

정확한 X-선 분말회절 정량분석을 위한 비방향성 시료제작

손병국*

한국지질자원연구원 석유해저자원연구부 (sbk@rock25t.kigam.re.kr)

1. 서론

광물 정량분석은 암석의 특성과 근원지에 대한 정보를 제공해 주고 광석의 품위를 결정해 줄 수 있기 때문에 지질학과 자원분야에서 매우 중요하다. 일부 입도가 큰 화강암이나 사암 등은 현미경하에서 모달분석에 의하여 정량분석을 실시하고 있다. 그러나 이질암이나 비금속광석과 같은 입도가 낮은 암석이나 광석은 X-선 회절분석에 의해서만 구성광물의 조성 및 함량을 결정할 수가 있다. X-선 회절분석은 실제로 오차가 심하고 재현성이 낮기 때문에 정량분석에는 어려운 점이 많고, 또한 분석 결과도 신빙성이 떨어진다. 최근에 리트벨트방법에 근거한 정량분석 소프트웨어 들이 개발되어 어느 정도 정량분석을 가능하게 하고 있지만 이질퇴적물, 이질암석, 사암, 점토광석 등과 같이 석영, 장석 등 외에 다량의 점토광물을 함유하고 있는 암석이나 광석은 이들 소프트웨어를 사용해도 만족스러운 결과를 얻지 못하고 있다.

X-선 분말 회절분석은 기본적으로 비방향성(randomly oriented)의 분말 시료를 사용하여 재현성이 있는 X-선회절도를 만들 수 있게 된다. 특히 X-선 회절정량분석을 위해서는 비방향성 시료를 제작해야 정확한 정량분석 결과를 얻을 수 있다. 그러나 대부분의 실험실에서는 이점을 간과하고 있다. 이 발표는 X-선회절에 의한 광물정량분석에서 비방향성 시료의 중요성과 완벽한 비방향성 시료를 제작할 수 있는 Spray-drying 방법에 대하여 논한다.

2. X-선회절 광물정량분석의 이론 및 문제점

X-선 분말회절에 의한 광물정량분석은 보통 RIR 방법 즉, reference intensity ratio 방법이 사용된다. 즉, 어느 특정광물과 표준물질 (보통 corundum사용)을 1:1로 섞어서 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 섞어 X-선 회절분석을 하여 표준물질에 대한 다른 광물들의 피크의 비를 계산하여 정량을 하게 된다. 또한 최근에는 Rietveld 방법을 이용하여 X-선회절에서 나온 피크와 똑같은 피크를 전체적으로 완전히 match 시켜 정량을 하는 방법이 개발되어 실용화되어 널리 사용되고 있다. 그러나 RIR 방법이든 Rietveld 방법이든 모든 X선회절분석은 시료들을 X-선회절분석기의 홀더에 loading 시킬 경우 완전하게 random한 분말시료가 되어야 재현성 있는 회절도가 만들어 질 수 있으며 정확한 광물정량분석이 가능하다. 그러나 우리가 일상적으로 사용하는 방법은 시료에 압력을 가하게 되고 완벽한 random powder 시료를 만들지 못하고 있다. 결과적으로 완전한 random 분말을 만들지 못하면 X-선 회절분석에도 오차가 나타나는 것은 당연하다.

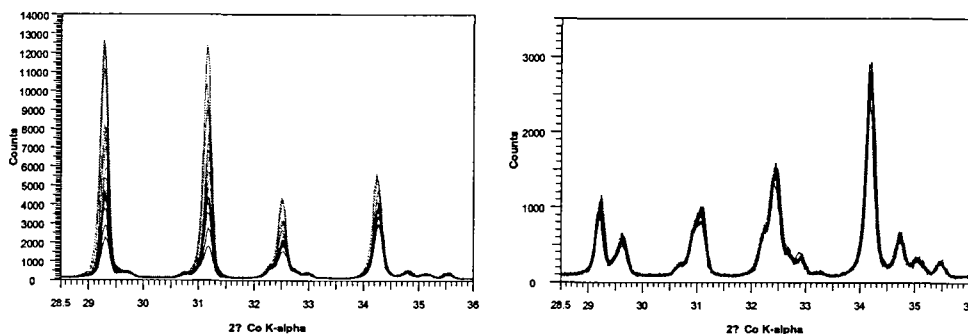
이와 같이 X-선 회절에 의한 정량분석에서는 시료를 Random 하게 orientation 시키는 것이 매우 중요하다. 왜냐하면 X선 분말회절의 기본조건은 모든 시료가 random 하게 배열되는 것을 기준으로 하여 결정학적인 모든 요소들이 결정되기 때문이다. 그러나 대부분의 광물 특히 점토광물은 anisotropic shape를 가지고 있기 광물이기 때문에 완전하게 random한

분말 배열을 만들기가 어렵다. 또한 퇴적암이나 이질퇴적물을 X-선 회절분석에 의하여 정량분석 하는데도 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-선회절기에 의한 정량분석에 어려움이 있다. 점토광물은 입자의 크기가 매우 작고, 평평한 형태 (platy shape)를 가지고 있으며 화학적, 구조적으로 변화가 심하기 때문에 석영, 장석 등 광물과 섞어 있을 경우 정량적으로 분석하기가 매우 어렵다. Platy한 형태를 가지고 있는 점토광물은 시료를 X선회절기에 loading 하고 mounting 하기 위하여 약간의 압력만 가해도 preferred orientation이 된다. Preferred oriented된 면은 지나치게 피크가 크게 나타나게 되고 다른 광물들은 상대적으로 피크가 감소하게 된다. 또한 cleavage가 발달된 장석이나 탄산염광물도 비슷한 결과로 나타날 수 있다.

3. Spray-drying 방법

Spray-drying method는 이러한 preferred orientation을 완전하게 줄일 수 있는 방법이다. 이 방법은 시료를 물에 섞어 현탁액으로 만든 다음 현탁액을 가열된 챔버 내로 분사시키는 방법이다. 가열된 챔버를 통과하는 동안 시료는 건조되면서 매우 미세한 원형 알갱이로 뭉쳐지게 된다. 이 원형 알갱이는 각각의 구성광물이 random하게 모여져 있는 미세한 집합체이다. 전형적으로 이 알갱이의 평균 직경은 50마이크론 이다. 이 알갱이들을 X-선 회절을 위한 시료홀더에 패키징을 하면 완전한 random orientation을 이루게 된다.

이 스프레이 드라이 방법의 최대 장점은 완전하게 random orientation을 유지할 수 있기 때문에 X-선 회절패턴의 재현성이 매우 뛰어나다는 것이다. 아래의 그림은 3명의 다른 operator가 똑같은 시료를 6번 loading을 하여 X선 회절분석을 하였을 때 회절도 들이다. 오른쪽은 spray-drying에 의한 시료의 X-선 회절도이고 왼쪽 것은 freeze-drying에 의한 시료의 X-선회절도이다. 아래 그림 중 먼저 제시된 freeze-dried된 시료의 XRD 패턴은 똑같은 강도로 나타나는 것이 하나도 없다. 그러나 아래 제시된 spray-drying 된 시료는 3명의 operator가 수행한 패턴이 모든 똑같은 패턴을 보여주고 있다. 이것은 spray-drying 방법이 얼마나 재현성이 뛰어난가를 잘 보여준다. Preferred orientation에 의하여 나타나는 문제가 X-선 정량분석에서 가장 큰 장애물이다.



따라서 Spray-drying method가 가장 훌륭한 random powder를 만드는 방법임은 이제 의심의 여지가 없다고 할 수 있다.

4. 결론

spray-drying 방법은 preferred orientation을 제거해주고 X-선 회절 데이터의 재현성을 높여준다는 점에서 X-선 정량분석을 위해서는 가장 중요하고 확실한 방법이다. 즉, 완벽한 random powder 시료를 만들 수 있게 하는 것이 spray-drying 방법이며, 이 방법은 좋은 X선 회절분석 결과를 산출할 수 있다.

5. 참고문헌

- 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.
- 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., Roe, M.J., Geelhoed, J.S., Fraser, A.R., Farmer, J.G., and Paterson, E., 2003, Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue. *The Science and the Total Environment*, 308, 195-210.
- Hillier, S., Suzuki, K., and Cotter-Howells, J., 2001, Quantitative determination of cerussite (lead carbonate) by X-ray powder diffraction and inferences for lead speciation and transport in stream sediments from a former lead mining area in Scotland. *Applied Geochemistry*, 16, 597-608.
- 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.