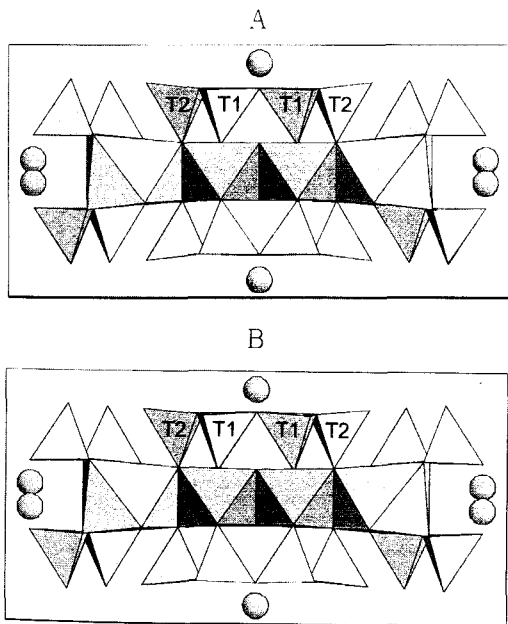


Fig. 5. The structure of tremolite projected down (001). A: White tremolite, B: Dark grey tremolite.

(Cameron and Papike, 1978), 상온 조건의 투각섬석의 구조에서는 바닥면이 T(1) 방향으로 다소 기울어져 있는 것이 알려져 있다 (Sueno et al., 1973). 이러한 사실은 WHT의 구조에서 확인되고 있다(Fig. 5). 그러나 금번 구조 연구에서 주목할 점은 사면체의 바닥이 평평하지 않고 기울어져 있는 방향이 두 투각섬석에서 서로 다른 점이다. WHT에서는 Sueno 외 (1973)의 연구에서처럼 T(1) 안쪽으로 다소 기울어져 있으나, BLT에서는 T(1)과 T(2)가 서로 마주보며 기울어져 있어 특이한 양상을 보여준다. 이는 기존의 투각섬석 구조 연구에서 밝혀지지 않은 새로운 사실이다.

이러한 구조상의 차이점이 생성 조건이 다른 데서 오는 차이점인지 또는 단순한 화학 조성상의 차이에 기인하는 것인지 현 시점에서 결론 내리기란 쉽지가 않다. 이는 앞으로 보다 많은 투각섬석에 대한 구조적인 연구를 수행할 필요가 있음을 보여준다.

## 결 언

이 연구의 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 구봉산층 내에는 산출 상태, 공생 광물군 및 광학적 성질에 있어서 뚜렷한 차이점을 보여주는 2가지 유형의 백색 및 흑회색 투각섬석이 산출된다. 또한 화학 조성상 백색 투각섬석(WHT)은 흑회색형(BLT)에 비하여 Al과 Na의 양은 많고, Mg와 Ca의 양은 적은 차이를 보여준다.

2. 투각섬석 복합상에 대한 리트벨트 refinement는 대체로 성공적으로 이루어졌다. 비록 BLT에서 삼사정계를 갖는 활석의 계산 참여가 제외되었지만, C2/m의 복잡한 구조를 갖는 투각섬석과 함께 공생하는 다른 광물상들에 대한 완전한 분리가 이루어졌다. 리트벨트 지수의 하나인 S값의 경우 WHT는 1.77, BLT는 1.67으로 다소 높게 나타났지만, 천연상의 복잡한 구조와 복합상을 고려하면 무난한 것으로 생각된다. 다만, 이방성 열진동 인자를 고정시키고 전체 인자만 변화시킨 과정과 A 자리에 대해서만 2.1의 등방성 열진동 인자를 도입하여 자리 점유율에 다소 오차가 발생하였다. 이는 refinement의 전략에 개선의 여지가 필요하다.

3. 리트벨트 구조 refinement에 의하여 2가지 유형의 투각섬석에 대한 상세한 구조 해석과 결정화학적 특성이 밝혀졌다. 단위포의 크기에 있어 b축의 길이는 WHT ( $b=18.0550\text{\AA}$ )가 BLT ( $b=18.0421\text{\AA}$ )보다 약  $0.013\text{\AA}$  크며, 이는 WHT보다 BLT 구조 내에서 보다 많은 Mg와 적은 Na에 의한 M(4) 치환의 결과이다. M(4) 내의 Mg와 Na의 양에 따라 M(4)-O의 거리가 줄어드는데, 실제 계산된  $\langle M(4)-O \rangle$ 가 WHT는  $2.522\text{\AA}$ , BLT는  $2.512\text{\AA}$ 으로 잘 일치하고 있다. 자리 점유율에 있어서 T 자리는 BLT에서는 모든 Al이 T(2)에 채워지며 ( $Al_T(2)=0.138$ ), WHT의 경우는 Al이 T(2) 자리를 채우고 ( $Al_T(2)=0.122$ ), T(1)에도 상당한 양 ( $Al_T(1)=0.181$ )이 있는 것으로 나타났다. M-자리는 M(1), M(2) 및 M(3) 모두 Mg가 치환되는 것으로 계산되었으며, Ca가 채워지는 M(4)의 경우, BLT에서는 소량의 Mg가 들어 있는 것으로 나타났다.

4. 2 유형의 투각섬석의 구조를 작도해 보면, (001) 방향의 투영에서 밝혔듯이 통상의 C2/m의 각섬석류 구조에서 알려진 것과는 다른 모습이 발견된다. WHT에서는 이중 사슬 구조를 보여주는 사면체의 바닥면이 T(1) 안쪽으로 다소 기울어져 있으나, BLT의 경우에는 T(1)과 T(2)가 서로 마주보며 기울어져 있는 특이한 양상을 보여준다. 이러한 구조상의 차이점의 원인을 현 시점에서 결론을 내리기란 쉽지가 않지만, 앞으로 보다 많은 투각섬석에 대한 구조적인 연구를 수행할 필요가 있음을 보여준다.

5. 이 연구에서 보듯이, 성공적인 리트벨트 refinement는 X선 분말법으로도 구조 해석을 가능하게 할 뿐만 아니라 복합상에 대한 유일한 구조 해석 수단이 되고 있다. 일부 refinement 계산 과정상 진전이 요구되지만, 앞으로 구조 해석의 연구에 적극적으로 리트벨트법을 도입함으로써 그동안 취약하게 다루어지던 광물이나 결정질 물질의 구조 연구가 활성화 될 것으로 기대된다.

## 사 사

이 연구는 1994년 한국학술진흥재단 자유공모

과제 연구비에 의해서 수행되었다. 또한 한국과학재단 94년 전반기 해외 post-doc(최진범)지원과제의 일부로 수행되었다. 전자현미분석에 협조해 준 기초과학지원연구소의 이석훈 석사에게 감사하며, 리트벨트 계산을 위하여 고분해능 분말 X선 회절 분석을 해준 매니토바대학 지질과학과의 결정학 실험실 기사인 Mr. Neil에게도 감사한다.

## 참고문헌

- 노진환, 유재영, 최진범 (1993) 춘천 연옥 광물의 성인. 지질학회지, 29(3), 199-224.
- 노진환, 조현구 (1993) 춘천 연옥 광물의 광물학적 특성: 광물상, 광물 화학 및 혼성 격자 구조. 한국광물학회지, 6, 57-79.
- 노진환, 조현구, 최진범 (1995) 춘천 지역의 변성 퇴적암류에서 산출되는 석회 규산염 광물의 결정 화학과 생성: (I) 투각섬석의 산출상, 광물상 및 생성 관계, 한국광물학회지, 8, 57-72.
- 박희인, 장기홍, 지정만, 고인석 (1974) 한국 지질도 (1:50,000), 내평 도폭 설명서. 국립지질조사소, p. 13.
- Althoff, P. L. (1977) Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment. *Am. Mineral.*, 62, 772-783.
- Bézar, J.-F., and Lelann, P. (1991) E. S. D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. *J. Appl. Cryst.*, 24, 1-5.
- Cameron, M., and Papike, J. J. (1979) Amphibole crystal chemistry: a review. *Fortschr. Mineral.*, 65, 996-1001.
- Cox, D. E., Hastings, J. B., Thornlinson, W., and Prewitt, C. T. (1983) Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data. *Nuel. Instrum. Methods*, 208, 573-578.
- Della Ventura, G., Robert, J.-L., Raudsepp, M., and Hawthorne, F. C. (1993) The OH-F substitution in Ti-rich potassium-richterites: Rietveld structure refinement and FTIR and Raman spectro

- scopic studies of synthetic amphiboles in the system  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-SiO_2-H_2O-HF$ . *Am. Mineral.*, 78, 980-987.
- Effenberger, H., Mereiter, K., and Zemmann, J. (1981) Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with the discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. *Zeit. Krist.*, 156, 233-243.
- Hawthorne, F. C. (1976) The crystal chemistry of the amphiboles. V. The structure and chemistry of arfvedsonite. *Can. Mineral.*, 14, 346-356.
- Hawthorne, F. C. (1978) The crystal chemistry of the amphiboles. VI. The stereochemistry of the octahedral strip. *Can. Mineral.*, 16, 37-52.
- Hawthorne, F. C. (1983) The crystal chemistry of the amphiboles. *Can. Mineral.*, 21, 173-480.
- Hawthorne, F. C., and Grundy, H. D. (1976) The crystal chemistry of the amphiboles: IV. X-ray and neutron refinements of the crystal structure of tremolite. *Can. Mineral.*, 14, 334-345.
- Hawthorne, F. C., and Grundy, H. D. (1977) The crystal chemistry of the amphiboles. III. Refinement of the crystal structure of a sub-silicic hastingsite. *Mineral. Mag.*, 41, 43-50.
- Henry, N. F. M., and Lonsdale, K. (1979) *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Symmetry Groups*. Intern. Union of Cryst., Kynoch Press.
- Hill, R. J. (1992) International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld Refinement Round Robin. I. Analysis of standard X-ray and neutron data for  $PbSO_4$ . *J. Appl. Cryst.*, 25, 589-610.
- Hill, R. J., and Cranswick, L. M. D. (1994) International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld Refinement Round Robin. II. Analysis of Monoclinic  $ZrO_2$ . *J. Appl. Cryst.*, 27, 802-844.
- Leake, E. L. (1978) Nomenclature of amphiboles. *Am. Miner.*, 63, 1023-1052.
- Malmros, G., and Thomas, J. O. (1977) Least-square structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automated micro densitometer. *J. Appl. Cryst.*, 10, 7-11.
- Papike, J. J., Ross, M., and Clark, J. R. (1969) Crystal-chemical characterization of clinoamphiboles based on five new structure refinements. *Mineral. Soc. Am. Special pap.*, 2, 117-136.
- Parrish, W., Hart, M., and Huang, T. C. (1986) Rietveld refinement of synchrotron X-ray data. *J. Appl. Cryst.*, 19, 92-100.
- Post, J. E., and Bish, D. L. (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Modern Powder Diffraction (Chap. 9)*. *Rev. in Mineral. Vol. 20*, Mineral. Soc. Am., 277-308.
- Rayner, J. H. (1974) The crystal structure of phlogopite by neutron diffraction. *Mineral. Mag.*, 39, 850-869.
- Raudsepp, M., Hawthorne, F. C., and Turnock, A. C. (1990) Crystal-chemistry of synthetic pyroxenes on the join  $CaNiSi_2O_6-CaMgSi_2O_6$  (diopside): a Rietveld structure refinement study. *Am. Mineral.*, 75, 1274-1281.
- Rietveld, H. M. (1967) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, 22, 151-152.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- Robert, J.-L., Della Ventura, G., Raudsepp, M., and Hawthorne, F. C. (1993) Rietveld structure refinement of synthetic strontium-rich potassium-rich richterites. *Eur. J. Mineral.*, 5, 199-206.
- Sakata, M., and Cooper, J. J. (1979) An analysis of the Rietveld profile refinement method. *J. Appl. Cryst.*, 12, 554-563.
- Sakthivel, A., and Young, R. A. (1992) User's Guide to Programs DBWS-9006PC for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction

- patterns. unpublished, Georg. Inst. Tech.
- Schneider, M. (1993) WYRIET, version 3: Powder profile refinement and structure analysis package for personal computers. Unpublished, Starnbergerweg, Germany.
- Shannon, R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, 751-767.
- Sueno, S., Papike, J. J., Prewitt, C. T., and Brown, G. E. (1973) The high temperature crystal chemistry of tremolite. *Am. Mineral.*, 58, 649-664.
- Ungaretti, L. (1980) recent developments in X-ray single crystal diffractometry applied to the crystal-chemical study of amphiboles. 15th Conf. Yugoslav Centre Crystallogr., Bor, Yugoslavia.
- Wiles, D. B., and Young, R. A. (1981) A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.*, 14, 149-151.
- Young, R. A., Mackie, P. E., and Von Dreele, R. B. (1977) Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Cryst.*, 10, 262-269.
- Young, R. A., and Wiles, D. B. (1982) Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Cryst.*, 15, 430-438.