일라이트 폴리타입 정량분석법의 최적화

정동훈¹ · 송윤구^{1*} · 강일모² · 박창윤¹

¹연세대학교 지구시스템과학과, ²한국지질자원연구원

Optimization of Illite Polytype Quantification Method

Donghoon Chung¹, Yungoo Song^{1*}, Il-Mo Kang² and Chang-Yoon Park¹

¹Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

We proposed the revised full-pattern-fitting method of illite polytype quantification with background correction and scale factor correction of WILDFIRE© simulated pattern, and R% value ($(\Sigma|\text{simulated-measured}|/\text{simulated})/n \times 100$) calculation, and then verified the reliability of this method by applying for the test sample ($2M_1:1M \div 1:1$), and by comparing the result with Grathoff and Moore method (1996). We confirmed that the proposed method showed the error range of less than 3.6%, which is much lower than the previous full-pattern-fitting methods, in spite of the impurities of the test sample. In the comparison with Grathoff and Moore method for 2 tested samples, we obtained the relatively higher $2M_1$ contents using Grathoff and Moore method, whereas we obtained the reliable results with less than 10% of R% values.

Key words : illite, polytype, WILDFIRE©, full-pattern fitting, polytype quantification

본 연구에서는 배경값 보정 및 크기보정을 포함하여 오차요인을 크게 줄이고, WILDFIRE©를 통해 최적화된 이론값과 실측값의 일치정도 (R%, $(\Sigma|\text{이론값}-\text{측정값}|/\text{이론값})/n \times 100$)를 정량값으로 제시하고, 그 값을 최소화하는 반복과정을 통해 일라이트 폴리타입 함량을 정량하는 개선된 full-pattern-fitting법을 제안하여 일정 함량을 갖는 혼합시료를 대상으로 검증하고, 기존의 Grathoff and Moore법과 비교하였다. 개선된 full-pattern-fitting법은 대상시료 내 불순물로 인한 각 폴리타입 함량오차에도 불구하고, 기존의 full-pattern-fitting법 보다 개선된 최대 3.6% 이내의 오차를 보였다. Grathoff and Moore법과의 비교에서 대상시료 모두에서 Grathoff and Moore법 적용결과는 $2M_1$ 폴리타입의 상대함량이 고평가되어 나타났으며, 이용한 피크별 매우 큰 정량값 차이를 보이는 반면, 본 연구의 개선된 full-pattern-fitting법 적용 결과는 10% 이내의 낮은 R% 값을 갖는 폴리타입 상대함량값을 보이는 것으로 나타나, 높은 신뢰도의 정량결과를 제공할 수 있음을 확인하였다.

주요어 : 일라이트, 폴리타입, WILDFIRE©, Full-pattern-fitting법, 폴리타입 정량법

1. 서 론

일라이트(Illite)는 이 광물이 처음 구분된 Illinois주의 명칭에서 기인한 이름으로 일반적으로 이팔면체(dioctahedral) 2:1형 층상규산염광물(layer silicate mineral) 중 층간전하가 1에 가까운 점토광물을 칭한다(Meunier and Velde, 2010). 이러한 정의를 갖는 일라이트는 주로 퇴적분지의 속성작용 또는 지열대나 열

수변질대의 변질광물로 생성되며 이 일라이트의 생성 조건, 지화학적 특성을 이해하면 여타의 연구법과 맞물려 다양한 퇴적학적, 암석학적 정보를 얻을 수 있다. 또한 층상규산염광물은 고유의 적층방식(stacking type)에 따라 같은 광물로 분류되에도 불구하고 다른 생성 조건과 방사광 회절특성을 나타낼 수 있는데, 이러한 특성을 폴리타입(polytype)이라 칭한다. 이론적으로 존재 가능한 폴리타입 특성은 6가지로 알려져 있으며, 자

*Corresponding author: yungoo@yonsei.ac.kr

연계에서 존재하는 폴리타입은 그 중 3개 1M, 2M₁, 3T로 보고된다(Meunier and Velde, 2010). 일라이트의 경우 자연계에서 대부분 1M 타입과 2M₁ 타입으로 나타나며, 이 중 1M 폴리타입은 또다시 disordering과 이팔면체 판의 빈자리의 OH기 위치에 의해 1M_{cis}, 1M_{trans}로 의해 구분되어 그 결정도의 차이로 X선 회절패턴에서 차이를 보이게 된다(Drits *et al.*, 1993; Reynolds and Thomson, 1993). 또한 적층(Stacking) 방식에서 disordering을 갖는 1M_d 폴리타입은 X선 회절패턴 상에서 일라이트의 공통적인 피크는 공유하는데 반해 폴리타입 고유의 피크는 갖지 않는다. 2M₁ 폴리타입의 경우 층의 쌓임이 120°를 갖는 두 방향으로 번갈아 회전하며 적층되기 때문에 팔면체판에서의 trans와 cis 빈자리 특성은 X선 회절패턴 상 뚜렷한 차이를 만들지 못한다(Meunier and Velde, 2010) (Fig. 1). 이와 같이 일라이트는 폴리타입별 뚜렷한 X선 회절패턴 특성을 나타내고 있어 자연계에 나타나는 혼재시료에 대한 X선 회절분석을 통해 각 폴리타입의 상대적인 함량 측정이 가능할 수 있다. 그러나 여타 광물과는 달리 층형규산염광물은 결정도뿐 아니라, crystallite 입도, 적층방식, disordering 등의 다른 결정요소들에 의해 X선 회절패턴이 민감하게 달라지기 때문에 각 폴리타입의 정량분석이 매우 어려우며, 방법마다 큰 오차를 만든다.

Pevear (1992)는 점토의 입도구간을 달리하여 각 구간별로 측정된 K-Ar 연대측정 결과로부터 각 폴리타입의 생성연대를 산출하는 연구방법을 제안하고, 이를

퇴적분지의 일라이트 폴리타입 혼합물에 적용하여 그 속성작용의 연대와 주변암으로부터 유입된 쇄설성(detrital) 일라이트의 생성연대를 결정한 바 있다. 그는 1M_d 폴리타입을 자생 일라이트로, 2M₁ 폴리타입을 쇄설성 일라이트로 각각 규정하여 입도별 폴리타입 정량 분석법을 이용, 1M_d와 2M₁ 폴리타입의 생성연대를 결정하였다. 또한 van der Pluijm *et al.* (2001)은 이 방법을 지각에 존재하는 천부 단층의 연대측정에 적용하였다. van der Pluijm *et al.* (2001)은 Pevear (1992)가 제안한 일라이트 혼합연대분석 방법을 단층대에 적용하여 일라이트를 함유한 단층점토를 2.0 μm~0.2 μm, 0.2 μm~0.02 μm, <0.02 μm의 3개 입도구간으로 분리하고, 각 입도구간에 대한 일라이트 폴리타입을 Grathoff and Moore법(1996)으로 정량분석하여 단층활동연대의 결정을 시도하였다. 이와 같은 연구들에서 일라이트 폴리타입의 함량의 정확도가 연구결과와 신뢰도를 결정하는 가장 핵심이 되는 변수이다. 그럼에도 불구하고, 이들 연구 및 유사 연구에서 적용된 일라이트 폴리타입 정량법들은 구체적인 방법이 제시되지 않았거나, 특정 X선 회절선만을 활용하여 그 신뢰도에 대한 검증이 명확하게 이루어지지 않은 방법으로, 이를 이용한 연대해석 등의 연구결과들의 오차를 크게 하는 결정적인 원인이 된다.

따라서 본 연구는 대상시료의 X선 회절패턴과 WILDFIRE© 시뮬레이션을 통해 다양한 조건별로 계산된 일라이트 폴리타입 X선 회절패턴에 대해 full-pattern-fitting법을 적용하여 자연시료에서의 2M₁, 1M

Fig. 1. Simplified cross sections of the illite polytypes. (A) 1M polytype, (B) 2M₁ polytype.

및 $1M_d$ 일라이트 폴리타입 함량을 결정하는 정량법을 정립하고, 기존 정량법과의 비교를 통해 그 신뢰도를 검증하고자 한다. 이와 같은 일라이트 폴리타입 정량법의 정립은 일라이트를 대상으로 하는 연구에서 특히 여러 사건에 의해 생성되어 그 생성시기와 조건을 달리하는 일라이트 폴리타입 혼합물 내의 일라이트 폴리타입 각각의 생성환경에 대한 정보를 제시함으로써, 이와 연관된 지질환경의 지구조적 진화 해석 등 다양한 지질학적 활용이 가능할 수 있다.

2. 기존 일라이트 폴리타입 정량법 개요

일라이트 폴리타입의 정량은 일반적인 광물의 정량법과 유사하게 X선 회절패턴을 이용한 정량법을 따른다. 이에 관한 기존의 연구는 Reynolds (1963)의 $2M_1$ 타입 일라이트의 특징적인 $2.80\text{\AA}$ 피크와 모든 일라이트에 공통적인 $2.58\text{\AA}$ 피크를 이용하여 피크의 높이와 면적을 함수식으로 나타내어 정량한 방법을 시작으로 Maxwell and Hower (1967), Caillere *et al.* (1981), Tettenhorst and Corbato (1993), Grathoff and Moore (1996), Ylagan *et al.* (2002), Haines and van der Pluijm (2008) 등 다양한 방법이 제시되었다. Grathoff and Moore (1996)는 기존의 단일 피크만을 사용한 정량의 한계점을 지적하였고, WILDFIRE© 시뮬레이션 결과로 만든 $2.80\text{\AA}$, $3.00\text{\AA}$, $3.21\text{\AA}$, $3.50\text{\AA}$, $3.74\text{\AA}$ 의 5개의 피크의 검정선을 이용한 정량법을 제시하였다. Ylagan *et al.* (2002)은 WILDFIRE© 시뮬레이션을 통해 얻은 일라이트 폴리타입의 X선 회절패턴을 계산 프로그램과 통계적인 방법을 통하여 $2M_1$ 타입의 폴리타입을 정량하였다. Haines and van der Pluijm (2008)은 동일한 WILDFIRE© 시뮬레이션 회절패턴을 사용하였지만 피크의 전체 비교가 아닌 각 피크의 최대값에서 절반정도까지의 피크만을 fitting하는 방법을 제시하였다.

이 중 Grathoff and Moore (1996)가 제시한 방법이 다수의 연구자들에 의해 이용되어 왔다. Grathoff and Moore (1996) 방법은 WILDFIRE© 프로그램을 이용하여 $2M_1$ 폴리타입 일라이트에서 특징적으로 관찰되는 $2.80\text{\AA}$, $3.00\text{\AA}$, $3.21\text{\AA}$, $3.50\text{\AA}$, $3.74\text{\AA}$ 의 5개의 피크의 넓이나 세기를 모든 일라이트 폴리타입의 공통인 피크 $2.58\text{\AA}$ 피크에 대해 나누어 각 피크별 $2M_1$ 폴리타입 함량변화에 따른 다양한 조건별 X선 회절패턴의 세기를 표준화한 1차 검정식을 제안하였다. 또한 $1M$ 폴리타입 일라이트에 대해서도 $2.58\text{\AA}$ 피크를 공동

으로 한 동일한 방법으로 2개의 기준 피크의 검정식을 제안하였다. 또한 Grathoff and Moore (1996)는 적층방식의 disordering을 갖는 $1M_d$ 폴리타입 함량을 위에서 결정한 $2M_1$ 과 $1M$ 폴리타입 함량을 제외한 나머지로 생각하여 다음의 식에서 결정하였다.

$$\% 1M_d = 100 - (\% 2M_1 + \% 1M)$$

Grathoff and Moore (1996) 방법은 상기 논문의 검량실험과 적용에서 그 신뢰성을 매우 높은 수준으로 담보하였다(절대 오차로 2.5~5% 수준). 그러나 위 측정법에는 몇 가지 문제점이 존재한다. 첫째, 정량법에서 제시된 5개의 피크별 검정식을 이용한 정량값이 각각 매우 큰 차이를 보이고 있으며, 시료를 달리할 경우 피크별 일관성이 결여되어 나타난다 (본 연구 결과에서도 제시됨). 즉, 특정 피크의 검정식만을 이용하여 여러 시료를 정량할 경우 시료 마다 높은 정량 값을 보이기도 하고, 낮은 정량 값을 보이기도 한다. 이는 $2M_1$ 의 5개, $1M$ 의 2개 검정식 중 어느 피크를 이용한 정량값이 정확한 결과인지, 또는 몇 개 피크의 평균 값을 이용하는 것이 적절한지, 그리고 이 경우 어떤 기준으로 피크를 선별할 것인지 등에 대한 명확한 방법 제시나 검증이 이루어지지 않았다. 둘째로, $1M_d$ 일라이트의 hump는 $1M_d$ 일라이트의 존재만을 지시할 뿐 아니라 존재하는 20위차상 다른 $2M_1$, $1M$ 폴리타입의 정량피크에 영향을 미친다. 이러한 요인은 $1M_d$ 폴리타입의 비율이 높은 일라이트 폴리타입 혼합물 내의 폴리타입 혼합비를 밝힐 때 hump와 겹치는 피크들의 세기나 넓이가 저평가되거나 고평가 되는 결과를 낳는다. 저평가와 고평가의 여부는 피크의 범위를 설정할 때 시작점을 어느 부분으로 선정하였는지에 대해 밀접한 관련이 있는데, Grathoff and Moore (1996)는 이에 대해 기술하지 않아 오차의 방향성을 예측하기 힘들다.

3. 대상시료 및 실험 방법

본 실험의 대상 시료로는 영동 일라이트광산에서 채취된 일라이트 시료(YD)와 원동지역 스카른(skarn)광상에서 열수변질암대 내 존재하는 맥상 일라이트 시료(WD), 그리고 연천지역 추가령단층의 단층비지 입도분리 시료 중 하나(YC-4-3)를 선택하였다. X선 회절분석(X-ray diffractometry)은 RIGACU사의 Micro-focused Multi-purpose X-ray Diffractometer System (VariMax-007HF M, Mo-target, Imaging Plate Detector)을 이

Fig. 2. Schematic diagram showing Micro-focused multi-purpose X-ray diffractometer system (VariMax-007HFM) with Mo-target, capillary tube, and 2D imaging plate detector.

용하였다. 이 X선 회절분석기는 image plate상 나타나는 debye cone 을 이용한 2-D image processing을 지원하고, X-선의 타겟 금속은 molybdenum (Mo-K α)으로 그 파장(λ)은 0.7093Å이다. 대상시료인 YD시료는 황색의 순수 2M₁ 폴리타입 일라이트로 막자로 같이 이용하였고, WD시료는 1M 폴리타입이 우세한 피상의 일라이트로 코팅된 암석을 파쇄하여 체에 거르고 150 μ m 이상의 입자들 중 연녹색의 일라이트 입자를 육안 선별하여 분말화한 후 이용하였다. YC시료는 연천지역 추가령단층비지의 0.4 μ m~1.0 μ m 입도구간 시료를 선택하였다. 대상 시료의 X선 회절패턴은 부정방시료(random oriented)상태로 측정된 회절패턴을 이용하며 일라이트 폴리타입에 관한 피크가 관찰되는 Cu 타겟 기준에서 15°에서 40° 사이의 2 θ 각도범위를 이용하였다. 일반적으로 점토광물은 X선 회절패턴을 얻을 시 일정정도 정방위시료의 상태가 되는데, 이를 막기 위한 방법으로 back-packing 및 side-packing 기법 등이 알려져 있으나, 본 실험에서는 micro-focused multi-purpose (cone focal) XRD와 capillary, image plate를 이용하여 극소량의 시료만으로 capillary를 회전시키며 회절패턴을 얻는 방식을 사용함으로써, 부정방위 상태를 극대화하였다(Fig. 2). 부정방위(random oriented) 시료의 XRD 회절패턴은 Mo-target XRD의 image plate에서 얻어진 자료에 area processing을 통하여 얻어졌고, 이는 다시 CMPR 프로그램이 지원하는 선형 내삽법을 통해 0.02 step 당 Cu-target 피크 강도 값으로 변환하여 사용하였다. 본 연구에서 최적화하고자 하는 full-pattern-fitting 법의 검증에 위해 YD와 WD 시료를 1:1 중량비로 혼합하여 동일한 XRD 분석을 실시하였다.

4. WILDFIRE© 시뮬레이션 및 Full-pattern-fitting법

WILDFIRE©는 1993년 Reynolds가 발표한 프로그램으로 다양한 조건에 맞는 일라이트의 X선 회절패턴을 제공한다. 이 프로그램은 일라이트 광물의 다양한 적층방식 및 팔면체판의 구조, 결점의 비율과 결정의 크기 등 X선 회절패턴에 변화를 줄 수 있는 다양한 변수를 제공하여 정확한 화학적, 결정학적 일라이트 폴리타입의 회절패턴을 얻을 수 있도록 구성되어 있다. 각 변수들 중 회절패턴에 큰 영향을 미치는 핵심변수는 probability of zero rotation (P_0), probability of 120 rotation (P_{120}), fraction of n.60 degree rotation (F_{60}), proportion of *cis*-vacant layers (P_{cis}), mean defect-free (Coherence) distance (MDFD), crystallite thickness (% expandability), no. of unit cells along X (N_1), no. of unit cells along Y (N_2), no. of unit cells along Z (N_3), K and Fe fraction in the structure 등으로 제시되며(Song, 2012), 본 연구에서 위 변수들 중 probability of zero rotation (P_0), proportion of *cis*-vacant layers (P_{cis}), no. of unit cells along X (N_1), no. of unit cells along Y (N_2), no. of unit cells along Z (N_3), mean defect-free distance (MDFD)를 변화시키며 조합에 따라 얻어지는 폴리타입의 X선 회절패턴 중 가장 적절한 회절패턴을 선택하여 정량법에 적용하였다. 다른 조건들은 변화 시 피크의 위치변화 및 최대피크의 크기변화로 본 실험에서의 자료와 맞지 않아 조절하지 않고 고정하여 최적화 하였다. 이러한 최적화 과정을 통해 본 실험에 맞는 1M_d 폴리타입의 최적화 패턴을 시료별로 결정하였으며, 이들의 시뮬레이션 변수는 Table 1에 제시하였다.

Full-pattern-fitting법은 부정방시료의 XRD자료를 이용하여 Cu-target 대상 22°에서 33° 2 θ 간격의 피크를 대상으로 WILDFIRE© 시뮬레이션을 통해 결정한 2M₁, 1M 및 1M_d 폴리타입 X선 회절패턴의 혼합비(상대적 함량) 및 scale factor를 변수로 하여 실측된 X선 회절패턴과의 최적 일치 값을 찾는 방법으로 실행되었다. 비교 정량하는 방법은 각 step당 이론값과 실측값의 상대적 일치정도($\sum |이론값 - 실측값| / 이론값 \times 100$, R%), 즉 백분율 차이의 평균이 최소값이 될 때까지 뉴턴법을 이용하여 R% 값이 최대 10% 이내로 최소화함으로써 그 신뢰도를 정량적으로 제시하였다. 여기서 R% 값 최소화에 가장 중요한 변수는 다양한 조건 변화를 통해 시뮬레이트된 1M_d 폴리타입의

Table 1. Wildfire-input values of $1M_d$ polytype simulation for full-pattern-fitting of the YD-WD mixture with 1:1 ratio and YC-4-3

Samples	Factors	P_0	P_{cis}	N_1	N_2	N_3	MDFD	K	Fe
YD-WD		0.4	0.0	20	15	10	8.0	0.8	0.1
YC-4-3		0.4	0.0	20	15	10	5.0	0.8	0.1

P_0 ; probability of zero rotation, P_{cis} ; proportion of cis-vacant layers, N_1 ; no. of unit cells along X, N_2 ; no. of unit cells along Y, N_3 ; no. of unit cells along Z, MDFD; mean defect-free (coherence) distance, K; K fraction in the structure, Fe; Fe fraction in the structure.

Table 2. Functions of polytype quantification used for Grathoff and Moore method (1996). A is area of each 2θ (Cu-K α) peak and H is height of each. Each areas and heights divided by reference peak, 2.58°

	2θ	Function
$2M_1$ polytype	23.8°	$1.40 + 543 \times A$ or, $-0.51 + 188 \times H$
	25.5°	$3.19 + 386 \times A$ or, $1.06 + 141 \times H$
	27.8°	$2.05 + 360 \times A$ or, $0.34 + 132 \times H$
	29.9°	$3.25 + 335 \times A$ or, $0.83 + 126 \times H$
	32.1°	$1.88 + 702 \times A$ or, $-0.05 + 252 \times H$
$1M$ polytype	24.3°	$4.98 + 136 \times A$ or, $3.54 + 59.1 \times H$
	29.1°	$3.40 + 132 \times A$ or, $2.43 + 66.8 \times H$

X선 회절패턴이며, 이를 변화시키면서 R% 값을 낮추는 반복 fitting 과정이 full-pattern-fitting법의 핵심이다. 특히, 본 연구에서 적용한 full-pattern-fitting법은 기존의 방법과는 달리, WILDFIRE©를 통해 최적화된 이론 패턴값에, 일반적인 X선 회절분석 자료를 이용한 구조해석에 사용되는 Rietveld법과 마찬가지로, 실험환경 등의 요인으로 발생할 수 있는 배경값 보정 및 크기보정을 수행하여 자연시료의 값과 비교 정량함으로써 그 신뢰도를 높였다. 또한 대상시료 내에 석영, K-장석 등 소량의 불순물들이 포함될 경우 이들 피크를 반영하여 최적 일치값의 R%를 최소화 하였다. 본 연구에서는 WILDFIRE© 프로그램을 이용하여 시뮬레이션된 각 일라이트 폴리티입의 회절패턴을 얻은 후, $2M_1$ 폴리티입이 우세한 YD시료, $1M$ 폴리티입이 우세한 WD시료, YD와 WD시료를 1:1로 혼합한 시료, 연천단층 YC-4-3 시료에 대하여 Table 2에 제시된 Grathoff and Moore (1996)법과 full-pattern-fitting법을 각각 적용하여 정량분석함으로써, full-pattern-fitting 정량법의 적합성을 검증하였다.

5. 결 과

대상시료의 X선 회절분석 결과를 Fig. 3에 제시하

Fig. 3. Measured XRD patterns of YC-4-3 (green), Yeongdong (YD) illite (brown), Wondong (WD) illite (purple).

였다. 영동 일라이트광산의 일라이트 시료(YD)는 대부분의 일라이트와 약간의 석영으로 구성된다. YD 시료의 일라이트는 전형적인 $2M_1$ 폴리티입 피크(23.8° , 25.5° , 27.8° , 29.9° , 32.1°)가 매우 우세하게 관찰되지만, $1M$ 폴리티입 피크(24.3° , 29.1°)는 나타나지 않는다. 원동 스카른광상의 열수변질대 내 맥상 일라이트 시료(WD)는 대부분 $1M$ 또는 $1M_d$ 폴리티입의 일라이트 피크(24.3° , 29.1°)가 우세하게 나타나며, 낮은 강도의 $2M_1$ 폴리티입 일라이트와 K-장석, 석영 등의 피크가 나타난다. 분석된 YC-4-3 시료는 $2M_1$ 및 $1M$ 폴리티입 일라이트의 혼합물로 나타나며, 뚜렷한 hump의 존재는 $1M_d$ 폴리티입 일라이트 또한 함유되어 있음을 지시한다(Fig. 3).

우선 YD 및 WD 시료에 대해 full-pattern-fitting법을 이용하여 각 시료의 $2M_1$, $1M$ 및 $1M_d$ 폴리티입 함량을 결정하였다(Figs. 4 and 5). Full-pattern-fitting법으로 결정된 YD 시료의 폴리티입 상대함량비는 R% 값 6.7%에서 각각 $2M_1$ 폴리티입 96.0%, $1M_d$ 폴리티입 4.0%로 분석되었다(Fig. 4). WD 시료의 폴리티입

Fig. 4. Measured XRD pattern (red) of Yeongdong (YD) 2M1 illite, which is matched well with the simulated XRD pattern (blue) mixed with 96.0% of 2M₁ polytype and 4.0% of 1M polytype with 6.7% of R% value using full-pattern-fitting method.

Fig. 6. Measured XRD pattern (red solid line) of the mixture of YD and WD samples with 1:1 ratio, which is matched well with the simulated XRD pattern (blue solid line) mixed with 25.5% of 1M_d, 21.2% of 1M, and 53.3% of 2M₁ polytypes 4.9% of R% value using full-pattern-fitting method. 1M; 1M polytype, 2M₁; 2M₁ polytype, Kf; K-feldspar.

Fig. 5. Measured XRD pattern (red) of Wondong (WD) 1M illite, which is matched well with the simulated XRD pattern (blue) mixed with 54.2% of 1M_d, 40.2% of 1M, and 5.6% of 2M₁ polytypes 4.8% of R% value using full-pattern-fitting method. 1M; 1M polytype, Kf; K-feldspar.

Fig. 7. Measured XRD pattern (red) of the YC-4-3, which is matched well with the simulated XRD pattern (blue) mixed with 12.0% of 1M_d, 39.0% of 1M, and 49.0% of 2M₁ polytypes 8.5% of R% value using full-pattern-fitting method.

상대함량비는 R% 값 4.8%에서 각각 1M_d 폴리타입 54.2%, 1M 폴리타입 40.2%, 2M₁ 폴리타입 5.6%으로 분석되었다(Fig. 5). 다음으로 YD:WD = 1:1 혼합 시료에 대한 full-pattern-fitting법 정량분석결과, 각 폴리타입의 상대 함량비는 R% 값 4.9%에서 2M₁ 폴리타입 53.3%, 1M_d 폴리타입 25.5%, 1M 폴리타입 21.2%로 결정되었다(Fig. 6). 또한 단층점토인 YC-4-3

시료에 대한 full-pattern-fitting법 정량분석결과 상대 함량비는 R% 값 8.5%에서 2M₁ 폴리타입 49.0%, 1M 폴리타입 39.0%, 1M_d 폴리타입 12.0%로 결정되었다(Fig. 7).

YD:WD = 1:1 혼합시료 및 YC-4-3 시료에 대해서는 Grathoff and Moore법을 이용한 폴리타입 정량분석을 실시하여 비교하였다(Table 3). YD:WD = 1:1 혼합시료

Table 3. Quantitative analysis results of polytypes on each 2 θ (Cu-K α) peak for the YD-WD mixture with 1:1 ratio and YC-4-3 using Grathoff and Moore method(1996)

Sample	2 θ	2M ₁ polytype(%)				1M polytype(%)	
		23.8°	25.5°	27.8°	29.9°	32.1°	24.3° 29.1°
YD-WD		65.57	62.50	69.40	59.40	23.45	33.32 12.57
YC-4-3		64.95	65.86	58.03	53.57	28.00	37.24 43.93

에 대한 결과는 각각 2M₁ 폴리타입 23.45~69.40%(평균 56.06, 표준편차 18.60), 1M 폴리타입은 12.57~33.32%로, YC-4-3 시료에서도 각각 2M₁ 폴리타입 28.00~64.95%(54.08, 표준편차 15.43), 1M 폴리타입 37.24~43.93%로, 이용한 피크별 차이가 매우 크며, 두 시료에서 최대값을 갖는 피크가 각각 다르게 나타났다(Table 3).

6. 토 의

Full-pattern-fitting법은 위의 Grathoff and Moore (1996) 이후 몇몇 연구자들이 사용한 방법으로, WILDFIRE© 시뮬레이션 프로그램으로 생성된 15~40° 2 θ 간격의 일라이트 폴리타입 X선 회절패턴을 동 구간의 자연시료와 전체 비교하는 방법으로 시료에서 순수한 일라이트를 분리할 수 있다면 가장 이상적인 방법으로 여겨진다. 이 방법은 위 특정 피크를 이용하는 Grathoff and Moore법의 단점을 많은 부분 해결할 수 있는데, 첫째, 일라이트의 기준피크를 따로 잡지 않아도 무방하여 각 폴리타입 당 회절격자가 다른 2.58Å의 피크를 이용하지 않고, 둘째, 1M_d 폴리타입 일라이트가 갖는 hump 또한 WILDFIRE©에서 제공하는 1M_d 일라이트의 hump를 이용하여 합리적인 정량법의 도입이 가능하다. 그러나 이 방법을 적용한 기존의 연구들 중 Ylagan *et al.* (2002)은 WILDFIRE© 시뮬레이션을 연계한 POLYQUANT라는 프로그램을 이용하여 다양한 조건의 일라이트 폴리타입을 해당 자연시료에 맞게 최적화 하여 정량하는 방법을 제시하였지만, 다양한 조건에 영향 받는 1M_d 폴리타입을 확실적으로 찾는 문제로 인해 매우 큰 오차범위가 나타나, 통계적 방법으로 오차를 보정해야만 하였다. 또한 Haines and van der Pluijm (2008)은 일반적인 15~40° 2 θ 범위의 full-pattern-fitting이 아닌 동 범위의 피크들만 골라 피크의 높이 및 반축폭까지만을 비교하는 방법을 제시하였는데, 제시한 방법으로 비교한 값의 오차는 매우 적었지만 실제 적용하여 제시한 자료에서 측정된

X선 회절패턴의 배경값을 고려하지 않고 fitting하는 오류를 범하였다.

본 연구에서 적용한 full-pattern-fitting법은 기존의 방법과는 달리, WILDFIRE©를 통해 최적화된 이론값에, 일반적인 X선 회절분석 자료를 이용한 구조해석에 사용되는 Rietveld법과 마찬가지로, 기기의 상태 및 실험환경 등의 요인으로 발생할 수 있는 배경값 보정 및 크기보정을 수행하여 오차요인을 크게 줄임으로써 정량 결과의 신뢰도를 크게 향상시켰다. 또한 비교 정량하는 방법에서 각 step당 이론값과 실측값의 상대적 일치정도를 R% 값($(\sum |이론값 - 측정값| / 이론값) \times 100$)으로 정량화하여 그 값을 최소화하는 반복과정을 갖는다. 따라서 기존 연구자들의 full-pattern-fitting법의 문제점을 크게 개선하였다.

개선된 본 연구의 full-pattern-fitting법의 검증을 위해 실시한 YD:WD = 1:1 시료에 대한 full-pattern-fitting법 적용 결과를 보면, 각 시료에서 석영, K-장석 등 소량의 불순물에 대한 정확한 함량 결정이 이루어지지 않는 않지만, 기준시료의 일라이트 3개 폴리타입 상대함량의 중간 값인 1M_d 29.1%, 1M 20.1%, 2M₁ 50.8%으로, 실측된 상대함량 값과 단순 비교하면 그 오차가 3.6% 미만으로 매우 낮게 나타났는데, 불순물 함량이 결정되어 상대함량 값이 보정된다면, 오차는 더 낮아질 것이다. 이러한 결과는 본 연구에서 적용한 full-pattern-fitting법이 높은 신뢰도를 갖고 있음을 지시한다.

X선 회절분석을 이용한 일라이트 폴리타입 정량분석에서 배경값 및 종합적인 실험 환경요인을 가장 잘 고려한 방법으로, 다수의 연구자들에 의해 단층활동연대 결정 등에 사용되었던 Grathoff and Moore법을 동일 1:1 혼합시료에 적용한 결과를 보면, 사용된 피크별로 정량값의 차이가 매우 크게 나타났다(2M₁; 23.45~69.40%, 1M; 12.57~33.32%, Table 3). 단층점토인 YC-4-3 시료에서도 동일하게 나타났다(2M₁; 28.00~64.95%, 1M; 37.24~43.93%, Table 3). 정량 분석 결과값의 평균값을 고려한다고 하더라도, 두 시

료 모두에서 2M₁ 폴리티입 상대함량이 Grathoff and Moore법 결과가 상대적으로 고평가되어 나타났다. 이들의 이는 앞서 2장에서 이미 언급된 바와 같이 Grathoff and Moore법이 갖는 근본적인 문제로, 특히 1M_d 일라이트의 함량이 높을 경우 hump의 존재 때문에 배경값 설정의 어려움으로 피크 면적이나 강도 측정 시 발생하는 오차가 큰 것에 기인한다. 특정 피크의 정량 값이 시료마다 일정하게 고평가, 혹은 저평가된 값으로 나타나지 않는 점도 동일한 원인에 기인한 것으로 판단된다. 이는 2M₁ 5개, 그리고 1M 2개 피크 중 어떤 피크를 정량에 사용해야 하는 지, 아니면, 평균값을 사용해야 하는 지를 판단할 수 없게 한다. 따라서 Grathoff and Moore법이 기존 연구 중 배경값 및 종합적인 실험 환경요인을 가장 잘 고려한 방법임에도 불구하고, 이러한 문제 해결을 위한 해답이 제시되지 않는 한 이 방법의 적용은 어렵다고 생각된다.

본 연구에서 제안한 full-pattern-fitting법은 기존 full-pattern-fitting법의 단점이자 Grathoff and Moore법의 강점인 배경값을 고려하고, fitting 정도를 R% 값으로 정량화하여 신뢰도를 향상시켜 일라이트 폴리티입의 정량법을 크게 개선하여 최적화하였다. 이 방법을 적용할 경우 K-Ar 연대측정을 이용한 단층연대 결정연구 및 일라이트 폴리티입의 동위원소 조성 분석, 지화학적 생성환경 연구 등과 같은 일라이트 폴리티입 정량결과가 실험의 신뢰도에 결정적인 영향을 미치는 분야에 매우 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

7. 결 론

본 연구에서 제안된, 배경값 보정 및 크기보정을 포함하고, WILDFIRE©를 통해 최적화된 이론값과 실측값의 R% 값($(\sum |이론값 - 측정값| / 이론값) \times 100$)를 최소화하는 반복과정을 통해 일라이트 폴리티입 함량을 정량하는 개선된 full-pattern-fitting법의 검증결과, 기존의 full-pattern-fitting법 보다 개선된 최대 3.6% 이내의 오차를 보였다. Grathoff and Moore법과의 비교에서 대상시료 모두에서 Grathoff and Moore법 적용 결과는 2M₁ 폴리티입의 상대함량이 고평가되어 나타났으며, 이용한 피크별 매우 큰 정량값 차이를 보이는 반면, 본 연구의 개선된 full-pattern-fitting법 적용 결과는 10% 이내의 낮은 R% 값을 갖는 폴리티입 상대함량값을 보이는 것으로 나타나, 높은 신뢰도의 정량결과를 제공할 수 있음을 확인하였다. 따라서 단층점을 이용한 단층연대 결정 및 일라이트 폴리티입의

동위원소 조성 분석, 지화학적 생성환경 연구 등의 활용영역에서 본 연구에서 제안한 full-pattern-fitting 정량법을 적용할 경우 기존의 방법보다 신뢰도 높은 결과를 도출할 수 있을 것이다.

사 사

이 연구는 기상기술개발관리단의 지진기술개발사업 중 지진지체구조환경 및 지진원 (CATER 2012-8120) 사업의 일환으로 수행되었다.

참고문헌

- Caillere, S., Henin, S. and Rautureau, M. (1981) Mineralogie des argiles. Paris: Masson. p.421.
- Clay Minerals Society Nomenclature Committee (1984) Clays and Clay Minerals, v.32, p.239.
- Drits, V.A., Weber, F., Salyn, A.L. and Tsipursky, S.I. (1993) X-ray identification of one-layer illite varieties: application to the study of illites around uranium deposits of Canada. Clays and Clay Minerals, v.41, p.389-398.
- Grathoff, G.H. and Moore, D.M. (1996) Illite polytype quantification using Wildfire calculated X-ray diffraction patterns. Clays and Clay Minerals, v.44, p.835-842.
- Haines, S.H. and van der Pluijm, B.A. (2008) Clay quantification and Ar-Ar dating of synthetic and natural gouge: Application to the Miocene Sierra Mazatan detachment fault, Sonora, Mexico. I. Structural Geology, v.30, 525-538.
- Maxwell, D.T. and Hower, J. (1967) High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the pre-cambrian belt series. Am Mineral, v.52, p.843-857.
- Meunier, A. and Velde, B. (2010) Illite. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, p.11-17.
- Meunier, A. (2005) Clays. Springer-Verlag Berlin, New York, p.288.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C.Jr. (1997) X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford, New York, p.330-358.
- Pevear, D.R. (1992) Illite age analysis, a new tool for basin thermal history analysis. In: Kharaka, Y.K. and Maest, A.S. (eds.) Water-Rock interaction. Balkema, Rotterdam, p.1251-1254.
- Pevear, D.R. (1999) Illite and hydrocarbon exploration. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v.96 n.7, p.3440-3446.
- Reynolds, R.C.Jr. (1963) Potassium-rubidium ratios and polytypism in illites and microclined from the clay size fractions of proterozoic carbonate rocks. Geochim Cosmochim Acta, v.27, p.1097-1112.
- Reynolds, R.C.Jr. and Thomson, C.H. (1993) Illite from the Postdam sandstone of New York: A probable non-centrosymmetric mica structure. Clays and Clay Min-

- erals, v.42, p.66-72.
- Reynolds, R.C.Jr. (1993) Three-dimensional X-ray powder diffraction from disordered illite: Simulation and interpretation of the diffraction patterns. In: Reynolds R.C. and Walker, J.R. (eds.) Computer application to X-ray powder diffraction analysis of clay minerals. Clay Minerals Society workshop lectures, Boulder CO. v.5, p.43-78.
- Reynolds, R.C.Jr. (1994) WILDFIRE: a computer program for the calculation of three dimensional X-ray diffraction patterns of mica polytypes and their disordered variation. 8 Brook Rd.
- Tettenhorst, R.T. and Corbato, C.E. (1993) Quantitative analysis of mixtures of 1M and 2M1 dioctahedral micas by X-ray diffraction. *Clays clay miner*, v.41, p.45-55.
- van der Pluijm, B.A., Hall, C.M., Vrolijk, P.J., Pevear, D.R. and Covey, M.C. (2001) The dating of shallow faults in the Earth's crust. *Nature*, v.412, p.172-175.
- Ylagan, R.F., Pevear, D.R. and Vrolijk, P.J. (2000) Discussion of "Extracting K-Ar ages from shales: a theoretical test". *Clay Minerals*, v.35 p.599-604.

2013년 1월 29일 원고접수, 2013년 2월 16일 게재승인