

NOTE

## MasterSizer와 SediGraph에 의한 입도분석 결과의 비교 및 문제점

정희수<sup>1</sup> · 김광산<sup>2</sup> · 신동혁<sup>2</sup> · 지상범<sup>1</sup>

<sup>1</sup>해양연구소 광물자원연구실

<sup>2</sup>해양연구소 지질연구실

## Comparison of Two Methods in Grain-size Analysis: SediGraph and Master Sizer

HOI-SOO JUNG<sup>1</sup>, GWANG-SAN KIM<sup>2</sup>, DONG-HYEOK SHIN<sup>2</sup> AND SANG-BUM CHI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Marine Mineral Resources Lab. KORDI

<sup>2</sup>Marine Geological Lab. KORDI, Ansan, P.O. Box 29 Seoul Korea

MasterSizer와 SediGraph를 이용하여 표준입자와 여러 종류의 퇴적물을 분석하고 그 결과를 비교하였다. SediGraph에 의해 분석된 퇴적물 시료의 입도분석 결과는 MasterSizer에 의한 결과보다 세립하게 나타나는 데, 특히 심해저의 규질연니 퇴적물에서 그 차이가 크다. 이러한 차이는 시료의 전처리 과정, 기기에 도입되는 시료 농도, 세립한 입자(약 1 $\mu$ m 이하) 감지 능력, 그리고 비구형 입자가 두 기기에 인지되는 방식 등 두 방법상의 여러가지 다른 점에 기인할 가능성이 있다.

Sediment grain size was analysed and compared for standard solids and sediment samples using two different methods; SediGraph and MasterSizer. SediGraph results on sediment samples appeared as finer than those of MasterSizer, and the difference is great especially for biogenic siliceous ooze. The difference is maybe due to the following different points in two methods; pretreatment procedure, sample concentration, detectability on fine grains(about 1  $\mu$ m), and detection principle on nonspherical grains.

### 서 론

퇴적물의 입도분석은 퇴적학 및 지구화학 등을 이해하는 데 초석이며, 그 중요성은 아무리 강조되어도 지나침이 없다. 63 $\mu$ m 이상의 조립 퇴적물은 통상 표준체를 이용·분석되지만, 63 $\mu$ m 이하의 세립 퇴적물은 Pipette method, SediGraph, Coulter coulter 등이 이용되어 분석된다. SediGraph 또는 Coulter counter를 이용하는 분석법은 Pipette method에 비해 고가의 장비 구입비 등의 단점이 있음에도 불구하고, 빠른 분석 시간과 간편한 실험과정 등으로 인해 최근 많이 이용되고 있다.

SediGraph와 Coulter Counter에 의한 입도분석 자료 비교 결과 나타나는 차이의 주된 요인은 퇴적물의 입도, 조성, 형태, 또는 SediGraph에 주입되는 입자의 농도 등으로 요약된다(Stein, 1985). 그런데 표준입자를 이용한 분석의 정밀도(Accuracy) 측정과, 입도 변화가 큰 연근해의 쇄설성 규산질 퇴적물 및 심해저의 생물기원 퇴적물 등 다양한 종류의 시료를 이용한 장비별 입도분석 결과의 비교 연구 등은 많지 않다.

본 연구에서는 SediGraph와 Coulter counter의 일종인 MasterSizer를 이용해 표준입자를 분석하여 분석의 정확도와 정밀도를 파악하고, 아울러 서로

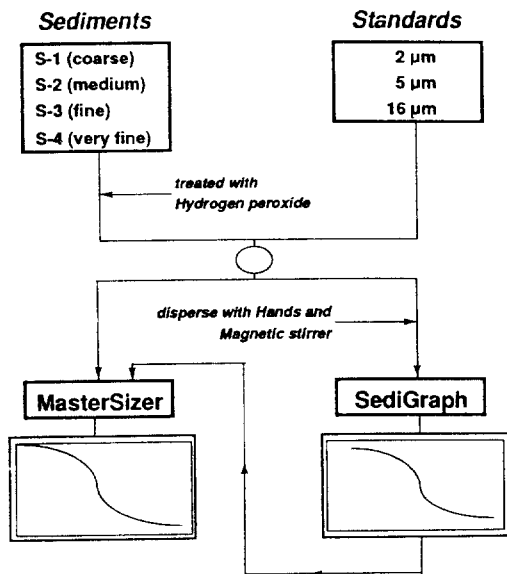


Fig. 1. Flow diagram of grain size analysis using MasterSizer and SediGraph 5000D for sediment and standard solids.

다른 입도를 가진 한반도 연근해 퇴적물과 심해저 퇴적물을 입도분석한 후, 그 결과들을 비교·검토하여 나타난 문제점에 관해 논의코자 한다.

## 재료 및 방법

분석에 이용된 표준입자는 micromeritics사에서 제작한 것으로, 'spherical equivalent diameter'가 각각 2 μm, 5 μm, 16 μm이고, 밀도 3.85g/cc인 저어콘 입자다. 시료는 각 입도별로 S-1, S-2, S-3, S-4로 분류되었다(Fig. 1). S-1, S-2, S-3는 한반도 연근해의 siliciclastic sediments이고, S-4는 북적도 태평양에서 채취된 biogenic siliceous ooze이다.

분석에 사용된 SediGraph는 micromeritics사의 SediGraph 5000D 모델이고, MasterSizer는 영국의 Malvern사 제품이다. 두 기기를 이용한 입도분석을 위해 먼저 퇴적물에 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 가하고 충분히 반응시킨 후, 63 μm 표준체로 물체질했다.

물체질이 끝난 후 63 μm 이상의 조립 퇴적물은 버리고, 그 이하의 세립 퇴적물은 우선 MasterSizer 분석에 이용했다. MasterSizer 분석 후 남은 시료는 100°C 이하에서 충분히 건조한 후 1.5gr을 평량하여

SediGraph 분석에 이용했다. 평량된 시료는 손으로 잘게 분쇄한 후, 확산제인 sodium hexametaphosphate ((NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) 0.1% 용액 30 ml를 가한 후 magnetic stirrer를 이용하여 입자를 충분히 분리시켰다.

위와같이 사전처리된 퇴적물 시료는 SediGraph 내에 장착된 sedimentation cell로 주입되는데, 퇴적물은 cell 내에서 시간이 지남에 따라 침전된다. cell의 일정 위치에서 볼 때 입자의 농도는 점점 감소하는데, cell의 일정 위치에 수직 방향으로 X-ray를 조사하면 퇴적물 입자에 의해 X-ray가 산란되고, 강도가 감소된다. 감소된 X-ray 강도는 다시 퇴적물의 'sedimentation equivalent spherical diameter'로 계산되어 plotter 상의 그래프로 출력된다(SediGraph manual, 1979).

MasterSizer를 이용한 분석은 사전 처리된 퇴적물 적정량을 MasterSizer cell에 넣고, cell에 장착된 최대 50Watt, 평균 27 kHz의 ultra sonic 장치를 15분간 가동시킨 후 정량하였다. MasterSizer 내에서는 단색 평행화된 Laser beam이 lens를 통과한 후 시료를 통과하거나(Reverse Fourier optics), 또는 시료를 통과한 후 lens를 통과한다(Fourier optics). 통과된 Laser beam은 각기 다른 크기의 입자들에 의해 각기 다른 각도로 산란되어 31개의 동심원상 검출기들에 검출되고, 각 검출기에 도달한 Laser beam의 강도는 입자 크기로 환산되어 line printer로 출력된다(MasterSizer manual, 1989).

## 결과 및 고찰

### 1. 표준입자의 분석 결과

#### 1.1 분석의 정밀도(Analytical Precision)

정밀도 측정은 표준입자 3개와 퇴적물 시료 4개에 대해 triplicate analysis를 했다. 분말 형태인 표준입자는 직접 두 기기의 cell에 3번씩 투여 분석하고, 퇴적물 시료는 sedimentation cylinder 내에서 충분히 혼합된 시료를 두 기기의 cell에 3번씩 주입 정량했다. 분석 결과 그래프 상의 곡선 형태는 plotter 또는 line printer의 펜 두께를 고려할 때 3개의 결과가 동일한 곡선에 일치할 정도로 매우 비슷하다. 즉 분석의 정밀도는 SediGraph와 MasterSizer에 의한 결과에 있어서 공히 1% 이하로 좋다.

#### 1.2 분석의 정확도(Analytical Accuracy)

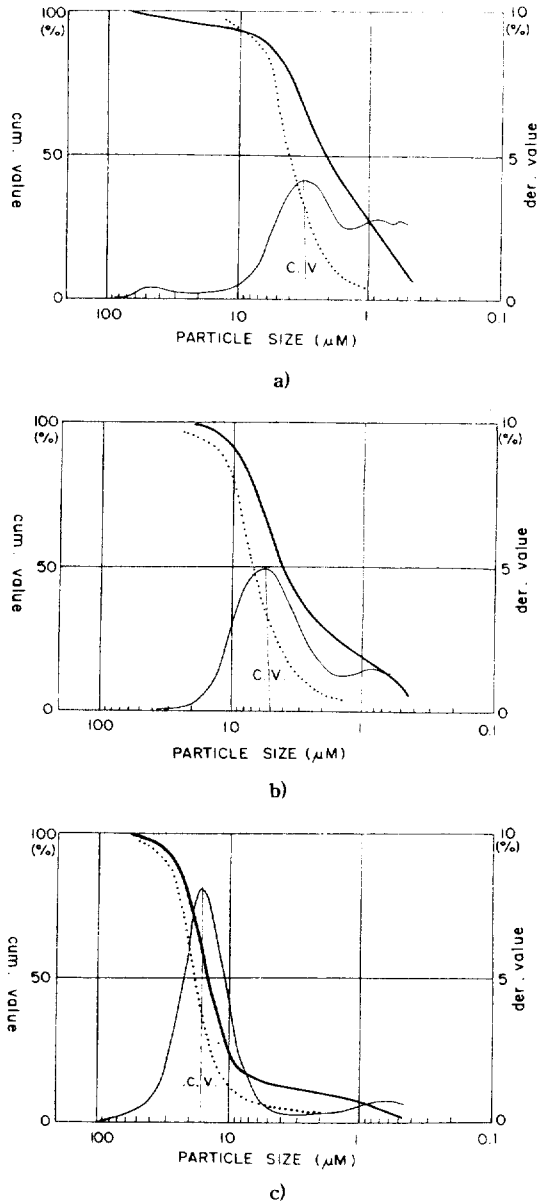


Fig. 2. Results of standardization for a) 2  $\mu\text{m}$ , b) 5  $\mu\text{m}$ , c) 16  $\mu\text{m}$  standard solids with different methods. C.V. lines are certified values of three standard solids. Lines in the graph represent cumulative value [— (MS), - - - (SG)], and its derivative value [— (MS)]. MS and SG means the results of MasterSizer and SediGraph methods.

본 연구에 사용된 표준입자는 SediGraph 5000D를 제작한 회사에서 만든 것으로서, 밀도 3.85g/cc의 저어콘 입자다. SediGraph에 의한 분석 결과는 입

자의 밀도가 2.65g/cc로 계산되어 그래프 상에 나타나는데, 이를 3.85g/cc로 환산하여 그래프로 나타냈다(Fig. 2). 2  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 16  $\mu\text{m}$ 의 표준입자를 두 방법에 의해 분석한 결과 최빈값은 각각 2-4  $\mu\text{m}$ , 4-6  $\mu\text{m}$ , 13-16  $\mu\text{m}$ 에 나타나 표준입자를 만든 회사에서 제시한 값(certified value 또는 C.V.)에 비해 큰 차이는 보이지 않는다(Fig. 2). 위의 표준입자에 대한 두 분석결과를 비교하면 SediGraph 결과가 MasterSizer 결과보다 공히 약간 조립하게 나타난다(Fig. 2).

2  $\mu\text{m}$  표준입자 분석결과 두 방법 모두 C.V. 값에 비해 약 1  $\mu\text{m}$  정도 조립하게 나타난다. 5  $\mu\text{m}$  표준입자 분석결과 MasterSizer 방법은 거의 오차가 없는 반면, SediGraph 방법은 약 1  $\mu\text{m}$  조립하게 나타난다. 또한 16  $\mu\text{m}$  표준입자 분석결과 SediGraph 방법은 거의 오차가 없는 반면 MasterSizer 방법은 약 1  $\mu\text{m}$  세립하다(Fig. 2).

그런데, MasterSizer로 2  $\mu\text{m}$  표준입자를 분석한 자료를 보면 2  $\mu\text{m}$  보다 조립하고 세립한 쪽에 두 개의 mode가 형성되어 bimodal한 분포를 나타낸다. 반면, SediGraph로 분석한 자료에서는 2  $\mu\text{m}$  표준입자에 대한 histogram이 Fig. 2에는 나타나 있지 않지만, 누적곡선에서 유추해 볼 때 세립한 쪽의 mode가 나타나지 않는 unimodal한 정규분포임을 알 수 있다. 이러한 차이를 규명하기 위해 표준입자를 gold coating한 후 PHILIPS-515 model의 SEM (Scanning Electron Microscope)으로 분석했다. 그 결과 2  $\mu\text{m}$  이하의 입자가 많이 있음이 확인되었고, 이로 보아 세립한 쪽 mode가 있음을 유추할 수 있다(Fig. 3). 이러한 결과는 SediGraph가 위와 같은 세립한 쪽 mode를 감지해 내지 못하는 데 기인하는 것으로 보인다.

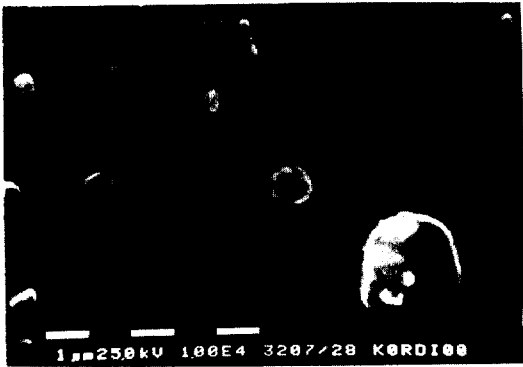
## 2. 분석 조건에 따른 결과의 변화

### 2.1 SediGraph에 있어서 intensity 차이에 의한 결과 변화

SediGraph를 이용한 분석은 먼저 시료 1.5g을 0.1% 농도를 가진 30 ml 칼콘 용액에 녹여서 intensity 값이 5-10 사이의 거의 일정한 값을 가지도록 한 후 정량한다. 본 연구에서는 시료의 농도가 각각 2.5%, 3.5%, 5%가 되도록 퇴적물 시료에 적당히 확산제 용액을 가한 후 분석하였다. 그 결과 나타난 자료 상에 큰 차이는 없지만, 농도가 약 2.5%로 가장 낮은



Photograph 1



Photograph 2

Fig. 3. SEM results of 2µm standard solid. About 1µm particles are abundant in this standard solid.

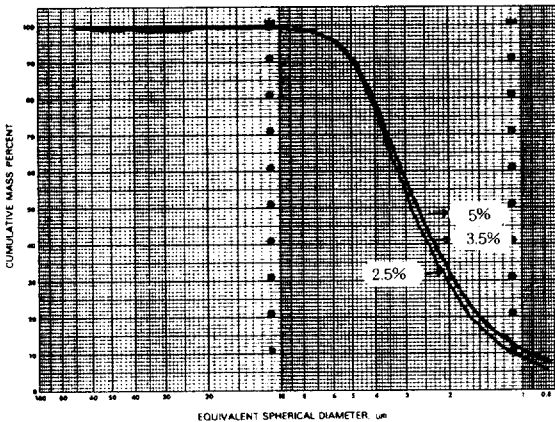


Fig. 4. Results of SediGraph analysis for 2µm standard solids with different intensities (or sample concentration) of laser beam. 1.5g of solid sample was dissolved in dispersing solution of 30 ml, 0.1% Sodiumhexametaphosphate( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> solution( $I=8.4$ ), and additional dispersing solution was introduced into SediGraph cell.

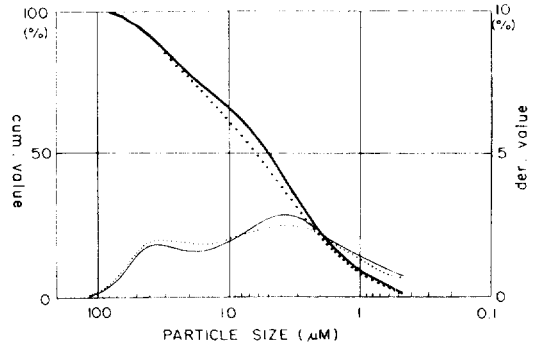


Fig. 5. Results of MasterSizer analysis with different time for ultrasonic operation. Lines in the graph represent cumulative value[— (30 minute), ..... (15 minute)], and its derivative value[— (30 minute), ..... (15 minute)].

경우의 입도분포는 높은 경우(3.5%, 5%)의 결과에 비해 약간(50% 누적값에서 약 4%) 조립하게 치우쳐 나타나고 있다(Fig. 4).

그런데 SediGraph 제작사에서 권유하는 시료의 농도는 0.1% 정도이고, 퇴적물이 50µm 이하일 경우에는 주어진 조건하에서 최대 1% 까지를 허용하고 있으며, Stein(1987)은 최대 농도가 2% 이하를 유지하도록 권고했다. 너무 높은 시료 농도는 증가된 점성력(viscos force)과 조립한 입자의 와류에 의한 침전 방해등 'particle to particle interaction'에 의해 세립해지는 오차를 초래할 수 있다(SediGraph manual, 1978; Stein, 1985). 그러나 본 연구에 사용된 시료의 농도는 5%로서 권고된 값보다 높다. 즉 intensity가 가장 낮을 때 약간 조립화한 경향은 감소된 'particle to particle interaction' 때문으로 보인다.

### 2.2 MasterSizer의 intensity 차이에 의한 결과 변화

MasterSizer의 sample intensity는 obscuration 값으로 표현된다. 이 값은 통상 0.1-0.3 범위에 오도록 시료를 적절히 가한 후 분석되는데, 본 연구에서는 이 값이 0.05-0.36까지 변화하도록 하면서 분석하였다. 이러한 intensity 차이에도 불구하고 분석 결과에는 차이가 나타나지 않았다.

### 2.3 MasterSizer의 sonic time 차이에 따른 결과 변화

본 연구의 모든 실험에 있어서 시료의 입자분리를 위해 사용되는 MasterSizer cell의 ultrasonic 장치의 가동시간(이하 sonic time이라 함)은 15분 정도로 일정하게 가했다. S-2 시료는 1시간까지 sonic time을 주었지만 입도분포에 있어서 변화가 나타나지 않았다. 그러나 S-4 시료에 있어서는 sonic time을 각각 15분과 30분으로 한 후 측정했는데, 30분의 결과가 약간 세립한 경향을 보였고, 10-20 μm 사이의 입자들이 10-2 μm 입자로 전이되었다(Fig. 5).

이러한 결과는 장시간 가해진 초음파에 의해 퇴적물 시료중 분산이 덜 된 입자가 좀 더 충분히 분산되었거나, 또는 조립한 입자가 깨져 초래되었을 수 있다.

3. 퇴적물 시료의 분석 결과

퇴적물 시료는 재료 및 방법에서 언급한 바와 같이 입도에 따른 4가지 종류를 선택하여 분석했다.

이들 4가지 시료는 그 조성상 특성이 있는데, S-1, S-2, S-3 시료는 한반도 연근해 퇴적물로서 탄산염 물질 함량이 낮은 siliciclastic sediments이다. S-4 시료는 북태평양 중앙부에서 채취한 규질연니인데, 현미경으로 63 μm 이상의 조립한 입자들을 관찰한 결과 이들은 거의 규질 생물들의 잔해로 구성되어 있다(정 등, 1991). 비교 대상은 재료 및 방법에서 언급한 바와 같이 첫째, MasterSizer로 분석한 결과 (MS), 둘째, SediGraph로 분석한 결과(SG), 셋째, SediGraph로 분석된 시료를 다시 SediGraph cell에서 회수하여 MasterSizer로 분석한 결과(MS(SG)) 이다(Fig. 6).

3.1 MS 결과와 SG 결과의 비교

MS 결과에 비해 SG 결과가 세립하다(Fig. 6). 세립한 정도는 시료에 따라 다르지만, 누적곡선상의 50% 값에서 세립한 정도가 190-440%에 이르는 큰

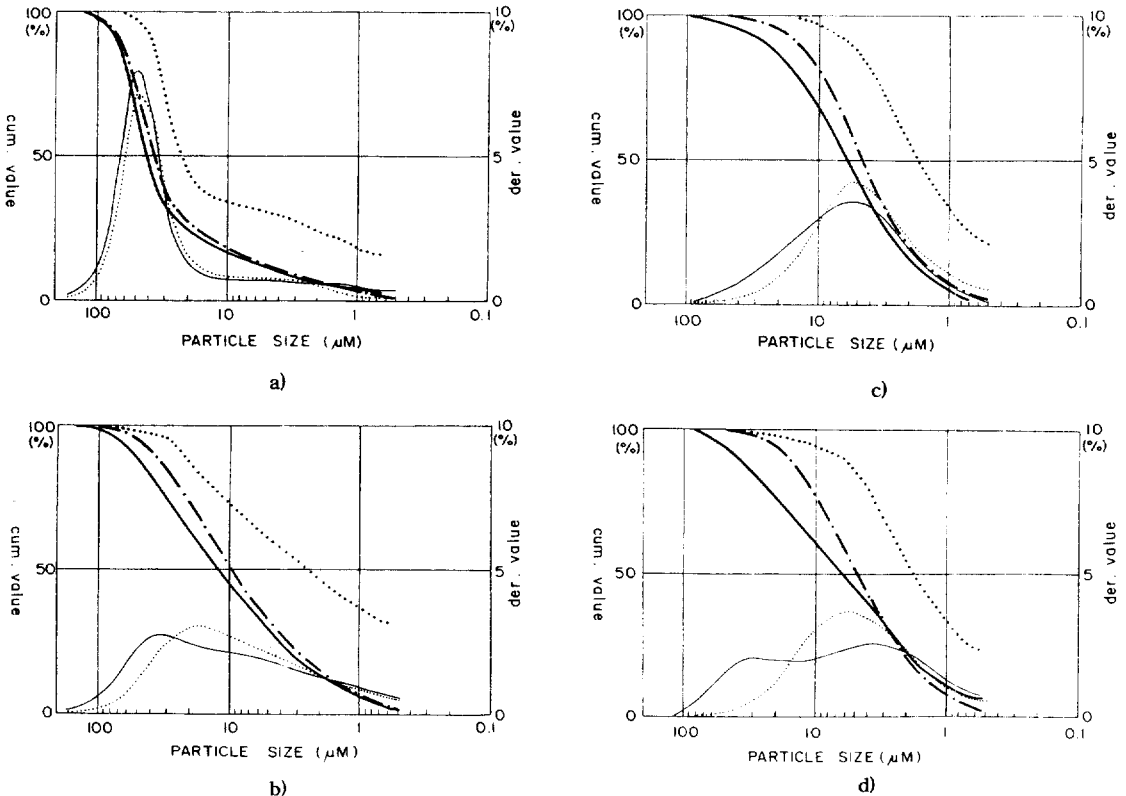


Fig. 6. Comparison of results obtained for a). S-1, b). S-2, c). S-3, d). S-4 sediment samples with different methods. Lines in the graph represent cummulative value[—— (MS), ····· (SG), - · - (MS(SGc))], and its derivative value[—— (MS), ····(MS(SGc))]. See the context for the meaning of abbreviations.

Table 1. Differences of grain size values read at 75%, 50%, and 25% cumulative values on the graphs of four sediment samples analysed by MasterSizer and SediGraph 5000D in Fig. 6. The differences are represented in percent as follows: 100 x (grain size analysed by SediGraph)/(grain size analysed by MasterSizer).

	S-1	S-2	S-3	S-4
75%	180	300	400	570
50%	190	440	330	310
25%	1000	>1000	500	370

차이가 있다(Table 1). 이러한 차이의 폭은 표준입자에서 오히려 MS 결과가 SG 결과에 비해 약간 세립하게 나타났던 점을 고려하면 더욱 크리라 예상된다. 특히 이러한 차이는 S-1, S-2의 경우 세립한 꼬리부분에서 크고, S-3는 비교적 균일한 차이를 보이며, S-4의 경우는 오히려 조립한 꼬리부분에서 크게 나타나는 경향을 보인다(Table 1). 특이한 사실은 S-4 시료에 대한 MS 결과는 bimodal 한 분포를 나타내지만, SG 결과는 누적곡선 상에서 변곡점이 없음을 보아 unimodal한 분포로 바뀌었음을 알 수 있고, MS(SGc) 결과에서도 unimodal 한 분포로 변했다는 점이다.

이러한 차이는 위에서 언급한 SediGraph 운용시의 높은 입자 농도에 의해 약간(약 4%)은 설명할 수 있을 것이다. 그러나 대부분의 차이는 다른 요인으로 설명되어야 할 것이다.

### 3.2 MS 결과와 MS(SGc) 결과의 비교

MS 결과에 비해 MS(SGc) 자료는 약간 세립하다. 이러한 경향은 세립할 수록 뚜렷한데, 특히 하나의 시료에서는 조립한 쪽에서 세립한 정도가 크다(Fig. 6). 이러한 차이는 SediGraph 측정을 위한 전처리 과정에서 발생했다고 할 수 있는데, 즉 시료를 건조한 후 인위적으로 분쇄하는 과정, 또는 입자의 분리를 위한 magnetic stirring 과정 등에서 발생할 수 있다. S-4 시료의 MS 결과중 조립한 쪽의 mode는 주로 부스러지기 쉬운 생물기원 파편들로 구성되어 있는데, 이 mode가 MS(SGc) 자료에서 없어진 결과는 위와같은 SG 전처리 과정에서 입자가 파쇄되었을 가능성에 기인하는 것으로 판단된다.

그러나 이러한 차이는 입자의 미분리에 따라 나

타난 현상일 가능성도 있다. 즉 MS 과정에서 입자 분리를 위해 사용된 ultrasonic 장치가 입자를 완전히 분리하지 못한 반면, magnetic stirring 등에 의해서는 입자가 좀더 완전히 분리되어 MS(SGc)의 결과가 세립하게 나타날 수도 있다. 그러나 MasterSizer 분석을 위한 시료는 퇴적물 분리를 위한 사전 처리 과정에서 과산화수소를 이용해 이미 충분한 사전 처리가 이루어 졌고, 시료가 건조되지 않았으며, 1시간의 긴 sonic time이 가해졌음에도 불구하고 입자 크기의 변화가 없는 점으로 미루어 입자의 분산은 충분하게 이루어 졌으리라 여겨진다. 또한 입자의 clogging이 좀 더 심하리라 생각되는 10  $\mu\text{m}$  이하의 세립한 입자가 아닌 10  $\mu\text{m}$  이상의 조립한 입자가 주로 세립하게 나타나는 현상도 이러한 가능성과는 대치된다. 그럼에도 불구하고 S-4의 경우와는 달리 S-1, S-2, S-3는 조성 물질이 주로 석영, 장석임에 비추어 볼 때 입자의 파괴 가능성과 더불어 입자의 미분리 가능성 및 어떤 다른 요인들이 고려되어야 할 것이다.

### 3.3 MS(SGc) 결과와 SG 결과의 비교

MS(SGc) 결과와 SG 결과간 차이의 폭은 시료 농도 및 sonic time 차이에 따른 결과 차이, 표준입자 분석시의 결과차이등 보다 훨씬 크다. 그리고 이 차이는 시료의 전처리 과정에서 발생한 오차가 아닌 두 방법상의 차이 만에 의해 설명 되어야 할 부분이다. 제시될 수 있는 하나의 가능성은 아마도 시료가 세립해짐에 따라 많아지는 판상의 점토광물들이 SediGraph cell 내에서 지그재그 형태로 느리게 침전되어 결과가 세립화 했을 수 있다. 그러나 위의 추론은 앞으로 더욱 검토되어야 할 부분이다.

## 요 약

MasterSizer와 SediGraph를 이용한 입도분석 결과 두 방법 공히 정밀도가 우수하고, 정확도는 크게 나쁘지 않았다. 그리고 SediGraph 결과는 MasterSizer 결과에 비해 세립하게 나타나는 데, 특히 심해저의 규질연니 퇴적물에서 그 차이가 크다. 이러한 차이는 SediGraph를 이용한 입도분석 방법상의 (a) 세립한 입자(약 1  $\mu\text{m}$  이하)에 대한 감지 한계, (b) cell에 주입되는 시료의 높은 농도, (c) 시료 전처리

과정중 입자 파쇄효과 등에 기인할 가능성이 있다. 또한 MasterSizer 방법상의 시료 전처리 과정중 입자의 불충분한 분리 가능성, 판상 입자에 대한 분석원리가 SediGraph와 다른점 등 다른 가능성들에 의해 초래될 수도 있으리라 여겨진다.

### 감사의 글

본 연구를 아낌없이 지원해 주신 한국해양연구소 광물자원연구실의 강정극, 정갑식 박사님과, 날카로운 지적을 아끼지 않으신 군산대학교 최진용 교수님께 감사를 드립니다. 또한 서울대학교 해양학과 이창복 교수님의 친절하신 조언과 해양지구화학 실험실원들의 격의없는 비판은 이 논문에 큰 도움이 되었습니다. 끝으로 본 연구의 SEM 작업을 도와

주신 한국해양연구소 공동장비실의 강천운씨에게 감사를 드립니다.

### REFERENCE

- 정희수, 강정극, 정갑식, 신동혁, 1991. KODOS-89 지역 표층의 황색 퇴적물과 그 하부 갈색 퇴적물의 지구 화학적 특성. 한국해양학회지, **26**: 193-203.
- MasterSizer Instruction Manual, 1989. Malvern Instruments Ltd, England.
- Instruction Manual for SediGraph 5000D Particle Size Analyser. 1979. micromeritics Instrument Corp., USA.
- Stein, R., 1985. Rapid Grain-size analyses of clay and silt fraction by SediGraph 5000D: Comparison with coulter counter and atterberg methods. *J. Sed. Petrology*, **55**: 590-593.

Accepted March 5, 1993