

전자회절도형을 이용한 장석의 구조 분석에 대한 고찰

An Investigation on Structural Analysis of Feldspars by Electron Diffraction Patterns

김 윤 중 (Youn Joong Kim)^{1,*} · 이 영 부 (Young Boo Lee)¹ ·
박 병 규 (Buung Kyu Park)² · 이 정 후 (Joung Hoo Lee)³

¹한국기초과학지원연구원

(Korea Basic Science Institute, Daejeon, Korea)

²전남대학교 지구환경과학과

(Dept of Earth and Environmental Sciences, Chonnam National Univ., Gwangju, Korea)

³전북대학교 지구환경과학과

(Dept. of Earth and Environmental Sciences, Chonbuk National Univ., Chonju, Korea)

요약: Au 내부 표준시편을 이용하여 일반 전자회절도형에서도 알바이트와 올리고클레이스의 격자 상수 값을 1% 이내의 오차범위로 얻었다. 자연산 올리고클레이스 시료의 전자회절도형 지도를 작성하였고, 11개 지점의 정대축 전자회절도형을 얻었다. 이러한 작업은 삼사정계인 장석으로부터 신뢰성 있는 전자현미경 연구 결과를 얻기 위해서는 필수적인 과정이다. 장석의 {001} 벽개면과 TEM의 양축경사 시료지지대를 이용하면 장석의 구조/화학 분석에 필요한 다음과 같은 정보를 획득할 수 있다: 알칼리 장석은 [001] 방향에서 v^* 값을, [100] 방향에서 α^* 값을 측정하여 $\alpha^* - v^*$ plot을 함으로써 미세 영역에서 Si-Al ordering 상태 및 화학 조성을 예측할 수 있다. Na-rich한 사장석은 [001] 방향에서 v^* 값을 측정하여 Si-Al ordering 상태를 예측할 수 있다. Na-poor한 사장석은 [100] 방향에서 e-reflection의 유무, 회절강도 및 위치 변화를 측정하여 구조 및 화학을 예측할 수 있다.

주요어: 전자회절도형, 양축경사 TEM 시료지지대, {001} 벽개면, 장석의 구조/화학

ABSTRACT: Measurements of the lattice parameters of albite and oligoclase from electron diffraction patterns with the Au internal standard resulted in errors of less than 1%. An electron diffraction map for natural oligoclase samples was constructed and 11 stations of zone-axes diffraction patterns were obtained. This process is indispensable for reliable TEM studies of triclinic feldspars. Utilizing the {001} cleavage plane of feldspar and the double-tilting TEM holder the following information is obtainable: Si-Al ordering and chemistry of alkali feldspars could be estimated from the $\alpha^* - v^*$ plot, where v^* is measured from the [001] orientation, while α^* is measured from the [100] orientation. Si-Al ordering of Na-rich plagioclase could be estimated from v^* in [001] patterns. Structure and

*교신저자: y-jkim@kbsi.re.kr

chemistry of Na-poor plagioclase could be estimated from existence of e-reflections, their intensity variations as well as their positional changes.

Key words : electron diffraction pattern, double-tilting TEM holder, {001} cleavage plane, structure/chemistry of feldspar

서 언

장석 구조의 일차적인 연구는 전통적으로 편광현미경을 이용하는 것으로 광학적 특성의 정밀 측정을 통해 장석의 구조 상태(Si-Al ordering)나 화학 조성까지도 파악할 수 있는 정도의 고도의 발전을 이룩하였다(Smith, 1974; Smith and Brown, 1988; Deer *et al.*, 2001). 이러한 연구에는 대부분 X-선 회절법(XRD)이 병행되는데 격자상수의 변화를 측정하여 구조 및 화학 성분의 변화를 파악하는 것이 그 대표적인 예이다(Ribbe, 1983). 한편, 마이크로미터 이하의 미세구조를 관찰 및 분석하기 위해서는 투과전자현미경(TEM)의 사용이 불가피하기 때문에 1970년대부터 장석 연구에도 TEM이 활발하게 이용되어 왔으나 기술적인 한계에 부딪쳐 근래에는 활용이 둔화된 상태에 있다(Wenk, 1976; McLaren, 1991). 그러나, 영상분해능과 분석 기능이 현격히 향상된 최신 TEM을 이용한다면 이러한 한계점을 극복하고 장석의 미세구조로부터 보다 새롭고 정량적인 정보를 얻을 수 있다. 이점에서 2003년 말 한국기초과학지원 연구원에서 설치를 완료하고 2004년 4월부터 국가적인 공동연구장비로 지원을 시작한 초고전압 투과전자현미경(HVEM)과 보조장비로 활용되는 에너지여과 투과전자현미경(EF-TEM) 및 전계방출 투과전자현미경(FE-TEM)은 장석 연구자에게 선진연구의 기회를 제공하리라 전망된다(<http://hvem.kbsi.re.kr> 참조). 특히 HVEM은 고분해능(0.12 nm) 외에도 고투과력(약 1 μm)을 가지고 있기 때문에 일반 TEM의 가장 큰 단점인 투과력의 제한에 따른 시편준비의 어려움과 관찰 영역의 제한을 극복할 수 있으며, FE-TEM은 전자빔의 크기를 0.5 nm까지 줄인 상태에서 구조 및 화학 분석을 할 수 있기 때문에 e-plagioclase 등 나노미터 크기로 연정을 이룬 장석의 구조 및 화학을 연구하는데 획기적인 전기를 마련할 수 있으리라 기대된다.

이번 연구에서는 일반 TEM에서도 쉽게 얻을

수 있는 전자회절도형으로부터 어떻게 정량적인 자료를 얻으며, 이러한 자료가 장석의 구조와 화학의 해석에 어떻게 활용될 수 있는지를 고찰하고자 한다.

연구방법

신뢰도 높은 장석의 구조 분석을 위해서는 먼저 신뢰도 높은 전자회절도형의 획득 및 분석이 선행되어야 하는데, 이와 관련하여 내부 표준시편을 이용한 그리드(grid) 제작법과 알바이트 시편의 준비 및 TEM 관찰 방법은 자세히 보고 되었다(Lee and Kim, 1999). 여기에서는 동일한 방법에 의해 올리고클레이스 사장석($\text{Ab}_{72}\text{An}_{26.9}\text{Or}_{1.1}$, 캐나다 Ontario주 Bancroft 산출)의 분말 시편에 대해 TEM과 XRD 작업을 병행하였다. 내부 표준시편과 전자회절도형을 이용한 격자상수의 측정에는 자연산 올리고클레이스와 1073°C에서 100일 동안 등온가열 처리된 올리고클레이스를 이용하였다.

삼사정계인 장석 광물의 TEM 작업을 위해서는 전자회절도형의 정확한 해석이 필수적이기 때문에 사전에 입체 투영(stereographic projection)을 이용하여 주요 정대축(zone axis) 방향의 전자회절도형 지도를 작성하는 것이 매우 유용하다. 여러 방향의 회절도형을 얻기 위해 시료를 서로 수직된 3방향으로 절단한 후 이온 밀링법으로 TEM 시편을 준비하였다. 전자회절도형은 미국 Gatan사의 양축경사 시료지지대(double-tilting holder)를 사용하여 획득하였는데, goniometer 경사각(α)은 $\pm 60^\circ$ 까지, holder 경사각(β)은 $\pm 30^\circ$ 까지 가능하기 때문에 한 시료에서 보통 3~5 방향의 정대축 전자회절도형을 얻을 수 있었다. 세부적인 시편 준비 및 전자현미경 작업은 기 보고된 방법과 동일하다(Kim and Lee, 2003, 참조)

연구결과

격자상수 측정

TEM을 이용하여 삼사정계인 장석의 격자상수를 측정하기 위해서는 먼저 세 주요 정대축인 [001]-[010]-[100] 방향의 정밀한 전자회절도형을 얻어야 한다. 올리고클레이스 분말 시편도 알바이트 시편과 마찬가지로 {001}과 {010} 벽개면이 잘 발달되어 있기 때문에 전자빔 방향

(B)과 장석의 결정축 방향이 B//c와 B//b 방향으로 경사시키기는 수월하다. 이런 경우 장석의 면간거리(d-spacing)와 역격자 공간에서의 면간각도인 $d(200)-d(010)-\gamma^*$ 및 $d(200)-d(001)-\beta^*$ 값을 구할 수 있다. 그러나, {100} 벽개면은 잘 발달되어 있지 않기 때문에 $d(020)-d(001)-\alpha^*$ 값을 구할 수 있는 B//a 방향으로 시편을 경사시키는 쉽지 않다. Fig. 1은 내부 표준시편을 이용한 알바이트 분말 시편의 [001]-[010]-[100] 방향의 전자회절도형을 보여주고 있다. 내부 표준

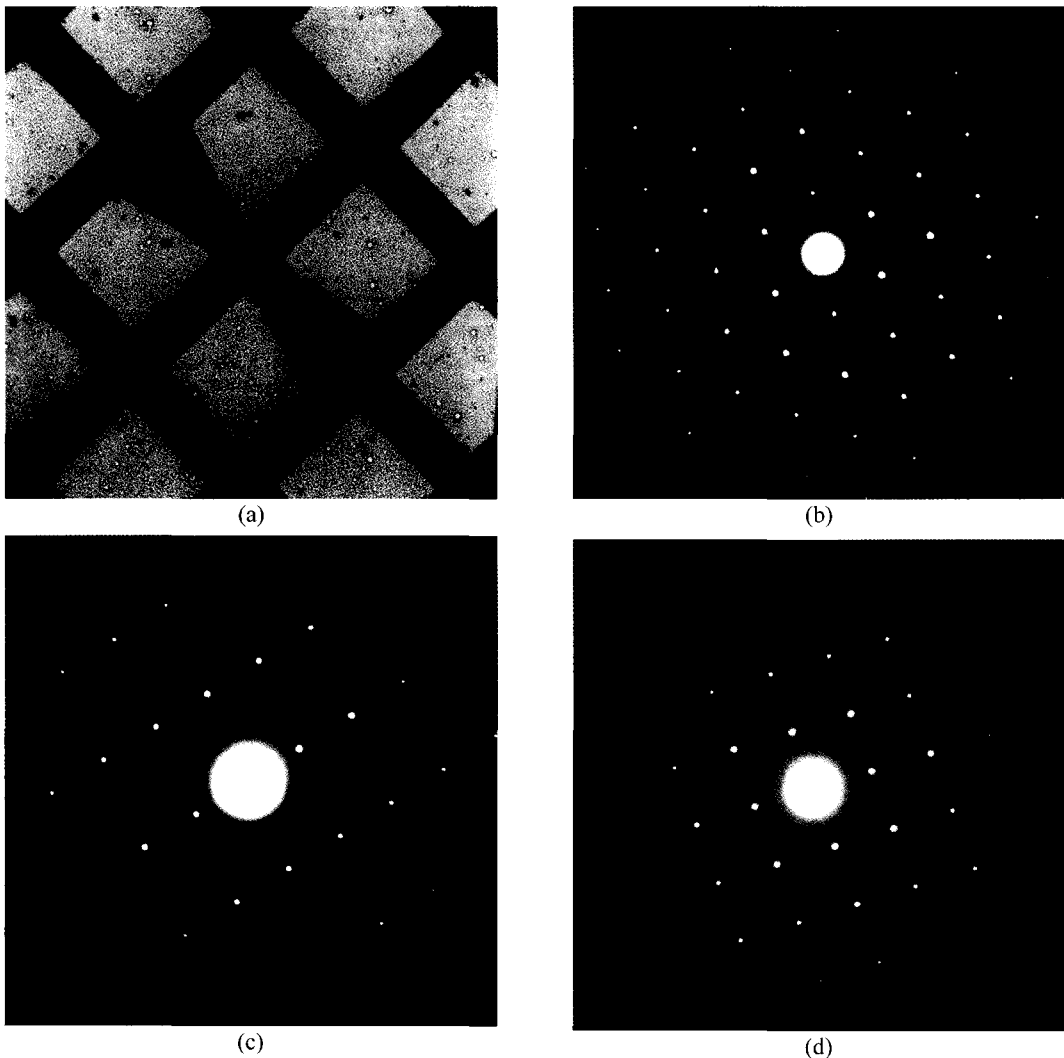


Fig. 1. Typical Au/C-coated, Formvar-supported holey Cu-grid (a) and three principle zone-axis diffraction patterns in natural Amelia albite samples: (b) [001], (c) [010], (d) [100]. Note ring patterns of Au used as an internal standard.

Table 1. Reciprocal(*) and direct lattice parameters of albite and oligoclase determined from their electron diffraction patterns.

Parameter	Natural albite (Amelia)	Annealed albite	Natural oligoclase (Bancroft)	Annealed oligoclase
$d(100)/a(\text{Å})$	7.292(14)/8.159	7.316(07)/8.166	7.294(07)/8.167	7.358(21)/8.223
$d(010)/b(\text{Å})$	12.700(09)/12.739	12.823(15)/12.853	12.803(18)/12.835	12.8555(21)/12.880
$d(001)/c(\text{Å})$	6.387(11)/7.159	6.346(15)/7.096	6.362(18)/7.139	6.343(23)/7.099
$\alpha^*/\alpha(^\circ \cdot ^{-1}/^\circ)$	86.48/94.39	86.08/93.43	86.11/93.94	86.46/93.08
$\beta^*/\beta(^\circ \cdot ^{-1}/^\circ)$	63.48/116.64	63.62/116.32	63.29/116.72	63.48/116.47
$\gamma^*/\gamma(^\circ \cdot ^{-1}/^\circ)$	90.90/87.23	88.09/90.19	89.18/88.96	88.24/90.20
$V(\text{Å}^3)$	663.01	666.09	666.72	671.77
XRD data	$a = 8.1385(12)\text{Å}$ $b = 12.7882(20)\text{Å}$ $c = 7.1588(09)\text{Å}$ $\alpha = 94.246(15)^\circ$ $\beta = 116.585(12)^\circ$ $\gamma = 87.694(13)^\circ$ $V = 664.44(12)\text{Å}^3$	$a = 8.1555(14)\text{Å}$ $b = 12.8687(20)\text{Å}$ $c = 7.1095(12)\text{Å}$ $\alpha = 94.462(18)^\circ$ $\beta = 116.414(14)^\circ$ $\gamma = 90.223(16)^\circ$ $V = 666.64(14)\text{Å}^3$	$a = 8.1544(15)\text{Å}$ $b = 12.8334(23)\text{Å}$ $c = 7.1274(12)\text{Å}$ $\alpha = 93.820(18)^\circ$ $\beta = 116.420(13)^\circ$ $\gamma = 89.180(18)^\circ$ $V = 666.39(15)\text{Å}^3$	$a = 8.1719(17)\text{Å}$ $b = 12.8795(22)\text{Å}$ $c = 7.1121(13)\text{Å}$ $\alpha = 93.339(18)^\circ$ $\beta = 116.306(17)^\circ$ $\gamma = 90.186(18)^\circ$ $V = 669.54(16)\text{Å}^3$

* Standard deviations in parentheses refer to the last decimal place.

시편인 Au의 환도형(ring pattern)은 정밀한 면간거리를 측정하는데 활용되었다. 측정값으로부터 격자상수를 계산하는 공식은 아래와 같다.

$$a^* = 1/d(100), b^* = 1/d(010), c^* = 1/d(001)$$

$$V^* = 1/V = a^*b^*c^*(1 - \cos^2\alpha^* - \cos^2\beta^* - \cos^2\gamma^* + 2\cos\alpha^*\cos\beta^*\cos\gamma^*)^{1/2}$$

$$a = b^*c^*\sin\alpha^*/V^*; b = a^*c^*\sin\beta^*/V^*;$$

$$c = a^*b^*\sin\gamma^*/V^*$$

$$\cos\alpha = (\cos\beta^*\cos\gamma^* - \cos\alpha^*)/\sin\beta^*\sin\gamma^*$$

$$\cos\beta = (\cos\alpha^*\cos\gamma^* - \cos\beta^*)/\sin\alpha^*\sin\gamma^*$$

$$\cos\gamma = (\cos\alpha^*\cos\beta^* - \cos\gamma^*)/\sin\alpha^*\sin\beta^*$$

실험에 사용한 자연산과 가열된 두 종류의 올리고클레이스의 측정값과 계산값을 Table 1에 열거하였다. 비교를 위하여 기 보고된 알바이트의 값도 XRD 자료와 함께 표기하였다. 면간거리의 표준편차는 약 9개에서 16개의 자료로부터 산출한 결과이다. 면각의 표준편차는 자료의 부족으로 산출하지 않았는데 면간거리에 비해 기하학적인 영향이 작기 때문에 더 좋은 값을 보이는 것이 상례이다. 알바이트와 올리고클레이스에서 표준편차(σ)에 비추어 본 측정 정밀도(precision)의 오차($2\sigma/\text{평균값}$)는 최대 0.5%이고,

XRD 값에 비추어 본 측정 정확도(accuracy)의 오차($(\text{XRD값}-\text{평균값})/\text{XRD값}$)는 최대 1.1%로 나타났다.

Table 1에서 보듯이 자연산 올리고클레이스와 가열된 올리고클레이스의 격자상수의 차이는 자연산 알바이트와 가열된 알바이트에 비해 전반적으로 작음을 알 수 있다. Si과 Al의 ordering에 민감한 γ 각을 보더라도 알바이트에서는 저온과 고온형이 2.96° (XRD는 2.529°)의 차이를 보임에 비해 올리고클레이스에서는 저온과 고온형이 1.24° (XRD는 1.006°)의 차이를 보인다.

전자회절도형 지도 작성

Fig. 2는 분말 XRD법으로 측정한 oligoclase의 격자상수를 이용하여 작성한 [100] 정대축 방향의 입체 투영을, Fig. 3은 주요 정대축 방향의 도식적인 전자회절도형을 각각 보여주고 있다. [001]-[010]-[100] 등 저지수의 정대축들(low-index zone axes)은 도로 지도 상에서 마치 주요 도로가 교차하는 지점(station)으로 생각할 수 있다. 알바이트나 올리고클레이스에서는 도로 폭의 넓이(d-spacing)가 6 Å 이상인 도로가

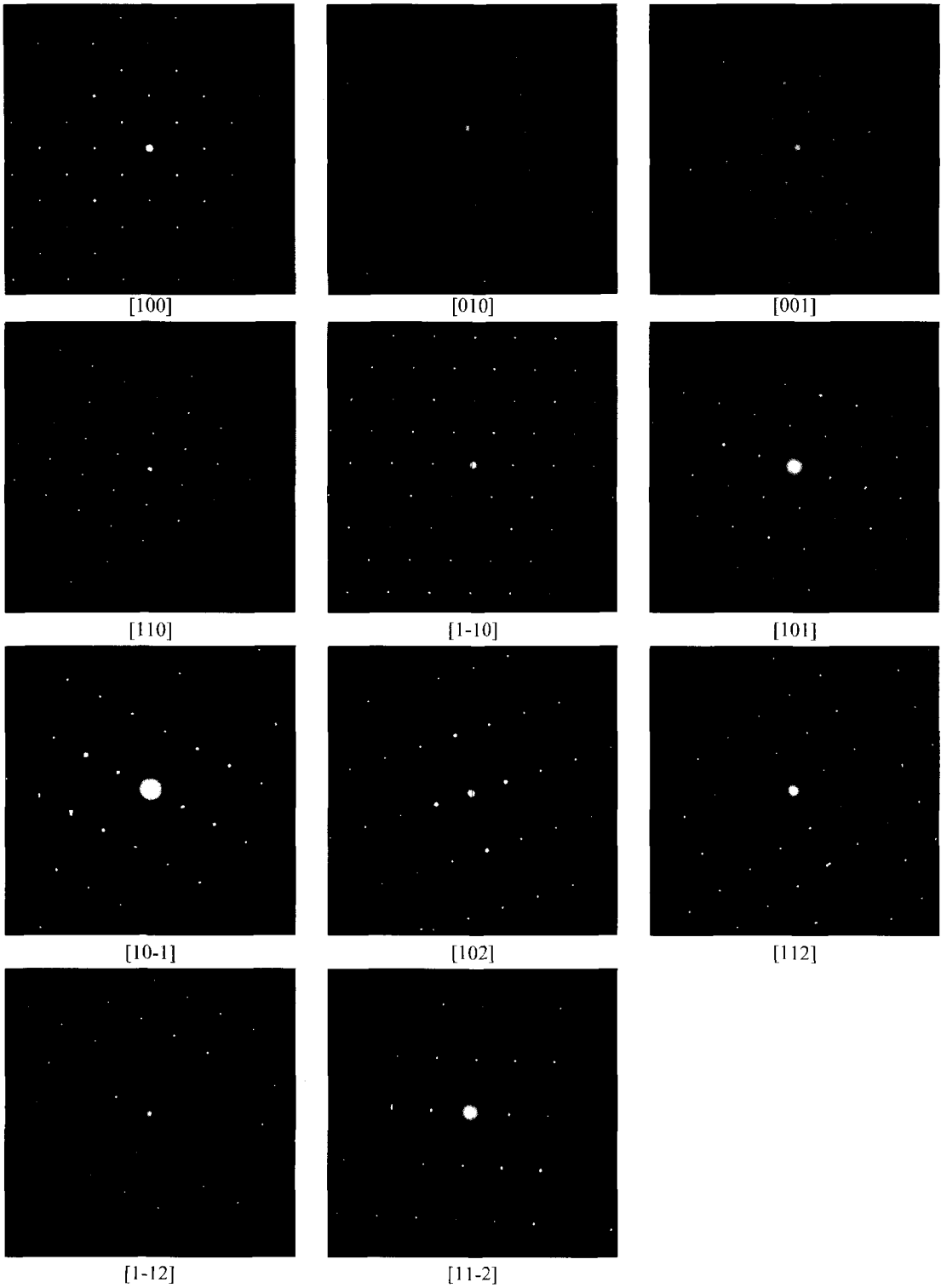


Fig. 4. Real electron diffraction patterns obtained from natural oligoclase samples.

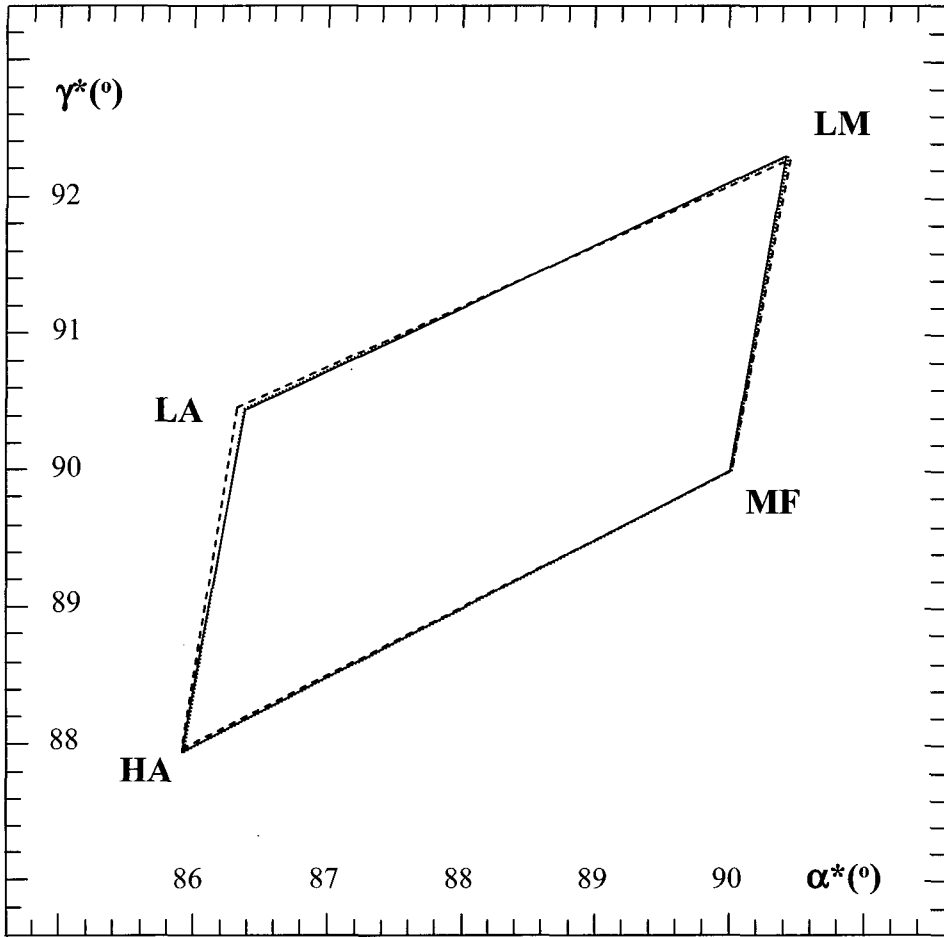


Fig. 5. Plot of α^* versus γ^* in alkali feldspars using XRD data (LM: Low Microcline, MF: Monoclinic Feldspar, HA: High Albite, LA: Low Albite). (After Smith and Brown, 1988)

데 현재 정량화 작업이 진행 중이다.

장석의 구조/화학 분석에의 활용

장석의 TEM 연구에서는 특히 (020) 도료를 따라 시편을 경사시키는 작업이 매우 유용하다. 왜냐하면 (020) 도료를 따라가면 [102], [201], [100] 및 [001] 지점들을 만날 수 있는데 이 네 방향의 전자회절도형에서는 아래와 같은 장석의 구조 및 화학을 지시해 주는 중요한 정보를 얻을 수 있기 때문이다:

- (1) [102] 방향에서는 Si-Al ordering에 매우민감한 γ 각 값에 근사한 (020)와 (-201)

사이각을 측정할 수 있다.

- (2) [201] 방향에서는 알칼리 장석에서 M-cation 환경에 매우 민감한 α 각 값에 근사한 (020)와 (-20-4) 사이각을 측정할 수 있다.
- (3) [100] 방향에서는 α^* 각 값을 직접 측정할 수 있을 뿐 아니라 중간 성분의 사장석(e-plagioclase)에서 나타나는 e-reflection의 존재 유무 및 변화를 직접 감별할 수 있다.
- (4) [001] 방향에서는 γ^* 각 값을 직접 측정할 수 있는데 이 값은 Si-Al ordering에는 상당히 민감하고 M-cation의 환경에는 비교적 민감하다.

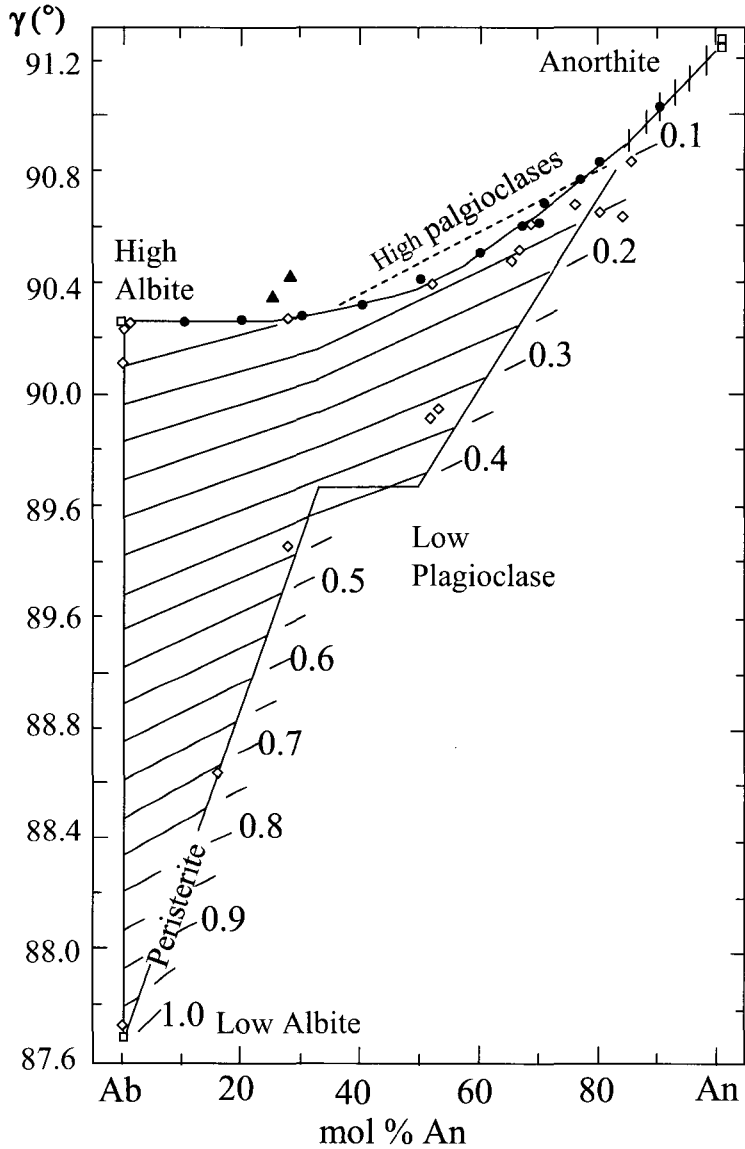


Fig. 6. The direct lattice angle γ (in degrees) as a function of mole% An for plagioclases of various structural states. (After Kroll, 1983)

분말 시편의 TEM 작업에서 {001} 벽개면이 잘 발달한 장석 광물의 특성 때문에 {001}면과 거의 수직하는 방향인 [102] 방향의 전자회절도형을 획득하는 것이 용이하다. 이 경우 양측경사 시료지지대($\alpha = \pm 60^\circ$, $\beta = \pm 30^\circ$)를 이용하면 [102]에서 [001] 방향으로 쉽게 경사시킬 수 있으며, 경우에 따라서는 [201]이나 [100] 방향까지도 경사시킬 수 있다.

알칼리 장석의 경우에는 그 동안 많은 XRD 연구에 의해 Si-Al ordering 상태와 화학조성을 예측할 수 있는 $\alpha^* - \gamma^*$ plot이 마련되어 있기 때문에, [001] 방향의 전자회절도형에서 직접 측정할 수 있는 γ^* 값과 [100] 방향의 전자회절도형에서 직접 측정할 수 있는 α^* 값을 활용하여 관찰하는 알칼리 장석의 미세 영역에서 Si-Al ordering 상태 및 화학조성을 손쉽게 예측할 수

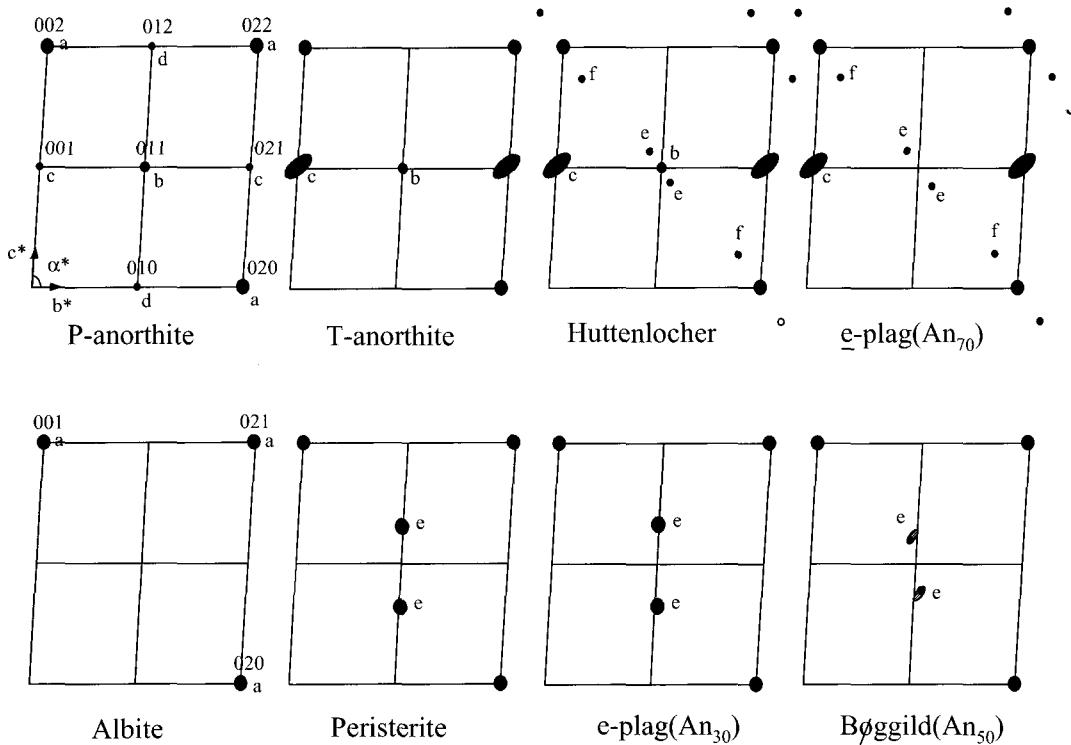


Fig. 7. Schematic drawing representing typical [100] diffraction patterns for various compositions of plagioclase. Note the shape, intensity and positional changes of e-reflections with compositions. (After Smith, 1974)

있다(Fig. 5 참조). 그러나, 아직까지는 전자회절도형의 자료를 이용한 $\alpha^* - \nu^*$ plot이 본격적으로 시도된 적이 없기 때문에 이 방법의 효용성 및 신뢰성을 증명하기 위해서는 측정의 신뢰도 향상과 함께 보다 체계적인 연구가 요구된다.

사장석의 경우에는 두 단성분인 알바이트와 아놀다이트의 격자상수의 차이가 알칼리 장석의 알바이트와 정장석(orthoclase)의 차이에 비해 작기 때문에 전자회절도형을 이용하여 구조 및 화학성분을 예측하기가 쉽지 않다. 단지 Na-rich한 사장석의 경우에는 XRD 연구에 의해 Si-Al ordering 상태를 예측할 수 있는 ν -plot이 마련되어 있기 때문에 측정의 신뢰도가 획득된다면 어느 정도의 활용이 가능하다(Fig. 6 참조). [001] 전자회절도형에서 직접 측정할 수 있는 ν^* 값도 Si-Al ordering 상태에 민감하기 때문에 체계적인 연구가 이루어지면 활용이 가능하다고 본다. Na-poor한 사장석의 경우에는 위의 방법을 적용하기 어려우며 오히려 [100] 방향의 전

자회절도형에서 직접 관찰할 수 있는 e-reflection의 유무, 회절강도 및 위치 변화 등을 활용하는 것이 구조 및 화학의 해석에 훨씬 유용하다고 판단된다. 이 방법은 사장석의 단결정 XRD 연구에 의해 어느 정도 신뢰도가 정립되어 있다(Fig. 7 참조). 그러나, 알칼리 장석의 경우와 마찬가지로 아직까지 전자회절도형을 이용한 e-reflection의 연구가 본격적으로 시도된 적이 없기 때문에 이 방법의 효용성 및 신뢰성을 증명하기 위해서도 측정의 정밀도 향상과 함께 보다 체계적인 연구가 요구된다.

결 언

전자회절도형을 이용한 장석의 구조 분석에 관한 연구결과는 다음과 같이 요약할 수 있다:

1) Au 내부 표준시편을 이용한 전자회절도형에서 측정된 알바이트와 올리고클레이스의 격자상수값의 측정오차는 정밀도가 0.5% 이하이

고, 정확도는 1.1% 이하이며 가장 심각한 오차는 전자회절도형의 거리 및 각도 측정 시 발생한다.

2) 올리고클레이스의 격자상수를 이용하여 전자회절도형 지도를 작성하였고, 서로 수직된 3 방향으로 절단한 시편을 이용하여 11방향의 정대축 전자회절도형을 얻었다. 이러한 작업은 삼사정계인 장석으로부터 신뢰성 있는 전자현미경 연구 결과를 얻기 위해서는 필수적인 과정이다.

3) {001} 벽개면이 잘 발달한 장석 광물의 특성 때문에 분말 시편으로도 TEM의 양측경사 시료지지대($\alpha = \pm 60^\circ$, $\beta = \pm 30^\circ$)를 이용하면 [102]에서 [001] 방향으로 쉽게 경사시킬 수 있으며, 경우에 따라서는 [201]이나 [100] 방향까지도 경사시킬 수 있다. 이 경우 장석의 구조/화학 분석에 필요한 아래와 같은 정보를 획득할 수 있다:

- (1) 알칼리 장석의 경우에는 [001] 방향에서 ν^* 값을, [100] 방향에서 α^* 값을 측정하여 $\alpha^*-\nu^*$ plot을 함으로써 미세 영역에서 Si-Al ordering 상태 및 화학조성을 예측할 수 있다.
- (2) Na-rich한 사장석의 경우에는 [001] 방향에서 ν^* 값을 측정함으로써 Si-Al ordering 상태를 예측할 수 있다.
- (3) Na-poor한 사장석의 경우에는 [100] 방향의 전자회절도형에서 e-reflection의 유무, 회절강도 및 위치 변화 등을 측정하여 구조 및 화학의 해석에 응용할 수 있다.

사 사

사진 자료를 정리하는데 많은 도움을 주신 충남대 물리학과 김진규 석사께 심심한 감사의 마음을 전합니다. 또한 바쁘신 시간을 내어 원고의 교정에 도움을 주신 노진환 교수님과 최진범 교수님께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (2001) Rock-Forming Minerals, Vol. 4A, 2nd eds., Framework Silicates: Feldspars, The Geological Society, London, 972pp.
- Gard J.A. (ed.), (1971) Electron-Optical Investigation of Clays, Mineralogical Society, 79-108pp.
- Kim, Y.-J. and Lee, Y.-B. (2003) XRD and TEM investigation of structures and phase transformations in albite, J. Mineral. Soc. Korea, 16, 91-106.
- Kim, Y.-M. and Kim, Y.-J. (2003) Accurate interpretation of electron diffraction data acquired by imaging plates, Korean J. Electron Microscopy, 33, 195-204.
- Kroll, H. (1983) Lattice parameters and determinative methods for plagioclase and ternary feldspars: In Ribbe, P.H. (ed.) Feldspar Mineralogy, Review in Mineralogy, 2, 101-119.
- Lee, Y.-B. and Kim, Y.-J. (1999) An investigation of lattice parameter measurement of inorganic crystals by electron diffraction patterns, Korean J. Electron Microscopy, 29, 75-81.
- Lee, Y.-B., Kim, Y.-J., Lee, S.-H., and Lee, J.-H. (2003) A study on microstructures and chemistry of anorthoclase using electron microscopy, J. Mineral. Soc. Korea, 16, 233-243.
- McLaren, A.C. (1991) Transmission Electron Microscopy of Minerals and Rocks, Cambridge Univ. Press, 387pp.
- Ribbe, P.H. (ed.), (1983) Feldspar Mineralogy, 2nd ed., Review in Mineralogy, 2, Mineral. Soc. Am, 362pp.
- Smith, J.V. (1974) Feldspar Minerals. I. Crystal Structure and Physical Properties, Springer-Verlag: Heidelberg, 627pp.
- Smith, J.V. and Brown, W.L. (1988) Feldspar Minerals, Springer-Verlag, 828pp.
- Wenk, H.-R., (ed.), (1976) Electron Microscopy in Mineralogy, Springer-Verlag, 564pp.
- Williams D.B. and Carter C.B. (1996) Transmission Electron Microscopy, Plenum, pp. 319-345.

2004년 6월 7일 원고접수, 2004년 6월 15일 게재승인.