

실용적이고 최적화된 광물정량분석법 연구

손병국* · 안기오

한국지질자원연구원

A Study of Practical and Optimized Mineral Quantification

Byeong-Kook Son* and Gi-O An

Korea Institute and Mineral Resources (KIGAM), 124, Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34132, Korea

요약: 자연산 시료의 광물함량을 X-선 분말회절분석에 의하여 실용적이고 효과적으로 정량분석하는 방법에 대하여 연구하였다. 이를 위하여 무작위 배향된 분말시료 마운트(randomly oriented powder sample mount)를 최적으로 제작하는 실험을 하였으며, 단일 피크강도를 표준물질과 비교하여 정량분석하는 레퍼런스 강도비(RIR) 방법과 X-선 회절도의 전패턴을 계산하는 리트벨드 방법의 효율성을 비교하는 실험을 수행 하였다. 또한, 비정질 광물이 포함된 시료를 리트벨드 방법에 의하여 정량분석하고 효율성을 검토하였다. 연구결과, 측면 마운팅(side mounting) 방법에 의하여 최적의 무작위 배향(random orientation)에 도달할 수 있었다. 또한, 특정 피크를 사용하는 RIR방법보다는 X-선 회절도의 전패턴을 사용하는 리트벨드 방법이 정량분석에 더 적합하였다. 그러나 어느 방법이든 분석기술 뿐만 아니라 분석자의 숙련된 경험을 필요로 한다. 리트벨드 방법에 의해 비정질 광물도 정량분석할 수 있었으며 분석결과는 지질해석을 가능하게 하였다.

핵심어: X-선 분말회절분석, 정량분석, 무작위 배향, 레퍼런스 강도비 방법, 리트벨드 방법

Abstract: A practical and effective method of X-ray powder diffraction analysis was investigated for quantitative analysis of the mineral content of natural samples. Sample mounting experiments were conducted to select the best randomly oriented powder sample mount. A comparative experiment was also made between a reference intensity ratio (RIR) method, which compares a single peak intensity with standard material, and the Rietveld method, which calculates a full X-ray diffraction pattern, to search for the effective method of mineral quantification. In addition, samples containing amorphous minerals were quantitatively analyzed by the Rietveld method and the efficiency was reviewed. As a result of the study, the optimal random orientation could be reached by the side mounting method. The Rietveld method using the full pattern of X-ray diffraction was more suitable for mineral quantitative analysis, rather than the RIR method using a specific peak. However, either method could depend on the analyst's experience in addition to analytical technique. Moreover, amorphous minerals can be quantitatively analyzed by the Rietveld method, and the analysis results make the geological analysis possible.

Keywords: X-ray powder diffraction analysis, quantitative analysis, random orientation, reference intensity ratio (RIR) method, Rietveld method

서론

지각을 구성하는 광물조성을 밝히고자 하는 것은 지질학에서 가장 기본적인 작업이다. 특히, 광물조성

*Corresponding author
Tel: +82-42-868-3208
E-mail: sbk@kigam.re.kr

의 정성적 분석과 더불어 광물조성을 정량적으로 분석하게 되면 많은 지질학적 해석을 가능하게 한다. 광물의 정량적 분석은 광석과 산업재료의 품위를 결정해 줄 수 있고, 시추검층자료의 해석과 매장량 평가에도 기여할 수 있어서 산업적으로도 매우 중요하다(Eslinger and Pevear, 1988). 또한, 토양환경오염물의 거동연구에서도 오염물의 흡착에 영향을 미치는 광물을

정량적으로 분석할 필요가 있다(Son, 2007). 전통적으로 화강암이나 사암 등과 같이 입도가 큰 암석의 광물정량분석은 현미경 모달분석에 의하여 수행되어져 왔다. 그러나 이질암시료나 토양시료, 그리고 비금속 광물 시료 등과 같이 입도가 매우 작은 시료에 대해서는 X-선 분말회절분석 방법에 의하여 광물정량분석이 수행되어진다(Wilson, 1987; Zevin and Kimmel, 1995).

X-선 분말회절 광물정량분석은 광물의 함량이 많을수록 X-선 회절강도는 크게 나타난다는 사실에 기초하고 있다. 그러나 광물함량 이외에도 X-선 회절강도에 영향을 주는 요인은 너무나 많기 때문에 완벽한 광물 정량분석은 사실상 어려움이 많다. 따라서 광물의 X-선 회절정량분석은 반정량분석이라고도 말하고 있다(Hillier, 2003). 그러나 광물함량 이외의 X-선 강도에 영향을 주는 요인들을 제거하여 분석 오차를 최소화하려는 부단한 노력과 함께, X-선 회절도를 컴퓨터상에서 모사하는 기술이 발전함에 따라 이제는 X-선 회절분석에 의하여 실제 정량값과 거의 근사한 값을 얻을 수 있게 되었다(Rietveld, 1969; Taylor, 1993; Hillier, 2000; Taylor and Hinczak, 2006; Raven and Self, 2017). 그렇다하더라도 X-선 광물정량분석은 실험실 조건, 분석자의 분석능력(human factor)등에 따라서도 크게 달라질 수 있기 때문에 정량분석은 아직도 도전해야하는 하나의 과제이다.

이와 같은 어렵고 문제가 많은 광물정량분석 기술의 향상을 위하여 미국 점토광물학회(Clay Minerals Society)에서는 2002년부터 매 2년 마다 광물정량분석 컨테스트를 개최해 오고 있다(McCarty, 2002; Omotoso *et al.*, 2006; Raven and Self, 2017). 컨테스트에서는 순수한 각각의 광물들을 일정한 비율을 섞어서 실제 자연계에서 흔하게 나타나는 사암이나 이질암과 매우 유사한 광물조성을 가진 광물혼합물을 제조하여, 경쟁에 참여하길 원하는 분석자들에게 공급하여 실제 광물조성과 가장 근사한 값으로 분석한 사람에게 우승트로피를 수여하고 있다. 컨테스트 결과는 광물정량분석치가 분석자간에 얼마나 크게 차이가 나는가를 잘 보여주고 있다(Raven and Self, 2017). 실제값과 거의 같은 정량분석을 수행한 사람이 있는가 하면, 광물 감정조차 제대로 하지 못한 사람도 있고, 광물감정은 제대로 되었으나 광물정량분석 값은 참가자 간에 매우 크게 나타나고 있다. 이와 같은 결과는 분석자의 분석기술과 경험이 광물정량분석을

크게 좌우한다는 것을 잘 보여주고 있다.

저자들은 지질자원연구원에서 30년 이상 X-선 분말회절에 의한 광물 정량분석을 수행해 오면서 다량의 시료를 빠르고 정확하게 최적으로 정량분석할 수 있는 방법을 찾고자 노력하여 왔다(Son, 2005; Son, 2007; Son *et al.*, 2009). 지질학 연구에서는 많은 시료를 빠른 시간에 정량분석하여야 하는 경우가 대부분이다. 이 연구에서는 그동안의 경험을 바탕으로 X-선 광물정량분석에서 제기되는 문제점을 해결하고, 빠른 시간에 많은 시료를 분석할 수 있는 실질적이고 실용적인 최적의 X-선 분말회절 광물정량분석 방법에 초점을 맞추어 실험하고 결과를 검토하였다.

X-선 광물정량 분석이론

X-선회절 정량분석에 대한 기본 개념은 Klug and Alexander (1974)에 의하여 처음으로 아래와 같이 제시되었다.

$$I_{\alpha} = \frac{K_{\alpha} X_{\alpha}}{\rho_{\alpha} \mu_m} \quad (1)$$

즉, X선 회절도에서 나타나는 어떤 한 피크의 크기(강도) I 는 시료(m)를 구성하고 있는 성분 α 의 질량(X)과 밀도(ρ), 시료(m)의 질량흡수계수(μ), 그리고 실험 조건과 회절선에 의하여 결정되는 상수(K)와 관계되어 있다는 것이다. 그러나 (1)식은 구성 성분의 질량과 시료의 질량흡수계수를 알아야하기 때문에 실질적으로 정량분석에 직접 적용할 수는 없다. 이를 극복하기 위해서는 내부표준물질을 섞어 비교하는 방법이 고려될 수 있다. 즉, 알고자 하는 성분 α 와 내부 표준물질 β 를 섞었을 때 다음과 같은 식이 성립된다.

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = k \frac{X_{\alpha}}{X_{\beta}} \quad (2)$$

여기서, α 와 β 는 두 개의 다른 광물상을 말하며 상수 k 는 두 성분간의 피크 크기(강도)의 비를 계산하여 얻을 수가 있다. 즉, 두 성분의 강도비가 정량분석의 기본이 된다. 예를 들어 스�멕타이트의 특정피크가 카올리나이트 특정 피크의 4배로 회절이 일어난다면 k 값은 4가 되는 것이다. (2)식의 k 값이 X-선분말회절 정량분석에서 가장 기본이 되는 중요한 값이다. 이 k 값은 문헌마다 다른 이름을 사용하고 있다. 즉, weighting factor (Biscaye, 1965), intensity factor (Shultz, 1964),

ki factor (Chung, 1974a; Wilson, 1987), mineral intensity factor (MIF) (Reynolds, 1989), 그리고, 더 일반적으로는 레퍼런스 강도비(reference intensity ratio:RIR)가 사용되고 있다(Snyder, 1992; Jenkins and Snyder, 1996; Hillier, 2000). 이 연구에서는 RIR란 용어를 사용하고자 한다. 이 RIR값을 계산하는 일반식은 아래와 같이 주어질 수 있다.

$$RIR_{i,s} = \left(\frac{X_s}{X_i}\right) \left(\frac{I_{(hkl)i}}{I_{(hkl)s}}\right) \left(\frac{I_{(hkl)i}^{rel}}{I_{(hkl)s}^{rel}}\right) \quad (3)$$

여기서, $RIR_{i,s}$ 는 표준물질 s 에 대한 i 성분(광물)의 RIR값을 말하며, X 는 질량비, $I_{(hkl)i}$ 은 특정 피크의 강도, I^{rel} 는 상대강도를 말한다. 표준물질 s 는 강옥(corundum)이 가장 일반적으로 사용되고 있으며, 회절도에서 가장 크게 나타나는 강옥의 113피크가 $I_{(hkl)s}$ 로 사용된다. 즉, 분석하고자 하는 광물을 불순물이 없도록 순수하게 하여 강옥과 함께 50:50으로 섞는다. 그리고 X-선 분말회절분석을 수행하여 강옥의 113 피크와 분석하고자하는 광물의 가장 큰 피크의 강도비를 RIR값으로 결정하게 된다. 각 광물의 RIR값들이 얻어지게 되면 분석하고자 하는 시료에 일정량의 강옥을 섞어서 X-선 회절도를 만들고 아래 식에 의하여 광물의 함량을 결정할 수가 있다.

$$X_i = \left(\frac{X_{cor}}{RIR_{cor}}\right) \left(\frac{I_{(hkl)i}}{I_{(113)cor}}\right) \quad (4)$$

여기서 X_i 는 분석하고자 하는 광물, X_{cor} 은 시료에 내부표준물로 넣은 강옥의 일정량, RIR_{cor} 은 이미 계산된 강옥의 강도비, $I_{(113)cor}$ 은 강옥의 113 피크의 강도, $I_{(hkl)i}$ 는 분석하고자 하는 광물의 특정피크의 강도를 말한다. (4)식에 의하여 시료에 포함된 각각의 광물을 정량분석할 수가 있다. 이 식을 사용하여 정량분석하기 위해서는 시료에 포함된 모든 광물에 대한 RIR값을 사전에 실험에 의하여 알아내야 하는 어려움이 있다. 그러나, 다행히도 자연상에서 산출된 많은 광물에 대한 RIR값이 문헌으로 발간되어 있어서 이것을 편리하게 이용할 수가 있다(Davis and Smith, 1988; Davis et al., 1989).

(4)식의 RIR방법은 분석하고자 하는 시료에 내부표준물을 혼합해 넣어야 하기 때문에 한번 사용한 시료는 더 이상 사용할 수 없다는 단점이 있다. 그러나, 만약에 분석시료에 포함된 모든 광물이 감정되고 시료에 비정질 광물이 포함되어 있지 않은 것이 확인된다

면 내부표준물은 필요 없게 되고 시료 내의 모든 광물들을 아래의 식에 의하여 정량화될 수 있다. 이때도 시료에 포함된 모든 광물의 RIR값은 사전에 알고 있어야 한다(Chung, 1974b).

$$X_i = \frac{RIR}{I_{(hkl)i}} \left(\sum_{i=1}^n \frac{I_{(hkl)i}}{RIR}\right)^{-1} \quad (5)$$

여기서, $I_{(hkl)i}$ 는 광물 i 의 특정피크이다. (5)식은 분석시료에 포함된 모든 광물이 감정된 경우에만 사용될 수 있기 때문에 계산된 각각의 광물을 모두 더하여 100 wt.%로 계산할 수 있다.

RIR방법은 X-선 회절도에서 특정 피크만을 사용하여 정량분석하는 단순한 방법이라고 할 수 있다. 최근에는 분석기술과 컴퓨터의 발달에 따라 리트벨드(Rietveld) 방법이라는 회절도 전체(full pattern)를 계산하는 X-선 분말회절 정량분석 방법이 개발되어 사용되고 있다. 리트벨드 방법은 회절분석기에서 얻어진 X-선 분말회절도의 전패턴과 동일한 리트벨드 회절패턴을 결정구조와 피크형태 등에 관련된 파라미터로부터 계산하여, 최소자승법(least-square)에 의하여 실험실의 X-선 회절도와 최적으로 일치시킴으로써 정량분석이 수행된다(Rietveld, 1969; Taylor, 1993). 이 분석법은 표준물질을 사용하지 않으며 X-선 회절도의 전체 패턴을 사용하여 정량분석을 수행하는 것이 특징이다. 리트벨드 X-선회절도에서 나타나는 모든 광물상의 상대적인 질량은 아래의 요소들에 의하여 최적화하여 유도될 수 있다. 즉, 원자배위수, site occupancy, 변위요소 등 광물의 결정구조적 요소들과 함께 패턴에 영향을 미치는 제로점 수정, 피크형태, 바탕선등의 실험 요소들이 최적화된다.

$$W_r = S_r(ZMV)_r / \sum_r S_r(ZMV)_r \quad (6)$$

여기서 W_r 은 광물 혼합체 t 중의 r 상의 상대질량비, S 는 리트벨드 최적화로부터 유도된 scale factor, Z 는 단위포당 공식단위의 수, M 은 공식 단위의 질량(원자량 수), V 는 단위포 체적(\AA^3)이다. 리트벨드 방법의 강점은 겹치는 피크들이 많아도 실제의 X-선회절도 피크와 쉽게 일치시켜 정의할 수 있다는 데 있다. 광물의 함량은 최적화된 리트벨드 배율(Rietveld scaling factor)의 최종 값으로부터 얻어지게 된다. 즉, 리트벨드 배율이 RIR역할을 하게 된다. 최소자승 최적화 과정시 리트벨드 배율로부터 각 광물의 RIR가 계산되고 최종 매칭(matching)으로부터 정량분석이

완성되게 된다(Snyder, 1992). 리트벨드 방법을 이용한 광물정량분석은 모든 회절선으로부터 계산이 이루어지기 때문에 내부 표준시료를 사용하는 방법이나 특정 회절선 만을 가지고 계산하던 종래의 정량분석법에 비하여 좀 더 정확한 정량분석 결과를 얻을 수 있다.

최적 시료마운팅 실험

X-선 분말회절의 기본 전제조건은 분말시료를 구성하는 모든 입자들은 무작위로 배향(randomly-oriented) 되는 것을 기준으로 하여 결정학적인 모든 요소들이 결정된다. 따라서 X-선 회절 정량분석에서도 분석되는 시료입자들이 완벽하게 무작위로 배열(random orientation)을 이루고 있는 상태에서 X-선을 조사하여야만 성공적인 광물정량분석이 이루어질 수 있다(McMurdie *et al.*, 1986; Moore and Reynolds, 1997; Hillier, 2003; Zhang *et al.*, 2003). 즉, RIR 방법을 사용하던 Rietveld 방법을 사용하던, 시료홀더에 시료분말을 채우고 X-선이 조사될 면을 편평하게 하는 시료 마운팅(sample mounting)작업시, 분말을 구성하는 입자들이 완전하게 무작위로 배향(randomly oriented)된 분말시료가 만들어져야, 정량분석에 필요한 회절도가 만들어 질 수 있으며, 이에 따라 정확한 광물정량분석도 가능해 진다. 그러나 자연상에서 산출되는 많은 광물들은 결정형태에 따라 우선배향성(preferred orientation)을 보이는 광물들이 많기 때문에 완벽한 불규칙 배향에 도달하기가 쉽지 않다. 우선배향성이 가장 큰 광물은 점토광물이며 편평한 형태(platy shape)를 가지고 있어서 무작위로 배향되기가 쉽지않다. 대부분의 장식광물들도 긴 형태의 모양을 가지고 있어

서 무작위 배향을 이루기가 어렵다. 또한 특정 방향으로 쪼개짐(cleavage)이 발달한 광물들도 비슷한 결과를 초래할 수 있다.

우리가 일상적으로 사용하는 시료 마운팅 방법에서는 시료를 주입하여 패킹(packing)할 때 압력을 가하게 되기 때문에 완벽한 무작위 배향의 시료 마운팅에 도달할 수가 없다. 따라서 본 연구에서는 최적의 무작위 분말 마운트(random powder mount)를 만드는 실험을 수행하여, 기존의 마운팅 방법과의 효율성을 정량적으로 비교하여, 광물정량분석에 실질적으로 적합한 최적의 방법을 찾고자 하였다. 첫 번째는 시료홀더의 파진 홈(cavity)에 분말시료를 잘 다져넣고 유리판(glass slide)으로 압력을 가해 X-선이 조사될 시료면을 편평하게 하는 방법이다. 이것은 전면장착(front loading) 방법으로 알려져 있으며 기존에 흔히 사용하는 방법이다. 그러나 이 방법에서는 유리판으로 시료에 압력을 가하기 때문에 입자들의 우선배향성(preferred orientation)이 매우 심하다. 두 번째 방법은 거름종이(filter paper)를 사용하는 방법으로서, 뚫어져 있는 시료홀더의 아랫면에 거름종이를 대고 분말시료를 넣은 다음, 윗면을 유리판으로 눌러 압력을 가하고 아랫면의 거름종이를 제거하여 아랫면에 X-선을 조사하는 방법이다. 이 방법은 후면장착(back-loading) 방법으로 알려져 있다. 이 방법은 거름종이를 사용하기 때문에 시료의 우선배향성을 상당히 제거할 수 있다. 세 번째 방법은 시료 홀더의 시료가 들어가는 홈을 면이 거친 유리판으로 막은 후, 홀더를 옆으로 세워 시료를 채우는 방법이다(McMurdie *et al.*, 1986; Moore and Reynolds, 1997). 이 방법은 측면장착(side-loading) 방법으로 알려져 있으며 유리판을 떼고 유리판에 접촉했던 시료 면에 X-선을 조사하게 된다. 옆으로 시료를

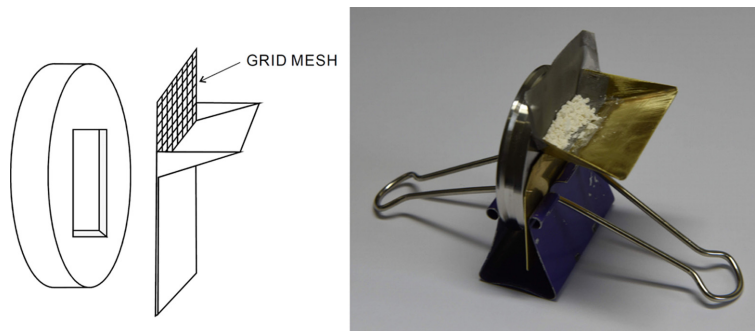


Fig. 1. Sample loading tool designed to avoid the orientation effect. Powder samples are entered and packed through the meshed inlet.

채웠기 때문에 유리에 접촉한 면은 압력을 받지 않게 되고 따라서 우선배향성을 최소화 할 수 있다. 그러나 이 방법은 시료 홀더의 측면에서 좁은 틈으로 시료를 채워 넣어야하기 때문에 시료를 일정하고 안정적으로 고른 입자들을 주입하는데 어려움이 많다. 따라서 이번 연구에서는 시료를 고르고 안정적으로 주입하여 편리하게 무작위 배향의 마운팅을 할 수 있는 장치를 고안하였다(Fig. 1). 즉, 이 장치는 측면장착방법을 개량한 것으로서 그물망의 메시(mesh)를 부착하여, 그물망을 통해 분말 시료를 일정한 입도로 주입할 수 있도록 한 장치이다. 이 방법을 네 번째 마운팅 방법으로 하여 각각의 방법이 무작위 배향을 이루는 효율성을 정량적으로 측정하였다.

시료는 우선배향성이 심한 점토광물인 카올리나이트를 선택하여 마운팅 실험을 수행하였다. 카올리나이트 시료를 고르게 갈아서 분말시료를 준비한 후, 이들 시료를 네 개로 나누어서 전면장착, 후면장착, 측면장

착, 그리고 이번에 고안된 장치를 사용한 특수 측면장착 방법으로 4개의 마운팅 시료를 준비하여 X-선 회절분석을 실시하였다.

무작위 배향성의 정도(randomness)는 카올리나이트의 (001)피크와 (002)피크의 면적 적분강도(integrated intensity)를 (060)피크의 면적 적분강도와 비교는 방법으로 수행하였다. 우선배향성이 강한 (001)반사면의 회절강도(I_{001})와 (002) 반사면의 회절강도(I_{002})는 무작위 배향(random orientation)에 도달할수록 줄어들게 된다. 그러나 반대로 (060)반사면의 회절강도 (I_{060})는 증가되는 경향을 보인다(Son *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2003). 따라서 I_{001}/I_{060} 값과 I_{002}/I_{060} 값을 무작위 배향의 정도를 정량적으로 측정할 수 있는 배향지수(orientation index)로 사용할 수 있게 된다(Zhang *et al.*, 2003).

이와 같이 카올리나이트 시료로써 네가지 마운팅 방법에 의하여 수행한 X-선 분말분석의 회절도를 Fig. 2에 제시하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시료는

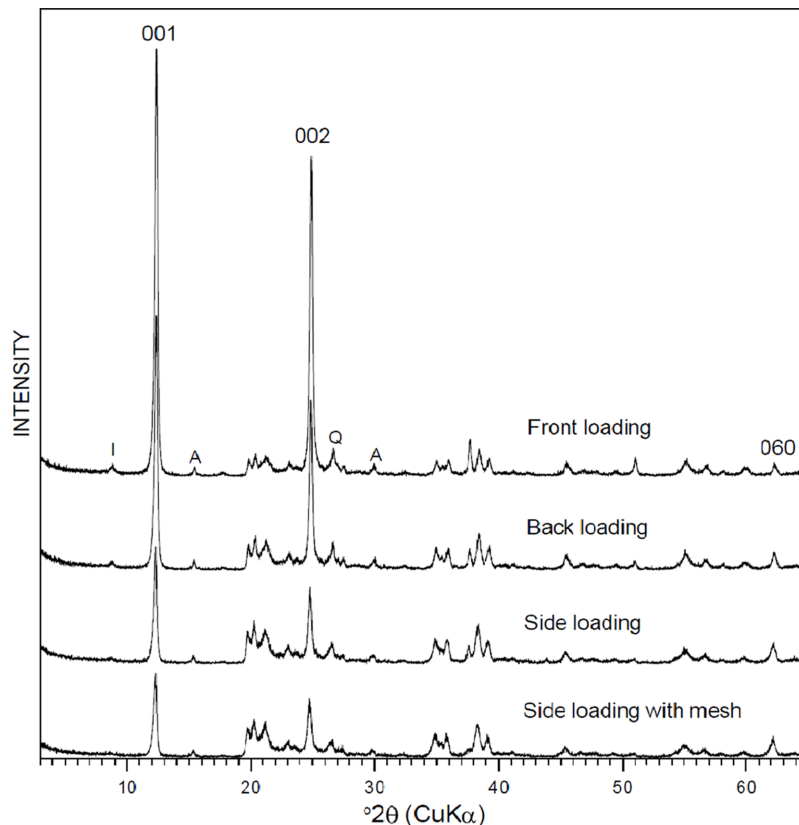


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of four different mounts. Note the relative intensities between (001), (002), and (060) peaks. I = illite, Q = quartz, A = alunitite.

Table 1. Comparison of orientation indices by four different mounting methods for the kaolinite sample

Mounting method	Orientation indices	
	I_{001}/I_{060}	I_{002}/I_{060}
Front loading	33.13	24.17
Back loading	11.15	7.26
Side loading	3.87	2.53
Side loading with mesh	3.82	2.17

약간의 석영, 일라이트, 알루미나이트(alunite)가 불순물로 섞여있는 것을 제외하고는 거의 순수한 카올리나이트이다. 카올리나이트의 (001)피크와 (002)피크는 전면장착 방법에 의하여 마운팅된 시료에서 매우 크게 나타나는데, 이것은 우선배향이 심하고 무작위 배향이 이루어지지 않았음을 의미한다. 그러나 후면장착 시료에서는 이 두 피크의 크기(강도)가 약간 줄어들게 되고, 측면장착 시료와 그물망을 부착한 측면장착 시료의 X-선 회절도에서는 더욱 더 줄어든 것을 볼 수가 있다. 또한 (060)피크의 강도는 상대적으로 증가하고 있는 것을 볼 수가 있다(Fig. 2). 이것은 무작위 배향성의 정도(randomness)가 좋아지는 것을 의미한다.

실제 정량적으로 측정된 I_{001}/I_{060} 과 I_{002}/I_{060} 배향지수 값은 전면장착 시료마운트에서 33.13과 24.17로 매우 큰 값으로 나타난다(Table 1). 이 배향지수는 값이 클수록 우선배향(preferred orientation) 정도가 크며 작은 값을 가질수록 무작위 배향(random orientation)의 정도가 큰 것을 의미한다. 필터페이퍼를 사용한 후면장착의 I_{001}/I_{060} 과 I_{002}/I_{060} 배향지수 값은 11.15와 7.26으로서 무작위 배향의 정도가 획기적으로 증가하였다. 또한, 측면장착 시료 마운트의 I_{001}/I_{060} 는 3.87, I_{002}/I_{060} 는 2.53의 값을 보여줌으로서, 무작위 배향성의 정도는 더욱 더 향상되었다. 이번엔 고안된 특수 측면장착 시료 마운트의 I_{001}/I_{060} 는 3.82, I_{002}/I_{060} 는 2.17의 값을 보여줌으로써 통상의 측면장착 시료마운트 보다는 향상되었으나 눈에 띄는 향상은 보여주지 못하였다. 결과적으로 측면장착 방법이 후면장착 방법에 비하여 무작위 배향 정도가 크게 향상되는 것을 알 수가 있다.

RIR방법과 리트벨드 방법의 비교실험

광물정량분석을 위하여 세계적으로 가장 많이 이용하는 방법은 특정 피크의 상대강도비를 사용하는 RIR 방법과 X-선 분말회절도의 전패턴을 컴퓨터로 계산

하는 리트벨드 방법이다(Hillier, 2003; Raven and Self, 2017). RIR방법의 어려운 점은, 산출되는 모든 광물의 RIR값을 얻기 위해서 순수한 단일 광물들이 준비되어야하며, 장시간의 정교한 실험을 수행해야 한다는 점이다. 그러나 다행히도 자연상에서 산출되는 대부분의 주요 광물에 대한 RIR값은 이미 Powder Diffraction 저널에 정리되고 발간되어 있어서 이용이 가능하다(Davis and Smith, 1988; Davis *et al.*, 1989). 또한, 리트벨드 방법은 소프트웨어와 고속의 컴퓨터를 필요로 하고, 소프트웨어 운용을 위하여 숙련과 경험이 요구된다. 이 연구에서는 사암의 분말시료를 RIR 방법과 리트벨드 방법으로 정량분석하여 분석 결과를 비교하여 보았다. 분석에 필요한 RIR값은 문헌에서 선택하였으며(Davis *et al.*, 1989), 리트벨드 계산은 상용 리트벨드 소프트웨어인 Siroquant를 사용하였다(Taylor and Hinczak, 2006).

분석된 사암시료는 석영, 알바이트, 미사장석, 백운모 모두 네 개의 광물만이 함유되어 있는 것으로 감정되었고, X-선 회절도의 바탕선(background)이 거의 편평한 것으로 보아 비정질 광물은 존재하지 않는 것으로 판단된다. 따라서 내부표준물은 사용하지 않았고 네 개 광물의 총합을 100 wt.%로 계산하였다. 문헌을 참고하여 석영 (010)피크의 RIR값은 3.6, 알바이트 (002)피크의 RIR값은 2.0, 미사장석 (040)피크의 RIR값은 1.1, 백운모 (002)피크의 RIR값은 1.3을 적용하였다(Davis *et al.*, 1989). 네 개 광물의 주요 피크에 대한 면적강도(integrated intensity)를 측정 후, 각각의 면적강도 값을 RIR 값으로 나누고 이들 네 개 값들의 총합을 100 wt.%로 계산하였다. 계산된 정량분석 결과는 석영 82.6 wt.%, 알바이트 7.6 wt.%, 미사장석 4.6 wt.%, 백운모 5.2 wt.%이다(Table 2).

한편, 리트벨드 계산을 위해서는 먼저 X-선회절 분석기에서 얻은 회절도를 Siroquant 소프트웨어에 불러들여 회절도에서 바탕값을 제거하였다(Fig. 3). 그 다음 소프트웨어의 데이터베이스에서 석영, 알바이트, 미사장석, 백운모에 대한 회절도 모델을 선택하여 분석기에서 얻은 X-선 회절도와 완벽하게 일치하도록 리트벨드 X-선 회절도를 계산하였다(Fig. 3). 이 회절도는 석영 75.4 wt.%, 알바이트 7.2 wt.%, 미사장석 10.1 wt.%, 백운모 7.3 wt.%로 섞여졌을 때 만들어지는 회절도이기 때문에 이때의 값이 정량분석 값으로 확정되었다(Fig. 3, Table 2).

RIR방법으로 정량분석한 결과와 리트벨드 방법으로

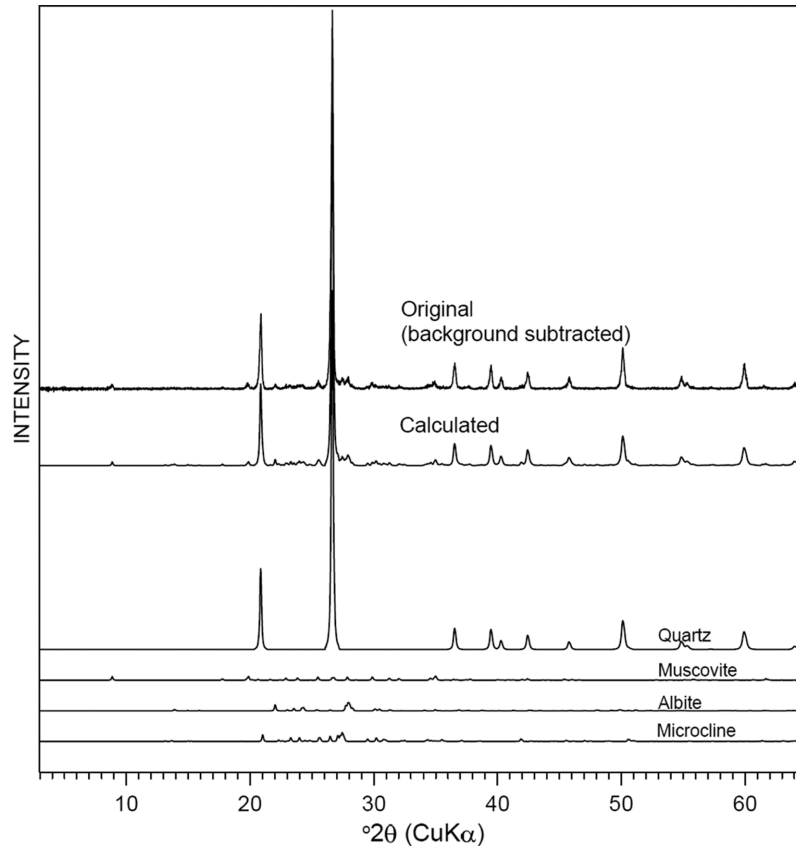


Fig. 3. Measured X-ray diffraction pattern, and Rietveld X-ray diffraction pattern calculated with four different diffraction models of minerals. Refer to Table 2 for mineral quantity.

Table 2. Comparison of mineral quantity by RIR and Rietveld methods for the sandstone sample

Mineral identified	Reference Intensity method		Rietveld method
	RIR (peak employed)	wt. %	wt. %
Quartz	3.6 (010)	82.6	75.4
Albite	2.0 (002)	7.6	7.2
Microcline	1.1 (040)	4.6	10.1
Muscovite	1.3 (002)	5.2	7.3

정량분석한 결과를 비교하여 보면 정량값의 차이가 존재한다(Table 2). RIR값은 같은 실험실에서 같은 조건으로 실험하여 얻어져야 성공적인 정량분석에 도달할 수 있다. 이번 연구는 RIR값을 직접 측정하지 않았고 문헌에서 얻었다는 점 등을 고려할 때, 리트벨드 방법과 큰 값의 차이를 보인다고 말할 수는 없다. 그러나 결과적으로 단일 피크를 사용하는 RIR방법에 비하여 회절도의 전패턴을 사용하는 리트벨드방법으

로 수행한 정량분석 값이 좀 더 정확한 값일 수 있다. 그럼에도 불구하고, 리트벨드 소프트웨어를 사용할 수 없을 경우에는 RIR방법으로 정량분석할 수 있을 것이다(Table 2).

비정질 광물이 포함된 시료의 정량분석

분석하고자 하는 시료에 비정질(amorphous) 광물이

함유되어 있는 경우는 정량분석이 더욱 어려워진다. 실제로 화산성 응회암이나 해양성 이질암 등은 많은 양의 비정질 물질을 포함하고 있으며, 이러한 비정질 광물은 X선 회절도 상에서 피크로 나타나지 않고 바탕선(background)이 불룩 올라온 형태로 나타나게 된다. 이와 같은 비정질 광물을 포함한 시료의 X선 회절도를 RIR방법에 의하여 정량분석을 할 경우는, 피크로 나타나는 모든 결정질 광물을 RIR방법에 의하여 정량화하고, 이들 값을 100 wt.%에서 제외하게 되면, 나머지 값을 비정질 광물의 함량으로 할당할 수는 있다(Hillier, 2003). 그러나 이때는 내부표준물을 사용해야하고 미량의 광물도 완벽하게 정량화되어야 하는 어려움이 있기 때문에 일상의 정량분석에서는 실용적이지 못하다.

대부분의 리트벨드 소프트웨어는 결정학적 방법에 의하여 각각의 광물에 대한 리트벨드 X선 회절도를 계산할 수 있도록 설계되어 있다. 그러나 위에서 언

급한 바와 같이 자연상에서는 무질서(disordered)한 결정구조를 가지고 있는 광물과 비정질의 광물도 산출되고 있다. 이것들을 결정학적인 방법으로는 리트벨드 X선 회절도를 계산할 수가 없다. 그러나 다행히도 Siroquant 소프트웨어에서는 결정학적 데이터로 부터 얻은 회절도모델 뿐만 아니라, 자연 시료에서 얻은 실제 X선 회절도를 모델화 하여 리트벨드 X선 회절도를 계산할 수 있도록 만들어져 있다(Taylor and Hinczak, 2006). 따라서 소프트웨어 사용자는 해당 광물을 선택하여 편리하게 리트벨드 정량분석을 수행할 수가 있다.

이 연구에서는 우리나라 심해 퇴적층을 시추한 시추코아에서 이질암 시료를 채취하여, 이질암을 구성하는 광물을 리트벨드 X선회절분석 방법에 의하여 정량분석하여 보았다. 보통 심해퇴적층에는 부유되어 있던 미생물체에서 기원한 다량의 비정질 광물이 존재한다. 특히 규조각(diatom spherule)으로 구성된 비

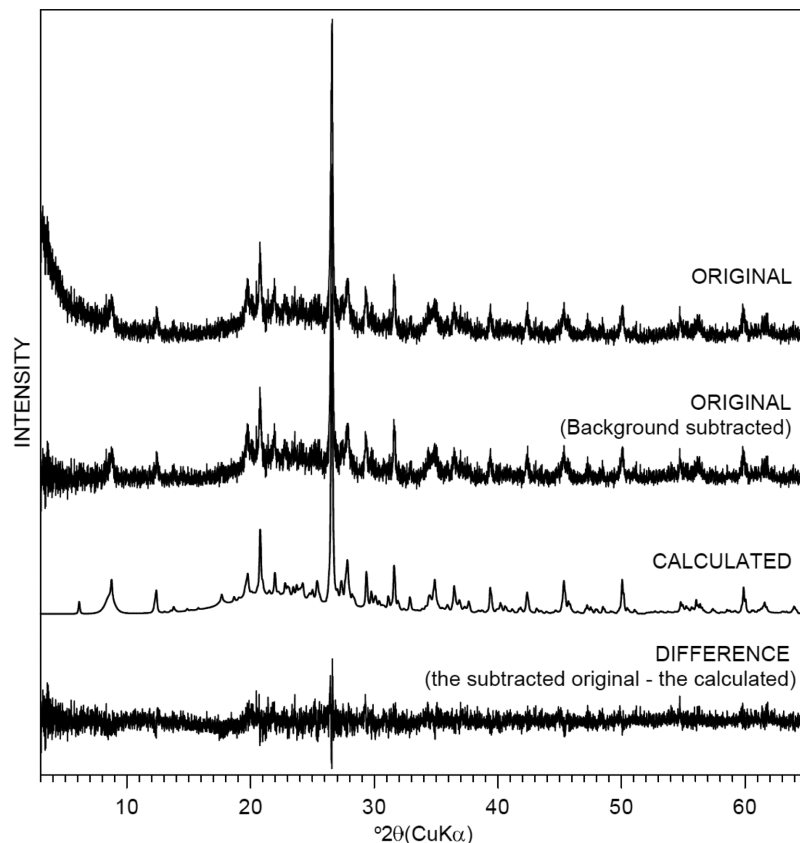


Fig. 4. Measured X-ray diffraction pattern and calculated Rietveld X-ray diffraction pattern. The calculated Rietveld pattern (the third from the top) is best matched with the measured pattern after subtracting background (the second from the top).

Table 3. Mineral quantification for the sample from the deep-sea sediment

Mineral	wt.%	Phase model employed for calculation (Siroquant ID No.)
Quartz	14.0	Quartz (1)
Plagioclase	7.3	Albite, low (2)
K-feldspar	4.0	Microcline, max (88)
Opal-A	44.7	Tridymite, CP (8101)
Calcite	2.3	Calcite1 (11)
Muscovite	9.6	Muscovite (82)
Chlorite	2.7	Chlorite (6)
Kaolinite	1.4	Kaolin, BISH12 (8240)
Illite	9.7	Illite, ILLITE1E (10)
Pyrite	2.1	Pyrite (29)
NaCl	2.2	Sodium Chloride (109)

정질 광물인 오팔-A가 다량으로 존재하게 된다(Son *et al.*, 2009). 분석된 이질암 시료에서도 오팔-A가 다

량으로 존재하며, 이것은 X선 회절도 상에서 피크형태로 나타나지 않고 15°-30°(2θ)에서 바탕선(background)이 위쪽으로 불룩하게 올라간 험프(hump) 형태로 나타난다(Fig. 4). 리트벨드 X선 회절도와 X선 회절분석 기기에서 만들어진 X선 회절도를 일치시키기 위해서는 우선 회절도의 바탕선(background)을 제거해야 하기 때문에 기기에서 생산된 X선 회절도에서 바탕선(background)을 제거하고 리트벨드 계산을 수행하였다(Taylor and Hinczak, 2006). 오팔-A 이외의 결정질 광물로서는 석영, 사장석, K-장석, 방해석, 백운모, 녹리석, 카올리나이트, 일라이트, 황철석, 암염이 감정되었다(Table 3). 정량분석을 위하여 감정된 광물들에 적합한 회절도 모델을 Siroquant의 데이터베이스 내에서 선택하여 X선 회절분석기로부터 얻은 회절도와 완벽하게 일치되도록 리트벨드 X선 회절도를 계산하였다(Fig. 4). 즉, 비정질광물인 오팔-A가 44.7 wt.%, 기타 결정질 광물인 석영 14.0 wt.%, 사장석 7.3 wt.%,

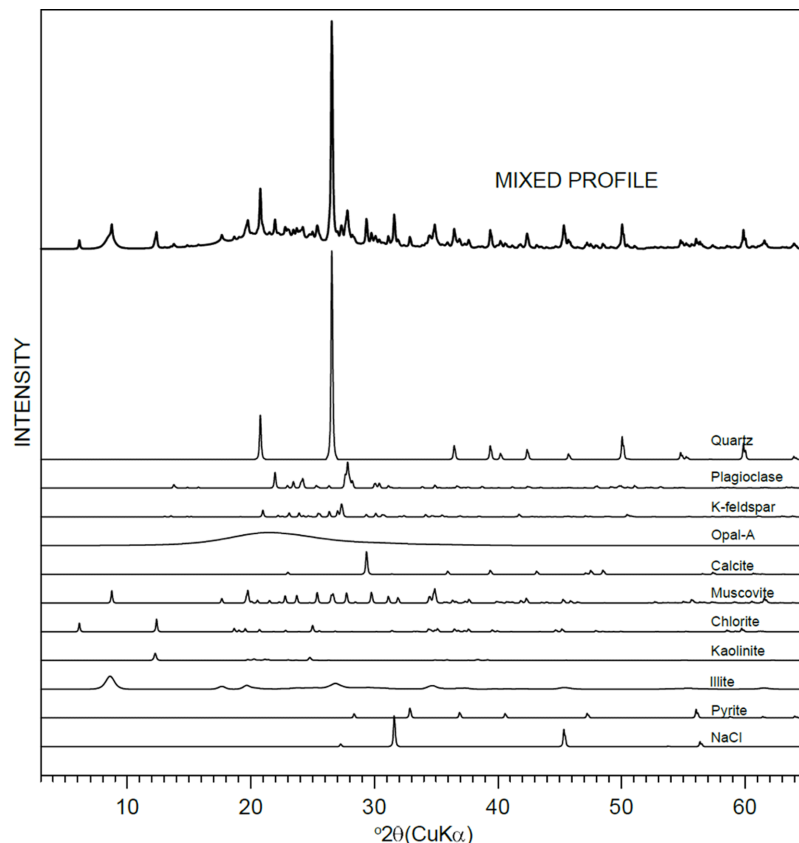


Fig. 5. Rietveld X-ray diffraction pattern calculated from diffraction models of eleven different minerals. Refer to Table 3 for mineral quantity.

K-장석 4.0 wt.%, 방해석 2.3 wt.%, 백운모 9.6 wt.%, 녹리석 2.7 wt.%, 카올리나이트 1.4 wt.%, 일라이트 9.7 wt.%, 황철석 2.1 wt.%, 암염 2.2 wt.%로 혼합된 리트벨드 X선 회절패턴이 X선 회절분석기로부터 얻은 회절도와 최적으로 일치(best fitting)되었다. 이때의 광물함량이 최종 정성분석 결과로 확정되었다(Fig. 5, Table 3).

토 의

X선 분말회절 정량분석을 성공적으로 수행하기 위해서는 우선적으로 광물조성의 감정이 정확하게 이루어져야 한다(Hillier, 2003). 저자들의 경험에 의하면, 구성 광물의 감정에 실패하였을 시는 RIR방법이든 리트벨드 방법이든 많은 시간을 투자하고서도 정량분석은 결국 실패하게 된다. 레이놀드컵 정량분석 컨테스트에서도 정성분석을 제대로 수행하지 못하여 정량분석에 실패한 경우가 많음을 지적하고 있다(Raven and Self, 2017).

X선 회절분석을 위한 시료는 분말입자가 10 μm 이하로 되도록 갈아야(grinding)한다. 입자가 10 μm 보다 크면 충분한 수의 분말입자를 얻지 못하게 되어 미량의 광물은 회절도 상에서 나타나지 않게 된다. 반대로, 분말시료를 과도하게 갈게(over grinding)되면 결정질 광물들이 비정질화하게 되어 나타나지 않게 된다(Hillier, 2003). 더불어, X선 분말회절분석의 기본전제는 분석되는 시료의 모든 광물입자는 무작위로 배향(random orientation)되어야 한다는 것이다(Moore and Reynolds, 1997, Hillier, 2003). 국제 회절데이터 센터(ICDD)의 JCPDS 국제 분말회절 표준파일 시스템에서도, 각각의 광물에 대한 회절피크들의 상대 강도는 무작위 배향으로부터 만들어진다. 무작위 배향은 모든 회절면(hkl)이 X선 회절도 상에 나타나게 하며 회절면 간의 상대강도도 올바르게 나타나도록 한다. 따라서 무작위 배향이 이루어졌을 때, 정성분석뿐만 아니라 정량분석도 가능하게 된다. 그러므로 X선 회절분석에서 무작위 배향(random orientation)의 마운트(mount)를 만드는 것은 X선 분말 정량분석의 기본이라고 할 수 있으며, 무작위 배향의 마운팅에 실패하였을 경우는 올바른 정량분석을 기대하기 어렵다(Hillier, 2000).

시료홀더에 분말시료를 다져넣는 시료마운팅(sample mounting)실험결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 전면

마운팅(front-loading) 방법으로는 무작위 배향의 분말 시료 마운트를 완성할 수 가 없다. 또한, 보통의 실험실에서 흔하게 사용하는 후면 마운팅(back-loading) 방법으로도 완전한 무작위 배향은 이루어지지 않는다. 우리의 실험은 측면 마운팅(side-loading)방법이 가장 효과적인 무작위 배향의 분말시료 마운팅 방법임을 지시한다(Table 1, Fig. 2). 그러나 측면 마운팅 방법은 마운팅을 할 때 마다 입자들이 고르고 일정하게 들어갈 수가 없기 때문에 재현성을 보장할 수가 없다. 즉, 같은 시료에 대하여 수차례 반복적으로 측면 마운팅하여 X선 회절분석 할 경우, 완벽하게 동일한 X선 회절도를 얻을 수는 없다. 따라서 시료를 가급적 고르게 시료홀더에 주입할 수 있도록 그물망(mesh)을 사용하여 측면 마운팅을 하게 되면 재현성을 유지하는데 도움이 될 수가 있을 것으로 생각된다(Fig. 1). 저자들이 경험한 가장 좋은 분말시료 마운팅 방법은 분무건조(spray-drying) 방법이다(Hillier, 1999; Son, 2005). 이 방법은 완전한 무작위 배향(random orientation)을 이룰 수 있으며 재현성도 뛰어나다. 그러나 이 방법은 고안된 장치와 주변 보조시스템이 크고 공정이 복잡하며, 넓고 깨끗한 실험실을 필요로 한다. 따라서 이 방법은 실제로 많이 이용되지 못하고 있으며, 광물정량분석을 전문으로 하는 세계적인 실험실에서만 사용되고 있다. 따라서, 일상으로 다량의 시료를 빠르게 분석해야하는 일반 실험실에서 수행하기에는 적합하지 않다. 결과적으로, 일상의 일반 실험실에서는 측면 마운팅(side-loading) 방법을 사용하는 것이 가장 실용적이고 효과적인 방법인 것으로 생각된다.

RIR방법과 리트벨드 계산에 의한 방법의 비교 실험에 의하면, 리트벨드 소프트웨어가 없을 경우는 RIR 방법도 실용적으로 사용할 수 있는 무난한 방법이다(Table 2). X선회절 분석기기의 발달과 함께 고속의 컴퓨터와 소프트웨어의 발달은 광물정량분석 기술의 커다란 진보를 가져왔다. 특히, 리트벨드 방법은 X선 회절도를 빠르게 계산할 수 있어서 광물의 정량분석 기술을 획기적으로 발전시켰으며, 많은 실험실에서 리트벨드 방법을 사용하여 광물정량분석을 해 오고 있다. 그러나 점토광물 등과 같이 광물 간에 겹치는 피크가 많은 경우는 어려움이 있다. 실제로 광물정량분석을 전문으로 하는 세계적인 실험실에서는 아직도 RIR방법을 병행하여 수행하여 오고 있다(Omotoso et al., 2006; Raven and Self, 2017). 그렇지만 단일 피크만을 사용하는 RIR방법에 비하여 회절도의 모든 피

크를 사용하는 리트벨드 방법이 좀 더 효율적이고 정확한 것을 사실이다. 단, 점토광물의 정확한 정량분석에는 점토분리 실험이 필요하며, RIR방법도 병용 사용하여 정량분석을 수행할 필요가 있다(Moore and Reynolds, 1997; Hillier, 2000; Son *et al.*, 2001; Hillier, 2003).

리트벨드 방법은 비정질(amorphous)광물의 정량분석에도 성공적으로 사용할 수 있음을 알 수가 있었다(Table 3, Fig. 4 and 5). 그러나 실제로 결정학적으로 결함(defect)이 심한 광물, 무질서(disorder)가 심한 광물, 비정질(amorphous) 광물은 정량분석에서 많은 오차를 가져올 수 있다. 광물을 정량적으로 분석하고는 있지만, 사실 자연산 시료에서 각 광물의 실제함량(real value)은 알 수가 없다. 즉, 정답은 알 수가 없는 것이다. 다만 레이놀드컵 컨테스트와 같은 검증과정을 거쳐 탁월한 정량분석 기술과 능력을 가지고 있는 사람이 분석한 정량분석 값은 신뢰도가 높을 뿐이다

(Omotoso *et al.*, 2006; Raven and Self, 2017).

정확한 광물정량 값을 필요로 하는 경우도 있지만, 대부분의 지질시료에 대한 광물정량분석 데이터는 지질해석을 위하여 사용되고 있다. 어떤 한명의 X-선회절분석 전문가가 무작위 배향의 시료 마운트를 만들어, RIR 방법이나 리트벨드 방법을 사용하여 수많은 시료를 정량분석하였을 경우에는 지질해석에 충분히 사용될 수 있다. 예를 들어, 비정질 광물인 오팔-A를 다량으로 함유하고 있는 심해 퇴적층 시추코아에서 심도별 시료를 채취하여 Fig. 4, 5와 같은 리트벨드 방법으로 분석하여 보면, 지질해석이 충분히 가능함을 잘 보여준다(Fig. 6). 즉, 135m-205m의 심도 구간을 통하여 심해성 규조(diatom)에 의하여 생성된 오팔-A가 압도적으로 많이 산출된다. 또한 심도변화에 따른 광물함량의 변화가 뚜렷하게 나타난다. 이것을 시추공 해석에 사용되는 감마선 검층 자료와 비교하여 보면 서로 일치하는 것을 잘 볼 수가 있다. 점토광물의 함

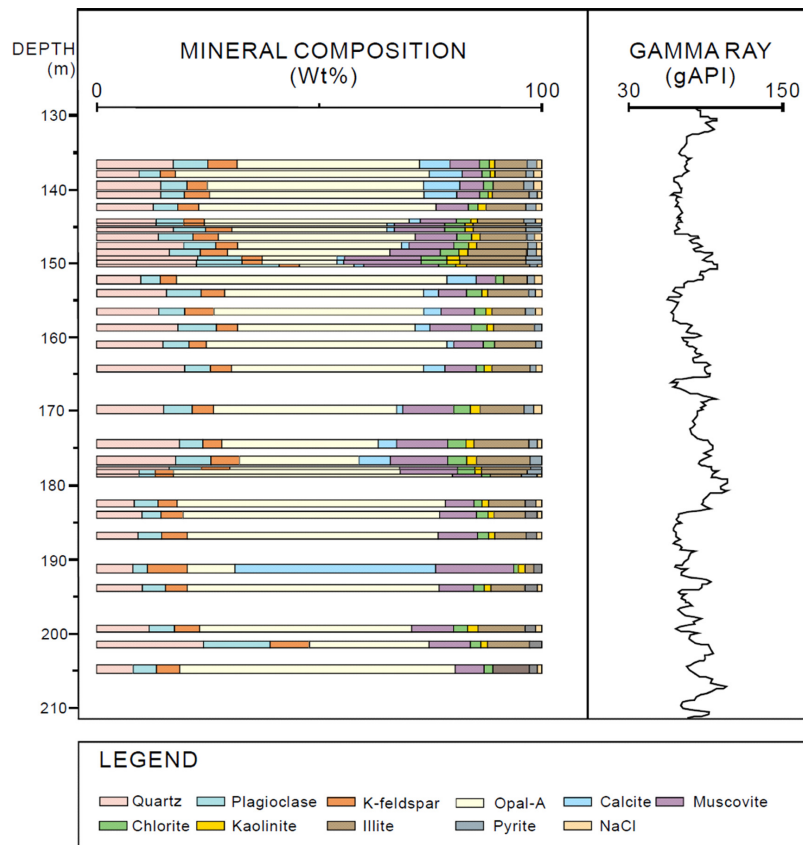


Fig. 6. Mineral quantity with burial depth, which is compared with the variation in gamma-ray log.

량이 많게 되면 감마선 양은 증가되게 되어 검층자료에서 오른쪽으로 이동하게 되고, 적게 되면 왼쪽으로 이동한다(Eslinger and Pevear, 1988). Fig. 6에서 보는 바와 같이 150m와 178m 구간에서 점토함량이 증가하게 되는데 이 구간에서는 감마선량도 증가한다. 즉, 오판-A의 함량과 점토의 함량변화에 따라 감마선 검층곡선도 같은 변화를 보이는 것이 잘 인지된다. 이것은 리트벨드 방법에 의하여 구한 광물정량분석 값이 실제의 값(real value)이라고 단정할 수는 없으나 지질해석을 위해 충분한 자료를 제공할 수 있다는 것을 잘 보여주고 있다.

수행된 실험결과는 광물정량분석을 위해서 무작위 배향의 시료 마운팅이 기본적으로면서도 가장 중요하고, RIR방법이나 리트벨드 방법을 사용하여 자연산 광물을 정량분석 할 수 있음을 보여준다. 그러나 특정 피크만을 사용하는 RIR보다는 전패턴을 사용하여 계산하는 리트벨드 방법이 좀 더 신빙성이 있는 것으로 생각된다. 또한, 정량분석 결과는 지질해석에 도움을 줄 수 있다.

결 론

자연에서 산출되는 광물을 어떻게 하면 실용적이고 효과적으로 일상의 X-선 분말회절분석을 수행하는 실험실에서, 정량분석할 수 있을가에 대하여 연구하였다. 연구결과, 정량분석을 성공적으로 수행하기 위해서는 다음과 같은 시료처리와 분석방법이 효과적이며 실용적인 것으로 연구되었다.

첫째, X-선 분말회절 정량분석을 위해서는 무작위 배향(random orientation)의 분말시료 마운팅이 절대적으로 요구된다. 전면마운팅(front mounting)이나 후면 마운팅(back mounting)으로는 무작위 배향에 도달할 수 없으며, 측면마운팅(side mounting) 방법이 적합한 방법이다.

둘째, 특정피크만을 사용하는 RIR방법보다는 회절도의 전패턴(full pattern)을 사용하는 리트벨드 방법이 좀 더 적합한 방법이다. 그러나, 리트벨드 소프트웨어가 없을 경우 RIR방법을 사용할 수 있다.

셋째, 정확한 광물정량분석 결과를 얻기 위해서는 분석자의 숙련된 기술과 경험을 필요로 하며, 동일한 방법으로 동일인의 전문가에 의하여 수행된 정량분석 결과는 지질해석에 유용하게 사용될 수 있다.

이상의 조건이 충족된다면 성공적인 광물정량분석

이 이루어질 수 있을 것이다. 그러나, 자연상에는 수많은 변종 광물이 존재하며, 다양한 결정과 형태로 산출되기 때문에 정량분석을 어렵게 한다. 광물정량분석은 아직도 도전해야 하는 과제이다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원의 연구과제 “국내 대륙붕 3차원 석유시스템 평가 및 셰일가스전 EGR+원천기술 개발(과제번호 21-3311)” 사업의 지원으로 수행되었다. 원고는 두 분의 심사자와 편집위원의 세심한 지적에 의하여 개선되었다. 심사진과 편집위원장께 감사드린다.

REFERENCES

- Biscaye, P.E., 1965, Mineralogy and sedimentation of recent deep sea clay in the Atlantic ocean and adjacent seas and oceans. Geological Society of America Bulletin, 76, 803-832.
- Chung, F.H., 1974a, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent 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 X-ray diffraction analysis of mixtures. Journal of Applied Crystallography, 7, 526-531.
- Davis, B.L. and Smith, D.K., 1988, Tables of experimental reference intensity ratios. Powder Diffraction, 3, 206-208.
- Davis, B.L. and Smith, D.K. and Holomany, M.A., 1989, Tables of experimental reference intensity ratios, Table no.2 December, 1989.. Powder Diffraction, 4, 201-205.
- Eslinger, E. and Pevear, D., 1988, Clay minerals for petroleum geologists and engineers. SEPM Society for Sedimentary Geology, SEPM short course notes, No. 22, 413p.
- Hillier, S., 2003, Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). International Association of Sedimentology, Special Publication, 34, 213-251.
- 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., 1999, Use of a air brush to spray dry samples for X-ray powder diffraction. Clay Minerals, 34, 127-135.
- Klug, H.P. and Alexander, L.E., 1974, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Wiley,

- New York, 966p.
- McMurdie, H.F., Morris, M.C., Evans, E.H., Paretzkin, B. and Wong-Ng, W., 1986, Methods of producing standard X-ray diffraction powder patterns. *Powder Diffraction*, 1, 40-43.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C.Jr., 1997, X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd edition, Oxford University Press, New York, 378p.
- Raven, M.D. and Self, P.G., 2017, Outcomes of 12 years of the Reynolds cup quantitative mineral analysis round robin. *Clays and Clay Minerals*, 65, 122-134.
- Rietveld, H.M., 1969, A profile refinement method for Nuclear and Magnetic structure. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Reynolds, R.C. Jr., 1989, Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction. In: *Quantitative mineral analysis of clay minerals, Clay Mineral Society Workshop Lecture Vol. 1* (Ed; D.R. Pevear and F.A. Mumton), Clay Minerals Society, Evergreen, CO, 4-36.
- Shultz, L.G., 1964, Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre shale. *US Geological Survey Professional Paper*, 391-C, 1-31.
- Snyder, R.L., 1992, The use of reference intensity ratio in X-ray quantitative analysis. *Powder Diffraction*, 7, 186-193.
- Son, B.-K., Yoshimura, T., and Fukasawa, H., 2001, Diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectites from alternating beds in Miocene to Pleistocene rocks of the Niigata basin, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 49, 333-346.
- Son, B.-K., 2005, A random powder mounting method for accurate X-ray mineral quantification. *Proceedings of the Annual Joint Conference, Mineralogical Society of Korea and Petrological Society of Korea*, Daegu, Korea, 36.
- Son, B.-K., 2007, Methods and importance of mineral quantification. *Journal of the Mineral Society of Korea (Mineral and Industry)*, 20, 19-27.
- Son, B.-K., Kim, H.-J., and Ahn, G.-O., 2009, Mineral composition of the sediment of Ulleung Basin, Korea. *Journal of the Mineral Society of Korea*, 22, 115-127.
- Taylor, J.C., 1993, Computer program for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction*, 6, 2-9.
- Taylor, J.C. and Hinczak, I., 2006, *Rietveld made easy*. Sietronics Pty Limited, Canberra, 201p.
- Wilson, M.J., 1987, *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie and Son, New York, 308p.
- Zevin, L.S. and Kimmel, G., 1995, *Quantitative X-ray diffractometry*. Springer-Verlag, New York, 372p.
- Zhang, G., Germain, J.T., Martin, T. and Whittle, A.J., 2003, A simple sample-mounting method for random powder X-ray diffraction. *Clays and Clay Minerals*, 51, 218-225.

Received October 20, 2021

Review started October 22, 2021

Accepted November 12, 2021

[저자 정보]

- 손병국 : 한국지질자원연구원/책임연구원
- 안기오 : 한국지질자원연구원 지질박물관/책임기술원