

물리정수법에 의한 형광 X선분석과 만장굴석주의 연대측정

澤 勳

(大阪經濟法科大學 精報科學센터)

## ABSTRACT

Cheju island is situated at about 90km south of southern most tip of the Korean peninsula. Its shape is an ellipsis with size of  $80 \times 40 \text{Km}^2$ , and it is characterized by a symmetrical form whose peak is Mt. Halla (1950m).

Major chemical composition of the rock samples from Manjang gul cave is determined by XRF using the fundamental parameter method consisting of fully auto quantitative analysis, semi quantitative analysis (order estimation) and group quantitative analysis.

Judging from chemical composition ( $\text{SiO}_2=53.07\text{Wt}\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3=11.34\text{Wt}\%$ ,  $\text{MgO}=6.48\text{Wt}\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}=3.07\text{Wt}\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}=1.05\text{Wt}\%$ ), this rocks may belong to non alkalic basalt. K-Ar ages of two rocks samples from the Manjang gul cave are also determined. The discrepancy of K-Ar ages is found. They are 0.03Ma and 0.42Ma, respectively.

This paper describes some problems experienced in dating young volcanic rocks and then discusses chemical composition, X-ray fluorescence analysis and the age of the formation of a lava tunnel such as Manjang gul cave in cheju Island.

## 1. 서 론

제주도의 만장굴은 제주도 동북쪽에 있는 북제주군 구좌읍 금녕리 동경  $126^{\circ}46'38''$  북위  $33^{\circ}32'26''$ 에 위치한다. 만장굴의 길이는 8,927 m로 세계 제 4위에 속한다. 그러나 동굴 내부에는 2층 구조에서 5층구조에까지 이르는 다층 구조동굴로 그 동굴지형지물인 용암교의 규모, 동굴통로의 크기 그밖에 갖가지 지물들은 세계적임을 자랑하고 있다. 그중에서도 만장굴의 용암석주는 천정에서 용암이 흘러내리면서 냉각된 용암석주가 두줄기인 쌍자형을 이루고 있는데 그 석주높이는 8.9 m로 오늘날 세계제 1의 기록을 지니고 있다.

제주도의 구조암석에 관한 화학분석은 리(1966), 원(1975,1976) 리(1982, 1984) 그리고 카시마(1988)에 의하여 보고되고 있다. 그중 이 문원의 시료 63개에 대하여는 사와(1987) 통계학적으로 수치해석을 하고 있다. 또한 동굴내의 암석의 화학분석치는 사와(1987)에 보고하고 있다. 이들 화학분석은 장시간을 필요로 하고 더구나 실험방법에 의하여 오차가 생길 가능성이 있다. 이와같이 문제점을 해결하기 위하여 펜다멘탈, 페라메타(물리정수법)에 의한 형광 X선 분석을 실시 하였다. 그리고 사와(1989)와 비교 검토를 실시 하였다. 검량선을 작성하지 않는 물리정수법을 사용한 펜다멘탈 페라메타법에 의한 형광 X선 분석을 실시하기 위하여 분석결과 의 정확성을 BCS (British Chemical Standard) 375의 시료를 분석함으로써 확인하였다.

## 2. 실험방법과 실험결과

### 1) 자동정성분석의 실험방법과 결과

자동정성분석에는 정확한 스펙타의 동정해석이 필수조건으로 된다. 이 때문에 먼저 피이크검색과 백그라운드제거가 요구된다. 피이크검색은 스텝스캔으로 측정된 스펙터에 대하여 스므징 처리후에 시행되었다. 한편 백그라운드제거의 처리에 대하여는 피이크가 접근하면 보다 정확한 강도가 얻어질 수 있는 알고리즘을 채용하였다.

실험에는 이학전기제의 3,370형을 사용하였고 분말시험은 염화비닐링(30 mm  $\phi$ )에 담아 10톤의 가형성을 시행하였다. 측정조건은 표 1과 같다. x선의 관두는 앤드윈드 Rh 타겔이다. 사용한 전압 및 전류는 각각 50 KV와 50 mA이다. 슬리트는 Coarse인테 염소의 Cl과 Fine를 사용하였다.

표 1. Measuring Condition for Qualitative Analysis

No.	Element range	Measured Spectrum	X-ray tube	Analyzing Crystal	Detector	Path	P.H.A
1	${}^9\text{F} \sim {}_{12}\text{Mg}$	$K\alpha$	Rh	TAP	F-PC	Vac	Diff
2	${}_{13}\text{Al} \sim {}_{14}\text{Si}$	$K\alpha$	Rh	PFT	F-PC	Vac	Diff
3	${}_{15}\text{P} \sim {}_{20}\text{Ca}$	$K\alpha$	Rh	Ge	F-PC	Vac	Diff
4	${}_{22}\text{Ti} \sim {}_{92}\text{U}$	$K\alpha$	Rh	LIF(200)	SC	Vac	Diff

表 2 . Analytical results and chemical Analysis of rock sample from Manjang gul cave

Component	FP1	FP2	FP3	BCS375 EXP	BCS375 DATA
Na <sub>2</sub> O	3.600	3.100	3.200	10.000	10
MgO	5.500	6.500	6.600		0.050
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.000	14.000	14.000	21.000	19.800
SiO <sub>2</sub>	49.000	50.000	51.000	67.000	67.100
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.280	0.310	0.310	0.170	
SO <sub>3</sub>	0.049	0.033	0.034		
K <sub>2</sub> O	0.860	1.000	1.100	0.800	0.790
CaO	8.100	8.400	8.600	0.960	0.890
TiO <sub>2</sub>	2.100	2.100	2.200		0.380
MnO	0.200	0.160	0.160		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.000	14.000	12.000	0.140	0.120
ZnO		0.017	0.017	0.120	
SrO	0.052	0.042	0.042		
ZrO <sub>2</sub>	0.017	0.025	0.025	0.080	
Au <sub>2</sub> O		0.032	0.032	0.034	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.052	0.046	0.048		
SO <sub>3</sub>	0.049				
L.O.I					0.390
TOTAL	99.859	99.765	99.368	100.304	99.920

FP법이란 펜다멘탈 페라메타(물리정수)라고 한다. FP법에 의한 자동정성분석법에 의하여 얻어진 수치는 표 2의 FPI의 유표수치는 두단계로 추리되고 있다.  $\text{SiO}_2$ 는 49,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 17, 그리고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 13 Wt%로 되고 있다. 이 3개의 콤포넌트를 합치면 79Wt% 포함되어 전체의 80%로 되고 있다.

## 2) 오오다분석의 실험방법과 결과

오오다분석은 스펙터의 선택 감도교정용의 라이브러리를 컴퓨터가 자동적으로 시행한다. 감도교정용의 라이브러리는 랜드윈드 RH x선관의 료기전압(50 KV)와 전류(50 mA)를 사용하였다.

시료에 포함되고 있는 원소상호간의 흡수여기 효과가 보정된 다음에 함유율을 자동적으로 구한다. 이 함유율을 구하기 위한 계산조건은 다음과 같다.

表 3 . Library division for Order Analysis

No.	Elements range	Measured spectrum	Analyzing crystal	Detector	Excitation condition
1	${}_{9}\text{F} \sim {}_{12}\text{Mg}$	$K\alpha$	TAP	F-PC	Both Rh- $L\alpha$ and Rh- $L\beta$ contribute to excitation.
2	${}_{13}\text{Al} \sim {}_{14}\text{Si}$		PET		
3	${}_{15}\text{P} \sim {}_{16}\text{S}$		Gc		
4	${}_{17}\text{Cl}$		LiF(200)		Rh- $L\beta$ contributes to excitation, but Rh- $L\alpha$ does not contribute to excitation.
5	${}_{18}\text{Ar} \sim {}_{21}\text{Sc}$				
6	${}_{22}\text{Ti} \sim {}_{42}\text{Mo}$	$K\alpha$ or $K\beta_1$	LiF(200)	SC	Rh- $K\beta$ contributes to excitation, but Rh- $K\alpha$ does not contribute to excitation.

① 유라바이트시료 등으로 회석재의 지정과 회석률을 정하였다.

(시료 0.3 : 용제 3.0)

② 산화물로서의 계산의 프로그램을 설정하고 측정조건은 표 3 과 같다.

③ 디스크에 격납되고 있는 정성분석결과를 사용한 것이 표 2 의 PF 2 이고 스펙터의 계산 조건의 변경으로 재계산한 것이 표 2 의 PF 3 이다.

### 3) 그룹정량분석의 실험방법과 결과

그룹정량분석은 프로그램에 설정한 원소의 x선강도를 측정하고 펜다멘탈 파라메타법으로 정량연산하는 분석방법이다. 함유율의 계산

표 4. Analytical results of Manjang gul cave rock Sample by group analysis

Component	Spectrum	Raw Int.(KCPS)			Net Intensity (KCPS)	Unnormalized (Wt%)	Normalized (Wt%)	Result (WT%)
		Peak	BG.1	BG.2				
Na <sub>2</sub> O	NaK $\alpha$	0.353	0.044	0.037	0.313	3.063	3.071	3.07
MgO	MgK $\alpha$	1.959	0.105	0.061	1.875	6.464	6.482	6.48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlK $\alpha$	10.602	0.116	0.105	10.493	14.656	14.697	14.70
SiO <sub>2</sub>	SiK $\alpha$	33.593	0.163	0.151	33.437	52.926	53.073	53.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PK $\alpha$	0.837	0.102	0.088	0.742	0.310	0.311	0.31
K <sub>2</sub> O	KK $\alpha$	3.029	0.388	0.292	2.694	1.042	1.045	1.05
CaO	CaK $\alpha$	28.497	0.659	0.711	27.811	7.799	7.821	7.82
TiO <sub>2</sub>	TiK $\alpha$	2.289	0.149	0.120	2.153	2.019	2.025	2.02
MnO	MnK $\alpha$	1.541	0.469	0.405	1.102	0.136	0.136	0.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeK $\alpha$	123.710	1.153	1.035	122.62	11.307	11.338	11.34
TOTAL						99.722	99.999	100.00

은 시료에 포함되고 있는 원소들의 흡수여기효과가 보정된 다음 구하였다. 측정에 사용된 표본은 유리비이트로서 시료가 0.3의 대하여 3.0의 비율로 시행하였다. 이때 백금의 그릇을 사용하였다. 이 그룹정량분석은 오다분석보다도 정도가 높아져 검량선법에 매우 비슷한 결과를 얻게 되었다. 검량선법에 의하여 얻어진 화학분석은 측정자에 의하여 오차가 있다고 생각되나 자동적으로 처리되기 때문에 편리하다. 이 그룹정량분석에 의하여 구해진 수치는 표 4이다.

표 4에 있어 각 스펙터에 대한 생생한 수치를 Raw Intensity로 하고 그 피크에 있어서의 양적인 백그라운드를 BG.2로 하였다. Net Intensity와 Peakdhk B.G1와의 강도의 차이이다. Unnormalized라는 것은 수식조건을 만족하기 위한 최후의 수치이다. Normalized란 이들의 수치를 100% 되게 하여 환산한 수치이다.

#### 4) 만장굴 석주의 연대측정

제주도의 분화활동은 5기에 걸쳐서 19번에 달하는 과정의 활동으로 구분할 수 있는데 지금은 휴화산의 상태로 있다. 연대측정은 삼방산의 암석을 오카야마 이과대학의 연구소 그룹이 K-Ar법에 의하여 실시하였다. 측정의 결과는 약 80만년전 이라고 발표하고 있다. (원·마쯔다·나가오·김·리 1986)

필자는 이 연구소의 이다야박사의 협력을 얻어 만장굴석주의 산암의 측정을 실시하였다. 이 결과는 표 5와 같은데 오래된 것은 42만만년전 새로운 것은 3만년전임을 알 수 있다.(오까다·사와·이다야, 1989, 사와 1987)

표 5. K-Ar age determination of andesite lava stalagmite in Manjang gul cave

Number of Specimen	Numbers in Laboratory	Potassium (wt.%)	Rad. argon $^{40}\text{K}$ -Ar age $(10^{-8}\text{ccSTP/g})$	K-Ar age (Ma)	Non Rad. Ar (%)
SAWA61-102	S 9-57		..... $(40/36 = 291.5)$ ..... MD.C		
	S 9-57	0.81	..... $(40/36 = 293.8)$ ..... Ar C		
	S 9-59	$\pm 0.02$	$0.09 \pm 0.21$	$0.03 \pm 0.07$	99.3
	S 11-353		$0.13 \pm 0.13$	$0.04 \pm 0.04$	98.5
	S 11-355		$0.15 \pm 0.14$	$0.05 \pm 0.05$	98.4
SAWA-62	S 11-354	0.91	$1.49 \pm 1.50$	$0.42 \pm 0.42$	98.5
	S 11-356	$\pm 0.03$	$1.12 \pm 1.48$	$0.32 \pm 0.42$	98.9

### 3. 검 토

현광 x선분석의 신뢰도를 향상시키기 위하여 펜다멘탈 파라메타 법으로 자동 정성분석으로 시작하였고 나중에 오다 분석법을 사용하였다.

최근에 표준시료를 필요로 하지 않는 형광 x선 분석법으로써 감도 라이브리리를 사용하는 펜다멘탈 파라메타법도 있다. 특히 그룹 정량분석법과 같은 결과를 얻게 된다. 여기에서는 만장굴석주의 조성분의 신뢰도를 정확히 알기 위하여 STD-JB-1을 사용하여 실험을 실시하였는데 이 결과는 표 6이다.



표 6. Analytical results of STD JB-1 sample by Group Analysis

Component	Raw Int.(KCPS)			Net Int (KCPS)	Chemical (Wt%)	X-ray(Wt%)		DELTA (Wt%)
	Peak	BG.1	BG.2					
Na <sub>2</sub> O	0.3288	0.0399	0.0347	0.2915	2.83	2.8607	2.8433	0.0307
MgO	2.3660	0.1062	0.0600	2.2828	7.84	7.8956	7.8477	0.0556
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.589	0.1043	0.1012	10.487	14.73	14.7331	14.6438	0.0031
SiO <sub>2</sub>	33.324	0.1632	0.1550	33.165	52.89	52.7742	52.4542	-0.1158
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.7130	0.0940	0.0811	0.6257	0.26	0.2624	0.2608	0.0024
K <sub>2</sub> O	4.0434	0.3747	0.2840	3.7189	1.44	1.4489	1.4401	0.0089
CaO	34.003	0.6497	0.7785	33.286	9.42	9.4421	9.3848	0.0221
TiO <sub>2</sub>	1.5463	0.1349	0.1146	1.4209	1.36	1.3617	1.3534	0.0017
MnO	1.5986	0.4709	0.3891	1.1666	0.16	0.1457	0.1448	-0.0143
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.428	1.1221	0.9324	97.401	9.07	9.0756	9.0206	0.0056
					100.00	100.0000	99.3935	

DELTA의 수치는 다음과 같다.

$$\text{DELTA(Wt\%)} = (\text{NORM.}) - (\text{Chemical})$$

여기서 DELTA는 펜다멘탈 파라메타의 그룹 정량분석으로 구한 수치이다. 그 결과 SiO<sub>2</sub>는 0.056 Wt%이하임을 알게 되었다. 이 오차비율을 계산하면 다음과 같다.

$$= \frac{(\text{NORM.}) - (\text{Chemical})}{\text{Chemical}} * 100 (\%)$$

이 계산결과  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 1.085 Wt%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.923 Wt%이고 그밖에는 0.7 Wt%이하임을 알게 되었다. 따라서 그룹정량분석(표 4의 결과)과 화학분석치를 비교하면  $\pm 0.78$  Wt%이내로 나타난다.

#### 4. 결 론

제주화산동의 연대측정은 K-Ar법에 의한 강산이과대학의 판곡그룹에 의하여 보고되고 있다. (원, 마즈다, 나가오, 김, 리, 1986) 이 보고와 같이 삼방산의 암석은 약 80 만년전으로 되고 있다. 만장굴석주의 수치는 오래된 것이 49 만년전 새로운 암석이 약 3 만년전에 형성된 것을 알게 됐다.

화학분석에 대하여는 보다 오랜시간과 인력이 필요하게 되나 형광 X선분석장치의 신개발에 의하여 정밀도를 높힐 수 있게 되었다. 그 결과 함유율이 큰 콤포넌트는  $\text{SiO}_2$  (53.07 Wt%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (14.70 Wt%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11.34 Wt%)이다. 한편 함유율이 작은 콤포넌트는  $\text{MnO}$  (0.14 Wt%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0.31 Wt%),  $\text{K}_2\text{O}$  (1.05 Wt%)와  $\text{TiO}_2$  (2.02 Wt%)이다.

이들 수치의 정확도를 평가하기 위하여 통상 산업공업기술원 지질조사소의 암석 표준시료(JAI)의 분석을 실시하고 본 FP법의 분석 정도를 충분하게 만족 시키고 있음을 확인 하였다.