

## X-선회절분석을 이용한 일라이트 결정내 Fe와 K 함량 측정 방법

강일모, 이우열, 박석찬, 문희수

연세대학교 지구시스템과학과(momo@yonsim.yonsei.ac.kr)

### 1. 서론

일라이트는 Grim 등(1937)에 의해 정의된 용어로 일반적으로 비팽창성이고 주로 Al로 이루어진 이팔면체와 층간에 K를 함유한 점토크기의 운모류에 대하여 사용된다(Srodoń과 Eberl, 1984). Garrels와 Mackenzie(1971)에 의하면, 일라이트는 스멕타이트와 함께 지각 퇴적물의 약 30 wt%를 차지하고 있을 정도로 지질학적으로 매우 큰 의미를 갖고 있다. 특히, 일라이트는 스멕타이트 일라이트화 작용에 의해 스멕타이트로부터 다양한 지질환경하에서 형성될 수 있기 때문에 지질학 및 자원 탐사에서 중요한 연구대상으로 사용되고 있다.

일반적으로 화학조성에 있어서 스멕타이트 일라이트화 작용이 진행될수록 구조내 Fe 함량은 감소하고 층간에 고착되는 K의 함량은 증가하게 된다(Srodoń 등, 1992). 즉, 이 두 원소의 함량은 Al과 Mg와 함께 스멕타이트 일라이트화 작용의 특성을 반영하는 중요한 지시자이다. 그러나, 일라이트는 특성상 점토크기로 산출되기 때문에 다량의 시료를 연구할 경우 시료정제와 화학분석에 많은 시간을 요한다. 이에 본 연구는 일반적으로 소량의 시료를 사용하는 정방위 시료에 대한 X-선회절분석을 이용하여, 일라이트질 결정 내 Fe와 K 함량을 측정하는 방법을 제시하고자 한다.

### 2. 연구 및 실험방법

점토광물의 일차원(00l) 회절선은 식 [1]에 의해 표현될 수 있다(Moore와 Reynolds, 1997).

$$I(2\theta) = L_p(2\theta)G^2(2\theta)\Phi(2\theta) \quad [1]$$

$L_p(2\theta)$ 은 Lorentz-편광인자라 부르며, Lorentz인자와 편광인자의 조합으로 표현된다. 편광인자는 시료 상태와는 무관하게 회절각도에 의해서만 영향을 받으나, Lorentz인자는 부정방위 분말시료와 단결정시료의 경우 큰 차이를 보인다.  $G^2(2\theta)$ 은 구조인자로 단위포 내 원자의 배열과 관련이 있다. 점토광물은 제한된 부합성산란영역크기를 갖기 때문에 일반적으로 비점토광물에 비해 폭이 넓은 회절선을 보이게 된다. 따라서, 구조인자는 Bragg 회절각에만 영향을 미치지 않기 때문에 점토광물의 00l 회절선을 연구할 때에는 F(00l) 대신에  $l=2dsin\theta/\lambda$ 를 이용하여  $\theta$ 에 대한 연속함수로 표현되는  $G(\theta)$ 를 일반적으로 사용한다.  $\Phi(2\theta)$ 은 간섭함수로 부합성산란을 일으키는 단위포의 개수와 분포와 관련이 있는 주기함수이다.  $\Phi(2\theta)$ 의 주기간격은 저면간격에 의해 결정된다. 따라서,  $\Phi(2\theta)$ 는 동일위상에서는 같은 강도값을 보이게 된다. 예를 들어, 10Å의 저면간격을 갖는 일라이트 경우, 001(10Å), 002(5Å), 003(3.33Å), 004(2.5Å), 005(2Å)는 같은 강도값을 보인다. 이러한 결과를 이용하여, 00l 회절선 중 임의의 두 회절선 m과 n을 선정하여 동일 위상에서 나누게 되면, 식 [3]과 같이 두 회절선의 강도비는 Lorentz-편광인자와 구조인자의 비로 표현될 수 있다.

$$\frac{I(2\theta_m)}{I(2\theta_n)} = \frac{Lp(2\theta_m)G^2(2\theta_m)}{Lp(2\theta_n)G^2(2\theta_n)} \quad [3]$$

따라서, Lorentz-편광인자는 측정하는 시료의 상태에 따라 결정되므로 두 회절선의 강도비는 결정 내 원소 배열 및 함량을 측정하는데 이용할 수 있다. 또한, 일라이트질 결정의 경우, Fe와 K는 팔면체와 층간에만 존재할 수 있다고 가정할 수 있기 때문에 일라이트의 두 회절선의 강도비는 Fe와 K 함량을 측정하는데 사용될 수 있다.

본 연구에서는 MudMaster 프로그램(Eberl 등, 1996)에 포함된 CALCLPG2 프로그램을 이용하여 Fe와 K함량 변화에 따른 일라이트  $Lp(2\theta)G^2(2\theta)$ 를 계산하여 함량측정에 유용한 일라이트의 회절선을 선정하고 정량도표를 작성하였다. 특히,  $Lp(2\theta)$ 는 부정방위 분말시료와 단결정시료의 경우를 각각 계산하여 정방위시료에 적절한  $Lp(2\theta)$ 를 비교·선정하였다. 정량도표의 유효성을 검증하기 위하여 NEWMOD<sup>©</sup> 프로그램(Reynolds, 1985)으로 모사한 일라이트 회절결과 및 금성산화산암복합체에서 산출된 시료(SU-2)를 이용하였다. SU-2는 R=1 질서도의 일라이트/스맥타이트 혼합층광물로  $23 \pm 3$  %의 스맥타이트층을 함유하고 있으며,  $(Na_{0.33}K_{1.11})(Mg_{0.60}Fe_{0.37}Al_{3.01})(Si_{7.16}Al_{0.84})O_{20}(OH)_4$  과 같은 화학조성을 가지고 있다.

### 3. 결과

그림 1과 같이 일라이트의  $Lp(2\theta)G^2(2\theta)$ 는 001 회절선에서 Fe와 K함량에 따라 다양하게 변화함을 알 수 있다. 그러나, 001 회절선은 X-선회절장치의 발산슬릿에 의해 매우 심하게 영향을 받고 004 회절선은 그림 1과 같이  $Lp(2\theta)G^2(2\theta)$ 의 값이 너무 작기 때문에 실제 일라이트 시료에서 매우 낮은 강도로 관찰된다(Moore와 Reynolds, 1986). 따라서, 측정오차를 줄이기 위해서 002, 003, 005 회절선을 정량도표에 이용하는 것이 타당할 것으로 사료된다. 특히, 본 연구에서는 그림 1과 같이 비교적 Fe와 K함량에 대하여  $Lp(2\theta)G^2(2\theta)$ 의 변화가 작은 005 회절선을 기준으로 한 002/005와 003/005를 이용하여 정량도표(그림 2)를 작성하였다.

$Lp(2\theta)$ 는 그림 2와 같이 부정방위 분말시료와 단결정시료의 경우 매우 큰 차이를 보였다. 단결정시료에 대한  $Lp(2\theta)$ 의 영역이 부정방위 분말시료에 대한  $Lp(2\theta)$ 에 비해 매우 작은 강도비 영역으로 나타나는데, 이는 Lorentz인자의 값이 단결정시료의 경우가 부정방위 시료보다 작게 나타나기 때문에 발생하는 현상이다. 두 가지  $Lp(2\theta)$  중 어느 것이 일라이트 정방위시료에 적합한지 알아보기 위하여, NEWMOD<sup>©</sup> 프로그램을 이용하여 반단위포당 K가 0.3, 0.6, 0.9이고 Fe가 0, 0.1, 0.3인 9개의 일라이트 회절결과를 도식하여 비교하였다(그림 2). 도식 결과, 모든 결과값이 부정방위 분말시료에 대한  $Lp(2\theta)$  영역에 위치하였다. 이러한 결과는 일반적으로 2개의 Soller 슬릿을 사용하는 X-선회절장치의 경우, 정방위시료라 하더라도 부정방위 분말시료에 대한  $Lp(2\theta)$ 를 사용하는 것이 적당하다는 Moore와 Reynold(1986)의 결과와 잘 일치한다. 그림 3은 부정방위 분말시료에 대한  $Lp(2\theta)$  정량도표를 이용하여 측정한 Fe와 K의 함량과 NEWMOD<sup>©</sup> 프로그램에 입력한 Fe와 K 함량을 비교한 것으로 정량도표가 매우 유효함을 보여준다.

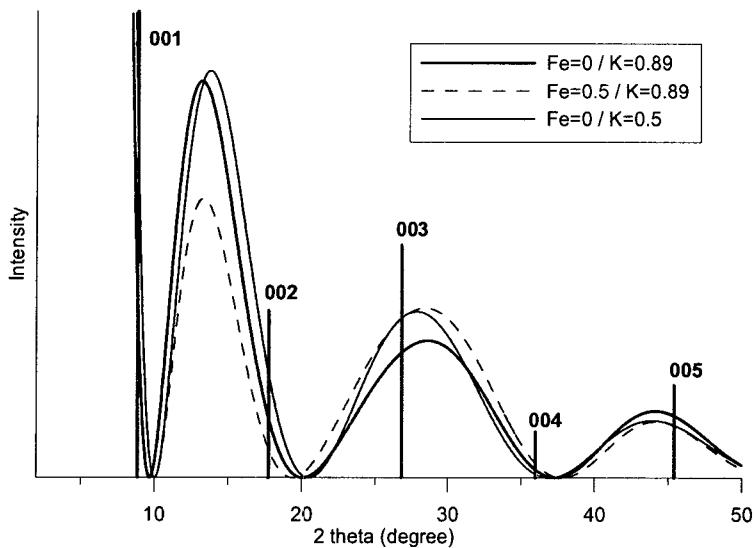


Fig. 1.  $L_p(2\theta)G^2(2\theta)$  patterns according to Fe and K contents in an illite half-unit cell. Solid lines are the locations of the 001 reflections for illite.

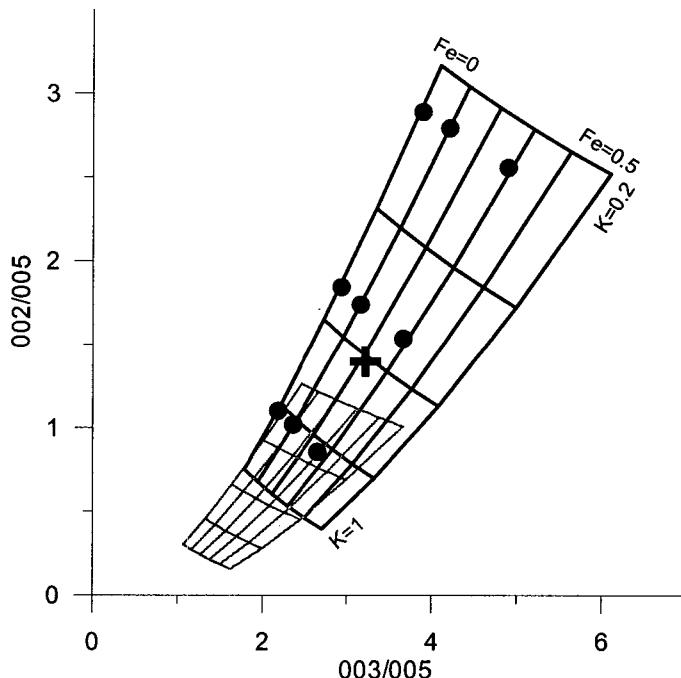


Fig. 2. Plot for determining Fe and K contents in an illite half-unit cell from 002/005 and 003/005 peak ratios. Gray and black lines are calculated from single crystal and random powder Lorentz factors, respectively. Circles represent NEWMOD© -simulating results and cross is measured from SU-2.

SU-2 시료를 K-포화 후 300°C 열처리 한 정방위시료에 대한 X-선회절분석결과를 이용하여 Fe와 K 함량을 측정한 결과, 반단위포당 Fe는 0.25, K는 0.65로 측정되었다(그림 2). 이러한 결과는 앞에서 제시한 SU-2의 화학조성과 비교하여 정량도표가 실제 일라이트질 광

물에 대해서도 유효함을 보여준다.

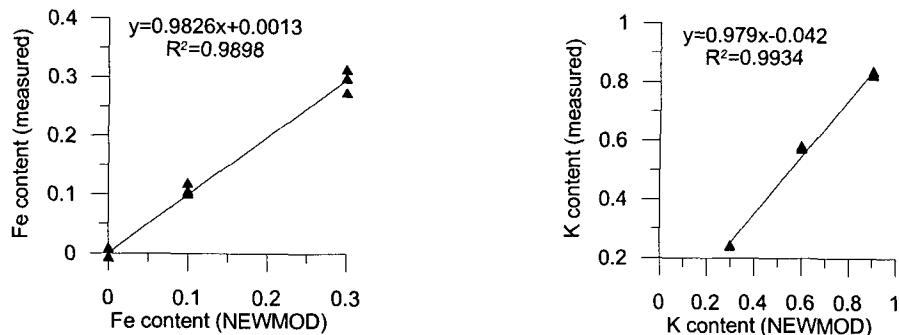


Fig. 3. Comparisons between NEWMOD®-input parameters and values measured from Fig. 2.

#### 4. 결론 및 토의

본 연구는 간섭함수가 같은 위상에서 같은 강도값을 갖기 때문에 일라이트의 001 회절선 간의 강도비는 Lorentz-편광인자와 구조인자의 비로 나타낼 수 있다는 가정으로부터 두 회절선의 강도비를 이용하여, 일라이트 구조내 Fe와 K의 함량을 측정하는 정량도표를 작성하였다. 연구결과, 정방위시료라 할지라도 부정방위 분말시료에 대한 Lorentz-편광인자를 사용하는 것이 타당한 것으로 사료되며, 이를 이용하여 일라이트의 002/005와 003/005를 이용한 정량도표가 매우 유효함을 알 수 있었다.

그러나, X-선회절분석에 있어서 고각도로 갈수록 시료의 두께에 따라 강도가 크게 영향을 받고, 점토광물의 부합성산란영역크기에 따라 최대 회절각도가 변화할 수 있기 때문에 이러한 요인을 반영할 수 있도록 정량도표를 보완할 필요성이 있다.

#### 5. 참고문헌

- Eberl D.D., Drits V., Środoń J., Nüesch R. (1996) MudMaster: A program for calculating crystallite size distributions and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks. USGS Open File Report 96-171.
- Garrels R.M. and Mackenzie F.T. (1971) Evolution of Sedimentary Rocks. W.W. Norton, New York.
- Grim R.E., Bray R.H., and Braddley W.F. (1937) The mica in argillaceous sediments. American Mineralogist. 22, pp.813-829.
- Moore D.M. and Reynolds R.C. (1997) X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, second edition. Oxford University Press, New York.
- Reynolds R.C. (1985) NEWMOD®, a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. R.C. Reynolds, 8 Brook Road, Hanover, New Hampshire, USA.
- Środoń J., Elsass F., McHardy W.J., and Morgan D.J. (1992) Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of Fundamental particles. Clay Minerals, 27, pp. 137-158.