

네오비움 페롭스카이트($\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$)의 화학조성 및 리트벨트 구조분석 연구

Chemistry and Rietveld Structure Refinement of Nb-rich Perovskite, $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$

최진범 (Jim Beom Choi)* · Frank C. Hawthorne**

*경상대학교 기초과학부 지구환경과학과
(Department of Earth and Environmental Sciences, School of Basic Sciences,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea, E-mail: jbchoi@gsnu.ac.kr)

**Department of Geological Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba R3T 2N2, Canada

요약 : 캐나다 퀘벡 주 오키지역에서 산출되는 네오비움 페롭스카이트(일명 라트라파이트, $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$)에 대하여 화학분석과 분말 X선 회절 데이터를 이용한 리트벨트 구조분석을 실시하였다. 라트라파이트는 CaTiO_3 - NaNbO_3 - $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$ 의 연속계열 고용체의 성분을 가지며, 화학분석 결과 평균($\text{Ca}_{1.5}\text{Na}_{0.4}$)($\text{Nb}_{1.0}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}$) O_6 로 밝혀졌다. 리트벨트 구조분석 결과 라트라파이트의 구조는 페롭스카이트(CaTiO_3)의 결정구조와 유사하지만, Ti 이온이 Nb와 Fe^{3+} 에 의해 치환되면서 상당히 뒤틀리고, TiO_6 팔면체가 페롭스카이트에 비해 서로 기울어져 있는 모습을 보여준다. 새롭게 결정된 라트라파이트의 공간군은 $Pbnm$, 단위포는 $a=5.4474(4)$, $b=5.5264(4)$, $c=7.7519(5)$ Å, $V=233.4(3)$ Å³이다.

주요어 : 페롭스카이트, 라트라파이트, 분말 X선 회절, 리트벨트구조분석

ABSTRACT: Chemical analyses and Rietveld structural refinement with powder X-ray diffraction data were done for Nb-rich perovskite, named latrappite ($\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$) from the Oka, Quebec, Canada. Latrappite is shown to be a member of a continuous solid solution of CaTiO_3 - NaNbO_3 - $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$, and approximately $(\text{Ca}_{1.5}\text{Na}_{0.4})(\text{Nb}_{1.0}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{O}_6$ in composition. The crystal structure of latrappite, determined by Rietveld refinement, is similar to that of perovskite (CaTiO_3). It differs in that replacement of Ti by Nb and Fe^{3+} results in greater distortion and tilting of the TiO_6 framework octahedra relative to CaTiO_3 . Revised unit-cell parameters of latrappite are $a=5.4474(4)$, $b=5.5264(4)$, $c=7.7519(5)$ Å, $V=233.4(3)$ Å³, space group $Pbnm$.

Key words: perovskite, latrappite, powder X-ray diffraction, Rietveld structure refinement

서 언

페롭스카이트(perovskite)는 ABO_3 형의 화학식을 가지는 광물로서 A와 B 자리의 다양한 치환에도 불구하고 안정적인 구조로 인하여 맨틀의

주요 구성광물로 알려져 있다(문용희 외, 2001). 이상적 구조는 등축정계이며, 원자 배열은 A ($1/2$ $1/2$ $1/2$), B (0 0 0), O ($1/2$ 0 0), (0 $1/2$ 0), (0 0 $1/2$)이다(Meyer *et al.*, 1978). A 이온은 팔면체와 각각 열두 개의 산소에 의해 둘러싸

여 있으며, B 이온은 6개의 산소와 배위하는 팔면체를 이루며 다른 B-팔면체와 서로 모서리 공유하며 전체적으로 암염상 구조를 보여준다 (Fig. 1A). 페롭스카이트 구조는 극도로 조밀하여 맨틀 내 고압상 연구의 주요 대상이 되고 있으며, 하부 맨틀(760~2900 km)의 70~80% 이상이 페롭스카이트 광물로 추정되고 있다(Deer *et al.*, 1992). 그러나 상온에서 페롭스카이트는 등축정계(SrTiO_3 , Meyer *et al.*, 1978)보다 사방정계(CaTiO_3 , Beran *et al.*, 1996; MgSiO_3 , Ross and Hazen, 1990)를 갖는 광물로서 보다 안정된 구조를 보여준다. 페롭스카이트는 구조 내에서 A 자리와 B 자리의 여러 원소에 의한 다양한 치환 외에도 압력에 따른 상전이라도 용이하여 열역학 모델 연구에 널리 이용된다. A 자리는 희토류원소 또는 알칼리원소의 치환이 이루어지고, B 자리는 네오비움(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄의 치환이 이루어지면서 복잡한 고용체 조성을 보여준다.

이번 연구에 사용된 네오비움이 풍부한 페롭스카이트는 캐나다 퀘벡 주 오키(Oka) 탄산염 암 복합체에서 산출된 것으로 이전에 다이사날라이트(dysanallyte)와 크놉파이트(knopite)로 알려져 있었으나, Nickel과 McAdam (1963)에 의해 네오비안 페롭스카이트로 명명되었다가, 일반적인 페롭스카이트(CaTiO_3)와는 달리 Nb 함량이 Ti 함량보다 많은 특징을 갖는 것을 일컬어 라트라파이트(latrappite)로 다시 명명되었다. 라트라파이트라는 광물명은 국제광물학협회(International Mineralogical Association, IMA, nomenclature committee)에서 승인받았다. 그 후, 독일의 카이저스툴(Kaiserstuhl) 알칼리 복합체에 수반된 탄산염암에서 산출되는 네오비움 페롭스카이트가 라트라파이트로 보고하였다(Van Wambeke, 1980). 카이저스툴 라트라파이트도 과거 다이사날라이트 또는 크놉타이트로 알려져 있었다(Meigen and Hugel, 1913, Tikhonenkov and Kazakova, 1957).

이번 연구에서 주목하게 된 것은 Nickel과 McAdam (1963)에 의하면 라트라파이트로 알려진 네오비움 페롭스카이트가 화학조성상 복잡한 고용체를 보여주고 있으나, 그 후 Nickel (1964)의 연구에서는 라트라파이트를 화학성분적으로 나타내는 고용체의 뚜렷한 단종 성분은

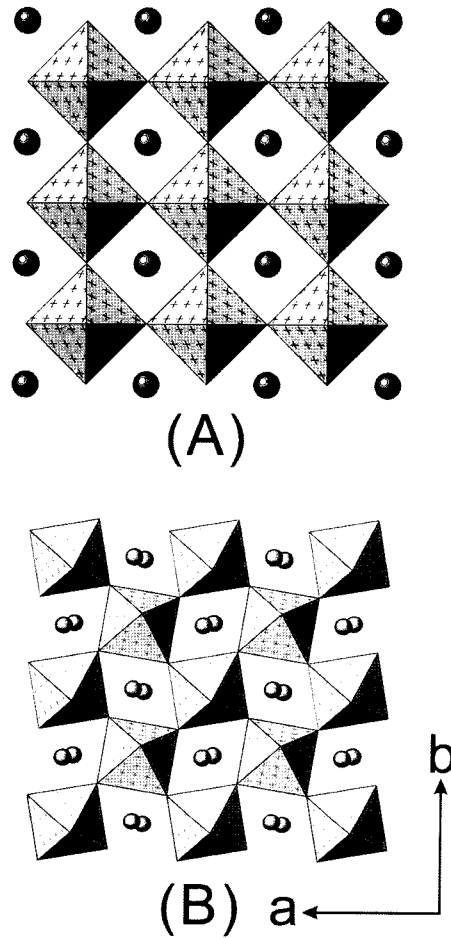


Fig. 1. Crystal structure of perovskite projected down to [001]. (A) CaTiO_3 (perovskite), (B) $\text{Ca}_2\text{NaFe}^{3+}\text{O}_6$ (Latrappite).

제시하지 못하고 있다는 점이다. 이는 페롭스카이트 고용체를 이용한 열역학적 모델 연구에는 필수적인 단종 조성이 요구되기 때문이다. 따라서 Nickel (1964)이 명명한 라트라파이트가 IMA에서 정한 광물명을 결정하기 위한 항목을 충족한 적법한 광물임에도 불구하고, 명확한 단종 성분을 제시하지 못하고 있기 때문에 결정화학을 근거로 열역학적 관점에서는 라트라파이트라는 광물명은 적절치 못하다고 저자들은 판단하였다. 더불어 Mitchell (1996)은 네오비움 페롭스카이트에 관한 결정구조와 화학조성에 관한 연구가 제대로 규명되지 않았다고 지적하고 있다.

한편, 페롭스카이트의 복잡한 치환 특성은 대

칭도가 다른 격자들이 쌓여 새로운 거대 격자를 이루는 층상형 구조가 알려져 있으며, 소위 층상형 페롭스카이트에 관한 천연 및 합성광물에 대한 구조연구가 많이 수행되고 있다(문용희 외, 2001; Bowden *et al.*, 1995; Chiba *et al.*, 1998; Dion *et al.*, 1981; Ruddlesden and Popper, 1957; Toda *et al.*, 1996a, 1996b, 1998). 따라서 네오비움 페롭스카이트도 Ti 이온을 Nb 이온이 치환함에 따라 층상형 구조를 가질 가능성을 내포하고 있다.

이번 연구에서는 오카 탄산염암에서 산출되는 네오비움 페롭스카이트를 대상으로 화학분석을 실시하고 분말 X선 회절 데이터를 이용한 리트벨트 구조분석법을 실시하여 화학 조성상의 특성과 결정학적 구조를 규명하여 라트라파이트로 알려진 네오비움 페롭스카이트의 광물학적 특성을 재조명하고자 한다. 또한 Nb 치환에 의한 층상형 페롭스카이트 구조의 존재 여부도 밝힐 예정이다.

연구 방법

전자현미분석

연구에 사용된 네오비움 페롭스카이트들의 화학조성을 구하기 위하여 전자현미분석(Cameca SX-50 electron microprobe)을 실시하였다. 분석 조건과 표준시료는 분석원소의 종류에 따라 다르게 사용하였다. 가속전압 15 kV와 전류 20 nA의 조건하에서는 Sr과 Ti (SrTiO_3), Fe (알만딘), Na (알사이트), Ca (투회석), Ba (witherite), Th (thorite), Nb (Nb_2O_5), Ta (microlite) 성분들이 각각 분석되었으며, 가속전압 20 kV와 전류 40 nA의 조건하에서는 La(La) (LaVO_4), Ce(La) (모나사이트), Pr(Lβ)과 Nd(La) (rare earth-bearing glass standard, Drake and Weill, 1972) 성분들이 각각 분석되었다. 분석치와 화학조성 및 단종 성분을 표 1에 나타내었다.

분말 X선 회절분석

리트벨트 구조 분석(Rietveld, 1969)에 사용된 분말 X선 회절분석은 고분해능 투과 X선회절기 (High resolution transmitted X-ray diffractometer) SIEMENS D5000 기종에 의해 이루어졌

다. 시료는 자동분쇄기를 이용하여 아세톤에 넣어 $5 \mu\text{m}$ 이하의 크기로 분쇄하였으며, 직경 1 cm의 홀을 가진 플라스틱 원반형 홀더에 프로렌인(prolene) 필름을 부착하고 분말시료를 홀 내부에 헤어 스프레이(Clynol hair spray)로 접촉하였다. 실험은 40 kV/35 mA의 조건하에서 흑연 단색화 장치에 의한 $\text{CuK}\alpha_1$ 단일파장($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하였으며, $20 \sim 135^\circ 2\theta$ 의 범위에서 0.05° 주사간격과 20초의 주사시간으로 총 2,301개의 회절선 자료를 수집하였다. 이때 최대 강도는 11,983 카운트(counts)였다. 편향성 효과(preferred orientation)나 입자 크기 효과(Young, 1996)를 최소화하기 위해 홀더를 분당 120회의 속도로 회전시키면서 회절 분석을 실시하였다. 시료에 대한 X선 회절분석의 실험조건을 표 2에 정리하였다.

리트벨트 구조분석

네오비움 페롭스카이트에 대한 리트벨트 구조계산은 공간군 $Pbnm$ 으로 초기모델로 페롭스카이트(CaTiO_3) (Buttner and Maslen, 1992) 단결정 구조 데이터를 사용하였다. 사용된 프로그램은 DBWS-9006PC (Sakthivel and Young, 1990)이다. 계산에 사용된 피크함수는 Thomson-Cox-Hastings의 변형된 Pseudo-Voigt (PV) 함수(Thomson *et al.*, 1987)를 채택하였으며, 회절선의 비대칭도는 리트벨트-토라야(Rietveld-Toraya) 모델(Young *et al.*, 2000)을 사용하여 29° 이하에서만 보정하였다. 기저선(background)은 5차 다항식을 사용하여 계산하였다. 계산에 참여한 구조변수로는 단위포, 원자 좌표, 양이온 자리 점유율 그리고 전체 등방성 변위 인자(overall B, B_{eq}) 등이며, 실험 변수로는 스케일(scale) 인자, 6개의 기저선 함수 계수, 회절선의 형태함수 및 비대칭도 인자, 그리고 편향성 계수 등이다.

구조 계산은 구조 변수와 실험 변수 등을 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 변수의 수를 늘려나가는 방식으로 이루어졌다. 다만 구조자리의 개별 등방성 변위 인자는 다른 페롭스카이트의 단결정 자료(Buttner and Maslen, 1992)로부터 인용한 값을 넣어 계산도 중 내내 고정하였다. 리트벨트 구조 계산 결과를 나타내는 R 지수와 변수값들을 표 2에 요약하였다.

Table 1. Chemical compositions of Nb-rich perovskites by electronprobe microanalysis

Wt%	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nb ₂ O ₃	47.60	46.44	47.61	40.53	39.12	47.91	49.7	47.9	43.90
Ta ₂ O ₃	0.24	0.32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TiO ₂	9.73	8.94	10.39	11.71	13.96	8.89	9.8	9.3	10.05
ThO ₂	n.d.	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	0.07	n.d.	0.1	n.d.
Fe ₂ O ₃	6.16	8.39	6.26	9.91	9.77	6.89	5.8	5.9	9.71
La ₂ O ₃	0.52	0.53	0.49	0.70	0.77	0.45	0.3	1.1	-
Ce ₂ O ₃	1.04	1.25	1.10	1.66	1.75	0.98	0.7	1.5	2.03
Pr ₂ O ₃	0.06	0.11	0.08	0.10	0.22	0.05	0.5	0.8	-
Nd ₂ O ₃	0.27	0.29	0.26	0.36	0.48	0.26	0.6	0.4	-
MnO	0.41	0.32	0.30	0.27	0.24	0.34	0.3	0.5	0.77
MgO	2.16	1.67	1.80	1.54	1.15	1.89	2.1	2.2	2.20
CaO	26.65	27.06	25.24	29.82	28.25	26.97	24.3	24.2	25.90
SrO	0.17	0.11	0.18	0.19	0.19	0.22	0.2	0.3	n.d.
Na ₂ O	3.94	3.85	4.79	2.33	3.09	3.96	4.9	4.3	4.03
Total	98.95	99.28	98.54	99.12	99.00	98.88	100.1	99.3	98.64
Structural formulae based on 3 oxygens									
Nb	0.573	0.560	0.575	0.486	0.468	0.574	0.597	0.588	0.529
Ta	0.003	0.002	-	-	-	-	-	-	-
Ti	0.195	0.179	0.209	0.234	0.278	0.177	0.194	0.190	0.202
Fe ³⁺	0.123	0.169	0.126	0.198	0.195	0.153	0.116	0.114	0.194
Mn	0.009	0.007	0.007	0.006	0.005	0.008	0.007	0.011	0.017
Mg	0.086	0.066	0.072	0.061	0.045	0.075	0.083	0.089	0.088
ΣB	0.989	0.983	0.989	0.985	0.991	0.987	0.997	0.992	1.030
La	0.005	0.005	0.005	0.007	0.007	0.004	0.003	0.011	-
Ce	0.010	0.012	0.011	0.016	0.018	0.009	0.007	0.015	0.020
Pr	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.004	0.008	-
Nd	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005	0.003	0.006	0.004	-
Ca	0.760	0.774	0.722	0.848	0.801	0.766	0.693	0.704	0.742
Sr	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005	-
Na	0.203	0.199	0.248	0.120	0.159	0.204	0.253	0.226	0.208
ΣA	0.985	0.996	0.993	0.998	0.995	0.990	0.969	0.973	0.970
Mol% end-member									
LUE	20.82	20.24	25.04	11.31	15.06	20.90	25.68	22.38	21.84
LAT	14.74	20.14	14.70	23.48	22.76	18.21	13.61	13.78	23.57
PER	21.55	19.07	22.79	24.67	29.43	38.31	21.22	16.54	23.90

Total Fe calculated as Fe₂O₃; LUE(lueshite)=NaNbO₃, LAT(latrappite)=Ca₂NbFeO₆, PER (perovskite)=CaTiO₃; Compositions: 1-5 (this work), 6 (Mitchell, 1996), 7 & 8 (Chakhmouradian, 1996), 9 (Nickel & McAdam, 1963); Totals of compositions 7 & 8 include 1.0 and 0.8 wt.% ZrO₂, respectively; n.d.=not detected

결과와 토론

화학 조성

이번 연구에 사용된 네오비움 페롭스카이트와 기존 연구의 네오비움 풍부한 페롭스카이트의 분석치를 표 1에 나타내었다. Nickel과 McAdam (1963)의 분석치(Table 1의 시료 9)는 습식분석에 의한 것으로 전체 평균 조성을 나

타낸다. 실제 Si, Mg, 그리고 S 성분이 분석되었는데, 이는 다른 광물이 불순물로 포함된 것을 의미한다. 이번 연구에서 관찰한 바로는 방해석, 녹니석, 자철석 및 클리노휴마이트 등이 내포물로 함유된 것을 알 수 있었다. 이런 불순물이 있음에도 불구하고, 표 1에서 보여주는 네오비움 페롭스카이트 광물들은 Ca, Nb, Fe 및 Ti 성분이 우세한 것을 보여준다.

한편, 표 1의 9번 시료를 제외한 나머지[1~

Table 2. Structure refinement details with powder X-ray diffraction for latrappite

Radiation/Monochromator		CuK α_1 /graphite (40 kV/35 mA)
Starting model	Buttner & Maslen (1992)	
Data collection	2 θ scan range	20°~135°
	Step size/Step time	0.05°/20s
	Max. intensity (counts)	11,983
	Total steps	2,301
Scale Factor ($\times 10^{-4}$)	20.5(3)	
Least-square parameters	Structural parameters	20
	Experimental parameters	10
	N-P	2,271
	Number of unique reflections	455
	Refinement index (R-index)	R _p (%)
	R _{wp} (%)	11.36
	R _{exp} (%)	6.16
	S (Goodness of Fitness)	1.84
	R _B (%)	4.41
	Durbin-Watson d stat.	0.94
	Esd. to be multiplied by*	2.367
Full-width half-maximum (FWHM)	U	0.2673(1)
	V	0.00187(5)
	W	0.0558(2)

*Correction for local correlations (Bérar and Lelann, 1991)

5: this study, 6: Mitchell (1996), 7~8: Chakhmouradian (1996)]는 모두 전자현미분석에 의한 분석치이다. 분석치의 Fe는 모두 Fe_2O_3 로 간주하여 계산되었는데, 이는 Mitchell (1996)의 라트라파이트 명명시 화학조성의 계산 방식으로 제시한 것이지만 최근의 피스바우어 분광분석 연구(Mitchell *et al.*, 1998)에 의하면 모두 라트라파이트 내의 Fe 성분은 모두 Fe^{3+} 이온으로 존재하는 것이 밝혀져 이를 뒷받침해 주고 있다.

따라서 Ca, Nb, Fe^{3+} 및 Ti 이온들이 주성분임을 고려하여 네오비움 페롭스카이트 또는 라트라파이트는 일차적으로 CaTiO_3 (perovskite), NaNbO_3 (lueshite), $\text{CaNbFe}^{3+}\text{O}_6$ 의 세 성분을 단종으로 하는 3성분계의 고용체로 고려할 수 있을 것이다(Fig. 2). 표 1과 그림 2가 보여주듯이, 오카지역에서 산출되는 모든 네오비움 페롭스카이트는 $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$ 의 성분을 상당히 함유하는 것을 뚜렷이 알 수 있다. Nickel (1964)은 라트라파이트라는 광물명을 명명하면서 이 성분을 잠재적인 단종 성분으로 고려하지 않았다. 반면에 Tikhonenkov와 Kazakova (1957)는 흥미

롭게도 독일 카이저스툴 복합체에서 산출되는 다이사날라이트의 주성분으로 $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$ 성분을 고려하고 있다. 그러나 이 성분에 대해 특정한 광물명을 부여하지는 않았다. 한편, Mitchell (1996)은 $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$ 성분에 대해 라트라파이트라는 단종명을 유지하는 것을 제안하고 있다. 그러나 이 경우, 다이사날라이트에 대해 $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$ 성분을 주성분으로 먼저 고려하였기 때문에, 전통적인 광물명을 명명하는 기준에 의하면 $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$ 단종 성분에 다이사날라이트라는 광물명이 더 타당하다는 반론이 제기될 수 있다.

다행이, 카이저스툴산 다이사날라이트의 조성(Mitchell *et al.*, 1998)을 이번 연구에서 새롭게 제안된 3성분계(CaTiO_3 - NaNbO_3 - $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$)의 네오비움 페롭스카이트 고용체(Fig. 2)로서 나타내면, 다이사날라이트는 $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$ 의 성분이 12 mol% 이하로 나타나며, 훨씬 CaTiO_3 의 성분이 우세한 것을 알 수 있다. 이를 근거로 $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$ 의 단종 성분에 대해 라트라파이트라는 광물명의 유지를 제안하며, 다이사날라이트는 네오비움을 함유하는 페롭스카이트의

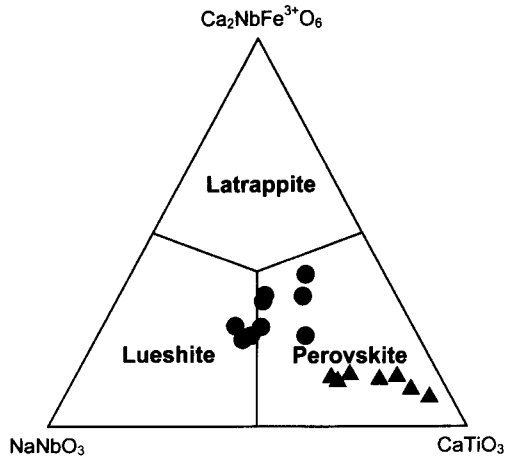


Fig. 2. Compositions (mol%) of Nb-rich perovskite (Oka, circle) and “dysanalyte” (Kaiserstuhl, triangle) plotted in the ternary system NaNbO₃-CaTiO₃-Ca₂NbFe³⁺O₆.

변종명이라는 점을 지적한다.

X선 회절 분석

연구 시료의 분말 X선 회절 패턴에 대한 실험자료(observed)와 리트벨트 계산자료(calculated)를 그림 3과 표 3에 나타내었다. 사방정계를 갖는 페롭스카이트 구조로 해석하여 Nickel과 MaAdam (1964)은 라트라파이트에 대해 공간군 *Pcmm*으로 단위포 $a=5.448, b=7.777, c=5.553$ Å으로 구하였다. 이번 연구에서는 공간군 *Pbnm*으로 단위포 $a=5.4474(4), b=5264(4), c=7.7519(5)$ Å으로 다시 계산되었다.

Ca₂NbFe³⁺O₆의 구조에는 일반 CaTiO₃ 페롭스카이트의 구조에서 팔면체 B 자리의 Ti 이온을 Nb와 Fe 이온이 치환하기 때문에, 그로 인하여 층상형 구조를 보여주는 페롭스카이트 거대 구조(superstructure)가 존재할 수 있다. 그럴 경우, 정규적인 페롭스카이트 회절선 외에 층상 구조에 의한 회절선들의 추가를 예상할 수 있다. 이러한 구조로는 Sr_{1-x}La_xTiO_{3+0.5x} 계열(Bowden *et al.*, 1995), K₂La₂Ti_nO_{2n+4} 계열(문용희 외, 2001)의 페롭스카이트 거대구조와 대비될 수 있으며, Ca₂Nb₂O₇도 층상형 구조를 보여준다(Scheunemann and Müller-Buschbaum, 1974). Sr_{1-x}La_xTiO_{3+0.5x} 계열의 경우, x가 0.5 이상일 때 추가의 회절선들이 나타났으며(Bowden *et*

Table 3. Indexed X-ray powder diffraction pattern for latrappite (*Pbnm*)

l(obs)	d(obs)	d(cal)	h	k	l
60	3.885	3.884	1	1	0
6	3.465	3.473	1	1	1
100	2.744	2.744	1	1	2
4	2.335	2.336	1	0	3
<1	2.151	2.152	1	1	3
<1	2.082	2.081	1	2	2
<1	2.069	2.069	2	1	2
55	1.940	1.939	0	0	4
<1	1.885	1.884	2	2	1
4	1.746	1.747	1	3	0
10	1.735	1.735	1	1	4
2	1.703	1.704	1	3	1
14	1.589	1.588	0	2	4
25	1.578	1.578	3	1	2
10	1.371	1.372	2	2	4
<1	1.362	1.361	0	4	1
8	1.227	1.227	1	1	6
<1	1.114	1.113	2	4	3
<1	1.033	1.032	0	4	5
<1	0.970	0.970	0	0	8

al., 1995), K₂La₂Ti_nO_{2n+4} 계열에 있어서는 K₂La₂Ti₃O₁₀ 시료에서만 층상구조에 의한 회절선들이 관찰되고 있다(문용희 외, 2001).

연구에 사용된 네오비움 페롭스카이트의 화학분석치에는 Ca₂Nb₂O₇ 조성(27~40 mol%)을 상당히 함유한다. 그러나 그림 3에서 보듯이, Ca₂Nb₂O₇의 층상구조에 의한 것으로 예상되는 의심스러운 회절선이 관찰되지 않는 것으로 보아 X선 회절 패턴에 나타나려면 적어도 50 mol%을 초과하여야만 하는 것으로 추정할 수 있다.

리트벨트 구조 분석

리트벨트 구조 계산 결과를 나타내는 R-지수를 살펴보면(Table 2), 계산 후 이론적으로 예상되는 지수(expected R, R_{exp})에 대한 실제 가중치 지수(weighted pattern R, R_{wp}) 값은 11.36%/6.16%이며, S (goodness of fitness) 값은 1.84, 그리고 Bragg R (R_B) 값은 4.41%를 보여준다. 이러한 지수들은 리트벨트 정밀화 계산이 잘 이루어진 것을 지시한다. 다만 R_B 값의 만족할 만한 수치는 라트라파이트의 구조해석은 잘 이

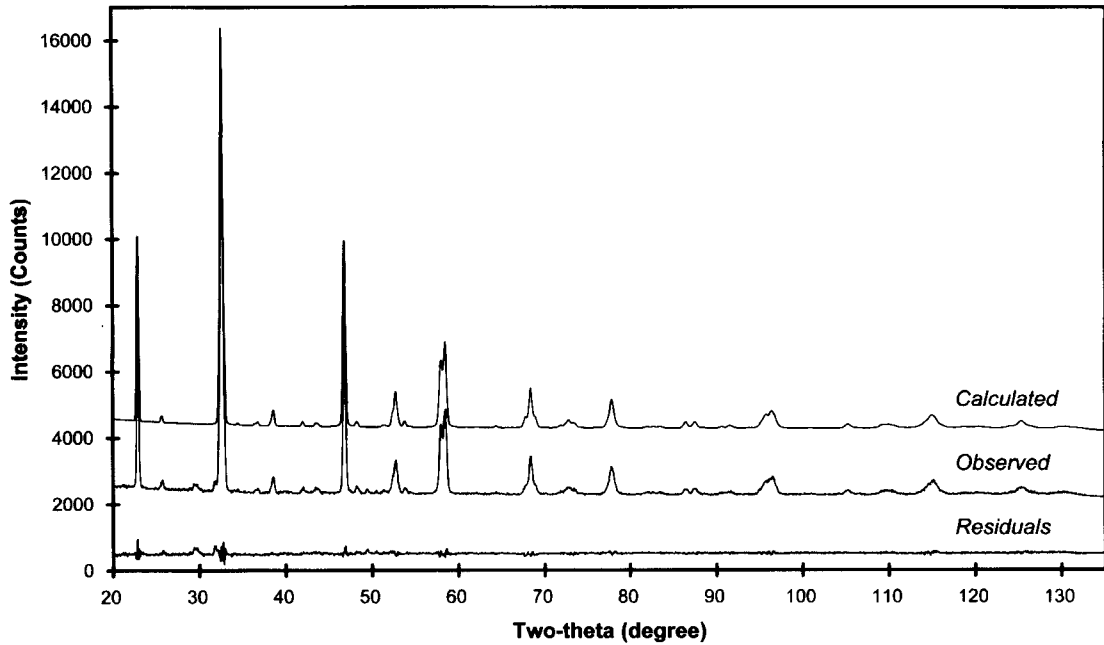


Fig. 3. Observed and calculated powder diffraction patterns and residuals for latrapite ($\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$).

루어진 것을 지시하지만, S 값이 여기에 상응하는 예상값보다 다소 높은 것은 또 다른 광물상의 존재 가능성을 지시한다. 실제 그림 3에서 보듯이, X선 회절 실험 패턴과 이론 패턴이 서로 잘 일치하고 있지만, 자세히 살펴보면 30°와 50° 부근에서 의심스러운 몇 개의 회절선이 이론 패턴에서 누락된 것을 알 수 있다. 이 회절선들이 층상형 페롭스카이트의 구조가 있을 가능성을 말해준다. 다만, 앞서 지적하였듯이 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 성분이 50 mol%를 초과하지 않기 때문에 층상형 구조로 분리할 정도로 충분한 것으로 생각되지는 않는다.

리트벨트 정밀화 계산에 의한 라트라파이트의 구조 정보를 표 4, 원자간 거리와 각도를 표 5에 각각 나타내었으며, 참고로 CaTiO_3 의 자료와 비교하기 위해 표 5에 첨부하였다. 그 결과 그려진 원자구조를 그림 1B에 나타내었다. 표 4와 5에 의하면, 라트라파이트의 구조는 CaTiO_3 의 구조와 매우 유사하다. 그러나 근본적인 차이점은 라트라파이트의 구조에서 M-O 거리가 다소 길고, Nb와 Fe 이온이 Ti 이온을 치환함으로써 BO_6 팔면체가 상당히 뒤틀려져 있는 것이다(Fig. 1B). 정규적인 CaTiO_3 페롭스카이트 구조에서는 BO_6 팔면체가 O1-(B)-O1 축을 따

라 줄어들어 있는 반면, 라트라파이트에서는 BO_6 팔면체의 중앙 O2가 이루는 4각형이 뒤틀려져 결과적으로 (B)-O2 거리가 달라지며, 그 결과 페롭스카이트에 비해 라트라파이트가 [001], [111] 방향 등으로 상당히 기울어지게 된다. 그림 1은 [001] 방향을 따라 투영한 결정구조 그림으로 CaTiO_3 페롭스카이트의 구조에 비해 $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$ 라트라파이트의 구조는 BO_6 팔면체가 상당히 뒤틀려 있으며, 서로 기울어져 있는 것을 알 수 있다.

결론

이번 연구에 사용된 퀘벡주 오카지역의 탄산염암에서 산출되는 네오비움 페롭스카이트 또는 라트라파이트는 3성분계 CaTiO_3 , NaNbO_3 , 및 $\text{Ca}_2\text{NbFe}^{3+}\text{O}_6$ 를 단종성분으로 하는 완전 고용체를 이루고 있다. 과거 라트라파이트와 혼동되어 사용되어 오던 다이사날라이트는 Nb이 풍부한 페롭스카이트의 변종명으로 라트라파이트와 구분하게 되었다.

라트라파이트에 대한 리트벨트 구조분석 결과, 사방정계 구조로서 공간군 $Pbnm$, 단위포 $a=5.4474(4)$, $b=5.264(4)$, $c=7.7519(5)$ Å로 다시

Table 4. Refined crystal structure data for latrappite

Atom	X	Y	Z	n	B
Ca(Na)	-0.0092(1)	0.0382(1)	1/4	0.96	0.61
Nb(Fe, Ti)	0	1/2	1	0.77	0.39
O1	0.0820(7)	0.4783(2)	1/4	1.0	0.53
O2	0.7052(3)	0.2894(1)	0.0342(2)	1.0	0.50

Cell Parameters: $a = 5.4474(4)$, $b = 5.5264(4)$, $c = 7.7519(5)$ Å, $V = 233.37(3)$ Å³
 Space group = *Pbnm*, $Z = 4$

Table 5. Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for latrappite and perovskite

Latrappite			Perovskite*		
Ca	- O(1)	2.496	Ca	- O(1)	2.488
	- O(1) _B	2.369		- O(1) _B	2.363
	- O(2) _A x 2	2.698		- O(2) _A x 2	2.672
	- O(2) _C x 2	2.657		- O(2) _C x 2	2.671
	- O(2) _D x 2	2.416		- O(2) _D x 2	2.380
Nb	- O(1) x 2	1.987	Ti	- O(1) x 2	1.953
	- O(2) _A x 2	1.996		- O(2) _A x 2	1.959
	- O(2) _C x 2	1.972		- O(2) _C x 2	1.958
Nb-O(1)-Nb	=	155.0	Ti-O(1)-Ti	=	156.9
Nb-O(2) _A -Nb	=	155.8	Ti-O(2) _A -Ti	=	155.8
O(2) _A -Nb-O(2) _C	=	89.7	O(2) _A -Ti-O(2) _C	=	89.4
O(1)-Nb-O(2) _C	=	88.5	O(1)-Ti-O(2) _C	=	89.3
O(1)-Nb-O(2) _A	=	89.8	O(1)-Ti-O(2) _A	=	89.6
Tilt Angles					
[001]	=	6.7°	[001]	=	5.4°
[010]	=	9.6°	[010]	=	8.4°
[111]	=	11.7°	[111]	=	10.0°

*CaTiO₃, perovskite (Buttner & Maslen, 1992)

Estimated standard deviations of bond angles are ±0.002.

결정되었다. 라트라파이트의 구조는 CaTiO₃ 페롭스카이트의 구조와 유사하지만, TiO₆ 팔면체에 Nb와 Fe³⁺ 이온이 Ti를 치환하면서 상당히 뒤틀리져, 페롭스카이트 기본구조가 상당히 기울어지게 되었다. 다만 치환에 따른 층상형 페롭스카이트 구조가 관찰되지는 않았지만, 약하게나마 회절선에서 존재 가능성은 확인할 수 있었다.

사 사

오카에서 산출된 페롭스카이트를 제공해준 주식회사 세인트로렌스 금속의 F. Wicks와 로얄 온테리오 박물관의 T. Mariano에게 감사를 드리며, 비교를 위한 국내 시료를 제공해준 강원대학교 부설 산업광물은행에 감사드린다. 이 논문을 심사하고 원고를 교열해 주신 한국기초과학지원연구원의 김윤중 박사와 한국원자력연구소의 김신애 박사에게 감사드린다.

참 고 문 헌

- 문용희, 최진범, 이병임(2001) 합성 페롭스카이트형 ($\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+4}$) 광물의 결정학 및 층상구조에 관한 연구. 한국광물학회지, 14, 73-84.
- Bérrar, J.F. and Lelann, P. (1991) E.S.D's and estimated probable error obtained in Rietveld refinement with local correlations. *Jour. Appli. Crystal.*, 24, 1-5.
- Beran, A., Libowitzky, E., and Armbruster, T. (1997) A single-crystal, infrared spectroscopic and X-ray diffraction study of untwinned San Benito perovskite containing O-H groups. *Can. Mineral.*, 32, 804-809.
- Bowden, M.E., Jefferson, D.A., and Brown, I.W.M. (1995) Determination of layer structure in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+0.5x}$ ($0 < x < 1$) compounds by high resolution electron microscopy. *J. Solid State Chem.*, 117, 88-96.
- Buttner, R.H. and Maslen, E.N. (1992) Electron density and structural parameters in CaTiO_3 . *Acta Crystal.*, B48, 644-649.
- Chakhmouradian, A.R. (1996) On the development of niobium and rare-earth minerals in monticellite-calcite carbonatite of the Oka Complex, Quebec. *Can. Mineral.*, 34, 479-484.
- Chiba, K., Ishizawa, N., Nagai, Y., and Oishi, S. (1998) Structure of layered perovskite-type $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ single crystal. *Solid State Ionics*, 108, 179-183.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1992) *The Rock-Forming Minerals*. 2nd Ed., Longman Scientific & Technical, 556-557.
- Dion, M., Ganne, M., and Tournoux, M. (1981) Nouvelles familles de phases $\text{M}^1\text{M}^{II}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ a feuillets "perovskites". *Mater. Res. Bull.*, 16, 1429-1435.
- Drake, M.J. and Weill, R.H. (1972) New rare earth element standards for electron microprobe analysis. *Chem. Geol.*, 10, 179-181.
- Meigen, W. and Hugel, E. (1913) Über die chemische Zusammensetzung des Dynanalyts von Vogtsburg im Kaiserstuhl. *Z. Anorg. Chem.*, 82, 242-248.
- Mitchell, R.H. (1996) Perovskites: a revised classification for an important rare earth element host in alkaline rocks. In *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits* (Jones, A.O, Wall, F., and Williams, C.T. eds.). Chapman & Hall. London, 41-76.
- Mitchell, R.H., Choi, J.B., Hawthorne, F.C., McCammon, C., and Burns, P.C. (1998) Latrappite: a re-investigation, *Can. Mineral.*, 36, 107-116.
- Meyer, G.M., Nelmes, R.J., and Hutton, J. (1978) High-resolution studies of anharmonic motion associated with the structural phase transition in SrTiO_3 . *Ferroelectrics*, 21, 461-462.
- Nickel, E.H. (1964) Latrappite - a proposed new name for the perovskite-type calcium niobate mineral from the Oka area of Quebec. *Can. Mineral.*, 8, 121-122.
- Nickel, E.H. and McAdam, R.C. (1963) Niobian perovskite from the Oka, Quebec, a new classification for minerals of the perovskite group. *Can. Mineral.*, 7, 683-697.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Jour. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- Ross, N.L. and Hazen, R.M. (1990) High-pressure crystal chemistry of MgSiO_3 perovskite. *Phys. Chem. Miner.*, 17, 228-237.
- Ruddlesden, S.N. and Popper, P. (1957) New compounds of the K_2NiF_4 type. *Acta Crystal.*, 10, 538-539.
- Sakthivel, A. and Young, R.A. (1990) User's Guide to Programs DBWS-9006 and DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. School of Physics, Georgia Inst. Tech., Atlanta, Georgia.
- Scheunemann, K. and Müller-Buschbaum, H.K. (1974) Zur Kristallstruktur von $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1965-1970.
- Thomson, P., Cox, D.E., and Hastings, J.B. (1987) Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *Jour. Appl. Cryst.*, 20, 79-83.
- Tikhonenkov, I.P. and Kazakova, M.E. (1957) Nioboloparite, a new mineral of the perovskite group. *Zap. Vses. Mineral. Obshchest*, 86, 641-644.
- Toda, K., Watanabe, J., and Sato, M. (1996a) Synthesis and ionic conductivity of new layered perovskite compound, $\text{Ag}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. *Solid State Ionics*, 90, 15-19.
- Toda, K., Watanabe, J., and Sato, M. (1996b) Crystal structure determination of ion-exchangeable layered perovskite compounds, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Li}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. *Mater. Res. Bull.*, 31, 1427-1435.
- Toda, K., Teranishi, T., Ye, Z.G., Sato, M., and Hinatsu, Y. (1998) Structural chemistry of new ion-exchangeable tantalates with layered perovskite structure: new Dion-Jacobson phase $\text{M}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (M=alkali metal) and Ruddlesden-Poper phase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$. *Mater. Res. Bull.*, 34, 971-982.

Van Wambeke, L. (1980) Latrappite and cerio-pyrochlore, new minerals for the Federal Republic of Germany. *Neus Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 171-174.

Young, R.A. (1996) *The Rietveld Method*. IUCr. Mono. Crystal., Vol. 5, Oxford Sci. Publ., 298p.

Young, R.A., Sakthivel, A., Moss, T.C., and

Paiva-Santos C.O. (2000) *User's Guide to Program DBWS-9807a for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns*. School of Physics, Georg. Inst. Tech., Atlanta, Georgia, 598.

2002년 2월 10일 원고접수, 2002년 2월 18일 게재승인.