

## EPMA의 地質學에의 應用

尙 基 南\*

### The Application of Electron Microprobe Analysis in Geological Science

Ki Nam Sang

**Abstract:** The newly discovered minerals found during 30 years have been discovered with electron microprobe analysis, and several other new minerals have been described largely on the basis of probe analysis.

Widely used types of instrument are the wavelength dispersive spectrometer (WDS) and the energy dispersive Spectrometer (EDS), with emitted X-ray dispersed by a curved crystal that is arranged to satisfy the Bragg equation ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ).

Atomic Nos of Z 4 to 92 can be analyzed quantitatively if they present in amount exceeding 50~100ppm.

The application of the microprobe in mineralogical and geological research is quantitative chemical analysis of grains as small as a few microns in diameter, individual grains in a rock or can be analyzed in thin section and polished section, analysis can be made comparatively short time, methods in non-destructure, to photographical and crystallographical information.

This paper was written in order to document data evaluation procedure for quantitative energy dispersive electron probe analysis.

#### 序 言

岩石鑛物 및 月石의 定量, 定性分析, 固溶體濃度, 累帶構造 等의 研究方法으로 새로이 응용된 것이 Electron Probe Micro Analysis (EPMA) 혹은 X-Ray Micro probe Analysis (XMA) 이다.

최근 EPMA의 活用に 따라 100餘種의 新種鑛物 發見과 每年 30種 以上の 鑛物이 學術誌에 發表되고 있다. 金屬材料, 電子材料, 窯業材料, 高分子 等의 多方面에 응용되고 있다.

Scanning Electron Microscope (SEM)과 Transmission Electron Microscope (TEM) 등이 開發되어 電子線을 試料表面에 (직경±1 $\mu$ m내외)照射 하므로써 X-線으로 各 元素의 분석이 가능하게 되었다.

質量分析의 原理는 프랑스의 Hiller에 의해서 1947년에 發表되었으며 EPMA는 Castaing et. al, (1949)이 고안하여 프랑스 CAMECA회사에서 처음으로 試作하여 研究用으로 1956년에 ONERA와 IRSID에 供給하게 되었다. 1960年 후반기에는 各國에서도 製品을 市

販하게 되었다.

그후 Fitzgerald et. al (1968)이 Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)法을 개발하였으며, Reed & Ware (1973)에 의해 硅酸鹽分析法이 確立되어 定量分析이 가능하게 되었다.

Lamheirich & Foster는 鑛山에서 채취된 Slime을 Li. Drifted Silicon, Solid State Detetor로 鑛產物品位를 究明하였다.

Dunham & Wilkinson (1978)에 의해서 Wavelength Dispersive X-Ray Analysis (WDX)法을 발표하여 EDX법보다 분석시간이 단축된다는 것을 규명하였다.

최근에는 10개이상의 원소에 대한 結果를 1분내에 얻어낼 수 있게 되었다(Peak 분리, ZAF 補正).

이와같이 EPMA를 應用하여 지질학분야에 至大한 貢獻을 하였다.

최근 2,3年 동안에는 국내 各 기관에 도입되어 광물, 압석, 광상분야에의 활용이 기대된다.

#### EPMA의 原理

電子(Electron)를 試料表面에 照射하는 것은 SEM(주

\* 釜山大學校 地質學科

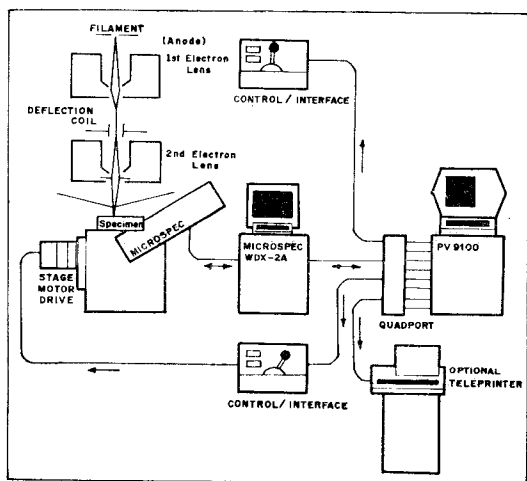


Fig. 1 Schematic diagram of Electron Probe Micro-Analysis.

사전자현미경)이나 TEM(투과전자현미경)은 같은 원리로, 眞空中 텅스텐(W) Filament를 가열시켜 방출된 熱電子를 加速電壓(Accelating Voltage 10~30kV)으로 시료표면에 照射시킨다.

試料中 特定元素에 의해서 發生된 X線의 一部는 試料中에 吸收(Absorption)되고, 一部는 X-線螢光을 발생하게 된다.

성분의 검출은 加速電壓으로 發生된 X-線이 試料中心部를 회절하여 Bragg角에 의해서 선별되어, 檢出器(Detector)로 검출된다.

加速電壓으로 인하여 反射電子비가 增加하므로 補正係數의 增加에 따른 強度比의 測定이 요구된다. 最近에는 WDX法이 開發되어 分析計算은 Peak분리, 補正은 Computer로 처리되고 주요 Program은 Floppy Disk로 내장되고 있다. Floppy Disk에는 標準試料, Bence & Albee法에 의한 補正係數, X-線 Energy와 Absorption Edge가 내장되고 있다.

以前에는 手動操作으로서, 使用者의 숙련도에 따라, 오차의 原因은 X-線分光器의 波長調整, 試料鍊磨의 不正確性, 電子 Beam의 不安定 및 機器의 長時間使用으로 인한 電壓의 不安定에 基因된다. EPMA의 主要機能을 要約하면 다음과 같다(Fig. 1).

分析試料의 鍊磨

EPMA用 試料의 鍊磨方法은 岩石薄片이나 金屬鍊磨片과 같은 方法으로 鍊磨한다. 1次로 연마한 후 편광현미경이나 금속현미경하에서 對象試料의 組成을 관찰하게 된다. 試料를 관찰한 후 酸化크롬(0.5~1μm) 연

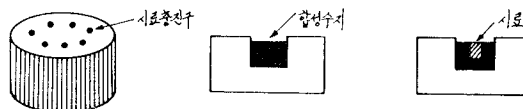


Fig. 2 Diagram of Preparation in Powder Specimens.

마재로 유리板 위에서 연마한다.

최종연마과정에서 Diamond Paste를 使用하는데, DUR Cloth (Nylon) 위에 3μm Diamond Paste에 Lubricant油를 첨가하여 약 30분간 연마한다.

2段階로 MOL Cloth (Silk)로 10~20분간 연마한다.

3段階로, 0.25μm Diamond Paste로 約 10분동안 연마하므로서 분석시료용으로 完成된다.

그러나 2段階에서 연마된 시료를 경하에서 관찰한 結果, 精密히 연마되었으면 三段階過程을 거치지 않아도 된다.

構成시료에 따라 연마방법이 다를 수 있으며 硅酸鹽, 炭酸鹽礦物등은 風化 및 吸着水分包有에 따라서 試料製作法도 다르다.

粉末 혹은 微粒狀의 岩石礦物類는 前述한 方法으로 製作할 수 없으므로, 合成樹脂나 Wood's Metal로 充填하여 연마한다. 試料容器(Sample Holder)의 規格은 2~3cm내외의 직경으로서, 시료를 원형구멍에 충전하여 연마한다.

合成樹脂는 Epoxy, Polyester, Penol 등의 硬化劑와 Aclyle, Polyéster, Vynle 등의 열가소성수지가 사용된다. 이들 合成樹脂는 非電導性(Dielectric)이므로 電導性인 Strues A Nos 1·2를 使用하고, 一部는 低融合金(Bi 50%, Pb 25%, Sn 12~13% Cd 10~12%)을 사용하는 경우도 있다(Donald E.C. et al., 1965) (Fig. 2).

Strues製品인 Dp U+, Pb M Type를 사용하면 시료 연마시간의 단축과 정밀도의 향상을 기할 수 있다.

Vaccum Evaporated Carbon법은 연마시료 표면에 炭素蒸着을 하므로서 電子 Beam의 電導率을 높이기 위한 것이다. 한편 Carbon Film의 두께에 따라서 分析值의 오차를 가지고 올 수 있으므로 증착에 따른 숙련을 요하게 된다.

炭素 두께의 測定은 困難하므로 색깔로서 區分하고 있다(Table 1).

Desborough et al(1971)는 Si, Mg, Al 및 S원소의 分析條件을 加速電壓 6kV 0.04μA 下에서 分析한다고 가정할 때 吸收補正係數, 原子番號등의 補正係數는 無視된다고 報告한 바 있다. 分析의 正確度는 電子 Beam을 吸收하는 Carbon Film Thickness에 따라 영향을 받는다고 지적한바 있다(Keruck et al., 1973).

上述한 바와 같이 X-線強度는 증착막이 있는 경우

**Table 1** Approximate Thickness of Carbon Film.

Approximate Thickness	Color
150Å	Orange
200Å	Indigo Red
250Å	Blue
300Å	Bluish Green
350Å	Greenish Blue
400Å	Pale Green
450Å	Silver Gold

와, 없는 경우를 어느 정도 감소하는지 다음과 같이 설명하였다.

$$\begin{aligned}
 \Delta I &= I - \frac{I_f}{I_0} \\
 &= I \left( 1 - \frac{8.3 \times 10^2 \rho z}{V_0^2 - V_k^2} \right) \text{Exp} \left[ - \left( \frac{\mu}{\rho} \right) \rho z \text{Cosec } \phi \right]
 \end{aligned}$$

- $I_0$  : 막두께 0인 경우의 강도
- $I_f$  : 막두께  $Z(\text{cm})$ 인 경우의 강도
- $\rho$  : 密度
- $V_0$  : 加速電壓
- $V_k$  : 臨界勵起電壓
- $\mu/\rho$  : 質量吸收係數
- $\phi$  : Eurtic Angle.

理論式과 實驗値는 比較의 一致되고  $\text{As}_2 \text{S}_3$  glass 上에는 300Å에서 1200Å의 炭素蒸着후 X-線強度를 조사한 結果  $\text{As } L_{\alpha}$ 線 強度는 200Å에서 600Å까지는 감소안되고 900Å를 초과하면 급격히 감소되고 한편  $\text{SK}_{\alpha}$ 의 강도는 300Å에서 900Å까지는 급격히 감소되고 1200Å의 시료강도는 900Å에서의 強度것과 비교할때 별로 변하지 않는다.

따라서 모든 元素의 X-線強度는 直線의으로 減少하지 않는다.

標準試料나 未知試料의 Carbon Film 處理에 있어서 가능한 同一 Sample Holder로 同一條件下에서 作成하여야 된다. 이와같이 (1) 원자번호 11 (Na) 이상의 원소에 對하여 Carbon 두께의 차이가 200Å 이상이고 加速電壓 20kV일때는 1% 以內의 오차가 생기고 15kV에서는 2% 以內가 생기며 만약 Film 두께差가 100Å 以下의 條件에서는 加速電壓 15kV인 경우 오차가 1% 이내다. 加速電壓 10kV 이하의 조건하에서 Na 以下의 원소에 대한 Carbon 두께로 인한 分析誤差는 현저하다.

前述한바 같이 시료연마과정도 주요할 뿐만 아니라 分析用 Film 두께에 따라 많은 分析誤差가 發生하게 되므로 包有元素에 따른 Carbon Coating에 유의하여야 한다.

**標準試料(Standard Sample, Reference Material)**

암석광물중에는 다량의 산소가 함유되어 있으므로 산소를 정량적으로 측정하기는 곤란하다. 표준시료(자연산 및 합금)는 一般의으로 산화물을 이용한다. 표준시료는 성분의 분포가 균일하여야 하며 시료의 직경이 50 $\mu\text{m}$  내외로 EPMA하에서 분석되어야 된다.

암석광물연구용의 표준시료는 各國에서 研究結果와 표준시료를 開發하여 세계각국의 相關연구기관에 공급하고 있다. (유상 또는 무상)

주요연구기관은 다음과 같다.

CCRMP: Canadian Certified Reference Material Project.

USGS: United States Geological Survey.

USGS-AES: USGS & Association of Exploration Geochemist

NBS: National Bureau of Standard

상기 연구기관에서 가장 많은 종류의 표준시료를 판매하고 있다. 이외에 다음 기관에서도 일부시료를 공급하고 있다.

ASK: Analytisk Sporelement Komit

IAEA: International Atomic Energy Agency

GSJ: Geological Survey of Japan

NIM: National Institute For Metallurgy

규산염광물의 표준시료는 Alkali 성분이 함유되어

**Table 2** Standard Sample.

원 소	광 물 명	비 고
Na	Albite	자 연 산
Mg	Periclase	합 성
Al	Corundum	"
Si	Quartz	자연산 아합성
K	Adularia	자 연 산
Ca	Wollastonite	합 성
Ti	Rutile	"
Cr	Chromite	"
Mn	Rhodonite	합 성
Fe	Hematite	자 연 산
Co	Co-Olivine	합 성
Ni	금 속	합 성
Au-Ag	SRM-481	NBS*
W-Mo	SRM-480	"
Au-Cu	"	"
Fe-Si	SRM-483	"

\* NBS: National Bureau of Standard.

있어 전자 Beam에 약하므로 함유성분이 균질한 유리로 합성하여야 된다. 천연산 중에서도 호주의 NSW, Kaersutite나 일본의 Hachoshima, Olivine 등이 표준시료용으로 규산염 광물분석에 많이 이용되고 있다. 표준시료는 다음과 같다(Table 2).

分析 方法

분석시료(광물, 암석)와 표준시료를 동일한 Sample Holder에 설치한후 전자 Beam을 조사하게 된다.

Warm Up, 가속전압과 조사전류의 설정, 전자 Beam의 조정으로 분석과정이 시작되나 상세한 것은 Fig. 1에 도시하였다. 분석법은 WDX방법과 EDX 방법으로 나뉜다.

WDX방법(Wavelength Dispersive Method)

X-선의 분광을 이용하여 波長別로 분산시킨 후 검출된 Spectrum을 전기신호로 변환하는 것을 WDX 방법이라 한다. 원자번호 4(Z)Be부터 검출이 가능하며 원소에 따라 10~100ppm까지 분석이 가능하다. 回折結晶은 LiF, PET, TAP 및 Stearte 등이 사용되고 파장은 1.14Å부터 92.4Å까지 적용되고 측정기는 Ar-Filled Flow Proportional Counter(FPC)와 Xenon Filled Seald Proportional Counter(SPC)로 측정한다. 최근에는 Microprocessor로 파장, Slit, Slit 위치, 回折結晶선정도 자동으로 처리한다.

EDX방법(Energy Dispersive Method)

넓은 Energy 폭을 가진 X선을 LN(액체질소로 충전), Si 검출기, 입사 X-선 Energy에 比例하기 위하여 변형시켜 분석하는 방법을 EDX방법이라 한다. 분석속도가 빨라서 10성분내외를 1분이내에 결과를 얻을 수 있으며 6(Z)C로부터 검출할 수 있다. 정성과 정량의 두 Program을 적용시키고 경원소는 WDX를 채택하여 ZAF법으로 분석이 가능하다.

補正法(Correction Method)

보정법은 두 방법으로 구분할 수 있으며, 첫째는 경험적 방법과, 둘째는 전자를 Exciting시켜서 X-선 강도에서 발생하는 물리적 특성을 보정한다. 분석 대상 물질은 대부분 자연산의 암석광물이므로 그 구성원소가 다양하기 때문에 X-선 강도를 측정 후 보정법에 의해서 계산(보정계산)을 함으로써 분석치를 구할 수 있다.

Bence and Albee법

Bence & Albee (1968)에 의해서 규산염 광물분석에 적용된 방법이다.

硅酸鹽礦物, 酸化礦物 등의 2成分系에 있어서 酸化物

의 重量濃度(C)와 원소의 特性 X-線 端成分에 대한 強度比와의 관계는 다음과 같은 식으로 설명된다.

$$\frac{I-K_A^{AB}}{K^A AB} = a^A AB \frac{1-C_A^{AB}}{C^A AB} \tag{1}$$

$C_A^{AB}$ : AO-BO 2成分系에 있어 重量濃度(AO).

$K_A^{AB}$ : Background를 뺀 후 補正한 A特性 X線 端成分 AO에 대한 強度比.

$\alpha_A^{AB}$ : AB-AO 합. 加速電壓, X線角에서 정하여지나 Constant.

多成分系의 補正係數( $\beta$ )

$$\beta^A ABC \dots n = \frac{C^A ABC \dots n}{K^A ABC \dots n} \tag{2}$$

$\beta$ 係數의 경우 充分한 精度로  $\alpha$ 係數의 各酸化物重量濃度의 平均이다.

酸化物의 重量濃도가 未詳이므로 K와 C의 近似值로  $\beta$ 를 求하여 K와  $\beta$ 에서 C를 구하는 계산을 구하여 推定值를 구한다.

$\alpha$  factor는 10特性 X線과 11個酸化物로 하여 一部實驗과 計算으로 구하여진다. 本方法은 Correction Methods로서  $\alpha$ 係數는 여러가지 加速電壓, 取出角을 쉽게 求할 수 있다.

예를 든다면  $Fe_2O_3$ 와  $FeO$ 의 換算方法은 O, Fe 값을 구하여  $Fe_2O_3$ 와  $FeO$ 의 強度比를 구하면 된다.

ZAF補正法(원자번호(Z), 흡수(A), 형광보정(F))

EPMA測定에 있어서 物理的現象은 원자번호(Z)에 따라 X-線試料에 의한 吸收(A) 2次 X-線 發生에 따른 螢光(F) 등을 ZAF 補正法이라 칭한다. ZAF補正法の 처음試圖는 Sweatman and Long에 의해서 이루어졌다.

그후 Heinrich는 Sweatman et al. 법을 一部修正하여 發表하였다.

Long(1969)에 의하면 ZAF補正法을 다음과 같이 설명하고 있다.

$$C_{true} = C_{measured} \times \frac{R_0}{R_1} \times \frac{S_1}{S_0} \times \frac{f(x)_0}{f(x)_1} \times \frac{(1+\gamma_0)}{(1+\gamma_1)} \times \frac{1+\phi_0}{1+\phi_1}$$

(原子番號補正) (吸收補正) (螢光補正) (螢光補正) (特性×線) (白色×線)

0: 標準試料

1: 未知試料

原子番號 補正에는 Duncumb et al.(1966), 吸收補正은 Heinrich(1968), 特性 X線에 의한 螢光補正은 Reed(1965)에 의해서 各種 Program이 開發되었다.

## 研究 動 向

EPMA가 開發된 1960年度 初期에는 金屬組成研究에 많은 應用을 하였으며, 그 후 1960年度 後半부터는 地質學分野에 응용하기 始作하였다.

EPMA는 원소조성이 復雜하지 않은 金屬(Alloy)分野에는 쉽게 適用되어 왔으나 元素組성이 復雜한 鑛物은 測定補正에 있어서 많은 問題點을 던지고 있었다. Bence and Albee法에 의한  $\alpha$ -factor 補正, Sweatman-Long法에 의한 ZAF法 確立과 電子計算機의 急速한 發達로 結果가 신속히 처리되었다. 과거 15年동안 선진국에서는 地質, 鑛床, 鑛物學研究에 至大한 貢獻을 하였다.

EPMA를 이용하여 1960年初 최초로 발견된 新種鑛物로서, Stumpfl가 西아프리카 Drikop鑛山의 白金鑛石中에서 白金化合物 Pt Sb<sub>2</sub>를 發表하였다. 當時에 新種鑛物로 記載한 것 中 Iazarevicitc(Cu<sub>3</sub> As S<sub>4</sub>)와 EPMA 發明者의 이름을 따서 Castaingite(Cu Mo<sub>2</sub> S<sub>5</sub>)로 命名하였으나 發見後 既鑛物로 究明된 例도 있다.

Iazarevicitc=Arsenosulnanite

Castaingite=Molybdenite

EPMA分析에 의해서 新種鑛物이 150餘種, 隕石 19種, 月石中 3種이 최근 80년까지 규명되었다.

既發表된 鑛物化學組成도 EPMA에 의거 訂正된 例를 들면 다음과 같다.

Frieslebenit는 Ag<sub>5</sub>Pb<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>12</sub>-Ag Pb Sb S<sub>3</sub>인 것을 立證하였다. 累帶構造로 1961年 Bahezre et al(1961)에 의해서 Cassiterite 중에는 함유된 색깔에 따라 Ti, Fe, Ta가 함유된 累帶構造를 처음으로 發見하였으며, Leung(1974)는 Titan-Augite의 Sectoral Growth를 Alkali Basalt 中에서(100), (110), (010)에는 Al, Ti, Fe가 存在하며(111)에는 Si, Mg가 存在하는 것을 究明하였다.

또한 Hawaii 溶岩湖의 225ft 斷面試料 10개를 採取하여 輝石, 長石, Spinel, Fe-Ti 酸化物, 유리質 등을 分析한 結果, 上部 急冷部와 內部 過度差位를 究明하게 되어 火山岩의 magma에 대한 化學組成究明에 많이 應用되고 있다.

鑛石鑛物研究에 있어 鍊磨薄片으로 鑛物組成을 究明함과 同時에, 定性, 定量分析值를 구하여 化學組成, 固溶體組成을 究明하므로 Mineral Succession과 Ore Genesis를 研究하게 된다.

## 結 言

EPMA의 研究領域은 1) 固溶體組成的 決定, 2) 化

學組成究明, 3) 相平衡研究, 4) 鑛石 및 脈石鑛物의 化學組成, 5) 新鑛物과 誤認鑛物의 究明, 6) 鑛床生成條件의 推定 등을 들 수 있다.

國內의 當面課題로는 標準試料, 合成試料의 確保, 各元素에 대한 Program 開發과, 기기값이 臺當 2억원(約 25萬弗) 이상의 高價의 기기이므로 維持管理에 人的 資源確保와 運營費의 貳반침이 요청된다.

## 參 考 文 獻

- Bahezre, P.C., Captitant, M. and Dung, P.K. (1961) Bull. Soc., Simmons.
- Beaman, D.R. and Isasi JA. (1970) Anal. Chem., v. 42, 1540p.
- Bence, A.E. and Albee, A.L. (1968) Jour. Geol., v. 76, 382p.
- Castaing, R. (1951) Ph.D. Thesis University of Paris.
- Charles, M., Taylor and Arthur, S. Redthe (1965) Economic Geology., v. 60, p.1306-1319.
- Desborough, G.A. and Heidel, R.H. (1971) Am. Mineral., v. 56, 2129p.
- Duncumb, P. and Shield, P.K. (1966) The Electron Microprobe. John Wiley Wiley N.Y.
- Dunham, A.C. and Wikinson, F.C.F. (1978) X-ray Spectrometer., v. 2, p.69-74.
- Fitzerald Keil. and Heinrich (1968) Science., v. 159, 3814p.
- Heinrich, K.F.J. (1968) Advance S-ray Anal., v. 11, 40.
- Heinrich, K.F.J. (1972) Anal. Chem., v. 44, 350p.
- Henoc, J. (1968) Quantitative Electron Probe Micro Analysis., U.S.G.S., 197p.
- Innos, P.P. and Pluth, D.J. (1970) Soil Sci. Soc. Am., Proc. v. 33, 483p.
- Leung, L.H. (1974) Am. Mineral., v. 59, 127p.
- Kerrick, D.M., Eminhizr, L.B. and Willaume, J.F. (1973) Am. Mineral., v. 58, 920p.
- Reed, S.J.B. (1965) Brit. J. Appl. Phys., v. 10, 332p.
- Reed, S.J.B. and Ware, N.G. (1973) X-ray Spectrometer 2, p.69-74.
- Springer, G. (1967) Neues Jahrb Mineral Abh. 241p.
- Sweatman, T.R. and Long, J.V.P. (1969) J. Petrol., v. 10, p.332-382.
- Wesley, M. Jhonson and John, A. Maxwell (1981) Chemical Analysis. John Wiley Sons. N.Y. v. 27,

p. 415-425.

(Periodicals)

MICRON: The International Journal of Electron Microscopy, Electron Probe Micro-Analysis and Associated Techniques. Pergamon Press. N.Y.

The EDAX EDITor International.

Applied Spectroscopy: Society for Applied Spectro-

scopy.

Computers & Geosciences, Pergamon Press. N.Y.

Journal of Mineralogical Society of Japan: Studies on the Chemical Composition of Minerals by Electron Probe Micro Analysis, Special Issue (1966).

X-ray Spectrometer.