

논 단



광물의 정량분석법 및 정량분석의 중요성

손 병 국

한국지질자원연구원 석유해저자원연구부

암석을 구성하고 있는 광물조성을 정량적으로 분석하게 되면 암석의 특성과 근원지에 대한 정확한 지질학적 정보를 얻을 수 있게 된다. 또한, 광석의 광물성분을 정확하게 정량적으로 분석했을 때 광석의 품위를 결정해 줄 수 있기 때문에 광물의 정량분석은 자원개발 분야에서 매우 중요한 요소라고 할 수 있다. 그리고 토양오염 등 환경 분야의 연구에서도 오염물의 흡착 등에 영향을 미치는 광물 조성을 정확히 파악하는 것은 매우 중요하게 인식되고 있다. 그러나 암석, 광석, 토양을 구성하고 있는 광물상들의 정확한 함유량을 구하는 것은 간단한 일이 아니다. 일부 입도가 큰 화강암이나 사암 등은 전통적으로 현미경하에서 모달분석에 의하여 정량분석을 실시하고 있으나 이질암이나 토양 또는 비금속광석과 같은 입자크기가 매우 작은 암석이나 광석은 X-선 회절분석에 의해서만 구성광물의 조성과 함량을 결정할 수가 있다. 그러나 X-선 회절분석은 실제로 오차가 심하고 재현성이 낮기 때문에 정량분석에는 어려운 점이 많고, 또한 분석 결과도 신빙성이 떨어지는 경우가 많다. X-선 회절피크의 크기 즉, 회절강도는 시료를 구성하고 있는 광물의 함량뿐만 아니라 광물의 결정도, 구성광물의 X-선 흡수정도, 시료를 로딩하고 마운팅(mounting)하는 과정에서의 방향성 등에 따라 회절선의 강도는 달라지게 되기 때문에 재

현성이 떨어지고 오차가 커지게 된다. 이러한 어려움을 극복하기 위한 노력들이 계속되어서 최근에는 리트벨트방법에 근거한 정량분석 소프트웨어 등이 개발되어 어느 정도 개선된 정량분석을 가능하게 하고 있다. 하지만 아직도 이질퇴적물, 이질암석, 사암, 점토광석 등과 같이 석영, 장석 외에 다량의 점토광물을 함유하고 있는 암석이나 광석은 리트벨트 소프트웨어를 사용해도 만족스러운 결과를 얻지 못하고 있다.

여기서는 전통적인 모달분석이나 다른 화학적인 광물의 정량분석 방법은 언급하지 않고 X-선 분말회절에 의한 광물의 정량분석에 대해서만 다루고자 한다. 우선 X-선 회절 정량분석의 이론 및 방법을 소개하고 실제 X-선 분말회절에서 재현성이 떨어지는 문제에 대하여 집중적으로 토의한다. X-선 회절분석에서 오차가 심하고 동일 시료에 대한 정량분석치의 재현성이 떨어지는 이유는 위에서 말한 바와 같이 X-선 회절 분석기계 및 조건 등 기계적인 문제와 광물자체의 화학적인 변화나 광물의 특징적인 형태에 기인하는 것도 있지만, 가장 크게 문제가 되는 것은 분석되는 분말시료를 완전하게 비방향성 (randomly oriented) 분말로 하여 분석하기가 어렵다는 데 있다. X-선 분말 회절분석은 기본적으로 비방향성의 분말 시료를 사용해야 재현성이 있는 X-선 회절도를 만들 수 있게 된다. 그

러나 대부분의 실험실에서는 이 점을 간과하고 있다. 따라서 이 논문에서는 X-선 회절에 의한 광물정량분석에서 비방향성 시료의 중요성과 완벽한 비방향성 시료를 제작할 수 있는 방법에 대하여 깊이 있게 논하고자 한다.

X-선 회절 정량분석법

X-선 회절에 의한 정량분석법은 회절선의 강도를 비교하는 방법과 격자상수를 비교하는 방법으로 구분된다. 회절강도를 비교하여 정량하는 방법은 시료 중에 섞여 있는 광물들의 회절강도가 광물의 성분함량에 비례한다는 기본적인 사실에 근거한 것이다. 그러나 회절강도와 시료의 농도는 정확한 정비례관계가 아니므로 분석대상광물의 결정도가 좋지 않은 경우나 비정질 물질이 부성분으로 섞여 있는 경우 등은 많은 문제가 되며 큰 오차를 발생시킨다.

석영과 같이 시료의 결정도가 좋은 경우의 광물은 1% 이하의 불순물이라도 검출할 수 있으나 비정질 물질인 경우 30~40% 정도가 섞여 있어도 검출할 수 없는 경우가 발생한다. 고용체를 이루는 광물에서는 격자상수를 비교하여 정량분석을 하기도 한다. 즉, 광물조성과 격자상수와의 사이에 연속적인 상관관계가 성립되므로 이러한 계에서는 격자상수를 정확히 측정함으로써 구성광물의 함량을 비교적 정확히 구할 수 있다. 그러나 격자상수변화를 이용한 정량분석은 일부의 광물에 국한되며, 대부분의 광물은 X-선 회절 피크의 크기에 의하여 정량분석을 하게 된다.

X-선 회절강도와 광물함량

측정하려는 시료의 혼합물 중 광물들은 모두 X-선에 대한 흡수계수가 동일하지 않다. 따라서

Klug 와 Alexander (1974)는 혼합물 중에서 정량분석의 기초가 되는 I성분의 회절강도를 구하는 다음 식을 유도하였다.

$$I_i = \frac{K_i x_i}{\rho_i [x_i (\mu_i^* - \mu_m^*) + \mu_m^*]}$$

여기서 I_i 는 시료 중 i 성분의 회절강도, ρ_i 는 I 성분의 밀도, μ_i^* 는 I 성분의 질량흡수계수, μ_m^* 은 매트릭스의 질량흡수계수, x_i 는 I 성분의 중량분율, K_i 는 장치와 I 성분에 의해 정해지는 상수이다. 질량흡수계수와 선흡수 계수 및 밀도 사이에는 $\mu^* = \mu/\rho$ 의 관계가 있다. I_i 강도는 I 성분을 대표하는 회절성에 대해 측정하지만 다른 조성의 회절선과 중복되지 않는 것을 사용한다. 위의 기본식에 설정조건을 대입하여 변형시킴으로써 정량분석을 수행하는 실질적인 방법이 유도될 수 있다.

2성분계에서 회절강도가 농도에 비례하는 경우

정량분석을 하고자 하는 조성의 질량흡수계수와 매트릭스의 질량흡수계수가 같을 때는 ($\mu_i^* = \mu_m^*$), 시료 가운데 i 성분의 강도 I_i 와 순수한 i 성분에 대하여 측정된 I_o 와의 사이에 직선관계가 성립된다.

$$I_i = I_o x_i$$

여기서, x_i 는 I 성분의 중량분율이다. 이 방법은 석영, 트리디마이트, 크리스토팔라이트 등의 다형의 정량분석에 사용한다.

2성분계에서 회절강도가 농도에 비례하지 않는 경우

광물성분의 질량흡수계수와 매트릭스의 질량

흡수계수가 다른 경우에는 ($\mu_i^* \neq \mu_m^*$) 다음의 관계가 성립한다.

$$\frac{I_i}{I_o} = \frac{X_i \mu_i^*}{X_i (\mu_i^* - \mu_m^*) + \mu_m^*}$$

이 식으로부터 $\mu_i^* > \mu_m^*$ 이면 I_i/I_o 와 x_i 의 관계는 위의 볼록한 곡선으로 되고, $\mu_i^* < \mu_m^*$ 이면 아래쪽으로 볼록한 곡선이 된다. $\mu_i^* = \mu_m^*$ 이면 직선관계를 갖는다(그림 1). 따라서 순수한 I 와 m 을 여러 가지 비율로 혼합한 표준시료에 대하여 I_i 를 측정하고 검량선을 작성해 주면 미지시료의 강도를 측정하여 곧바로 중량분율을 알 수 있게 된다(문희수, 1995).

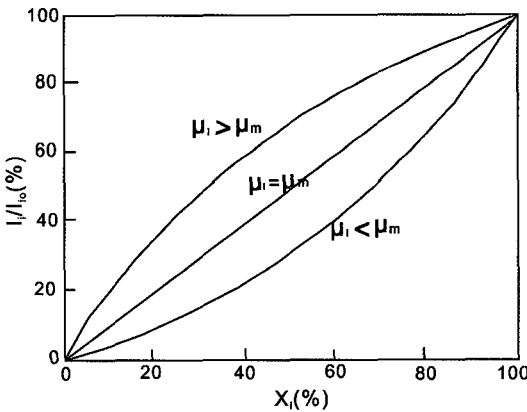


그림 1. 2성분계의 조성비와 회절강도.

표준 첨가법

n 성분으로 만들어진 시료 중에서 i 성분의 분율 x_i 를 정량할 때 i 성분을 y_i 만큼 추가하여 혼합하고, i 성분과 매트릭스의 강도 I_i 와 I_m 을 측정한다. 이 경우는 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\frac{I_i}{I_m} = B(x_i + y_i)$$

여기서 B 상수이다. 따라서 첨가량 y_i 를 변화시킨 혼합시킨 혼합물을 만들어서 I_i/I_m 을 측정하여 도시하면 아래 그림과 같은 직선관계를 얻을 수 있다(그림 2). 직선을 연장하여 횡축을 지나는 절편이 x_i 이다. 이 방법은 사전에 검량선을 만들 수 없다는 점에서 편리하다. 피검성분의 함유량이 적은 경우는 정확한 정량이 가능하다. 이 방법은 Gibbs(1967)에 의하여 점토 광물에 성공적으로 적용된 이후에 종종 사용되고 있다.

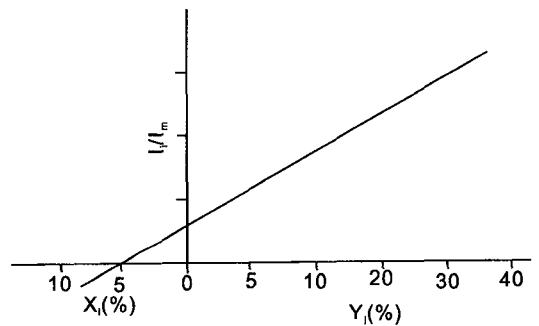


그림 2. 표준첨가법 도식적 설명.

내부 표준법

실제의 분석에서는 매트릭스의 조성을 확실히 알지 못하는 경우가 많다. 이 방법에서는 n 성분부터 만들어지는 시료에 표준물질 S 의 일정량을 잘 혼합한다. 그리고 분석하고자 하는 i 성분의 강도 I_i 와 표준물질의 강도 I_s 를 측정한다. 이 경우에는 다음 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{I_i}{I_s} = Ax_i$$

여기서 A 는 상수이다. 따라서 I_i 와 I_s 의 비는 I 성분의 농도에 비례하고 매트릭스의 질량 흡수계수와는 관계가 없게 된다. 이 방법은 1회의 검정선을 만들어 두면 그 다음 부터는 피검

재료에 동일한 표준물질을 일정량 혼합한 강도비를 측정하여 결과를 이용하여 보정곡선을 작성하고 구성광물의 조성비를 정량분석 할 수 있다. 정량분석에서는 표준물질의 선택방법과 그것을 균일하게 혼합하는 기술이 중요하다. 검량선을 작성할 때 사용하는 표준물질은 피검성분과 결정구조가 동일하고, 결정성도 같아야 한다. 측정하고자 하는 시료의 측정 회절선 근처에 강한 회절선이 있으면서도 중복되지 않아야 하며, 파쇄에 의해 쉽게 변질되지 않아야 한다. 그리고 질량흡수계수가 작아야 하며 시료를 마운팅 할 때 선택적인 방향성 배열을 하지 않는 물질을 사용한다.

매트릭스 플러싱법

Chung(1974a)은 X-선 회절분석을 이용하여 다성분계에서 매트릭스플러싱법에 의한 정량법을 제안하였다. 이 방법을 Chung's method라고 한다. 위에서 설명한 것처럼 X-선 회절강도에 미치는 흡수인자는 매우 복잡하다. 이러한 인자를 제거하는 방법으로서 플러싱 매체를 사용한 것이다. 이 매체는 시료가 포함하고 있지 않은 순수한 물질을 선택하여 시료에 첨가한 것이다. 다음의 식으로 설명될 수 있다.

$$X_i = \left(\frac{X_f}{K_i}\right) \left(\frac{X_i}{K_f}\right)$$

여기서 아래 첨자 f 는 플러싱 매체이고, K 는 I_i/I_c 로서 1:1 무계비로 혼합한 시료에서의 강도에 대한 기준 강도비이다. 이 식은 다성분계에서 정량화를 위한 기본식으로 단순하며 매트릭스의 영향을 받지 않은 뿐만 아니라, 시료에 대한 사전 정보(함량의 범위 등)가 필요 없다. 피크의 강도비와 측정에 필요한 회절선을 동일한 X-선 회절 패턴으로부터 얻을 수 있다. Chung에 의하여 개

발된 두 번째 방법은 아디아벤틱원리를 이용한 것으로서 이 방법은 플러싱 매체를 사용하지 않고 X-선 회절 결과로부터 정량화 할 수 있는 방법이다(Chung, 1974b). n 개의 조성을 갖는 혼합물에서의 정량화하는 기본식은 다음과 같다.

$$X_i = \left(\frac{K_i}{I_i} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i}\right)$$

이 두 가지 정량법의 특징을 요약하면 다음과 같다. 첫 번째 방법은 플러싱 매체를 첨가시켜 원하는 조성의 함량을 정량화하는 방법으로, 미확인 광물이나 비정질광물을 함유할 때도 이용이 가능하다. 두 번째 방법은 모든 구성광물의 동정이 끝난 상태에서만 이용이 가능하다.

리트벨트 분석법

리트벨트분석법은 표준물질을 사용하지 않으며 X-선 회절도의 전체 패턴을 사용하여 분석을 하는 것이 특징이다. 리스트스퀘어 방법에 의하여 실제의 패턴과의 차이가 최소화되는 계산된 전체의 회절패턴을 만든다. 원자배위수, site occupancy, 변위요소 등 광물의 결정구조적 요소들과 패턴에 영향을 미치는 제로점 수정, 피크형태, 바탕선등의 실험 요소들이 최적화된다. 리트벨트방법의 가장 큰 특징은 동시에 여러 광물을 특성화할 수 있다는 장점이 있다는 점과 X-선회절도의 모든 광물상의 상대적인 질량은 다음의 간단한 관계에 의하여 최적화하여 유도될 수 있다.

$$W_r = S_r(ZMV)_r / \sum_t S_t(ZMV)_t$$

여기서 W_r 은 광물 혼합체 t 종의 r 상의 상대질량비, S 는 리트벨트 최적화로부터 유도된 scale factor, Z 는 단위포당 공식단위의 수, M 은 공식

단위의 질량(원자량 수), V 는 단위포 체적(\AA^3)이다. 리트벨트 방법의 장점은 겹치는 피크들이 많아도 실제의 X-선회절도 피크와 쉽게 일치시킬 수 있고 정의할 수 있다는 데 있다. 그러나 겹치는 피크가 매우 많은 광물들의 혼합체에서는 어려움이 있다.

리트벨트 이론 및 방법을 이용한 여러 가지 상업용 소프트웨어들이 개발되어 사용되고 있다. 그 중에서도 호주의 연방과학산업기구(CSIRO)에서 개발한 SIROQUANT™라는 소프트웨어가 우리에게 잘 알려져 있다. 이 소프트웨어는 X-선 회절분석기에서 만들어진 X선회절도와 똑같은 회절도를 결정학적인 계산을 반복하여 일치시키는 방법으로 수행한다(Taylor, 1993). 그림 3에서 볼 수 있는 것처럼 황색으로 표시된 것이 실제 X-선회절분석기에서 만들어진 회절도이고 적색의 회절도는 결정학적인 계산에 의한 회절도이다. 실제의 X-선회절도에서 구성광물을 완벽하게 감정한 후 수차례 계산을 반복 시행하여 실제의 회절도와 계산된 회절도가 완전히 일치할 때 완전한 정량치가 얻어진다. 이 방법은 약간의 오

차는 있으나 매우 훌륭하게 구성광물의 정량 값을 얻을 수가 있다. SIROQUANT™의 기본원리인 리트벨트(Rietveld) 방법은 스텝-스캔(step-scan) 방식으로 얻어진 분말 X선 회절 데이터를 이용하여 종래 단결정에서만 이루어지던 결정구조 해석에 사용되고 있는데, 원래 단일 파장의 중성자 회절 데이터에 있어서 일부 회절선들의 중첩현상을 해결하기 위하여 리트벨트가 제안한 것이다(Rietveld, 1969).

리트벨트법은 분말 X선 회절 데이터의 전 구간에 걸친 회절선의 면적으로부터 결정학적인 정보(공간군, 단위포, 원자좌표, 온도인자 등)를 이용하여 결정구조 정밀화를 수행하는 데, 분말 데이터를 사용하기 때문에 두 종류 이상의 광물 복합상에 대한 회절선의 분리가 가능하여 복합상에 대한 구조해석이 동시에 이루어진다. 이 과정에서 복합상들의 상대적인 함량비가 함께 계산되기 때문에 광물 정량이 가능한 것이다. 특히 리트벨트법을 이용한 광물정량분석은 모든 회절선으로부터 계산이 이루어지기 때문에 내부 표준시료를 사용하는 방법이나 특정 회절선만을 가지고 계산하

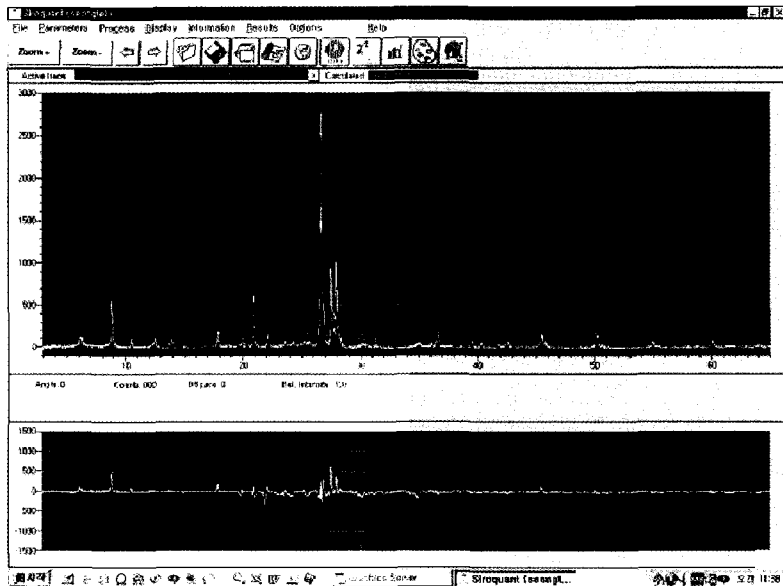


그림 3. SIROQUANT™ 소프트웨어의 분석화면.

던 종래의 정량분석법에 비하여 좀 더 정확한 정량분석 결과를 얻을 수도 있다. 분석은 스케일 요소만 참여하여 자동적으로 이루어지는 과정을 6회 이상 반복한 후, 0점 인자, 비대칭 계수를 계산에 참여시키고, 단계별로 구성광물의 단위포, 편향성 효과, 최대반폭치 등의 변수들을 순서적으로 계산에 참여시킨다. 동시에 반복 회수와 damping 인자를 변화시키면 계산의 정밀화가 이루어진다.

X-선 회절 정량분석의 문제점 및 해결책

세립자로 구성된 이질암석이나 점토광석 등은 현미경관찰이 불가능하므로 X-선회절 분석에 의하지 아니하고는 구성광물을 정량적으로 분석할 수가 없다. 그러나 X-선 회절분석에서 기본적으로 시료의 결정도가 낮은 경우, 예를 들어, 비정질일 경우에는 분석이 매우 곤란하다. 또한, 회절선이 중복되어 측정을 위한 정당한 회절피크가 없을 경우도 정량분석은 매우 어려워진다. 그리고 매트릭스의 흡수도가 큰 시료에서도 강도의 정확한 측정이 어렵다. 그러나 가장 큰 어려움은 방향성 배열을 하는 광물들이 다량 함유된 시료에서는 아무리 주의를 기울여서 분말시료를 마운팅하여도 X-선 회절강도는 분석할 때 마다 다르게 나타나게 되며 재현성 있는 측정이 불가능하게 된다. 이와 같은 X-선 정량분석의 문제점을 해결하고자 미국 점토광물학회 등에서 지속적으로 노력을 하고 있으며 여기서 이를 소개하고자 한다.

미국 점토광물학회의 레이놀드컵 광물정량분석 콘테스트

점토광물과 같이 화학적으로나 구조적으로 복잡한 광물을 다량 포함하고 있는 암석이나 광석

에서 각각의 광물들을 정량분석 한다는 것은 사실은 매우 중요한 도전이라고 할 수 있다. 왜냐하면 점토광물은 입자가 매우 미세하며 판상의 형태를 가지고 있으며 화학적 구조적으로 변화가 매우 심하다. 뿐만 아니라 혼합층상광물의 경우는 정량적으로 분석하기가 매우 어렵다. 그러나 최근에 다양한 방법들이 개발되어 왔으며 분석 오차를 최소화 하려는 노력이 계속되고 있다. 미국 점토광물학회에서는 이와 같은 노력의 일환으로 레이놀드컵 콘테스트라는 광물정량분석 콘테스트를 개최하여 광물정량분석 방법을 개량하고 오차를 줄이는 데 노력하고 있다. 레이놀드컵 콘테스트는 미국 점토광물학회(Clay Minerals Society)에서 2002년부터 매 2년 마다 열리며 실제 자연계의 퇴적암과 유사하도록 다량의 점토광물을 포함하고 있는 3종의 시료를 만들어, 경쟁에 참여를 원하는 사람들에게 이 3 종류의 시료를 공급한다.

참여자는 자기가 가지고 있는 모든 방법을 동원하여 시료를 정량적으로 분석하여 실제의 광물 조성과 가장 유사한 값을 제시한 사람에게 레이놀드컵이 주어지게 된다(McCarty, 2002). 레이놀드컵 시합에서 가장 문제가 되는 광물은 장석류와 점토광물이다. 실제로 장석류에 해당되는 광물들과 점토광물류에 해당되는 광물들을 정확히 정량화하기란 매우 어렵다. 따라서 레이놀드컵 대회에서는 장석류는 K-장석군과 사장석군으로만 구분하여 판단하고 있으며, 점토광물들은 이팔면체 2:1 규산염광물군과 삼팔면체 2:1 규산염광물군으로만 판단하여 결정을 하고 있다. 2006년의 제3회 대회의 결과에서 나타나는 것을 보면 37명의 참가자 중 상위 6등까지는 평균 2wt% 이내의 오차로 좋은 분석치를 제시하였지만 나머지 대부분은 참가자는 커다란 오차를 보여주고 있다(Omotoso et al., 2006). 오차의 원인은 일차적으로 시료 당 13종에 이르는 광물상들을 정확히 감정하지 못한 데 있으며, 다음으로

는 점토광물의 함량에서 가장 큰 오차가 발생하고 있다(McCarty, 2002). 2006년까지 세 번에 걸친 시험에서 나타나는 특징은 매년 참가자의 수가 늘어나고 참가자 간의 차이가 줄어들고 있다. 또한 많은 참가자가 리트벨트방법의 소프트웨어를 사용하고 있다는 것이다. 그러나 리트벨트 소프트웨어만으로는 정확한 정량치를 구하지 못하였으며 내부표준물질을 사용한 매트릭스플러싱법(Chung's method)를 병행한 방법을 사용한 참가자가 좋은 결과를 얻고 있다(Omotoso et al., 2006).

비방향성 시료제작

위에서 설명한 바와 같이 X-선 분말회절에 의한 광물정량분석은 보통 RIR(reference intensity ratio) 방법이 사용된다. 즉, 어느 특정광물과 표준물질(보통 corundum사용)을 1:1로 혼합하여 X-선 회절분석을 한 다음 가장 강하게 나타나는 피크들의 상대적이 비를 계산한다. 모든 광물에 대하여 이렇게 RIR을 계산하여 실제 분석하고자 하는 암석이나 퇴적물 시료에 일정량(보통 20%)의 표준물질을 혼합하여 X-선 회절분석을 하여 표준물질에 대한 다른 광물들의 피크의 비를 계산하여 정량을 하게 된다. 또한 최근에는 리트벨트 방법을 이용하여 X-선 회절에서 나온 피크와 똑같은 피크를 전체적으로 완전히 일치시켜 정량을 하는 방법이 개발되어 실용화되어 널리 사용되고 있다. 그러나 RIR 방법 이든 리트벨트방법이든 모든 X-선 회절분석은 시료들을 X-선회절분석기의 홀더에 마운팅 시킬 경우 시료들이 선택적 방향성을 하지 않고 완전하게 비방향성(randomly orientation) 분말시료가 되어야 재현성 있는 회절도가 만들어질 수 있으며 정확한 광물정량분석이 가능하다(손병국, 2005; Hillier, 2000). 그러나 우리가 일상적으로 사용하는 방법은 시료에 압력을 가

하게 되고 완벽한 비방향성 분말시료를 만들지 못하고 있다. 결과적으로 완전한 비방향성 분말을 만들지 못하면 X-선 회절분석에도 오차가 나타나는 것은 당연하다.

이와 같이 X-선 회절에 의한 정량분석에서는 시료를 선택적 방향성이 없도록 시료를 마운팅시키는 것이 매우 중요하다. 왜냐하면 X-선 분말 회절의 기본조건은 모든 시료가 선택적 방향성이 없는 상태를 기준으로 하여 결정학적인 모든 요소들이 결정되기 때문이다. 그러나 대부분의 광물 특히 점토광물은 이방성 형태(anisotropic shape)를 가지고 있기 광물이기 때문에 완전하게 비방향성의 분말 배열상태를 만들기 어렵다. 또한 퇴적암이나 이질퇴적물을 X-선 회절분석에 의하여 정량 분석하는데도 어려움이 존재한다. 그 이유는 사암이나 셰일 등 퇴적암과 이질 퇴적물에는 석영, 장석 등 이외에 점토광물이 존재하고 있기 때문이다. 사암에도 보통 15% 정도의 점토광물을 함유하고 있기 때문에 X-선 회절에 의한 정량분석에 어려움이 있다.

점토광물은 입자의 크기가 매우 작고, 평평한 판상형태(platy shape)를 가지고 있으며 화학적, 구조적으로 변화가 심하기 때문에 석영, 장석 등 광물과 섞어 있을 경우 정량적으로 분석하기가 매우 어렵다. 판상한 형태를 가지고 있는 점토광물은 시료를 X-선회절기에 로딩하고 마운팅하기 위하여 약간의 압력만 가해도 선택적으로 일정한 방향(preferred oriented)으로 놓이게 된다. 일정한 방향(preferred oriented)으로 놓이게 된 면은 지나치게 피크가 크게 나타나게 되고 다른 광물들은 상대적으로 피크가 감소하게 된다. 또한 쪼개짐이 발달된 장석이나 탄산염광물도 비슷한 결과로 나타날 수 있다. 이러한 선택적 방향성(preferred orientation)을 완전하게 줄일 수 있는 가장 좋은 방법이 스프레이 건조(Spray-drying) 방법이다(Hillier, 2000; Hillier, 2003). 이 방법은 시료를 물에 섞어 현탁액으로 만든 다음 현탁액을 가열된

챔버 내로 분사시키는 방법인 데, 가열된 챔버를 통과하는 동안 시료는 건조되면서 매우 미세한 원형 알갱이로 뭉쳐지게 된다. 이 원형 알갱이는 각각의 구성광물이 방향성 없이 뭉쳐진 광물입자들의 미세한 집합체이다. 전형적으로 이 알갱이의 평균 직경은 50마이크론 이다. 이 알갱이들을 X-선 회절을 위한 시료홀더에 패키징 하면 완전한 비방향성(random orientation)을 이룰 수 있게 된다.

이 스프레이 드라이 방법은 완전하게 비방향성을 유지할 수 있기 때문에 X-선 회절패턴의 재현성이 매우 뛰어나다는 것이다. 아래의 그림4는 3명의 분석자가 동일 시료를 6번 로딩하여 X-선 회절분석을 하였을 때 나타나는 회절도 패턴들이다(그림 4). 오른쪽은 스프레이 건조 방법에 의한 시료의 X-선 회절도이고 왼쪽 것은 시료를 냉동건조 후에 통상적인 로딩에 의해 수행된 X-선 회절도이다. 아래 그림 중 냉동 건조된 시료의 X-선 회절패턴은 같은 강도로 나타나는 것이 하나도 없다. 그러나 스프레이 건조된 시료는 3명의 분석자가 수행한 패턴이 모두 똑같은 패턴을 보여주고 있다. 이것은 스프레이 건조방법이 얼마나 재현성이 뛰어난가를 잘 보여주고 있다. 선택적 방향성(preferred orientation)에 의하여 나타나는 문제가 X-선 정량분석에서 가장 큰 장애물이다.

따라서 스프레이 건조가 가장 훌륭한 비방향성 분말시료를 만드는 방법임은 의심의 여지가 없다고 할 수 있다. 스프레이 건조 방법은 선택적 방향성(preferred orientation)을 제거해주고 X-선 회절 데이터의 재현성을 높여준다는 점에서 X-선 정량분석을 위해서는 가장 확실한 방법이다. 즉, 완벽한 비방향성 시료를 만들 수 있게 하는 것이 스프레이 건조방법이며, 이 방법을 사용하면 좋은 X-선 회절분석 결과를 산출해 낼 수 있을 것이다.

맺음말

지질학적 정보의 획득과 광석의 정확한 품위를 결정하기 위해서는 구성광물의 함량을 정확하게 분석하는 것이 매우 중요하다. 그러나 광물의 정확한 정량분석은 아직도 가능하다고는 할 수 없다. 그러나 분석오차를 줄이려는 노력은 계속되어 과거에 비하여 정량분석 방법이 많은 진보를 가져왔으며 분석 시간도 단축되고 있다. 우리는 이와 같이 진보된 분석방법을 사용하여, 보다 정확하고 실제에 가까운 정량분석치를 제시함으로써 지질학의 발전뿐만 아니라, 국제 경쟁력 있는 광물산업 발전을 이룰 수 있을 것이다.

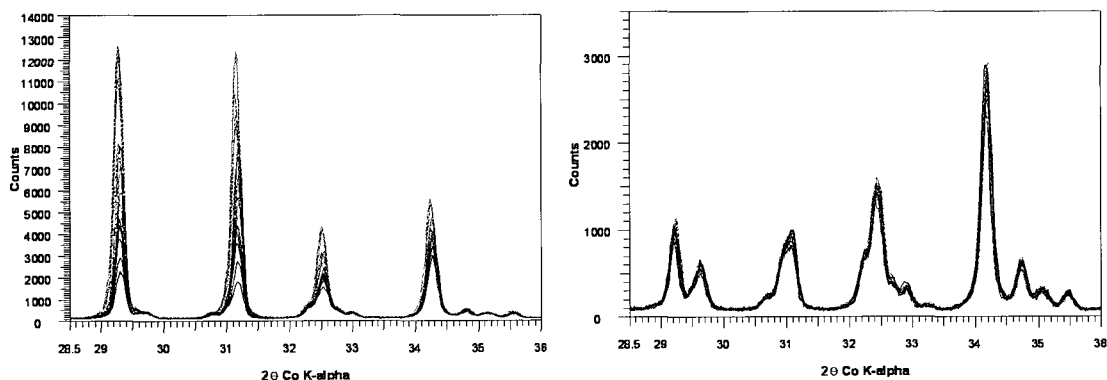


그림 4. 냉동건조 시료의 X-선 회절도(왼쪽)와 스프레이 건조된 시료의 X-선 회절도(오른쪽).

참고문헌

- 문희수 (1995) 점토광물학, 민음사, 649 p.
- 손병국 (2005) 정확한 X-선 분말회절 정량분석을 위한 무방향성 시료제작, 한국광물학회 학술발표회 논문집, 36-39.
- Chung, F.H. (1974a) Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix flushing method for quantitative multi-component analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 519-525.
- Chung, F.H. (1974b) Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of Matrix X-ray diffraction patterns of mixtures. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 526-531.
- Gibbs, R.J. (1967) Quantitative X-ray diffraction analysis using clay mineral standards extracted from the samples to be analyzed. *Clay Minerals*, 7, 79-90.
- Hillier, S. (2000) Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Minerals*, 35, 291-302.
- Hillier, S. (2003) Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). *Int. Assoc. Sedimentol. Spec. Publ.*, 34, 213-251.
- Klug, H.A. and Alexander, L.E. (1974) X-ray diffraction procedures. Wiley, New York, 966p.
- McCarty, D.K. (2002) Quantitative mineral analysis of clay bearing mixtures: The Reynolds Cup contest. *IUCr CPD Newsletter*, 27, 12-16.
- Omotoso, O., McCarty, D.K., Hiller, S., and Keeberg (2006) Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3th Reynolds Cup contest. *Clays and Clay Minerals*, 54, 748-760.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for Nuclear and Magnetic structure. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Taylor, J.C. (1993) Computer program for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction*, 6, 2-9.