

## Rietveld Refinement 방법을 응용한 장석 혼합시료의 정량분석 연구

### Quantitative Analysis of Feldspar Mixture Samples Using the Rietveld Refinement Method

심상현(Sang-Heon Shim)\* · 안중호(Jung Ho Ahn)\*\* · 김수진(Soo Jin Kim)\*

\*서울대학교 지질학과

(Department of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

\*\*충북대학교 지질학과

(Department of Geological Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea)

**요약** : 엘바이트(albite)와 석영, 그리고 미사장석(microcline)과 엘바이트의 표준 혼합물 시료를 마련하여 이들에 대해 Rietveld refinement 방법을 사용하여 정량분석 및 결정구조분석을 실시하였다. Rietveld refinement 방법을 이용한 정량분석 결과의 표준편차는 엘바이트와 석영의 표준 혼합물 시료의 분석시에는 4 wt%, 미사장석과 엘바이트의 표준 혼합물 시료의 분석시에는 1 wt%인데 이것은 분리된 피크를 이용하는 기존의 XRD 정량분석법의 결과에 비해 훨씬 향상된 것이다. 또한, 정량분석과 동시에 얻어지는 각 구성광물의 단위포상수값도 정확하게 측정되는 것으로 검증되었다.

엘바이트와 석영의 표준 혼합물처럼 서로 다른 결정입자의 배열 특징을 가진 광물로 구성된 시료의 정량분석 결과에는 실제 무게비와 비교할 때 규칙적인 편이현상이 나타난다. 관찰된 결정입자의 배열현상지수(preferred orientation parameter)와 R-값은 결정입자의 특정방향으로의 배열효과가 미치는 영향이 Rietveld refinement 분석시에 완벽하게 계산될 수 없기 때문에 규칙적인 편이가 발생하는 것임을 지시해 준다. Dollase-March 및 Rietveld-Toraya 함수와 같은 결정입자의 배열현상 보정방법은 정확한 단위포상수(unit-cell parameter)의 측정에는 도움을 주지만 정량분석결과를 향상시키는 데는 한계가 있는 것으로 보인다. 시료중에서 결정입자의 배열현상을 뚜렷히 보이는 광물의 무게비는 실제값보다 약간 크게 측정되는데, 이러한 현상은 결정입자의 외형 때문에 마운트된 시료표면에서 일어나는 효과에 의한 것으로 판단된다.

Rietveld refinement 방법은 분말 X-선 회절도형의 피크들을 분리할 필요없이 회절도형전체를 한꺼번에 분석함으로써 피크의 중첩현상을 극복할 수 있고, 기존의 XRD 정량분석법에 비하여 입자의 배열현상의 문제점을 최소화시킬 수 있다. 또한 refinement된 정확한 단위포상수값이 회절도형의 비례상수와 함께 정량화하는 식에 사용되므로, Rietveld refinement를 이용한 정량분석법은 매우 정확한 광물학적 분석결과를 얻을 수 있는 방법으로 판단된다.

**ABSTRACT** : The quantitative and structural analysis of the binary standard mixtures of albite and quartz, and microcline and albite were carried out using the Rietveld refinement method in order to investigate the accuracy and precision of the method. The quantitative analysis using the Rietveld method results in a standard deviation of 4 wt% for the albite-quartz standard mixtures and 1 wt% for the microcline-albite standard mixtures, suggesting that its accuracy is far better than that of the conventional XRD method in which only a few selected peaks are utilized. Furthermore, the unit-cell parameters of

component minerals in mixtures were also estimated accurately during the analysis.

It was observed that the refined weight fractions deviate systematically from their measured values when the method is applied to the mixtures that contain minerals with different degrees of preferred orientation, such as albite-quartz mixtures. The preferred orientation parameters and R-values suggest that the systematic deviation is caused as a result of the preferred orientation effect of feldspar crystallites. It is evident that the preferred orientation corrections are of help for the accurate determination of unit-cell parameters, although they may not improve the result of quantitative analysis significantly. The refined weight fraction of the mineral with higher degree of preferred orientation in mixture is greater than the measured one. This is apparently caused by the effect of geometry of feldspar crystallites in the surface of the mounted sample.

The Rietveld refinement method minimizes the problems inherent in the traditional XRD methods, such as the line overlap, primary extinction, and preferred orientation effect, by fitting every data point in a whole pattern explicitly. Furthermore, accurate unit-cell parameters as well as scale factors that can be obtained from the Rietveld refinement are used for the quantification. The present study demonstrates that the Rietveld method yields far more accurate analytical result than the conventional XRD quantitative analysis method does.

## 서 언

분말시료를 이용한 X-선 회절분석법(XRD)은 지난 수십년간 광물 및 다른 결정질시료 감정의 표준 방법이었다. 이 방법은 3차원 결정구조에 대한 정보를 1차원의 회절도형(diffraction pattern)으로 얻는 과정에서 피크(peak)의 중첩현상이나 Bragg 회절선의 강도(intensity)에 대한 정확한 측정의 어려움과 같은 문제점 때문에 결정구조에 대한 정확한 연구에는 부적합한 것으로 알려져 왔다. 그러나, 컴퓨터가 장착된 X-선 회절기와 whole-pattern fitting structure refinement 방법의 발달로 인하여 X-선 회절도형상에 존재하는 모든 정보를 활용할 수 있게 됨으로써 분말 X-선 회절 자료를 이용한 결정학적인 연구까지 가능하게 되었다(Post and Bish, 1989).

초기의 whole-pattern fitting structure modeling 방법은 관찰된 회절도형과 계산된 회절도형간에 단순한 비교에서 시작되었다. 그후 Rietveld (1967, 1969)가 이 방법을 최소제곱법(method of least squares)과 결합함으로써 크게 발달하게 되었다. 즉, 결정구조모델, 광물입자의 배열현상(preferred orientation)과 기기 자체에서 오는 모든 효과(instrumental effect)를 고려하여 어떠한 시료에 대하여 예상되는 X-선 회절도형을 계산한 후, 이 계산된 회절도형이 실제 XRD를 이용하여 얻은 회절도형에 잘 일치되도록 계산에 사용된

여러 지수(parameter)들을 변화시켜 가면서 최소 제곱법에 의해 두 회절도형간의 잔차를 최소화하여 결정구조에 대한 정보를 얻는 방법이다. 결국 이 방법을 사용함으로써 X-선 회절도형에서 최대한의 정보를 정량적으로 얻어낼 수 있다.

결정등의 크기가 너무 작지 않고 결정결함(defect)이 거의 없는 단결정을 필요로 하는 단결정 X-선 회절분석법과는 달리 Rietveld refinement 방법은 분말시료를 이용한 X-선 회절도형을 사용함으로써 미립자로 산출되는 점토광물(kaolinite: Switch and Young, 1983; Bish and Von Dreele, 1989; chamosite: Walker and Bish, 1992; nacrite: Toraya et al., 1980; muscovite: Sato et al., 1981), 제올라이트(Carlidge et al., 1984; McCusker et al., 1985; Baerlocher, 1984), 산화망간광물(Post et al., 1982)과 같은 광물의 결정구조연구가 가능하게 되었다. 그리고, Rietveld refinement 방법과 Fourier 분석법을 같이 사용하여 제올라이트나 산화망간광물(Post and Bish, 1988)의 격자내에 간극에 존재하는 양이온이나 분자의 위치를 연구할 수 있다. 이 방법은 또한 합성된 세립질의 광물의 결정구조분석에도 사용된다(Raudsepp et al., 1987a, 1987b, 1990; Robert et al., 1989; Della Ventura et al., 1993a, 1993b).

광물의 혼합물시료에 대한 정량분석은 최근 Rietveld 방법의 중요한 적용분야 중 하나로 대두되고 있다(Post and Bish, 1989; Bish and Post,

1993). 이론적으로 볼 때 Rietveld refinement 방법은 X-선 회절도형 전체를 사용하기 때문에 몇몇 피크만을 사용하는 기존의 XRD를 이용한 정량분석법보다 상당히 정확한 결과를 줄 것으로 예견되어 왔다. 또한, 이 방법은 시료의 각 구성 광물에 대한 광물학적인 연구도 동시에 가능하게 해주므로 혼합물에 대한 최대한의 정보를 한꺼번에 얻을 수 있다. 따라서, 이 방법은 지질학의 제 분야에서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 예상되어왔다. 하지만 Bish와 Howard(1988)가 Rietveld refinement를 이용한 정량분석법을 발표한 이래로 이 방법은 아직 널리 적용되고 있지는 않다(Hill and Howard, 1987; Bish and Howard, 1988; Bish and Post, 1988, 1993; Hill et al., 1993).

Bish와 Post(1988, 1993)는 수 종류의 광물 혼합물 시료에 대해 Rietveld 방법을 적용하였다. 이들은 특정비로 섞은 표준시료(clinoptilolite-corundum, quartz-corundum, hematite-corundum, biotite-corundum)에 대하여 그 정확도(accuracy)를 검증한 뒤 자연산의 장석혼합물과 화강암시료에 대하여 이 방법을 적용하였다. 정량분석 결과는 상당히 정확한 것으로 밝혀졌으며, 결정구조에 관한 자료도 정확히 측정될 것으로 예상되었다. 하지만, 이들은 표준시료로 50:50으로 혼합된 시료만 사용하였고, 특히 결정입자의 배열 효과와 같이 자연산 광물의 분말시료에 대한 XRD 분석시에 나타날 수 있는 여러 현상들이 정량분석에 미치는 영향과 결정구조에 관한 자료의 정확성 또한 검증하지 않았다.

이 연구에서는 결정입자의 배열효과가 서로 크게 다른 엘바이트(albite)와 석영으로 구성된 표준시료(standard sample) 및 결정입자의 배열효과가 서로 유사한 미사장석(microcline)과 엘바이트로 표준시료를 각각 준비하여 이 두 결과를 비교분석하여 이 효과가 정량분석 결과와 결정구조 분석결과에 미치는 영향을 살펴 보았다. 특히, 표준혼합물시료를 여러 가지 혼합비로 준비하여 정량분석 결과의 정확도를 확인하였고, 또한 각 구성광물의 단위포상수(unit-cell parameter)를 측

정하여 그 정확도를 검증하였다.

## 연구 방법

표준시료를 마련하기 위하여 엘바이트, 미사장석, 석영의 순수한 시료를 사용하였다. 엘바이트는 미국 샌디에고의 리틀쓰리(Little Three) 페그마타이트 중의 포켓으로부터 얻어졌다. 이 엘바이트는 벽개가 발달한 조립질 입자로서 intergrowth가 관찰되지 않는 깨끗한 결정이다. 동일 시료에 대한 Stern 외(1986)의 EPMA(Electron Probe Microanalyzer) 분석결과(Table 1)로 보아 이 시료는 거의 순수한 엘바이트이며 소량의 Sr과 Ba이 함유되어 있음을 알 수 있다. Kroll과 Ribbe(1983)가 제시한 관계식을 사용하여 이 시료의 단위포상수로부터 Al/Si 질서도(ordering)를 계산한 결과, 이는 ordering 이 거의 완전한 상태인 low albite로 분류되었다. 미사장석의 표준시료는 엘바이트와 동일한 지역에서 산출된 퍼어타이틱 미사장석(perthitic microcline)을 K으로 치환하여 얻었다. 이 시료는 prism, pinacoid 상의 자형 결정으로 산출되며, 이에 대한 EPMA 분석결과 평균 Or98Ab2의 성분을 나타내고 누대구조는 관찰되지 않는 것으로 밝혀졌다(Table 1). 이 시료에서 소량의 Sr은 엘바이트의 결정구조보다 미사장석의 결정구조에 선택적으로 잘 함유되는 경향을 보이지만, 미사장석은 거의 순수한  $KAlSi_3O_8$ 이다. Kroll과 Ribbe(1983)가 제시한 관계식을 이용한 결과, 역시 Al/Si의 질서도가 거의 완전한 상태인 maximum microcline으로 분류되지만 이 시료는 약 10 wt%의 퍼어타이틱 엘바이트(perthitic albite)를 함유하고 있음이 알려졌다. 따라서, 순수한 미사장석 시료를 얻기 위하여, 이 시료를 약 790 °C의 KCl의 용융체에서 Na을 K으로 치환하였는데, 이 처리는 시료의 결정구조에서 Al/Si 질서도에 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다(Kroll and Ribbe, 1983). 석영시료는 광물 포유물을 함유하지 않은 깨끗한 결정을 선택하였다.

정확한 분말 X-선 회절도형을 얻는데 있어서 시료의 준비과정은 매우 중요하다. 시료를 10  $\mu$ m

**Table 1.** Chemical composition of microcline and albite in perthitic microcline and low albite by microprobe analysis (Stern et al., 1986).

	Perthitic microcline		Albite
	Microcline	Albite	
	<b>wt% oxide</b>		
SiO <sub>2</sub>	64.42	68.55	68.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.07	19.32	19.52
FeO	0.08	0.06	0.09
CaO	0.01	0.01	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.25	11.64	11.82
K <sub>2</sub> O	16.39	0.15	0.18
SrO	0.69	0.06	0.02
BaO	0.01	0.01	0.01
Total	99.92	99.80	99.91
	<b>Cations on the basis of 8O</b>		
Si	2.997	3.001	2.988
Al	0.991	0.997	1.008
Fe	0.003	0.002	0.003
Ca	0.000	0.000	0.002
Na	0.023	0.988	1.004
K	0.973	0.008	0.010
Sr	0.019	0.002	0.001
Ba	0.000	0.000	0.000
	<b>mol%</b>		
Or	97.7	0.8	1.0
Ab	2.3	99.2	99.0
An	0.0	0.0	0.0

이하의 입자크기로 분쇄하고 시료를 올바르게 마운팅하는 것으로 결정입자의 배열효과를 크게 감소시킬 수 있으며 또한 소멸현상(extinction), 입자크기의 분포, 미소흡수효과(microabsorption)에서 오는 오차도 줄일 수 있다(Klug and Alexander, 1974). 따라서, 이 연구에서 각 시료는 아세톤과 함께 ceramic pestle에서 분쇄한 후 agate mortar와 아게이트 진동과쇄기(agate vibrating mixer mill; Miramura Riken)를 이용하여 10  $\mu$ m 이하로 과쇄하였다.

Rietveld refinement를 이용한 정량분석의 정확도와 정밀도를 알아보기 위하여 두 종류의 binary 표준 혼합물을 준비하였다. 엘바이트와 석영의 표준 혼합물은 분말 혼합물 시료내에서 구성광물간의 입자의 배열성 차이가 정량분석 및 결정구조분석시에 어떠한 영향을 미치는가를 관찰하기 위하여 준비하였다. 또한 미사장석과 엘바이트의

**Table 2.** Synthetic binary standard mixture samples used in the Rietveld refinements.

Albite-quartz mixtures			Microcline-albite mixtures		
Sample name	wt% of albite	wt% of quartz	Sample name	wt% of microcline	wt% of albite
Ab10Qtz90	10.10	89.90	Mc10Ab90	9.95	90.05
Ab30Qtz70	29.99	70.01	Mc30Ab70	30.03	69.97
Ab40Qtz60	39.66	60.34	Mc50Ab50	50.06	49.94
Ab50Qtz50	50.02	49.98	Mc70Ab30	69.97	30.03
Ab60Qtz40	60.12	39.88	Mc90Ab10	89.94	10.06
Ab70Qtz30	70.03	29.97			
Ab90Qtz10	90.12	9.88			
Ab99Qtz01	99.11	0.89			

**Table 3.** X-ray diffraction condition used in the experiments.

operation condition	40kV and 30mA, CuK $\alpha$ radiation
accessories	0.15 mm receiving slit, 1° divergence and antiscatter slits, 0.45 mm monochromator receiving slit, and curved graphite diffracted-beam monochromator
counting time	1 second for all the samples
step intervals	0.08° for the albite-quartz standard mixtures 0.02° for the microcline-albite standard mixtures
2 $\theta$ ranges	20-100° 2 $\theta$ for the albite-quartz standard mixtures 20-80° 2 $\theta$ for the microcline-albite standard mixtures

표준 혼합물은 비슷한 결정구조에서 오는 피크의 극단적인 중첩현상이 정량분석 및 결정구조분석시에 미치는 영향을 관찰하고, 또한 실제 자연산의 퍼어타이트(perthite)의 분석에 대한 이 방법의 응용 가능성을 평가하기 위하여 준비하였다. 각 표준 혼합물 시료는 전자저울을 이용하여 여러가지 혼합비로 준비하였다(Table 2). 각 시료는 알루미늄 홀더(20×20×1.6 mm)에 마운팅하였는데, 분말시료 내에서 광물 입자의 방향성을 최소화하기 위하여 시료를 마운팅한 후 표면을 면도날로 긁었다. 이러한 처리는 시료를 홀더에 채우는 과정에서 분말 입자가 방향성을 갖지 않도록 해주며 표면의 평탄성은 실험에 영향을 주지않을 정도로 유지해 준다(Raudsepp et al., 1990).

각 시료에 대한 X-선 회절실험은 Table 3에 명시된 측정조건하에서 MAC automated diffractometer를 사용하여 실시하였다. 엘바이트와 석영의 표준혼합물 시료에 대해서 step interval과 step counting time은 Hill과 Madsen(1984, 1986)이

**Table 4. Rietveld refinement condition used in the refinements.**

profile shape function	pseudo-Voigt function (David, 1986)
FWHM	equation of Caglioti et al.(1958)
peak asymmetry	2θ range 20-40° with the semiempirical relation
calculated interval	a twentieth of the FWHM
background	polynomial function
preferred orientation	[001] for microcline and albite
correction	[011] for quartz
fixed parameters	positions of all atoms, individual isotropic and anisotropic temperature factors, and occupancy factors

제시한 serial correlation을 최소화하는 회귀분석상의 최적조건(optimal condition)에 가깝도록 선택되었다. 하지만, 미사장석과 엘바이트의 표준혼합물 시료에 대해서는 그 X-선 회절도형이 심한 피크의 중첩현상을 보여 좀더 짧은 step interval을 선택하였다.

Rietveld refinement에 사용된 컴퓨터 프로그램은 DBWS-9006PC(Sakthivel and Young, 1992)이다. 이 프로그램은 DBW3.2(Wiles and Young, 1981)의 최근 버전으로, 원래 PC용으로 만들어졌으나, 이 연구에서는 Cyber 962-31에서 사용할 수 있도록 수정하였다. 초기 광물결정구조 모델로 미사장석에 대해서 Dal Negro 외(1978), 엘바이트에 대해서 Armbruster 외(1990)의 단결정 XRD 결과를 이용하였으며, 석영에 대해서는 Young 외(1977)의 Rietveld refinement 결과를 사용하였다. 각 시료에 대한 refinement의 조건들은 Table 4와 같다. 각 refinement의 과정에서 장석과 석영의 구성원자의 위치는 그들의 isotropic, anisotropic temperature factor와 함께 초기 모델의 값으로 고정되었다. 또한, 각 site의 occupancy factor는 측정된 화학조성에 맞추어 고정시켰다. 미사장석과 엘바이트의 표준혼합물 시료에 대한 refinement는 20-80° 2θ의 범위로 제한하였는데, 이는 80° 2θ 이상의 범위에서는 장석의 피크가 배경강도(background intensity)로부터 명확하게 구분되지 않아 refinement 결과에 큰 영향을 주지 못하기 때문이다.

계산된 회절도형이 실험에 의해 얻은 회절도형

에 잘 맞도록 실험조건에 관련된 변수를 조절한 후에 다음과 같은 순서로 refinement를 진행하였다. 우선 비례상수(scale factor)와 배경강도에 관련된 변수만을 변화시킨 후 단위포상수와 sample displacement correction에 관련된 변수를 변화시켰다. 이후의 과정에서는 피크의 형태상수(peak shape parameter), overall temperature factor, 결정입자의 배열상수(preferred orientation parameter), 피크의 비대칭상수(peak asymmetry parameter)를 차례로 변화시켜가며 refinement를 진행시켰다. 최종 수렴조건은 변수의 변화량을 표준편차의 0.3 이하가 될 때로 정하였다.

엘바이트와 석영의 표준혼합물 시료에 대해서는 결정입자의 배열효과를 보정하지 않은 것, Dollase-March의 함수를 사용하여 보정한 것, 그리고 Rietveld-Toraya의 함수를 사용하여 보정한 것 등 세 종류의 refinement를 실시하였다. 그러나, 장석은 분말시료상에서 결정입자가 뚜렷한 배열성을 보이므로, 미사장석과 엘바이트의 표준혼합물들은 Dollase-March 함수를 사용한 것과 Rietveld-Toraya 함수를 사용하여 보정한 것 등 두 종류의 refinement만을 실시하였다.

Rietveld refinement 결과로부터 혼합물 내의 각 구성광물의 무게비(weight fraction)는 비례상수(scale factor)와 무게비의 관계를 이용한 다음 식을 이용하여 구했다(Bish and Howard, 1988).

$$W_i = \frac{S_i \rho_i V_i^2}{\sum S_i \rho_i V_i^2} \quad (1)$$

식 (1) 에서  $W_i$ 는 i번째 구성광물의 시료 내에서 무게비이고,  $S_i$ 는 Rietveld refinement로부터 구해진 i번째 구성광물의 비례상수이고,  $\rho_i$ 는 i번째 구성광물의 밀도이고,  $V_i$ 는 i번째 구성광물의 단위포부피(unit-cell volume)이다. 위 식에서 단위포부피는 Rietveld refinement로부터 구한 단위포상수로부터 계산하였다. 그리고, 구성광물의 무게비와 그 광물의 단위포부피의 표준편차값은 각 상수(parameter)의 추정표준편차(estimated standard deviation)에 대해 error propagation law를 이용하여 계산하였다.

## 결 과

## 앨바이트와 석영의 표준 혼합물 시료의 분석

Fig. 1, 2, 5, 6는 시료로부터 실제 측정된 광물 무게비(actual weight fraction)에 대하여 계산된 무게비(refined weight fraction), 광물입자의 배열 상수(preferred orientation parameter), 단위포 상수를 나타낸다. step width와 counting time은 Hill과 Madsen(1984, 1986)이 제시한 회귀분석상의 최적조건에 가깝게 선택되었으므로, Ab10Qtz90, Ab90Qtz10, Ab99Qtz01같은 시료의 경우를 제외하고 refinement를 통해 얻은 각 상수(parameter)의 추정표준편차는 그들의 실제값에 가깝다고 생각된다. 하지만, 이 refinement로부터 구한 광물의 무게비에 대한 표준편차값을 구하는 과정에서 Stern 외(1986)의 EPMA에 의한 화학분석치에 대한 표준편차가 제시되어 있지 않아 이를 고려하지 않았다. 따라서, 이들의 표준편차값은 실제보다 약간 작게 측정되었다.

정량분석결과 얻은 앨바이트의 무게비값은 결정입자의 배열현상을 보정하지 않은 refinement와 Dollase-March 보정을 한 refinement에 대해서 실제값과 추정표준편차( $1\sigma$ ) 범위에서 대개 일치하고 있음이 관찰되었다(Fig. 1). 이들 구해진 무게비값은 대개 4 wt% 범위에서 실제값과 일치되며, 이는 대개 7-10 wt% 내외에서 실제값과 일치하는 XRD를 이용한 기존의 정량분석법(Pawloski, 1985; Ferguson and Ball, 1987; Maniar and Cooke, 1987)과 비교하면 훨씬 정확한 것이다. 또한, 기존의 XRD 정량분석법이 5 wt% 이하의 광물에 대해서는 감정도 힘든데 비해, 이 방법을 통하여 1 wt% 미만으로 포함된 석영의 존재여부를 계산된 회절도형과 관찰된 회절도형의 차이(Fig. 2)로부터 알아낼 수 있고 무게비도 정확하게 측정되어, 이 방법은 소량으로 포함된 광물에 대해 정확한 감정뿐만 아니라 정확한 정량분석까지 가능하게 해줄 수 있다. 계산된 앨바이트 무게비의 추정표준편차는 실제값보다 작은 값이므로, 이들 refinement에 대한 계산된 앨바이트의 무게비는 실제  $1\sigma$ (true  $1\sigma$  level)에 대해선 실제값과 일치될 것이다. 따라서,

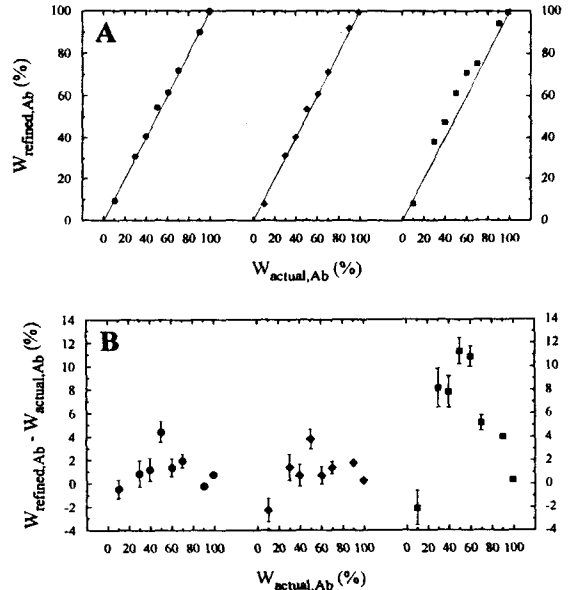
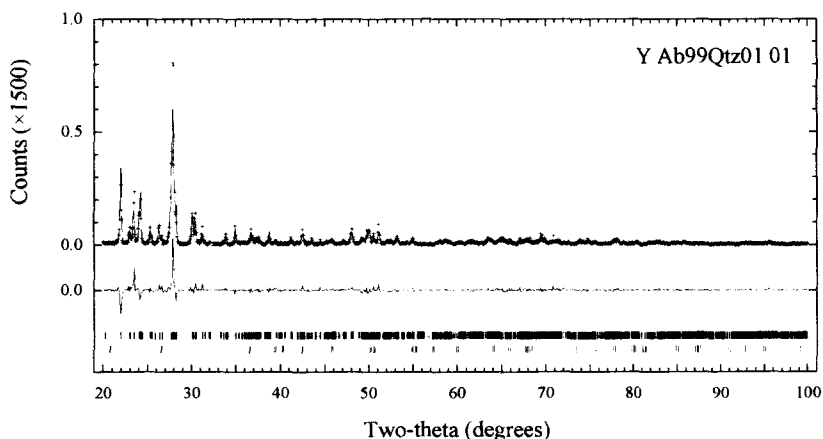


Fig. 1. (A) Refined weight fractions of albite in the albite-quartz mixtures, and (B) difference between the refined weight fraction of albite and actual one for each mixture. ●: data of the refinement without preferred orientation correction, ◆: data of the refinement with the Dollase-March correction, ■: data of the refinement with the Rietveld-Toraya correction.

이들 refinement는 비교적 올바르게 실행되었음을 알 수 있다.

계산된 무게비값은 실제값과 약간의 차이를 갖고 있음을 알 수 있는데, Ab10Qtz90 시료의 경우를 제외하고는 모든 계산된 앨바이트의 무게비는 실제값보다 크다(Fig. 1b). 결정입자의 배열현상을 보정하지 않고 구한 무게비의 오차값의 변화양상은 Dollase-March 보정을 해서 얻은 것에 대한 오차값의 변화양상과 유사함이 관찰되었다. 또한, 각 시료에 대하여 이들 두 가지 종류의 refinement에 대한 오차값은 서로 같거나 Dollase-March 보정을 실시한 것에 대한 오차값이 상대적으로 작다. 한편 Rietveld-Toraya 보정을 실시한 refinement에 대한 오차값은 위의 두 종류의 refinement 경우 보다 훨씬 커서 이 보정법은 정량분석에서 결정입자의 배열현상의 보정에는 적합하지 않음을 알 수가 있다.



**Fig. 2.** Observed (pluses) and calculated (line) diffraction patterns for Ab99Qtz01 mixture without preferred orientation correction ( $R_p=22.90\%$ ,  $R_w=29.35\%$ ). The lower curve shows the difference between the observed and calculated patterns. Tick marks indicate positions of Bragg reflections of albite (upper) and quartz (lower).

Fig. 3a는 엘바이트 결정입자의 배열지수를 도시한 것으로 이 지수값이 1에 가까울수록 배열현상이 줄어들어 가는 것이고 0에 가까울수록 심화됨을 의미한다. 계산된 엘바이트 무게비의 오차가 상대적으로 큰 시료는 엘바이트 결정입자의 배열현상이 두드러진 것에 해당한다(Fig. 3a). Dollase-March 보정과정에서 구한 엘바이트와 석영 입자의 배열현상에 관한 지수( $G_1$ )의 차이가 무게비에 따라 변화하는 양상(Fig. 3b)을 보면, 이 양상이 결정입자의 배열효과를 보정하지 않고 구한 엘바이트 무게비의 오차가 변화하는 양상(Fig. 1b)과 일치함을 알 수 있다. 이는 시료를 구성하고 있는 광물간에 입자의 배열현상에 차이가 클수록 구해진 무게비값은 실제값에서 많이 벗어나게 됨을 의미한다. 그런데, Ab70Qtz30 시료를 결정입자의 배열현상에 대한 보정없이 분석을 한 결과(Fig. 4), 석영과 엘바이트의  $G_1$  값의 차이가 비교적 작은 데도 (Fig. 3b) 구해진 무게비의 오차는 큰 것이 관찰되었다(Fig. 1b). 이 시료에서 엘바이트 결정입자의 배열 정도는 전체 엘바이트와 석영의 혼합물 중에서 가장 크고(Fig. 3a), Fig. 2에서와 같이 입자의 배열현상을 보정하지 않고 refinement 할 경우에 배열현상에 의해 강화되는 피크에서 큰 잔차를 갖는 것으로 보아, 엘바이트

의 X-선 회절도형이 refinement중에 완벽하게 계산되지 못하여서 오는 현상으로 보인다.

Fig. 5와 6은 혼합물의 구성광물의 무게비에 따라 각 구성광물의 단위포상수의 정확도와 정밀도를 도시한 것이다. 대부분의 축(cell edge)값은 추정표준편차 내에서 Stern 외(1986)의 값과 일치한다. 축각(cell angle)값은 Stern 외(1986)의 값과는 약간의 차이를 보이지만 이들 또한 서로 추정표준편차내에서는 일치하는 경향을 보이고 있다. 혼합물에서 구성광물의 무게비가 작을수록 그의 단위포상수값은 큰 오차를 갖게 되고 그들의 표준편차값 또한 커짐을 볼 수 있다(Figs. 5 and 6). 이는 구성광물의 무게비가 작을수록 피크가 작게 측정되어 그의 상수(parameter)를 정확하게 측정하기가 힘들어짐을 의미한다.  $0.08^\circ$ 를 step width로 잡은 경우에 있어서 정확한 단위포 상수값을 측정하기 위하여 적어도 10 wt% 이상 혼합물 내에 함유되어 있는 광물이어야함을 알 수 있다. 하지만, 결정입자의 배열현상을 보정하지 않고 측정한 결과를 살펴 보면 10 wt% 이상 (Ab90Qtz10과 Ab99Qtz01)에서도 약간의 오차가 발견된다. 이 오차는 결정입자의 배열효과를 보정하는 경우에 작아지는 것으로 보아 입자의 배열현상으로부터 기인한 것으로 보인다. 식 (1)에서

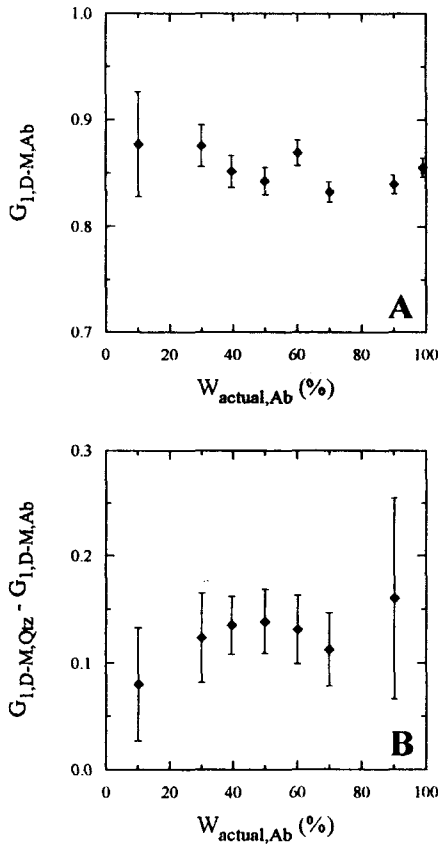


Fig. 3. (A)  $G_1$  of the Dollase-March preferred orientation correction function for albite resulting from the refinements of albite-quartz mixtures, and (B) the difference between  $G_1$  of quartz and albite for each mixture.

와 같이 무와 같이 무게비를 계산하기 위해서 단위포부피값이 필요하다. 계산 결과 측정된 단위포부피값의 변화양상은 계산된 무게비값의 오차에 영향을 주지 못한다.

석영의 단위포상수 측정치의 무게비에 따른 변화양상은 엘바이트의 그것과 비슷하다(Fig. 6). 하지만, 결정입자의 배열현상을 보정하여 얻은 값과 보정하지 않고 얻은 값이 일치하는 것으로 보아 석영입자는 거의 임의방향으로 배열(randomly oriented)되어 있음을 알 수 있다. 소량의 석영이 함유된 혼합물로부터 얻은 단위포상수값은 오차를 갖는 것이 관찰되는데 이는 이 시료들에서 석영의 피크가 배경강도와 잘 구별되지 않을 정도

로 작게 측정되기 때문이다. 석영의 단위포부피값은 석영이 10 wt% 이상 함유된 혼합물에 대해선 서로 일치하는 경향을 보인다. 석영이 소량 포함된(<10 wt%) 시료의 경우 단위포상수를 정확히 측정하기 어려워 이로부터 계산된 단위포부피값은 오차를 갖게 된다.

agreement index의 값을 비교해 보면 결정입자의 배열효과를 보정하는데 있어 Dollase-March 보정방법이 Rietveld-Toraya 보정방법보다 pattern fitting의 정도를 더욱 향상시키는 것으로 보인다(Table 5). 일반적으로 엘바이트의 함량이 증가할수록  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $S^2$ 가 감소하는 경향을 보이지만 어떤 값들은 이러한 경향에서 어긋남을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 역시 구해낸 무게비의 오차가 크고 결정입자의 배열효과가 뚜렷한 시료에서 나타나며, 따라서 이는 엘바이트 입자의 배열효과로 인한 pattern fitting의 정도가 좋지 않아 일어나는 현상으로 보인다. 결국 pattern fitting procedure는 정량분석에 있어 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

#### 미사장석과 엘바이트의 표준 혼합물 시료의 분석

미사장석과 엘바이트의 refinement에 의하여 산출된 무게비, 결정입자의 배열현상지수(preferred orientation parameter), 단위포상수의 실제 측정된 무게비에 따른 변화가 Fig. 8, 9, 10, 11에 도시되어 있다. 미사장석과 엘바이트는 결정구조가 유사하여 피크의 중첩현상이 심하며 좁은  $2\theta$  범위내에 많은 피크가 존재하므로 이를 보완하기 위해서 좁은 step width를 사용하였다. 따라서, step width와 counting time에 대한 회귀분석상의 최적조건은 만족하지 못하였고, 각 상수(parameter)에 대한 추정 표준편차값은 실제보다 작게 측정되었다. 또한, EPMA 측정치에 대한 표준편차값을 고려하지 않고 계산을 실시하였으므로 무게비의 추정표준편차값 또한 실제보다 작게 구해졌다.

Fig. 7에서와 같이 X-선 회절도형의 복잡성과 많은 수의 회절선, 극단적인 피크의 중첩현상, 뚜렷한 결정입자의 배열효과에도 불구하고, 정량분



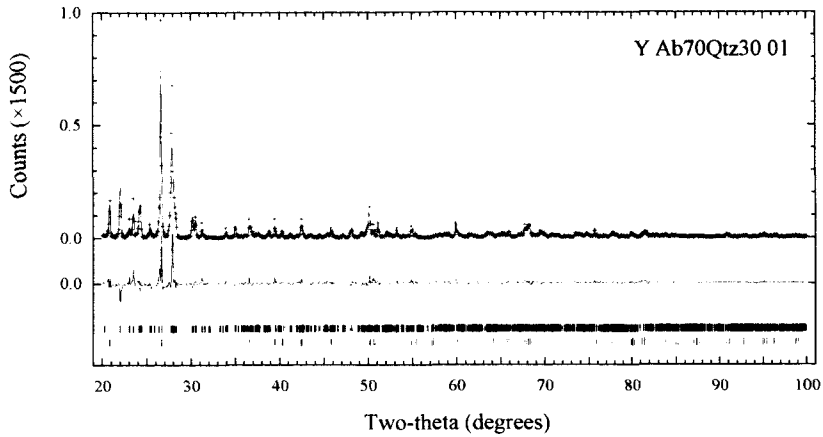


Fig. 4. Observed and calculated diffraction patterns for Ab70Qtz30 mixture without preferred orientation correction ( $R_p=23.52\%$ ,  $R_{wp}=31.40\%$ ; symbols are the same as those in Fig. 2).

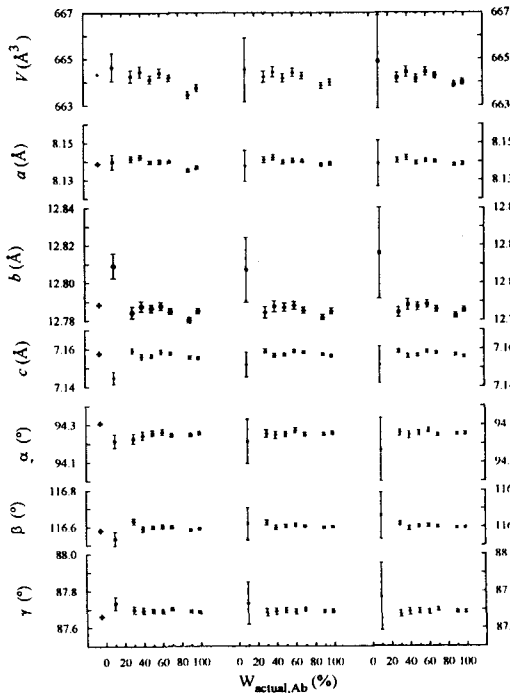


Fig. 5. Refined unit-cell parameters of albite in the albite-quartz mixtures as a function of weight fraction. +: data of Stern et al. (1986) (symbols are the same as those in Fig. 1).

석결과는 상당히 정확한 것으로 나타난다(Fig. 8).

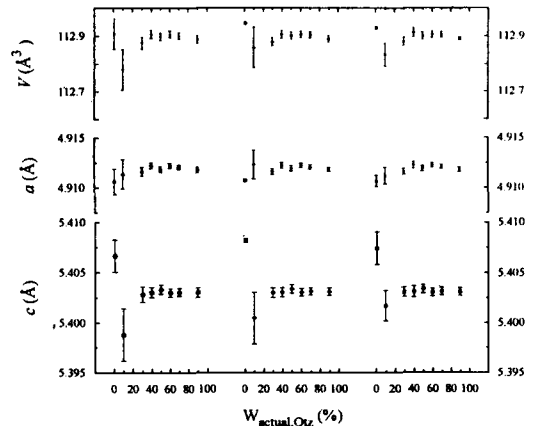
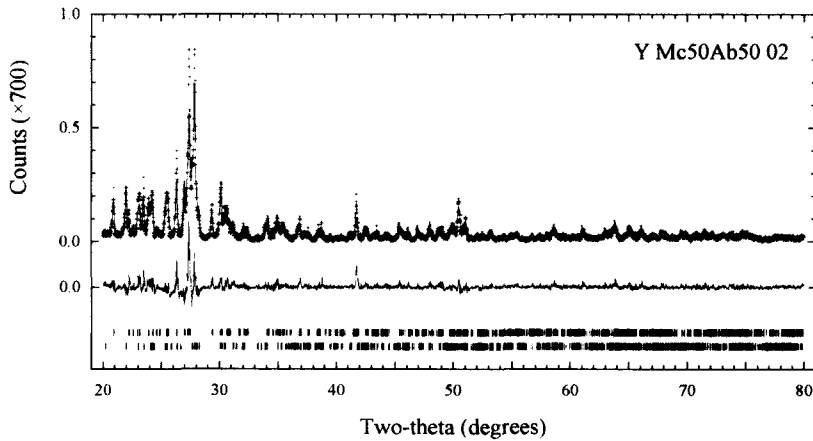


Fig. 6. Refined unit-cell parameters of quartz in the albite-quartz mixtures as a function of weight fraction (symbols are the same as those in Fig. 1).

비록 추정표준편차가 실제보다 상당히 작게 계산 되었어도, 구한 광물의 무게비는 실제값과 추정표준편차 범위에서 일치하는 경향을 보이고 있다. 표준혼합물의 X-선 회절도형이 더 복잡하고 피크의 중첩현상이 훨씬 심각함에도 불구하고, 구해진 무게비의 오차값은 상대적으로 X-회절도형의 복잡성과 중첩현상이 훨씬 덜한 엘바이트와 석영의 혼합물경우보다 더 작다. 그렇지만, 결정입자의

**Table 5.** Agreement indices and other refinement indices resulting from the albite-quartz standard mixture refinements.

	Ab10Qtz90	Ab30Qtz70	Ab40Qtz60	Ab50Qtz50	Ab60Qtz40	Ab70Qtz30	Ab90Qtz10	Ab99Qtz01
<b>Without preferred orientation correction</b>								
$R_p(\%)$	26.19	23.07	21.54	22.77	20.90	23.52	23.08	22.90
$R_{wp}(\%)$	34.06	30.50	28.66	29.35	28.92	31.40	29.38	29.35
$S^2$	1.85	1.61	1.45	1.50	1.45	1.65	1.55	1.54
$R_{B, Ab}(\%)$	15.19	20.92	16.83	16.74	14.10	15.83	17.14	15.73
$R_{B, Qtz}(\%)$	22.47	8.83	6.76	9.08	8.53	14.25	15.77	31.98
$d$	1.36	1.65	1.58	1.54	1.65	1.39	1.40	1.40
<b>Without Dollase-March preferred orientation correction</b>								
$R_p(\%)$	25.03	22.22	20.07	20.12	19.87	19.16	19.20	18.90
$R_{wp}(\%)$	32.78	29.74	27.51	27.63	27.68	26.25	26.59	28.37
$S^2$	1.78	1.57	1.39	1.45	1.39	1.38	1.40	1.49
$R_{B, Ab}(\%)$	22.36	19.40	15.40	13.90	13.10	12.02	11.25	10.57
$R_{B, Qtz}(\%)$	10.50	8.76	8.05	6.94	7.72	7.86	11.25	36.32
$d$	1.47	1.69	1.67	1.69	1.72	1.71	1.58	1.69
<b>Without Rietveld-Toraya preferred orientation correction</b>								
$R_p(\%)$	25.21	22.25	20.48	21.06	20.72	20.00	19.63	20.32
$R_{wp}(\%)$	33.47	29.77	27.71	28.11	27.83	26.84	27.01	27.05
$S^2$	1.81	1.57	1.40	1.47	1.40	1.41	1.56	1.42
$R_{B, Ab}(\%)$	20.75	20.02	16.12	14.83	14.56	13.35	12.98	11.93
$R_{B, Qtz}(\%)$	10.54	8.77	12.88	7.07	7.70	7.73	21.26	27.75
$d$	1.45	1.67	1.66	1.66	1.63	1.68	1.56	1.58



**Fig. 7.** Observed and calculated diffraction patterns for a Mc50Ab50 mixture with the Dollase-March correction ( $R_p=20.38\%$ ,  $R_{wp}=27.81\%$ ). Tick marks indicate positions of the Bragg reflections of microcline (upper) and albite (lower).

배열효과가 약간 덜한 미사장석의 무게비가 Mc50Ab50의 경우를 제외하고는 실제값보다 항상 작게 측정됨이 관찰되었다(Fig. 8b). 그 오차는 Dollase-March 보정에 의해 구한 값에 대하여

1 wt% 미만이다. Rietveld-Toraya 보정으로 얻은 결과의 오차는 Dollase-March 보정에서 얻은 그것보다 크을 알 수 있는데, 이는 Rietveld-Toraya 보정이 장석 광물들의 정량분석에는 적합

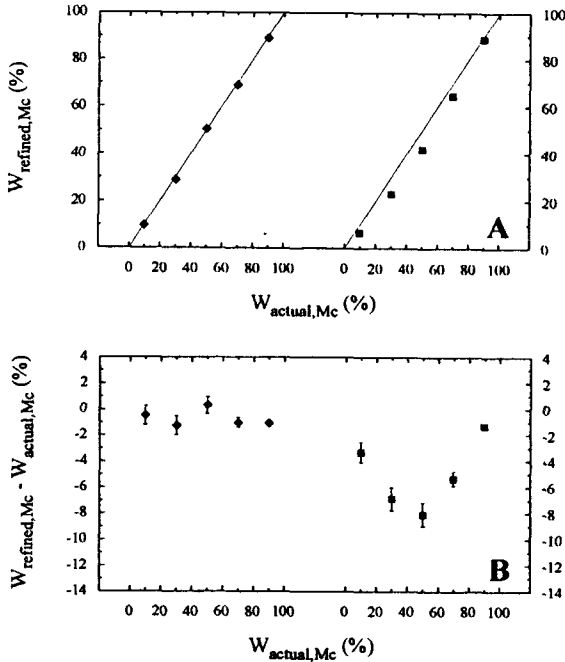


Fig. 8. (A) Refined weight fraction of microcline in the microcline-albite mixtures, (B) the difference between the refined weight fraction of microcline and actual one for each mixture (symbols are the same as those in Fig. 1).

하지 않음을 나타낸다.

이 실험에서 사용한 미사장석 표준시료는 K으로 치환하였으나 소량의 퍼어타이틱 엘바이트(perthitic albite)가 잔유물로 남아 있을 가능성이 있어, 이 표준혼합물시료에서 미사장석의 무게비를 구하면 이는 실제 무게를 달아 섞은 표준 미사장석시료의 무게비보다는 항상 작게 측정될 가능성도 있다. 따라서, 잔류된 퍼어타이틱 엘바이트의 양을 측정하기 위하여 미사장석 표준시료에 대하여 Rietveld refinement 방법을 이용한 정량 분석을 실시한 결과 미사장석 표준시료는 0.74 wt%의 퍼어타이틱 엘바이트를 함유하고 있음이 밝혀졌다. refinement 결과 배경강도의 측정이 비교적 정확했고 비교적 작은 agreement index( $R_p = 21.71\%$ ,  $R_{wp} = 28.80\%$ )를 보여 이 결과는 정확한 것으로 보인다. 이렇게 구한 퍼어타이틱 엘바이트의 함량을 보정해 주어도 미사장석의 무게비는 실제보다 여전히 작게 구해지고 그 오차의 변

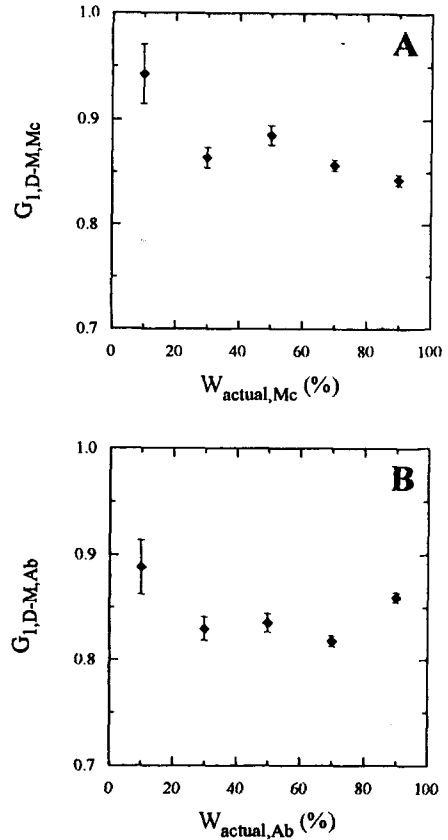


Fig. 9.  $G_1$  of the Dollase-March preferred orientation function for microcline (A) and for albite (B) resulting from the microcline-albite mixture refinements for each mixture.

화양상 또한 변화하지 않는다. 따라서, Fig. 8에 나타난 결과는 규칙적인 편이현상으로 보이는데, 이 오차는 엘바이트와 석영의 혼합물에서 나타난 것처럼 미사장석과 엘바이트입자의 배열효과의 차이에서 오는 것으로 보인다. 이 오차의 변화양상은 Mc90Ab10과 Mc10Ab90 시료의 경우를 제외하고는 미사장석과 엘바이트의 입자의 배열효과의 변화양상과 유사함을 알 수 있다(Fig. 9).

10 wt% 이하 함유광물의  $G_1$ 은 다른 혼합물의 그것보다 높게 측정되었는데 이는 구성광물이 소량 함유될 경우에 많이 함유되었을 경우와는 다른 입자의 배열현상을 띠게 된다는 것을 의미한다. 혼합물의 구성광물인 미사장석과 엘바이트는

서로 결정구조가 유사하며 결정의 외형 또한 유사하므로 소량 함유된 광물의 결정입자의 배열 효과는 주구성광물의 그것과 같을 것이다. 그러므로, 소량의 광물에 대한  $G_1$ 은 정확하게 측정되지 않음을 알 수 있다. 이 현상이 엘바이트와 석영의 혼합물에서는 나타나지 않고, 이들 시료에 대한 refinement 결과 배경강도도 올바르게 재현되었으므로, 이는 배경강도의 부정확한 측정에 비롯됐을 가능성은 적다. 하지만, 소량으로 포함된 광물의 피크는 너무 작아서 배경강도와 구별하기 힘들며, 이 실험에서 통계적인 최적조건에 가깝게 해주기 위하여 counting time을 짧게 잡았기 때문에 배경강도는 많은 fluctuation을 보인다. 이로 인하여 소량 포함된 광물의 피크는 정확하게 측정되기 어려우며, 결국 이들 시료에 대한  $G_1$ 은 큰 오차를 갖게 된 것이다.

Fig. 10과 11은 혼합물의 각 구성광물의 단위포상수에 대한 정확도와 정밀도를 도시한 것이다. 미사장석의  $a$ 축과 단위포부피값이 Stern 외(1986)의 값과 많은 차이를 보인다(Fig. 10). 알칼리 장석(alkali feldspar)의 결정구조에서 단위포부피와  $a$ 축의 값은 Na, K의 함량에 밀접한 관계를 보이며 Al/Si 질서도에는 거의 관계되지 않는 것으로 보아(Kroll and Ribbe, 1983), 이는 퍼어타이틱 미사장석을 K-Na 치환하는 과정에서 엘바이트의 Na 뿐만 아니라 미사장석의 Na까지 K으로 치환되어 미사장석의 K 함량이 증가되었기 때문으로 보인다. 다른 단위포상수도 상대적으로 작지만 여전히 오차를 보인다. 이 단위포 상수 값들이 Kroll과 Ribbe(1983)이 제시한 자료와 잘 일치하며, 단위포부피로부터 Kroll 외(1986)의 식을 이용하여 미사장석 표준시료의 Or의 몰분율을 계산해 본 결과 Or성분의 몰분율이  $100 \pm 0.04$  mol%인 것으로 보아, 치환실험을 거친 미사장석 표준시료는 멕시코 미사장석 단종(maximum microcline end-member)임을 알 수 있다. 엘바이트의 축(cell edge) 값은 Stern 외 (1986)의 값과 일치하지만, 축각(cell angle)값은 약간의 차이를 보인다(Fig. 11). 그러나, 이 경우에 추정표준편차가 실제보다 훨씬 작게 측정되었으므로 이 상수

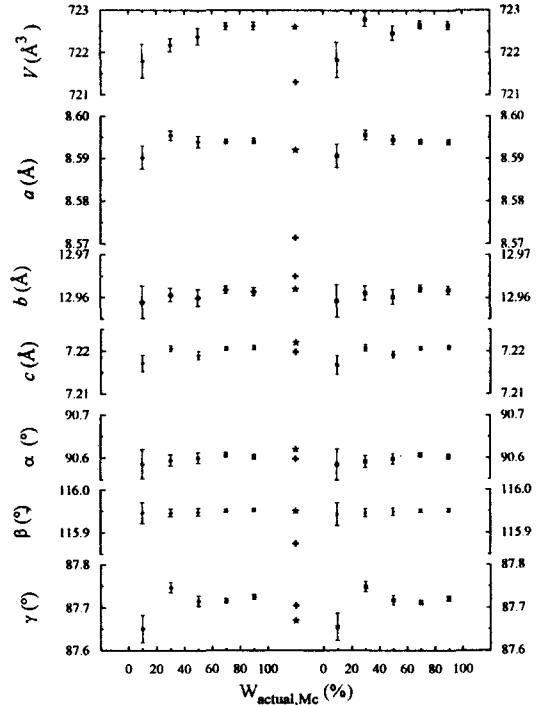


Fig. 10. Refined unit-cell parameters of microcline in microcline-albite mixtures as a function of weight fraction. ★:data of Kroll and Ribbe (1983) (the other symbols are the same as those in Fig. 5).

(parameter)의 정확도 여부를 판가름하기는 힘들다.

엘바이트의 초기 결정구조 모델(starting structure model)은 실제 이 실험의 표준시료와 화학 조성 및 Al/Si 질서도에 있어 유사하여 pattern fitting은 잘 되었다(Table 6). 미사장석의 경우에 이 분석시료와 정확하게 일치하는 초기 결정구조 모델을 사용할 수 없었기 때문에 엘바이트보다는 pattern fitting의 정도가 좋지 못하며, 미사장석을 많이 함유한 시료에 대한 refinement의  $R_p$ ,  $R_w$ ,  $S^2$ 값은 상대적으로 크게 나타난다.

### 고 찰

Rietveld refinement 방법을 이용한 정량분석법은 기존의 XRD 정량분석방법에서 문제가 되어왔

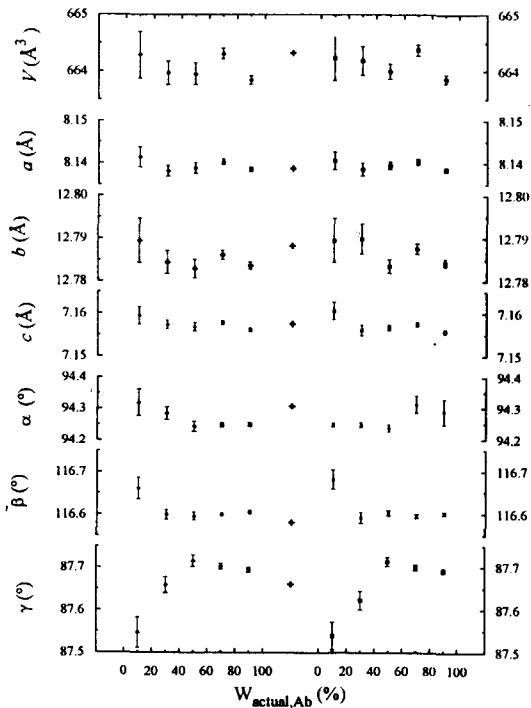


Fig. 11. Refined unit-cell parameters of albite in microcline-albite mixtures as a function of weight fraction (symbols are the same as those in Fig. 5).

던 결정입자의 배열효과를 어느 정도 해결해 주는 것으로 알려져 왔다(Bish and Post, 1993). 이 연구결과에 의하면 미사장석과 엘바이트의 표준 혼합물의 경우와 같이 구성광물입자의 배열효과가 서로 유사한 경우에는 정량분석시 매우 정확한 분석치를 얻을 수 있다. 그러나, 엘바이트와 석영의 혼합물과 같이 그 구성광물입자의 배열효과가 뚜렷하게 차이가 날 경우에는 Rietveld 방법이 기존의 XRD 정량분석방법보다 결정입자의 배열효과에 의한 오차를 많이 감소시켜 비교적 정확한 결과를 얻을 수 있었으나, 여전히 이 오차는 완전하게 보정되지 못하고 남아 있게 되어 정량 분석결과에 약간의 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다.

분말시료에서 구성광물입자의 배열효과는 그 광물의 X-선 회절도형을 변화시키게 되는데, 이를 보정하지 않는 경우에는 Rietveld refinement의 pattern fitting 과정에서 비례상수가 정확하게

Table 6. Agreement indices and other refinement indices resulting from the microcline-albite standard mixture refinements.

	Mc10Ab90	Mc30Ab70	Mc50Ab50	Mc70Ab30	Mc90Ab10
<b>With Dollase-March preferrec orientation correction</b>					
$R_p(\%)$	17.64	18.50	20.38	21.12	22.78
$R_{wp}(\%)$	24.19	24.36	27.81	27.83	29.55
$S^2$	1.32	1.37	1.52	1.42	1.48
$R_{R,Mc}(\%)$	13.67	14.01	12.70	12.26	15.28
$R_{R,Ab}(\%)$	8.75	9.16	8.90	15.28	15.04
$d$	1.39	1.27	1.09	1.25	1.19
<b>With Rietveld-Toraya preferrec orientation correction</b>					
$R_p(\%)$	18.74	20.21	19.55	22.65	24.14
$R_{wp}(\%)$	24.71	25.86	25.90	29.41	30.90
$S^2$	1.35	1.45	1.42	1.50	1.55
$R_{R,Mc}(\%)$	14.58	15.61	14.16	13.61	16.51
$R_{R,Ab}(\%)$	9.83	10.39	8.56	16.17	13.31
$d$	1.33	1.14	1.19	1.12	1.08

측정되지 못하며, 결정구조상수(structure factor) 들도 정확한 값을 얻기 어렵게 된다. 복잡한 결정 구조를 가진 광물의 혼합물에 대해 Rietveld refinement 방법을 이용한 정량분석을 할 경우에 fractional atomic coordination, isotropic-, anisotropic temperature factor, occupation number 등과 같은 결정구조상수들은 쉽게 수렴되기 힘들어서 대개 초기 결정구조모델값으로 고정을 시킨다. 따라서, 이 현상으로 생긴 계산된 X-선 회절도형과 실제 회절도형간의 차이는 최소제곱법에 의한 refinement 중에 변화시킨 변수, 즉 비례상수 등에 영향을 주게 된다. 그러므로, 이는 분말시료상에서 구성광물입자의 배열효과가 pattern fitting에 오차를 유발하며, 결국 비례상수의 부정확한 측정을 야기하여 그로부터 계산된 무게비값이 오차를 갖게 된 것이다.

이 연구의 refinement 수행시 광물입자의 배열효과를 보정하는데 일반적으로 사용되는 Dollase-March 함수와 Rietveld-Toraya 함수를 이용하였다. 이들 함수가 입자의 배열현상에 의하여 피크의 강도가 수정되는 현상을 재현하여 실제 관찰되는 것에 가깝도록 피크를 계산하기 때문에 Rietveld refinement 수행시 이 함수들을 고려해 주면(특히 Dollase-March 함수) 입자의 배열효과에서 오는 오차를 보정해 줄 수 있다(Snyder and

Bish, 1989). 그러나, 이 연구결과에 의하면 이들 함수에 의한 보정에도 불구하고 분석결과 오차가 발생하는 것이 발견되었다. Snyder와 Bish(1989)와 Post와 Bish(1993)에 의해 언급되었던 것과 같이 Rietveld-Toraya 함수 같은 극축의 분포(pole density)를 가우시안(Gaussian) 분포로 기술하는 보정함수는 정량분석에 상당히 큰 오차를 준다.

Dollase-March 보정법은 입자가 결정축에 따라 배열하는 현상을 비교적 잘 고려하고 있고 분말 시료에서 결정입자의 배열효과를 보이는 광물에 대해 성공적으로 적용되어 왔다(Dollase, 1986). 이 연구에서도 보정을 실시하지 않은 정량분석 결과에 비하여 이 보정법을 사용한 결과는 약간 향상됨을 보인다. 따라서, Dollase-March 보정법은 입자의 배열효과를 충실히 보정해 내는 것으로 보인다. 하지만, Dollase-March 보정에 의해서도 정량분석결과가 약간의 규칙적인 오차를 가지며 보정을 실시하지 않고 얻은 결과와 유사한 정량분석 오차의 무게비에 따른 변화양상을 보여준다.  $R_p$ ,  $R_w$ ,  $S^2$ 값이 이 보정법으로 향상되는 것으로 보아 pattern fitting은 개선되지만, 여전히 계산된 무게비의 오차는 존재함을 알 수 있다. 이는 이 보정법으로 해결되지 않은 오차요인이 존재함을 의미하는데, 구성광물입자의 외형이 주는 효과가 정량분석에 영향을 끼칠 가능성이 크다. 구성광물입자의 배열효과를 보정해 주지 않을 경우 정량분석의 오차는 주로 결정입자의 배열현상에 의하여 일어나지만, 이 현상을 보정할 경우에도 입자의 외형에 의한 시료표면에서의 회절현상으로 인해 오차가 발생할 수 있다.

이 연구에서 엘바이트와 석영의 혼합물 시료에서의 엘바이트처럼 결정입자의 배열효과가 뚜렷한 광물의 무게비가 실제값보다 크게 구해짐이 관찰되었는데, 이는 다음의 현상으로 설명된다. 엘바이트는 뚜렷하게 발달하는 {001} 벽개에 의해 관상에 가까운 결정 외형으로 산출되는 반면, 석영의 경우 비교적 equant 한 결정외형을 가진다. 분말시료상에서 결정입자의 배열현상은 마운팅 과정에서 compaction, settling 처리동안 결정 외형이 등방성이 아닌 광물입자가 특정한 결정학

적 방향으로 배열되는 데서 일어나는 현상인데, 장식입자들은 시료준비과정 중에서 벽개면이 마운팅된 표면에 평행하게 배열하게 된다. 또한 이러한 입자외형의 비등방성 때문에 관상의 장식입자는 누르는 압력에 의해 비교적 등방성의 결정 외형에 가까운 석영입자에 비하여 넓은 표면 면적이 노출되는 경향이 있다. 시료에 입사되는 X-선은 주로 표면에서 회절되므로 배열효과가 뚜렷한 장식의 경우 그의 회절선강도는 상대적으로 증가되며, 따라서 장식의 무게비는 배열효과가 거의 없는 석영에 비하여 상대적으로 많은 것으로 계산될 수 있다. 이처럼 결정 형태의 차이로 인하여 마운팅된 시료 표면에서 일어나는 효과는 X-선 회절도형에서 개별광물의 상대적인 극축의 분포(pole density) 상황으로 결정입자의 배열효과를 보정하려는 일반적인 배열효과 보정방법에서는 고려가 되지 않으므로 아직도 오차를 발생시키는 것으로 생각된다.

결정입자의 외형차이때문에 마운트된 시료의 표면에서 일어나는 효과를 올바르게 보정해 주기 위해서는 기존의 보정함수 내에 분말시료에서 결정입자간의 외형차이에 의한 효과도 함께 고려되어야 하겠지만, Dollase-March 보정법은 입자의 배열현상을 통계적으로 어느 정도 보정해 줄 뿐만 아니라 refinement 수행시 비교적 빠르게 수렴을 하며 단위포상수의 정확한 측정에 도움이 되므로 정량분석의 목적에는 적합하다고 할 수 있다. 특히, Rietveld refinement 방법에 의한 정량분석은 회절도형에서 일어나는 피크 전체를 활용함으로써 몇 개의 피크만을 선택하여 상대적인 강도만을 비교하여 정량화된 값을 산출하는 기존 XRD 방법보다는 입자의 배열현상때문에 일어나는 문제점을 최소화할 수 있으며, 또한 refinement된 정확한 단위포상수값을 식 (1)에 활용하여 정량화함으로써 Rietveld refinement 정량분석방법은 기존의 다른 여러 XRD 정량분석법보다는 정확한 분석방법으로 간주된다.

혼합물의 구성광물들에 대해 측정된 단위포상수값은 순수한 단일 시료일 때의 동일광물에 대한 값과 잘 일치하여, 그 무게비에 의해서는 크게 영향받지 않은 것으로 나타났다. 이 연구에서는

refinement 중에 발생하는 serial correlation을 최소화하기 위하여 비교적 큰 step width를 채택하여 단위포상수값이 약 10 wt% 이하의 광물에 대해선 오차를 갖게 되었으나, 이보다 짧은 step width를 선택할 경우 미량으로 함유된 광물의 단위포상수값도 정확하게 측정해 낼 수 있다. 따라서, Rietveld 방법이 각 피크의 위치를 이용하는 것이 아니라 X-선 회절도형 전체를 pattern fitting에 사용하며 복잡하고 중첩된 피크를 재현해 낼 수 있으므로, 이 방법으로 얻은 단위포상수값은 일반적인 분말 X-선 회절법이나 단결정법에서 얻은 값보다 훨씬 정확하다(Post and Bish, 1989). 더우기 소량으로 포함된 불순물까지도 쉽게 확인되므로, 이를 정량분석에 포함시킬 경우 혼합물시료에 포함된 모든 광물들을 빠뜨리지 않고 정량분석을 할 수 있는 장점이 있어 이 방법의 유용함은 증대된다.

이 연구에서 얻어진 미사장석과 엘바이트의 분석결과에 나타난 정확도와 정밀도를 고려한다면 퍼어타이트시료에 대한 Rietveld refinement로 정량분석을 할 경우 기존의 Kuellmer(1959, 1960), Furguson과 Ball (1987)에 의한 방법보다 훨씬 정확한 정량분석 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 특히, Rietveld refinement 방법은 표준시료를 별도로 사용하여 기기에서 오는 효과를 보정해 줄 필요가 없으며, 정량분석을 위하여 여러 무게비의 표준혼합물로부터 회절강도를 얻을 필요가 없다. 또한, 피크의 중첩현상도 극복할 수 있으며, 정확한 단위포상수까지 측정할 수 있어 장석의 결정구조와 Al/Si 질서도, 화학조성에 관한 자료도 동시에 얻을 수 있는 장점이 있으므로 퍼어타이트 등 장석군 광물의 혼합물처럼 매우 복잡한 회절도형의 중첩현상을 보여주는 광물들의 연구에 매우 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 기대된다.

## 결 론

광물 시료에 대하여 Rietveld refinement 방법을 사용하는 정량분석법을 적용하여 그 정확도와 정밀도 등을 확인해 본 연구 결과를 요약하면 다

음과 같다.

1. Rietveld refinement 방법을 이용하여 정량분석을 해본 결과 엘바이트와 석영의 표준 혼합물에 대해서는 4 wt%, 미사장석과 엘바이트의 표준 혼합물에 대해서는 1 wt% 정도의 정확도를 갖는다. 이 결과는 기존의 XRD를 이용한 정량분석법이 대개 10 wt% 내외의 정확도를 갖는 것과 비교해 보면 매우 정확한 것이다.

2. 서로 다른 결정입자의 배열효과를 보이는 광물들의 혼합물시료에 대한 정량분석 결과는 규칙적인 편이현상을 보인다. 즉, 시료중에서 결정입자의 배열현상을 뚜렷이 보이는 광물의 무게비는 실제값보다 약간 크게 측정된다. 결정입자의 배열현상에 관한 지수와 R<sup>2</sup> 값들을 검토해 본 결과 이러한 현상은 결정입자의 외형때문에 마운트된 시료 표면에서 일어나는 효과에 의한 것으로 판단된다.

3. Rietveld refinement 방법 활용시 정량분석 결과뿐만 아니라 단위포상수값도 매우 정확하게 측정된다. 이 값의 정확도와 정밀도도 결정입자의 배열현상과 그 광물의 함량에 의하여 영향을 받는다.

4. 현재 제시된 결정입자의 배열현상에 대한 모델링 방법 (Dollase-March 함수와 Rietveld-Toraya 함수)을 검증하여 본 결과, 이 방법들은 단위포상수값의 정확도를 향상시키지만 정량분석 결과를 뚜렷이 향상시키지는 못한다. 그러나, Dollase-March 함수는 refinement 수행시 비교적 빠르게 수렴을 하며 단위포상수의 정확한 측정에도움이 되므로 정량분석의 목적에는 적합하다고 할 수 있다.

5. 이 연구의 결과는 장석의 혼합물인 퍼어타이트 시료의 정량분석에 직접 적용될 수 있는데, 이 방법을 사용할 경우 장석광물들의 결정입자의 배열현상과 결정 외형의 유사성으로 미루어 1 wt% 이하의 정확한 정량분석 결과를 얻을 수 있고 이와 아울러 시료내 각 광물의 결정구조에 대한 정보도 얻을 수 있다. 또한, 장석의 X-선 회절도형은 다른 조암광물에 비하여 비교적 복잡한 편이므로, X-선 회절도형이 덜 복잡한 다른 광물들로 구성된 시료들을 분석할 경우 더욱 정확한 결과

를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

미사장석, 엘바이트 표준시료를 제공해 주신 W. D. Kleck 박사께 감사드리며, 실험에 대해 여러 가지 조언을 해주신 D. L. Bish 박사께 감사드립니다. 또한, XRD 기기 사용을 허락해 주신 문희수 교수님(연세대학교)께 감사드리며, 실험을 도와주신 연세대학교 지질학과 광물학연구실원들께 감사드립니다.

참고 문헌

Armbruster, Th., Burgi, H. B., Gnos, E., Bronnimann, St., and Lienert, Ch. (1990) Variation of displacement parameters in structure refinements of low albite. *American Mineralogist*, 75, 135-140.

Baerlocher, Ch. (1984) The possibilities and the limitations of the powder method in zeolite structure analysis: the refinement of the silica end-member of TPA-ZSM-5. *Proceedings of the 6th International Zeolite Conference*, Reno, D. Olson and A. Bisio, eds., Butterworth, Surrey.

Bish, D. L., and Howard, S. A. (1988) Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 21, 86-91.

Bish, D. L., and Post, J. E. (1988) Quantitative analysis of geological materials using X-ray powder diffraction data and the Rietveld refinement method. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 20, A223.

Bish, D. L., and Post, J. E. (1993) Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *American Mineralogist*, 78, 932-940.

Bish, D. L., and Von Dreele, R. B. (1989)

Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 37, 289-296.

Cagliotti, G., Paoletti, A., and Ricci, F. P. (1958) Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 3, 223-228.

Cartledge, S., Keller, E. B., and Meier, W. M. (1984) Role of potassium in the thermal stability of CHA- and EAB-type zeolites. *Zeolites*, 4, 226-230.

Dal Negro, A., De Pieri, R., and Quarenzi, S. (1978) The crystal structures of nine K feldspars from the Adamello massif (northern Italy). *Acta Crystallographica*, B34, 2699-2707.

David, W. I. F. (1986) Powder diffraction peak shapes. Parameterization of the pseudo-Voigt as a Voigt function. *Journal of Applied Crystallography*, 19, 63-64.

Della Ventura, G., Robert, J. -L., Bény, J. -M., Raudsepp, M., and Hawthorne, F. C. (1993a) The OH-F substitution in Ti-rich potassium richterite: Rietveld structure refinement and FTIR and micro-Raman spectroscopic studies of synthetic amphiboles in the system  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-SiO_2-TiO_2-H_2O-HF$ . *American Mineralogist*, 78, 980-987.

Della Ventura, G., Robert, J. -L., Raudsepp, M., and Hawthorne, F. C. (1993b) Site occupancies in monoclinic amphiboles: Rietveld structure refinement of synthetic nickel magnesium cobalt potassium richterite. *American Mineralogist*, 78, 633-640.

Dollase, W. A. (1986) Correction of intensities for preferred orientation in powder diffraction: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, 19, 267-272.

Ferguson, R. B. and Ball, N. A. (1987) Quantita-



- tive phase-analysis of Rb-enriched maximum microcline and low albite by X-ray powder diffractometry. *Canadian Mineralogist*, 25, 337-345.
- Hill, R. J. and Howard C. J. (1987) Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 20, 467-474.
- Hill, R. J. and Madsen, I. C. (1984) The effect of profile step counting time on the determination of crystal structure parameters by X-ray Rietveld analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 17, 297-306.
- Hill, R. J. and Madsen, I. C. (1986) The effect of profile step width on the determination of crystal structure parameters and estimated standard deviations by X-ray Rietveld analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 19, 10-18.
- Hill, R. J., Tsambourakis, G., and Madsen, I. C. (1993) Improved petrological modal analyses from X-ray powder diffraction data by use of the Rietveld method I. Selected igneous, volcanic, and metamorphic rocks. *Journal of Petrology*, 34, 867-900.
- Klug, H. P. and Alexander, L. E. (1974) X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: Wiley. 966p.
- Kroll, H. and Ribbe, P. H. (1983) Lattice parameters, composition and Al, Si order in alkali feldspars: in *Feldspar mineralogy*, P. H. Ribbe, ed., *Reviews in Mineralogy* 2, 2nd ed., 57-99, Mineralogical Society of America, Washington, D. C.
- Kroll, H., Schmiemann, I. and von Colln, G. (1986) Feldspar solid solutions. *American Mineralogist*, 71, 1-16.
- Kuellmer, F. J. (1959) X-ray intensity measurements on perthitic materials. I. Theoretical considerations. *Journal of Geology*, 67, 648-660.
- Kuellmer, F. J. (1960) X-ray intensity measurements on perthitic materials. II. Data from natural alkali feldspars. *Journal of Geology*, 68, 307-323.
- Maniar, P. D. and Cooke, G. A. (1987) Modal analyses of granitoids by quantitative X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 72, 433-437.
- McCusker, L. B., Baerlocher, Ch., and Nawaz, R. (1985) Rietveld refinement of the crystal structure of the new zeolite mineral gobbinsite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 171, 281-289.
- Pawloski, G. A. (1985) Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 70, 663-667.
- Post, J. E. and Bish, D. L. (1988) Rietveld refinement of the todorokite structure. *American Mineralogist*, 73, 861-869.
- Post, J. E. and Bish, D. L. (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data: in *Modern Powder Diffraction* D. L. Bish and J. E. Post, eds., *Reviews in Mineralogy* 20, 277-308, Mineralogical Society of America, Washington, D. C.
- Post, J. E., Von Dreele, R. B., and Buseck, P. R. (1982) Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Crystallographica*, B38, 1056-1065.
- Raudsepp, M., Hawthorne, F. C., and Turnock, A. C. (1990) Crystal-chemistry of synthetic pyroxenes on the join  $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (diopside): a Rietveld structure refinement study. *American Mineralogist*, 75, 1274-1281.
- Raudsepp, M., Turnock, A. C., and Hawthorne, F. C., (1987a) Characterization of synthetic eckermanite.

- nnitic amphiboles ( $\text{NaNa}_2\text{Mg}_4\text{M}^{3+}\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$ ) and scandium-fluoronyboite ( $\text{NaNa}_2\text{Mg}_3\text{Sc}_2\text{Si}_7\text{AlO}_{22}\text{F}_2$ ) by infrared spectroscopy and Rietveld structure refinement. *American Mineralogist*, 72, 959-964.
- Raudsepp, M., Turnock, A. C., Hawthorne, F. C., Sherriff, B. L., and Hartman, J. S. (1987b) Characterization of synthetic pargasitic amphiboles ( $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{M}^{3+}\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$ ) by infrared spectroscopy, Rietveld structure refinement, and  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{19}\text{F}$  MASNMR spectroscopy. *American Mineralogist*, 72, 580-593.
- Rietveld, H. M. (1967) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22, 151-152.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Robert, J. -L., Della Ventura, G., and Thauvin, J. -L. (1989) The infrared OH-stretching region of synthetic richterites in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ . *European Journal of Mineralogy*, 1, 203-211.
- Sakhivel, A. and Young, R. A. (1992) DBWS-9006PC for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. Georgia Institute of Technology, School of Physics, Atlanta.
- Sato, M., Kodama, N., and Matsuda, S. (1981) An application of pattern fitting structure refinement to muscovite  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . *Mineralogical Journal (Japan)*, 10, 222-232.
- Snyder, R. L. and Bish, D. L. (1989) Quantitative analysis: in *Modern Powder Diffraction*, D. L. Bish and J. E. Post, eds., 101-144, *Reviews in Mineralogy* 20, Mineralogical Society of America, Washington, D. C.
- Stern, L. A., Brown, G. E. Jr., Bird, D. K., Jahns, R. H., Foord, E. E., Shigley, J. E., and Spaulding, L. B. Jr. (1986) Mineralogy and geochemical evolution of the Little Three pegmatite-aplite layered intrusive, Ramona, California. *American Mineralogist*, 71, 406-427.
- Sutch, P. R. and Young, R. A. (1983) Atom positions in highly ordered kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 31, 357-366.
- Toraya, H., Iwai, S., and Marumo, F. (1980) The structural investigation of a kaolin mineral by X-ray powder pattern - fitting. *Mineralogical Journal (Japan)*, 10, 168-180.
- Walker, J. R. and Bish, D. L. (1992) Application of Rietveld refinement techniques to a disordered IIb Mg-chamosite. *Clays and Clay Minerals*, 40, 319-322.
- Wiles, D. B. and Young, R. A. (1981) A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 14, 149-151.
- Young, R. A., Mackie, P. E., and Von Dreele, R. B. (1977) Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 10, 262-269.