

점토질 암석의 광물정량 분석법 연구

손병국* · 안기오

한국지질자원연구원

A Study of Mineral Quantification on Clay-Rich Rocks

Byeong-Kook Son* and Gi-O An

Korea Institute and Mineral Resources (KIGAM), 124, Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34132, Korea

요약: 점토질 암석의 광물함량을 효과적이고 실용적으로 분석하는 방법을 X-선 분말회절분석 실험을 통하여 연구하였다. 점토질 암석의 X-선 분말회절 정량분석을 위해서는 측면마운팅(side mounting) 방법에 의한 무작위 배향(random orientation)의 전암(whole-rock) 분말시료의 준비가 필요하다. 또한, 암석을 구성하고 있는 점토광물의 감정을 위하여 2 μm 이하 점토입도의 배향성 마운트(oriented mount)시편의 준비와 에틸렌글리콜 처리, 열처리 등의 실험과정이 요구된다. 정량분석을 위하여 RIR(reference intensity ratio)방법과 리트벨트(Rietveld) 회절도 계산 방법을 사용하였다. RIR값을 사용하여 전암 X-선 회절도로부터 총 점토 함량과 비점토광물(non-clay minerals)들의 함량을 얻을 수가 있었다. 또한, 점토입도의 배향성 X-선 회절도로부터는 각각 점토광물의 상대함량을 계산하여 이를 총 점토광물에 할당할 수가 있었다. 전암 X-선 회절의 리트벨트 방법에서는 10°(2 θ) 미만의 X-선 회절 영역은 제외한 후에 리트벨트 회절도를 계산하였을 때 효과적인 정량분석 값을 얻을 수 있었다. 분석결과는 RIR방법과 리트벨트 방법이 서로 근사한 정량분석 값을 보여주었다. 따라서, 연구결과는 실험실에서의 일상적인 점토질암의 광물정량분석을 성공적으로 수행하는 것이 가능함을 지지한다. 그러나, 점토광물은 화학적 및 구조적 특징이 다른 수많은 변종이 존재하기 때문에 점토질암의 정량분석은 아직도 도전해야 하는 과제이다.

핵심어: 점토질 암석, X-선 분말회절분석, 정량분석, 점토광물, RIR방법, 리트벨트 방법

Abstract: A quantitative phase analysis method of X-ray powder diffraction was studied to determine the mineral content of clay-rich rocks practically as well as effectively. For quantitative X-ray powder diffraction analysis of the clay-rich rocks, it is necessary to prepare whole-rock powder samples with a random orientation by side mounting method. In addition, for the identification of the clay minerals in the rock, it is required to prepare an oriented mount specimen with a clay particle size of 2 μm or less, ethylene glycol treatment, and heat treatment. RIR (reference intensity ratio) and Rietveld method were used for the quantitative analysis of the clay-rich rocks. It was possible to obtain the total clay and the non-clay minerals contents from the whole-rock X-ray diffraction profiles using the RIR values. In addition, it was possible to calculate the relative content of each clay mineral from the oriented X-ray diffraction profiles of the clay particle size and assign it to the total clay. In the Rietveld method of whole-rock X-ray diffraction, effective quantitative values were obtained from the Rietveld diffraction patterns excluded the region of less than 10 degrees (2 θ). Similar quantitative values were shown in not only the RIR but the Rietveld methods. Therefore, the analysis results indicate a possibility of a routine quantitative analysis of clay-rich rocks in the laboratory. However, quantitative analysis of clay minerals is still a challenge because there are numerous varieties of clay minerals with different chemical and structural characteristics.

Keywords: Quantitative phase analysis, X-ray powder diffraction, Mineral content, Clay-rich rocks, RIR (reference intensity ratio) method, Rietveld method

*Corresponding author
Tel: +82-42-868-3208
E-mail: sbk@kigam.re.kr

서 론

지각 심부에서 형성된 장석 등의 규산염광물들은 풍화되어 점토광물을 생성하게 되고 이들은 이동되고 퇴적되어 이암이나 사암의 구성성분이 된다. 또한 화산분화시 퇴적되고 변질된 화산쇄설암이나 열수에 의하여 변질을 받은 암석은 점토광물을 다량으로 생성하게 된다. 이러한 점토광물은 요업재료, 의약품, 화장품 등의 원료물질로써 이용될 수 있기 때문에 점토 함유량이 높은 암석은 비금속광상으로서 산업적으로 개발되고 있다(Murray, 1991). 또한, 단층이 발달된 지역에서도 단층점토가 산출되며 지질구조 해석을 위해서 점토 및 점토질 암석은 중요하게 취급되고 있다(Buatier *et al.*, 2012). 한편 석유산업에서도 석유저류암내의 점토광물은 저류암의 품질을 저해시키는 역할을 하기 때문에 석유 매장량 평가에서 중요하게 다루어지고 있다(Wilson *et al.*, 2014). 또한, 점토성분은 물리검층에도 크게 영향을 주기 때문에 석유 시추과정에서 지층암석의 점토 함량을 알아내는 것은 매우 중요하게 취급되고 있다(Eslinger and Pevear, 1988). 점토질 암석의 구성광물은 점토광물이며, 석영, 장석, 탄산염광물 등도 포함되어 있다. 따라서 점토질 암석 내에 존재하는 각 광물의 조성과 함량을 알아내는 것은 암석의 품위와 특성을 결정할 수 있는 기본적인면서도 매우 중요한 작업이다.

점토질 암석은 X-선 분말회절방법을 수행하여 광물조성을 확인하고 정량화할 수 있다(Wilson, 1987; Zevin and Kimmel, 1995). 그러나 점토질 암석의 X-선 분말 회절분석은 많은 어려움이 따른다. 특히 각 광물성분 함량의 정량적 분석은 많은 노력과 주의가 필요하다(Hillier, 2003). 대부분의 점토광물은 비슷한 결정구조를 가지고 있어서 동일한 위치에 회절피크가 나타나는 경우가 많고, 화학적 및 구조적으로 다수의 변종이 존재하며, 광물 입자들은 판상의 형태를 하고 있어서 무작위 배향(random orientation)의 분말시료 마운트(powder sample mount)를 만들기가 어렵다(Moore and Reynolds, 1997; Hillier, 2003). 이와 같이 점토광물의 특성은 X-선 회절에 의한 정성 및 정량분석을 어렵게 한다.

점토광물의 정성적 분석 즉, 광물감정은 2 μm 이하 입도의 점토만을 분리한 후, 우선배향성(preferred orientation)의 시편을 제작하여 에틸렌글리콜 및 가열처리를 하여 X-선 회절분석함으로써 가능하다. 이 방

법은 수십년 동안 많은 연구자들에 의하여 수행되어져 왔으며 이제는 점토광물 감정을 위한 표준과정으로서 일반화되어 있다(Wilson, 1987; Moore and Reynolds, 1997). 또한, 준비된 방향성 시편(oriented specimen)을 X-선 분말 회절분석하여 점토광물들 간의 상대 함량을 근사적으로나마 정량분석하기도 하였다(Biscaye, 1965). 그러나 점토광물을 포함하여 점토질 암석 내의 모든 광물을 정량적으로 정확하게 분석하는 것은 위에서 언급한 이유 때문에 드물게 수행되어져 왔다. 정량분석 결과도 분석자에 따라 오차가 매우 심하게 나타난다(McCarty, 2002; Omotoso *et al.*, 2006; Raven and Self, 2017). 이와 같은 결과는 점토광물의 특성 뿐만 아니라 분석자의 분석기술과 경험이 광물정량 분석 오차를 크게 좌우한다는 것을 보여준다(Raven and Self, 2017; Son and An, 2021).

X-선 회절에 의한 광물의 정량분석 방법은 RIR방법과 리트벨트 방법이 알려져 있다(Hubbard and Snyder, 1988; Hillier, 2003; Son and An, 2021). 점토광물을 함유한 암석의 정량분석도 이 방법들을 사용할 수 있다(Moore and Reynolds, 1997). 그러나 점토광물의 화학적 및 구조적 특성은 이 방법들을 단순 적용하기 어렵게 한다. 점토질 암석 내의 모든 광물을 정량적으로 분석하기 위해서는 시료 전처리, 광물감정, RIR값들의 선택, 리트벨트 프로그램의 사용조건 등을 면밀히 검토하여 적용할 필요가 있다(Srodon *et al.*, 2001; Hillier, 2000; Hillier, 2003; Taylor and Hinczak, 2006). 점토질 암석의 정량분석은 쉽지 않은 도전일 수 있지만 저자들은 수십년간의 X-선 분말회절분석 경험과 최적 정량분석 방법 실험을 바탕으로 하여, 제기되는 어려운 문제점들을 해결하고 실질적이고 실용적인 정량방법을 제시하고자 한다.

X-선 광물정량의 개념과 이론

X-선 회절에 의한 광물 정량분석에 대한 자세한 이론은 이미 여러 논문에서 다루어져 왔다(Klug and Alexander, 1974; Chung, 1974a; Chung 1974b; Wilson, 1987, Snyder, 1992; Jenkins and Snyder, 1996; Moore and Reynolds, 1997; Hillier, 2003; Son and An, 2021). 이 논문에서는 점토광물을 다량 함유하고 있는 점토질 암석의 정량 분석을 위한 이론적 배경을 증점적으로 다루고자 한다.

X-선 분말 회절분석에서 만들어지는 회절도의 회

회절피크 크기(회절강도)는 분석 시료에 함유된 광물의 함량뿐만 아니라 광물의 밀도, 질량흡수계수 등에 따라 서로 변화하기 때문에 X-선 회절 정량분석을 어렵게 한다. 이것을 극복하기 위해서는 회절피크 강도에 영향을 주는 요소들을 반영한 특정 상수값을 각 광물에 적용해야 하는데, 이때 사용하는 상수를 RIR(reference intensity ratio) 또는 MIF(mineral intensity factor)라고 하고 있다(Hubbard and Snyder, 1998). 이것은 특정 표준광물의 회절피크와 비교되는 각 광물의 값으로서 회절피크 강도에 영향을 주는 요소들을 반영한 값이다(Hubbard and Snyder, 1988; Chung, 1974a; Chung, 1974b). 이 논문에서는 RIR란 용어(terminology)와 MIF란 용어 중 전암분석(whole rock analysis)을 위해서는 RIR란 용어를 사용하고자 한다. RIR는 강옥(corundum)의 (113)피크를 기준 단위값으로 하여 각 광물에 대하여 계산된 값으로서 피크강도에 영향을 주는 상수값이다. 즉, RIR값은 강옥과 순수한 단일 광물을 1:1 질량비로 혼합하여 X-선 회절을 하였을 때, 회절도에서 나타나는 강옥의 (113)피크 강도와 비교되는 단일 광물의 가장 큰 피크의 강도를 그 광물의 RIR값으로 정한 것이다(Hubbard and Snyder, 1988; Hillier, 2003). RIR값을 알게 되면 분석하고자 하는 시료에 함유되어 있는 광물들을 정량분석 할 수가 있다. 즉, 각 광물의 RIR값을 알고 있을 때, 분석하고자 하는 분말시료에 강옥을 일정량(보통 10-20%) 내부표준물로 혼합하여 X-선 회절도를 만들고 아래 식을 사용하여 정량분석을 수행할 수 있다.

$$X_i = \left(\frac{X_{cor}}{RIR_{cor}} \right) \left(\frac{I_{(hkl)i}}{I_{(113)cor}} \right) \quad (1)$$

여기서 X_i 는 분석하고자 하는 광물, X_{cor} 은 시료에 내부표준물로 넣은 강옥의 일정량, RIR_{cor} 은 이미 계산된 강옥의 강도비, $I_{(113)cor}$ 은 강옥의 (113)피크의 강도, $I_{(hkl)i}$ 는 분석하고자 하는 광물의 특정피크의 강도를 말한다.

그러나 이 방법은 강옥과 같은 내부표준물을 시료에 넣어 사용해야 되기 때문에 사용한 시료는 버려야 하는 문제점이 있다. 만약에 분석시료에 포함된 모든 광물을 완벽하게 감정하고, 시료 내에 비정질 광물이 포함되어 있지 않은 것을 확인한 경우에는 내부표준물은 필요 없게 되며, 이때는 아래의 식에 의하여 정량화할 수 있다.

$$X_i = \left(\frac{RIR}{I_{(hkl)i=1}} \sum_{i=1}^n \frac{I_{(hkl)i}}{RIR} \right) \quad (2)$$

여기서, $I_{(hkl)i}$ 는 광물 i 의 특정피크이다. (2)식은 분석 시료에 포함된 모든 광물이 감정된 경우에만 사용될 수 있기 때문에 계산된 각각의 광물을 모두 더하여 100 wt%로 계산할 수 있다.

RIR값은 광물의 물리화학적 특성뿐 만 아니라 분석실의 기기 및 실험조건 등에 따라서도 달라질 수 있다. 따라서 RIR값은 분석자가 자체 실험실 조건으로 스스로 구하는 것이 좋다. 그러나 순수한 단일 광물을 구하기 어려운 점 등 많은 문제점이 있기 때문에 실제로 모든 분석자가 RIR값을 직접 구할 수는 없다. 따라서 국제회절데이터센터(ICDD)는 분말회절파일(PDF)에 광물 등 수십만개의 결정질 물질에 대하여 RIR값을 I/I_c 로써 표시하여 제공하고 있다(ICDD, 2022). 이때, I/I_c 의 c 는 강옥(corundum)을 의미한다. PDF의 I/I_c 는 실험에 의하여 결정된 것도 있지만 대부분은 결정구조의 수학적 계산에 의해서 결정된 것이다. 따라서, 계산된 RIR값은 실제로 시료를 가지고 실험에서 결정된 것과 다른 경우가 상당히 많다. 특히, 광물에서 RIR값의 차이가 크게 나타나는데 이것은 자연상의 광물은 같은 광물이라 할지라도 수많은 구조적 및 화학적 변종이 존재하고 X-선 회절피크강도에 크게 영향을 주기 때문이다. 국제회절데이터센터(ICDD)에서 제공하는 RIR값은 완전하고 순수한 물질의 회절조건을 기본으로 하여 수학적으로 계산한 것이 대부분이기 때문에 합성된 시료를 정량분석할 때는 사용이 가능할 것이다. 하지만, 자연상 광물시료를 정량분석할 때는 큰 오차를 가져올 수 있다. 따라서 광물시료를 정량분석할 때는 실험적으로 얻은 RIR값을 우선적으로 고려할 필요가 있다. 다행히도 자연상에서 산출되는 많은 광물에 대한 RIR값이 여러 문헌에 발간되어 있어서 우리는 분석하고자 하는 광물과 산출상태와 화학조성이 유사한 RIR값을 선택하여 이용할 수가 있다(Davis and Smith, 1988; Davis *et al.*, 1989; Hillier, 2003).

사면체층(tetrahedral sheet)과 팔면체층(octahedral sheet)으로 구성된 점토광물 들은 기본 결정구조가 동일하기 때문에 X-선 회절도 상의 회절피크도 비슷한 위치에 나타나는 경우가 많다. 따라서 2 μ m 이하 입도의 점토만을 분리하고 배향성 마운트(oriented mount)시편을 제작하여 시약처리와 열처리를 한 후

X-선 회절분석을 실시하면 각각의 점토광물 조성을 감정할 수 있다(Wilson, 1987; Moore and Reynolds, 1997; Eslinger and Pevear, 1988). 이때, RIR방법과 비슷한 방법을 사용하여 각 점토광물간의 상대적 함량도 정량화할 수 있다(Moore and Reynolds, 1997; Hillier, 2003). 전암분석(whole-rock analysis)의 경우에는 강옥(corundum)의 (113)피크 강도를 기준단위로 하는데 반하여, 점토광물 분석을 위한 RIR은 일라이트(illite) (001)피크의 강도를 기준으로 한다. 즉, 일라이트를 다른 단일 점토광물과 1:1 질량비로 섞어 X-선 회절분석을 하여 나타나는 일라이트의 (001)피크와 비교되는 다른 점토광물의 피크강도 값을 RIR로 사용한다. 이 논문에서는 전암분석에 사용되는 RIR과의 구별을 위해서 점토광물간의 상대함량을 계산하기 위한 RIR에 대해서는 MIF(mineral intensity factor)란 용어(terminology)를 사용하고자 한다. 각 점토광물의 MIF값을 얻기 위해서는 각각의 순수한 점토광물을 필요로 한다. 그러나 실제로 순수한 점토광물 시료를 얻기가 매우 어렵다. 따라서 혼합층 점토광물의 c축-방향 1차원 회절패턴을 계산할 수 있는 컴퓨터 프로그램인 NEWMOD를 사용하여 MIF값을 얻는 것이 일반적이다(Reynolds, 1985; Moore and Reynolds, 1997). 즉, NEWMOD로 각각의 점토광물에 대한 회절패턴을 계산하여 모델링한 후, 계산된 일라이트 회절패턴과 다른 점토광물의 회절패턴을 동일한 양으로 혼합한 X-선 회절패턴을 다시 계산하고 피크면적을 비교하여, 일라이트 (001)피크에 대비되는 다른 점토광물의 MIF값을 얻을 수 있다. 이와 같이 NEWMOD 프로그램으로부터 얻은 MIF값은 여러 문헌에서 발견할 수가 있다(Reynolds, 1989; Hughes *et al.*, 1994; Moore and Reynolds, 1997; Hillier, 2003). 따라서 기존 문헌에서 MIF값을 선택하거나 NEWMOD 프로그램을 사용하여 직접 MIF를 계산한 후, 총 점토광물의 양을 100 wt%로 하여 각 점토광물들의 상대적 함량을 얻을 수가 있다.

최근에는 컴퓨터기술의 발달과 함께 X-선 회절도의 전패턴(full pattern)을 계산하여 광물을 정량분석하는 기술이 발달되어 많은 분석실에서 일상적으로 사용되고 있다. 이중 잘 알려진 방법은 리트벨트(Rietveld) 방법이며, 이것은 X-선 회절분석기에서 얻어진 X-선 회절도와 동일한 리트벨트 회절패턴을 계산하여 일치시킴으로써 각각의 광물을 정량화하는 방법이다(Taylor, 1993; Sietronics, 1996; Taylor and Hinczak,

2006). 리트벨트 회절패턴은 광물의 화학적 및 결정학적 요소와 피크형태에 영향을 주는 회절요소들을 고려한 계산에 의해서 만들어지며, X-선 회절분석기에서 얻어진 X-선 회절도와 최소자승법(least-square)에 의하여 최적으로 일치(best fitting)시킴으로써 각각의 광물함량을 결정할 수 있다(Rietveld, 1969; Taylor, 1993). 이것은 다음과 같은 식으로 표시할 수가 있다.

$$W_r = S_r(ZMV)_r / \sum S_r(ZMV)_r \quad (3)$$

여기서 W_r 은 시료(광물 혼합체) t 중의 r 광물의 상대질량 비, S_r 는 리트벨트 최적화로부터 유도된 리트벨트 배율변수(scaling factor), Z 는 단위포당 공식 단위의 수, M 은 공식 단위의 질량(원자량 수), V 는 단위포 체적(\AA^3)이다. 광물의 함량은 최종적으로 피크 크기를 결정하는 S_r , 즉 리트벨트 배율(Rietveld scaling factor)에 의해서 얻어지게 되는데, 이 리트벨트 배율이 위에서 설명한 RIR역할을 한다고 할 수 있다. 즉, 리트벨트 최적화 과정시 각 광물의 RIR가 계산되고 최종 리트벨트 배율의 값으로부터 광물함량이 결정되게 된다(Snyder, 1992; Taylor and Hinczak, 2006).

시료준비 및 정성분석

점토질 암석에 대한 광물정량 분석법 실험을 위해서 석유탐사를 위한 시추과정에서 회수된 이질암을 선택하였다. 이질암은 석유시스템에서 석유근원암 역할을 할 뿐만 아니라 석유트랩의 덮개암 역할을 하고 있기 때문에 이질암의 광물조성을 파악하는 것은 매우 중요하다(Eslinger and Pevear, 1988). 또한, 최근에는 이질암에서도 셰일가스라고 하는 천연가스가 생산되고 있어서 이질암의 광물조성 분석은 더욱 중요시 되고 있다. 이런 점을 고려하여, 일본 제3기 셰일층에서 석유가스자원 탐사를 위해 시추된 이질암을 석유회사를 통하여 획득하였으며, 이를 대상으로 하여 실험을 실시하였다.

X-선 분말 회절분석을 위해서는 10 μm 이하 입도의 분말시료를 사용하도록 권장되고 있다. 따라서 이질암 시료를 10 μm 이하의 입도가 될 수 있도록 막자사발과 아게이트 모르타르(agate mortar)를 사용하여 곱게 갈아(grinding) 분말시료를 제조하였다(Jackson, 1969; Moore and Reynolds, 1997). 전자현미경을 통하여 대부분의 입자가 10 μm 정도임을 확인하였으나 너무 오랜 시간 심하게 갈게 되면 분말시료가 비

정질화 될 수가 있기 때문에 오랜 시간 갈지 않고 X-선 회절분석을 위한 분말상태가 될 때 까지만 갈았다. 분말시료를 제조한 후 X-선 회절분석을 위한 시료홀더에 분말시료를 마운팅(mounting)하였다. 광물조성을 감정하고 정량분석에 이르기 위해서는 분말입자들이 무작위로 배향(random orientation)되도록 하는 무작위 분말 마운팅(random powder mounting)을 수행하는 것이 가장 중요하다(Hillier, 2003; Son and An, 2021). 점토광물은 우선배향성(preferred orientation)의 경향이 매우 크기 때문에 특히 주의가 필요하다. 따라서 입자들의 우선배향성을 최소화할 수 있는 측면장착(side-loading) 방법을 사용하여 분말시료를 X-선 회절분석을 위한 시료홀더에 마운팅하였다(Moore and Reynolds, 1997; Son and An, 2021). 이때 분말시료가 고르게 시료홀더에 주입될 수 있도록 저자들이 고안한 그물망을 장착한 측면장착 마운팅 도구를 사용하였다(Son and An, 2021).

대부분의 점토광물 X-선 회절피크는 점토광물 간에 서로 겹치는 피크가 많기 때문에 전암(whole-rock)시료의 분석만으로는 각각 점토광물의 광물조성을 제대로 감정할 수 없다. 나아가 암석을 구성하고 있는 모든 광물의 정량분석을 완성할 수가 없다. 따라서 점토질 암석의 광물정량분석을 위해서는 2 μm 이하 입도의 점토만을 분리하여 점토광물을 정확히 감정하는 것을 선행할 필요가 있다. 2 μm 이하 입도의 점토분리를 위하여 원심분리기를 750 rpm의 속도로 3.3 분간 회전시켜서 분리하였다. 원심분리기는 빠르게 점토를 분리할 수 있고 점토광물들 간의 분리(segregation)를 방지할 수 있기 때문에 정량분석을 위하여 편리하게 사용될 수 있다(Jackson, 1969; Moore and Reynolds, 1997). 이 연구에서는 배향성으로 마운팅된 시편을 제작하여 X-선 회절분석을 실시하여 각각의 점토광물 조성을 정확히 감정하였다. 2 μm 이하 입도로 분리된 시료는 초고속의 원심분리기로 포집하여 슬라이드그래스에 도포하여 배향성(oriented)의 시편을 제작하였다. 배향성 시료 (oriented specimen)의 X-선 회절도를 얻은 후, 이 배향성 시편을 오븐에 넣어 에틸렌글리콜 처리와 550°C 열처리를 하였으며, 에틸렌글리콜 처리와 550°C 열처리된 시편에 대하여 다시 X-선 회절분석을 하여 회절도를 얻었다(Fig. 1).

X-선 회절패턴은 Philips X'Pert MPD기기를 사용하여, 40kV, 30mA에서 Ni필터를 사용한 Cu과장의 X-선을 시료에 조사하여 기록하였다. 전암시료는 3°-

65°(2θ) 구간을 측정하였고 점토시료(clay fraction)는 3°-45°(2θ) 구간을 측정하였으며 0.01°(2θ)간격으로 간격(step)당 0.25초 동안 측정하였다. 슬릿 slit은 발산 슬릿(divergence slit) 1/2°, 수광슬릿(receiving slit) 1/2°를 사용하였다.

전암분석에 대한 X-선 회절도에서 볼 수 있는 바와 같이, 분석된 암석은 석영과 사장석, 그리고 점토광물로 구성되어 있다(Fig. 1). 점토광물은 12.4 Å 피크와 4.49 Å의 피크가 특징적으로 크게 나타나고 있다. 2 μm 이하 입도의 배향성 점토에 대한 X-선 회절도에서도 12.4 Å 피크는 크고 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 회절도에서는 카올리나이트 (001) 피크도 뚜렷하게 나타난다. 에틸렌글리콜 처리한 시료의 회절도에서는 12.4 Å 피크가 17.1 Å 위치로 이동한 것을 볼 수 있는데, 이것은 층간(interlayer)에 있는 물분자층(water layer)을 에틸렌글리콜 분자들이 치환할 때 나타나는 스펙타이트의 전형적인 현상이다(Moore and Reynolds, 1997). 따라서 12.4 Å의 피크는 스펙타이트 점토광물의 피크임을 지시해 준다. 또한, 에틸렌글리콜 처리된 시료의 X-선 회절도에서는 10.0 Å 위치에 일라이트 피크도 나타나고 있다. 550°C로 열처리된 시료의 X-선 회절도에서는 17.1 Å 위치의 스펙타이트 피크는 사라지고 10.0 Å 위치에 큰 피크가 나타난다. 또한 7 Å 위치의 피크는 사라져 버렸다. 이와 같은 회절피크의 변화를 볼 때, 스펙타이트의 층간(interlayer) 물질이 모두 사라져서 17.1 Å 위치의 피크는 10.0 Å으로 이동하였음을 알 수 있으며, 7 Å 위치의 피크가 사라지는 것은 550°C에서 결정구조가 파괴되는 특징이 있는 카올리나이트의 존재를 지시한다. 따라서 연구된 시료의 점토광물은 스펙타이트가 주성분이며 카올리나이트와 일라이트가 소량으로 함유되어 있는 것으로 감정된다(Eslinger and Pevear, 1988; Moore and Reynolds, 1997). 전암시료와 점토 입도 시료의 X-선 분말회절 분석 결과를 종합하면, 분석된 이질암 시료는 석영, 사장석, 스펙타이트, 카올리나이트, 일라이트로 구성된 것을 확인할 수 있다.

RIR방법을 사용한 정량분석

광물정량분석 방법 중 우선 RIR방법에 의하여 각 광물의 정량화를 수행하였다. 전암시료의 X-선 회절도를 보면, 바탕선(background)이 불룩하게 올라와 있지 않고 거의 평평하게 나타난다(Fig. 1). 이것은

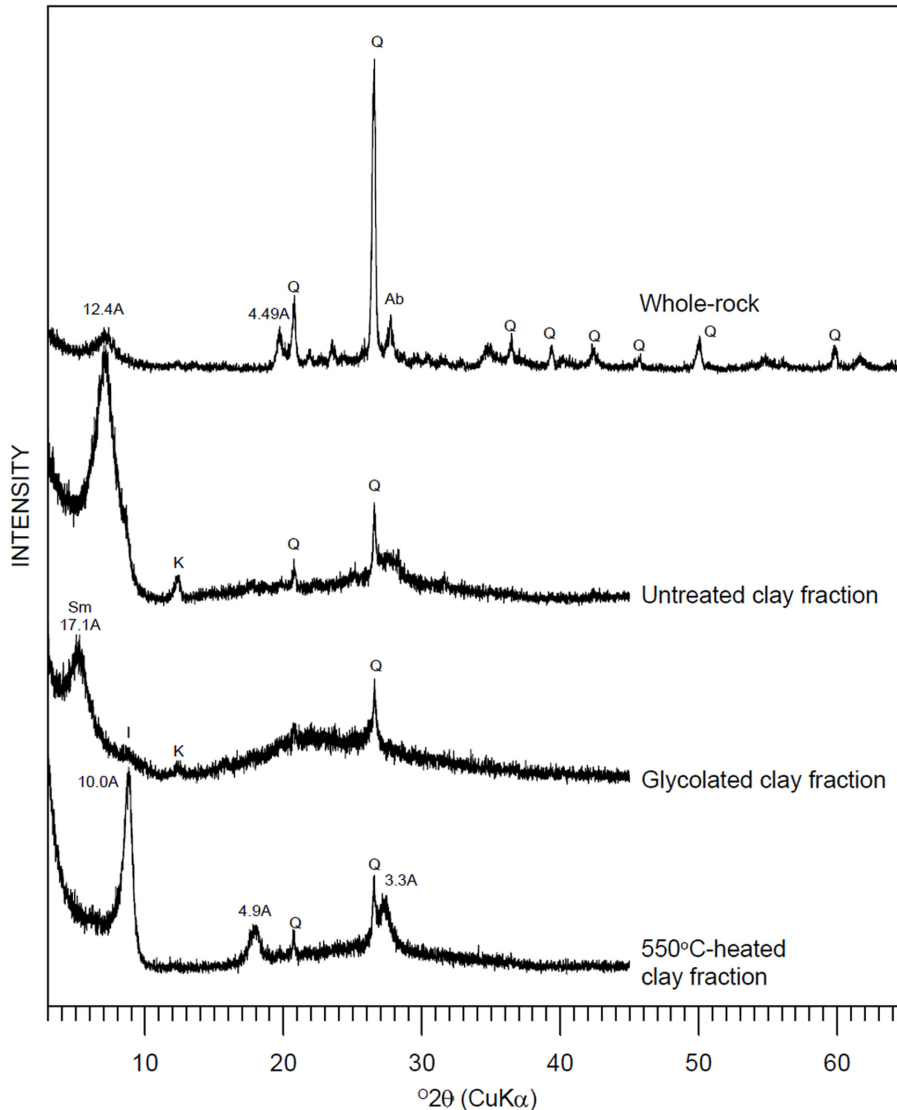


Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of the studied clay-rich rock. Sm = smectite, I = illite, K = kaolinite, Q = quartz, Ab = albite.

분석된 시료에는 비정질 광물이 거의 함유되어 있지 않다는 것을 지시한다. 따라서 시료에는 비정질 광물은 존재하지 않는다고 전제하고 각각의 광물을 정량화한 후, 모든 광물의 총합을 100 wt%로 하였다.

분석된 이질암 시료는 석영, 사장석, 스멕타이트, 카올리나이트, 일라이트로 구성되어 있다. 그러나 전암(whole-rock)시료의 X-선 회절도에서는 점토광물의 피크들이 서로 겹쳐 나타나기 때문에 각각의 점토광물에 대한 정량분석은 불가능하다. 또한 X-선 회절

도에서 크게 나타나는 (001)피크는 점토광물의 화학적, 구조적 변화와 우선배향성(preferred orientation)의 정도에 따라 강도변화가 크게 나타나기 때문에 (001)피크를 사용할 경우 정량분석치의 오차가 커지게 된다(Moore and Reynolds, 1997; Hillier, 2003). 그러므로 광물정량분석에서는 물리화학적인 영향을 많이 받는 (001)면의 회절피크 사용은 권장되지 않고 있다(Srodon *et al.*, 2001). 따라서 이 연구에서는 우선 총 점토광물의 함량을 정량분석 하였다. 점토광물은 구조적으

로 사면체층(tetrahedral sheet)과 팔면체층(octahedral sheet)으로 구성되어 있으며, 팔면체층에 양이온이 들어갈 수 있는 위치를 모두 채우고 있으면 삼팔면체(trioctahedral) 점토광물이라고 하며, 양이온이 들어갈 수 있는 위치의 2/3만을 양이온이 채우고 있으면 이팔면체(dioctahedral) 점토광물이라고 한다(Eslinger and Pevear, 1988). X-선 회절도상에서 이팔면체 점토광물은 4.48 Å 근처에서 피크가 나타나고 삼팔면체에서는 4.58 Å 근처에서 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다(Hillier, 2003). 그러므로, 연구된 시료의 X-선 회절도에서 나타나는 4.49 Å 피크는 이팔면체 점토광물의 피크이다(Fig. 1). 점토입도의 배향성 시편에 대한 X-선 회절도로 부터 스멕타이트, 일라이트, 카올리나이트의 점토광물이 이미 감정되었다. 이 세개의 점토광물은 모두 이팔면체의 점토광물이다. 따라서 전암시료의 X-선 회절도에서는 세 개의 점토광물이 모두 합쳐져서 4.49 Å 피크로 나타나는 것으로 해석될 수 있다.

이와 같은 결과로부터 석영, 사장석, 이팔면체 점토광물을 전암시료의 X-선 회절도로부터 계산할 수가 있었다. 이들 광물의 정량분석을 위한 RIR값은 이 연구에서 사용된 것과 비슷한 점토질암에 대하여 연구된 문헌으로부터 얻었다(Hillier, 2003). 총 점토광물의 함량을 위한 RIR값은 해당 실험실과 직접 접촉하여 얻을 수 있었다. 이와 같이 하여 확보한 RIR값들은 Table 1과 같다. 또한, 배향성 시료로부터 각각 점토광물의 상대함량을 결정하기 위한 MIF값들도 Table 2와 같이 얻을 수 있었다.

시료의 정량분석을 위해 Table 1로부터 석영 3.34 Å 피크의 RIR값 4.04, 사장석 3.19 Å 피크의 RIR값 2.07, 이팔면체 점토 4.48 Å 피크의 RIR값

Table 2. MIF values calculated with the NEWMOD program available for preferred-oriented clay minerals

Mineral	Peak (00l)	RIR	Reference
Smectite (no Fe)	001	5.15	Hillier (2003)
	003	0.36	
	005	0.93	
Illite (0.1Fe, 0.75K)	001	1.00 (unit)	
	002	0.37	
	003	0.77	
Kaolinite	001	2.40	
	002	1.70	
	003	0.14	
Chlorite (3Fe)	001	0.55	
	002	6.59	
	003	0.64	
Chlorite (3Mg)	004	2.65	
	001	0.65	
	002	0.96	
	003	1.01	
	004	0.97	

0.72을 선택하였다. 해당 피크의 강도는 X-선 회절분석기에 부착된 소프트웨어로부터 피크의 면적을 추출하여 면적강도(integrated intensity)로 부터 얻었다. 각 선정된 피크의 면적강도 값을 RIR값으로 나눈 후에 이것들의 총합을 100 wt%로 하여 석영, 사장석, 이팔면체 점토의 정량값을 구하였다(Table 3). 분석된 점토암은 석영 44 wt%, 사장석 15 wt%, 이팔면체 점토 41 wt%로 구성되어 있는 것으로 정량분석되었다.

분석된 시료는 41 wt%의 이팔면체 점토광물들로 구성되어 있으며 이 점토광물은 스멕타이트, 카올리

Table 1. RIR values available for quantification of clay-rich rocks

Mineral	Peak position (d-value)	RIR	Reference
Quartz	4.26Å	0.80	Hillier (2003)
	3.34Å	4.04	
Albite	1.81Å	0.52	
	3.19Å	2.07	
Calcite	3.03Å	2.73	
Dolomite	2.89Å	1.94	
Dioctahedral clays	4.48Å	0.72	
Trioctahedral clays	4.58Å	0.22	
Corundum	2.08Å	1.00 (unit)	

Table 3. Mineral quantities calculated by RIR method

Mineral quantity from the RIR for whole rock (wt%)		Clay mineral quantity from the MIF for clays (wt%)	
Quartz	44		
Albite	15		
Diocahedral clays	41 (total clay)	Smectite	27.06
		Kaolinite	3.41
		Illite	10.48

나이트, 일라이트로 구성되어 있다. 이들 각각의 점토광물들을 정량화하기 위해서 배향성 시편의 에틸렌글리콜 처리된 X-선 회절도로부터 (001)피크의 면적강도를 읽어내고 MIF값을 사용하였다(Table 2). 즉, 피크의 면적강도를 스멕타이트 (001)피크의 MIF값 5.15, 카올리나이트의 MIF값 2.40, 일라이트의 MIF값 1.00으로 각각 나누고 이들의 합을 100%로 하여 이것들을 다시 이팔면체 점토광물의 총량인 41 wt%에서 할당하였다. 이렇게 하여 최종적으로 석영 44 wt%, 사장석 15 wt%, 스멕타이트 27.06 wt%, 카올리나이트 3.41 wt%, 일라이트 10.48 wt%의 정량분석치를 얻을 수 있었다(Table 3).

리트벨트 방법을 사용한 정량분석

분석 시료를 리트벨트 방법으로 정량분석하기 위하여 상용 리트벨트 소프트웨어인 Siroquent를 사용하였다(Sietronics, 1996). Siroquent 소프트웨어의 장점은 합성광물보다는 자연에서 산출되는 광물을 정량분석할 수 있도록 특화되어 있다는 점이다. 특히 Siroquent는 결정학적으로 계산된 회절도 모델 뿐만 아니라 자연시료에서 얻은 회절도를 모델화하여 사용하고 있다. 이것은 결정학적 및 화학적으로 변화가 심한 자연산 점토광물들의 정량분석에 대한 분석정

확도를 높일 수 있다는 장점이 있다(Taylor and Hinczak, 2006; Son and An, 2021).

정성분석을 통하여, 전암시료에 대한 X-선 회절도에는 석영, 사장석, 스멕타이트, 카올리나이트, 일라이트의 피크들이 혼합되어 있음을 알았다. 따라서, Siroquent 소프트웨어에서 이들 광물에 대한 각각의 최적 회절모델을 선택하여 정성분석을 실시하였다(Table 4). 가급적 자연시료의 회절도로부터 구축된 회절모델을 선택하였으며, X-선 회절기로부터 생산된 실제 회절도와 최소자승법(least-square)에 의하여 일치시켰다. X-선 회절기로부터 3-65°(2 θ)의 범위에서 회절도를 얻었으며, 리트벨트 회절도도 우선 3-65°(2 θ)의 전범위에 대하여 계산하여 일치시키고자 하였다(Fig. 2). 리트벨트 계산을 위하여 X-선 회절기로부터 얻은 회절도에서 바탕값을 제거하였으며, 바탕값을 제거한 회절도(active pattern)와 리트벨트 회절도(calculated pattern)가 일치하도록 하여 최적으로 일치하였을 때 리트벨트 배율(Rietveld scaling factor)에 의해서 광물들의 정량값이 계산되도록 하였다.

X-선 회절도에 영향을 미치는 변수의 값들을 수십 차례 조정하여 리트벨트 회절도를 계산하였으나 3-65°(2 θ)의 전범위에 대해서 일치되는 리트벨트 회절도를 계산할 수가 없었다(Fig. 2). 특히 문제가 되는 회절지역은 10°(2 θ) 미만의 저각도 지역으로서 점토

Table 4. Comparison of mineral quantities calculated from the whole pattern and the pattern excluded the region of less than 10 degrees

Mineral	Wt% Value from whole-XRD pattern	Wt% Value from XRD pattern excluded less than 10 degrees	Phase model employed for calculation (Siroquant ID No.)
Quartz	34.5	47.0	Quartz (1)
Albite	12.9	17.8	Albite, low (20)
Smectite	4.8	24.9	Montmorillonite, CP (8137)
Kaolinite	3.1	2.8	Kaolin, BISH12 (8240)
Illite	44.7	7.5	Illite, ILLITE1E (8146)

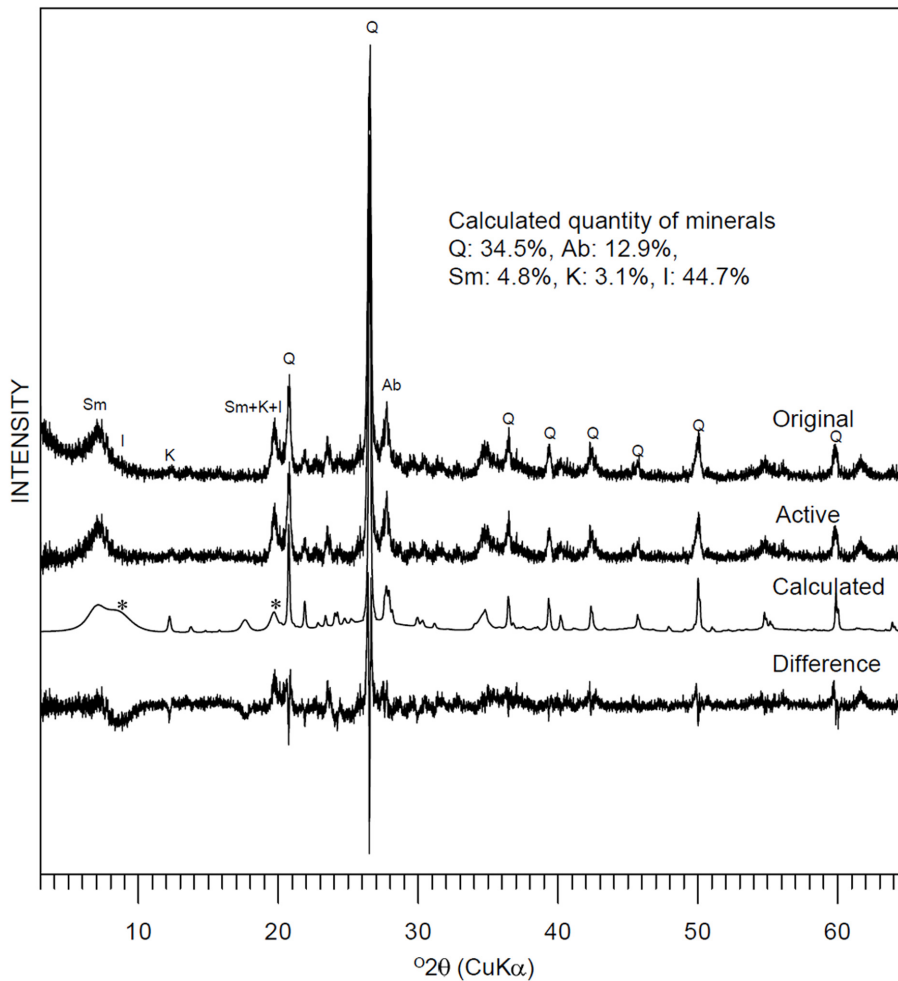


Fig. 2. Measured and Rietveld-calculated X-ray diffraction patterns. Note that the calculated Rietveld pattern (the third from the top) is mismatched with the measured pattern.

광물들의 (001)피크가 크게 나타나는 지역이다. 고각도 지역의 대부분의 피크들은 일치하였으나 저각도 피크는 일치가 되지 않았다. 정량값도 피크 크기로부터 예견되는 값에서 크게 멀어지는 경향을 나타낸다. 즉, 스펙타이트 함량이 지나치게 적고 일라이트 함량이 지나치게 높게 나타나는 것을 볼 수 있다(Table 4). 또한 저각도 피크를 일치시키면 고각도의 전체적인 패턴이 일치되지 않아 정량값은 더욱 인정하기 어려운 값으로 바뀌게 된다.

사실, 점토광물은 우선방향성이 크기 때문에 무작위 배향의 X-선 회절도에서도 저각도의 피크들에 크게 영향을 줄 수 있다. 또한, 저각도의 피크들은 X-

선 회절기기 조건에도 상당한 영향을 받을 수 있다. 여러 연구에서, 점토광물을 함유한 시료에 대한 광물정량분석에서는 저각도 피크를 사용하지 말 것을 제안하고 있다(Moore and Reynolds, 1997; Srodon *et al.*, 2001). 따라서 이 연구에서도 10°(2θ) 미만 영역의 회절도는 제외하고 리트벨트 회절도 계산을 실시하였다(Fig. 3). 계산된 리트벨트 회절패턴은 회절기기로부터 생산된 회절 패턴과 최적으로 일치하는 것을 잘 볼 수가 있다(Fig. 3). 다만, 21-25°(2θ) 사이의 일부 피크들의 강도가 다소 일치하지 않는 곳에 있는데 이 피크들은 사장석의 피크들이며, 사장석의 특징인 다양한 타입, 조성변화, 우선방향성(preferred

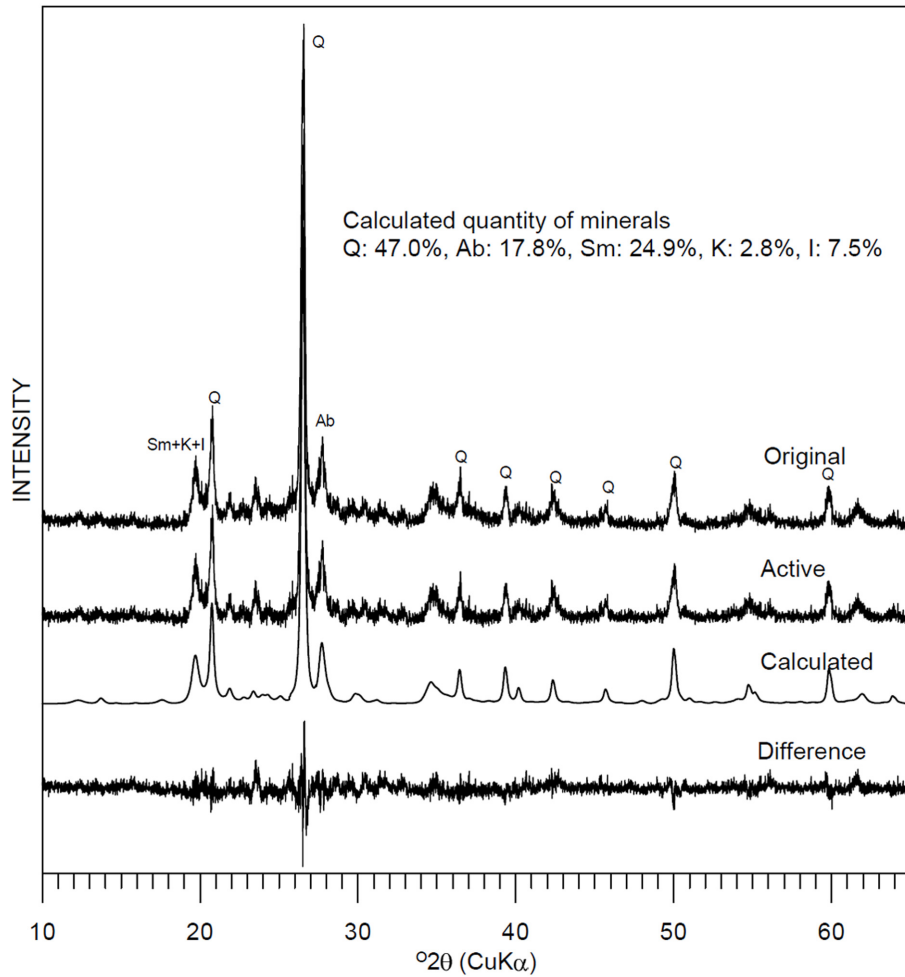


Fig. 3. Measured and Rietveld X-ray diffraction patterns excluded the region of less than $10^\circ(2\theta)$ reflections. Note that the calculated Rietveld pattern (the third from the top) is well matched with the measured pattern.

orientation)에 기인한 것으로 보인다. 그러나, $28^\circ(2\theta)$ 에서 나타나는 사장석의 주피크는 매우 잘 일치하고 있다. 또한, 이팔면체 점토광물을 지시하는 $19.7^\circ(2\theta)$ 부근의 피크가 잘 일치하고 있다. 이때의 정량값은 석영 47.0 wt%, 사장석 17.8 wt%, 스�멕타이트 24.9 wt%, 카올리나이트 2.8 wt%, 일라이트 7.5 wt%로서 회절패턴으로부터 예측되는 인정할 수 있는 값들이다(Table 4). Fig. 4는 회절기기의 회절도 패턴과 계산된 정량값으로 만들어진 리트벨트 회절도 패턴이 최적으로 일치함을 상세하게 보여주고 있다. 즉, Siroquent 소프트웨어에서 선택된 석영, 사장석, 스�멕타이트, 카올리나이트, 일라이트 모델패턴을 석영 47.0 wt%, 사장석 17.8 wt%, 스�멕타이트 24.9 wt%, 카올

리나이트 2.8 wt%, 일라이트 7.5 wt%로 하여 혼합하였을 때, 회절기에서 생산된 패턴과 매우 잘 일치하고 있음을 그래픽으로 잘 보여주고 있다. Siroquent 소프트웨어에서는 두 패턴의 일치정도를 그래픽(difference pattern)과 χ^2 값으로 나타내고 있으며 Fig. 4의 패턴들은 χ^2 값이 2.978이다. χ^2 값이 1에 가까울수록 완벽한 일치를 지시하지만 3.0미만의 값은 정량분석을 위해 받아들여지는 신뢰도 값이다(Sietronics, 1996). 결국, 점토 광물들을 다량으로 함유하고 있는 점토질 암석을 리트벨트 방법에 의하여 정량분석하기 위해서는 $10^\circ(2\theta)$ 미만 영역의 회절도를 제외하고 수행하였을 때 만족스러운 정량값을 얻을 수 있었다.

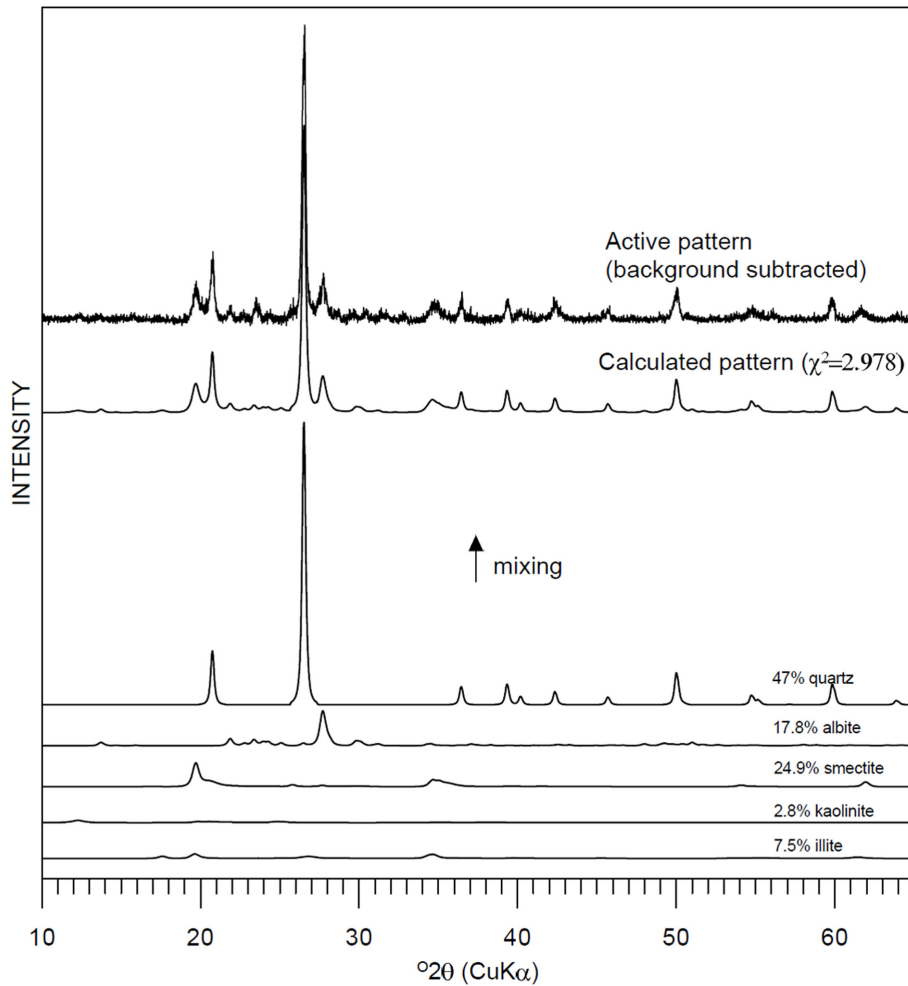


Fig. 4. Rietveld X-ray diffraction pattern fitted with the measured X-ray diffraction patterns excluded the region of less than 10°(2θ) reflections. Note that the calculated pattern is a pattern mixture of 47.0% quartz, 17.8% albite, 24.9% smectite, 2.8% kaolinite, and 7.5% illite.

토 의

점토광물을 다량으로 함유하고 있는 점토질 암석에 대한 광물 정량분석은 많은 어려움이 따른다(Omotoso *et al.*, 2006; Raven and Self, 2017). 이는 점토광물은 서로 비슷한 결정구조를 가지고 있어서 X-선 회절도 상에서 광물들 간의 피크위치가 유사한 위치에서 서로 중첩되어 관찰되는 경우가 많으며, 같은 점토광물이라 할지라도 결정도 및 구조적 결함이 심하여 피크의 강도가 심하게 변화하기 때문이다. 또한, 점토광물은 편평한 형태(platy shape)를 가지고 있어서 우선배향성(preferred orientation)이 크기 때문에 무작

위로 배향(randomly orientation)시키기가 쉽지 않고, 이에 따라 X-선 회절도 상에서 일정 방향의 피크들이 상대적으로 크게 나타나게 되며, 따라서 이것은 정량분석에 많은 영향을 주게 된다. 이와 같은 점에서 점토광물을 함유한 암석의 정량분석은 점토광물을 함유하고 있지 않은 암석의 정량분석에 비하여 상대적으로 더 많은 시간과 노력이 요구되며 주의를 필요로 한다.

이와 같은 점토광물의 특성은 컴퓨터로 X-선 회절도를 계산하여 광물을 정량분석하는 방법에서도 전 암시료의 X-선 회절도만을 그대로 사용하여 정량하는 것을 어렵게 한다(Srodon *et al.*, 2001, Hillier, 2003).

점토질 암석의 정량분석을 위해서 가장 중요한 것은 점토광물을 포함하여, 암석을 구성하는 모든 광물을 정확히 감정하는 것이 선행되어야 성공적인 정량분석이 가능할 것으로 생각된다. 따라서 통상적으로 점토광물의 감정에 필요한 2 μm 이하 점토입도의 배향성 마운트(oriented mount)시편의 X-선 회절분석과 시편에 대한 에틸렌글리콜 처리, 열처리 등의 실험과정이 필요불가결하다. 즉, 전암(whole rock)의 무작위 배향된 분말 X-선 회절도와 더불어 2 μm 이하 점토입도의 배향성 분말 X-선 회절도를 기본 분석 자료로 하여야만 점토질 암석의 정량분석을 가능하게 한다(Fig. 1).

리트벨트 회절도 계산에 의한 광물정량 방법은 전암의 분말시료가 무작위로 배열된 상태를 전제로 하고 있고 위에서 언급한 점토광물들의 특성 때문에 통상의 리트벨트 방법으로는 점토질암의 성공적인 정량분석을 기대하기 어렵다. 따라서 많은 연구자들은 RIR방법에 의하여 점토질암의 정량분석을 수행하여 왔다(Hillier 2000; Srodon *et al.*, 2001, Hillier, 2003). 그러나 RIR방법도 X-선 회절도 상에서 같은 위치에 피크가 나타나는 점토광물들은 피크를 선정하기가 어렵다. 또한 c축-방향의 회절피크(001회절면)들은 구조적 및 화학적인 변화가 심하여 정량분석을 위한 피크로 선정하기 어렵다. 따라서 결정구조나 화학적인 영향을 받지 않는 a축이나 b축 방향의 회절피크를 사용할 필요가 있다. 다행히도 스�멕타이트, 일라이트, 카올리나이트와 같은 이팔면체(dioctahedral) 구조를 가진 Al-층상규산염광물(Al-phyllsilicates)은 4.48 Å의 피크위치에서 뚜렷하게 피크가 나타나고, 사포나이트, 녹니석과 같은 삼팔면체(trioctahedral)의 MgFe-층상규산염광물(MgFe-phyllsilicates)은 4.58 Å의 위치에서 피크가 나타난다. 따라서 이 두 피크를 사용함으로써 암석내의 총 점토함량을 정량화하는 것이 가능하다(Hillier, 2003). 연구된 시료의 X-선 회절도에서도 이팔면체 점토광물의 4.49 Å 피크만 나타나고 있다(Fig. 1). 각각의 광물에 대한 RIR값은 많은 문헌에서 제시하고 있어서 이용할 수 있지만 4.48 Å와 4.58 Å에서 나타나는 이팔면체와 삼팔면체 피크의 RIR값은 문헌에서 발견하기 어렵다. 따라서 저자들은 점토질 암석을 연구한 문헌에서 발견되는 실험실과 직접 접촉하여 이 두 피크에 대한 RIR값을 얻을 수 있었다(Table 1). 이렇게 문헌과 해당 연구자로부터 직접 확보된 RIR값을 이용하여 암석을 구성하고 있는

44 wt%의 석영, 15 wt%의 사장석, 41 wt%의 이팔면체 점토의 함량을 분석해 낼 수가 있었다(Table 3). 추후의 연구에서도 Table 1에 정리한 RIR값들은 충분히 이용이 가능할 것으로 생각된다. 한편, 2 μm 이하 점토입도의 배향성 분말 X-선 회절도에 의하면 41 wt%의 이팔면체 점토광물은 스�멕타이트, 카올리나이트, 일라이트임을 알 수가 있다(Fig. 1). 각각의 점토광물 함량은 Table 2에 제시한 점토광물의 MIF값을 사용하여 100% 함의 비율로 구할 수 있으며 이것을 다시 총 점토광물 41 wt%에 적용하여 최종적으로 스�멕타이트 27.07 wt%, 카올리나이트 3.41 wt%, 일라이트 10.48 wt% 값을 얻을 수 있었다.

저자들은 리트벨트 방법에 의한 광물정량분석을 수행해 오면서 점토광물을 함유하고 있는 시료는 리트벨트 회절패턴이 회절기로부터 생산된 회절 패턴과 만족스럽게 일치되지 않음을 수없이 경험하였다. 이번 연구는 이와 같은 불일치가 10°(2 θ) 미만의 저각도 지역 피크들에서 나온다는 것을 확인하였다. 이것은 저각도 영역의 (001)피크들은 구조적, 화학적으로 변화가 심하고 무작위 배향이 어려운 점토광물의 특성을 크게 반영하고 있기 때문이라고 생각된다. 따라서 10°(2 θ) 미만 영역의 회절도는 제외하고 리트벨트 회절도를 계산하였을 때 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 4; Table 4).

RIR 방법과 리트벨트 방법으로 수행된 최종 정량분석 값은 서로 매우 근사하게 나타난다(Table 5). 사실, 자연산 시료에서는 정확한 실제함량(real value)을 알 수는 없다. 즉, 정답을 알 수가 없는 것이다. 인위적으로 순수한 시료를 혼합 제조하여 테스트할 수는 있으나 화학적 및 구조적으로 변종이 다양한 자연산 광물의 실제함량을 정확히 분석해낼 수는 없다. 다만, 정량분석 기술과 능력을 가지고 있는 사람이 수행한 정량분석 값은 신뢰도가 높을 뿐이다(Omotoso *et al.*,

Table 5. Comparison of mineral quantity values by RIR and Rietveld methods

Mineral	RIR method (wt%)	Rietveld method (wt% at $\chi^2=2.978$)
Quartz	44	47.0
Albite	15	17.8
Smectite	27.06	24.9
Kaolinite	3.41	2.8
Illite	10.48	7.5

2006; Raven and Self, 2017). 그러나, 이 연구에서 두 가지 방법으로 분석된 정량값이 서로 근사하다는 것은 두 방법이 모두 점토질 암석의 정량분석에 실용적으로 잘 적용될 수 있다는 것을 말해준다. 두 방법 모두에서 점토입도의 배향성 시편(oriented mount)을 사용한 점토광물의 감정은 필수적으로 필요하다(Fig. 1). 연구로부터 제시한 RIR값과 MIF값들은 천연의 점토질암 시료의 정량분석을 위하여 무난하게 사용될 수 있음을 보여준다(Table 1; Table 2). 리트벨트 방법에서는 10°(2θ) 미만 영역의 회절도를 제외하고 리트벨트 회절도를 계산함으로써 최적의 정량분석 값을 얻을 수 있다.

연구결과로부터 얻은 점토질암의 광물정량분석 방법을 Fig. 5와 같이 도시하였다. 우선 전암시료의 X-선 회절분석을 위하여 무작위 배향의 시편 (randomly-oriented mount)을 제작하는 것이 필수적이다. 또한 각각의 점토광물 감정을 위하여 2 μm 이하 점토입도의 배향성 시편도 필요하다. 산출되는 모든 광물의 정성분석이 완료되면, RIR방법이든지 리트벨트 방법에 의하여 각각의 광물을 정량분석할 수가 있다. RIR값들은 Table 1과 Table 2를 이용할 수 있다. 전암시료의 X-선 회절도로 부터 총 점토광물의 합을 구할 수 있으며, 점토입도의 배향성 X-선 회절도로 부터는 각각의 점토광물 함량을 구할 수가 있다. 리트벨트

방법에서는 10°(2θ) 미만 영역의 회절도를 제외한 리트벨트 회절도를 계산하여 일치시킴으로써 성공적으로 정량분석을 수행할 수가 있다(Fig. 5). 최근에는, 구조적으로 뒤트리고 무질서한 점토광물의 난층 불규칙성(turbostratic disorder)을 극복하고 정량분석의 정확도를 높이기 위하여, 다양한 구조의 리트벨트 회절도모형을 연구개발하고 있으며, 이를 정량분석에 적용하고자 노력하고 있다(Ufer et al., 2008). 그러나, 구조적 및 화학적 변화와 우선배향성이 심한 자연산의 점토광물을 모두 모델링 할 수는 없으며, 일상적으로 정량분석(routine quantitative analysis)을 수행하는 실험실에서는 사용할 수가 없다. 그러므로, Fig. 5에서 제시된 방법은 실질적이고 편리하게 이질암을 정량 분석할 수 있는 방법이 될 수 있다.

결 론

자연에서 흔하게 산출되고 있는 점토질 암석에 대한 광물의 함량을 효과적이고 실용적으로 분석하는 방법에 대하여 연구하였다. 점토질 암석의 정량분석은 시료준비와 분석과정이 복잡하고 많은 시간을 필요로 하며 세심한 주의를 요구한다. 이 연구에서는 시료준비와 분석과정에 대한 실험을 거쳐 만족할만한 정량 분석 결과를 얻었으며, 다음과 같이 실험실에서 사용할 수 있는 실용적인 중요한 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 기본적으로 X-선 분말회절 정량분석을 위해서는 측면마운팅(side mounting) 방법에 의한 무작위 배향(random orientation)의 전암(whole-rock) 분말시료의 준비가 필요하다.

둘째, 암석을 구성하고 있는 점토광물의 감정을 위하여 2 μm 이하 점토입도의 배향성 마운트(oriented mount)시편의 준비와 에틸렌글리콜 처리, 열처리 등의 실험과정이 요구된다.

셋째, RIR 값을 사용하여 전암 X-선 회절도로부터 총 점토함량과 비점토광물(non-clay minerals) 함량을 얻을 수가 있으며, 점토입도의 배향성 X-선 회절도로부터는 총 점토함량에서 각각의 점토광물의 상대적 함량을 계산할 수가 있다.

넷째, 리트벨트 방법에서는, 전암 X-선 회절도에서 10°(2θ) 미만의 X-선 회절 영역은 제외한 후에 리트벨트 회절도를 계산하여야 효과적인 정량분석 결과를 얻을 수 있다.

실험실에서 이와 같은 방법에 의하여 일상적인 점

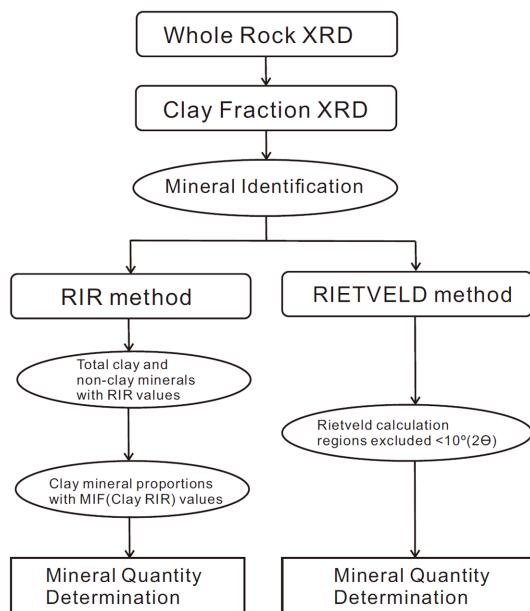


Fig. 5. Workflow for the quantification of clay-rich rocks.

토질암의 광물정량분석을 성공적으로 수행할 수가 있다. 그러나 점토광물은 화학적 및 구조적 특징이 다른 수많은 변종이 존재하기 때문에 점토질암의 정량 분석은 아직도 도전해야 하는 과제중의 하나이다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원의 연구과제 “국내 대륙붕 3차원 석유시스템 평가 및 세일가스전 EGR+ 원천기술 개발(과제번호 22-3311)” 사업의 지원으로 수행되었다. 원고는 세분의 심사위원들에 의해서 크게 개선되었다. 심사위원들의 세심한 지적과 교정에 감사드린다.

References

- Biscaye, P.E., 1965, Mineralogy and sedimentation of recent deep sea clay in the Atlantic ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin*, 76, 803-832.
- Buatier, M.D., Chauver, A., Kanitpanyacharoen, W., Wenk, H.R., Ritz, J.F., and Jolivet, M., 2012, Origin and behavior of clay minerals in the Bogd fault, Mongolia. *Journal of Structural Geology*, 34, 77-90.
- Chung, F.H., 1974a, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 519-525.
- Chung, F.H., 1974b, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *Journal of Applied Crystallography*, 7, 526-531.
- Davis, B.L. and Smith, D.K., 1988, Tables of experimental reference intensity ratios. *Powder Diffraction*, 3, 206-208.
- Davis, B.L., Smith, D.K. and Holomany, M.A., 1989, Tables of experimental reference intensity ratios, Table no.2 December, 1989. *Powder Diffraction*, 4, 201-205.
- Eslinger, E. and Pevear, D., 1988, Clay minerals for petroleum geologists and engineers. SEPM Society for Sedimentary Geology, SEPM short course notes, No. 22, 413p.
- 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., 2003, Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). *International Association of Sedimentology, Special Publication*, 34, 213-251.
- Hubbard, C.R. and Snyder, R.L., 1988, RIR – Measurement and use in quantitative XRD. *Powder Diffraction*, 3, 74-77.
- Hughes, R.E., Moore, D.M. and Glass, H.D., 1994, Qualitative and quantitative analysis of clay minerals in soils. In: *Quantitative Methods in Soil Mineralogy* (Ed. by J.E. Amonette and L.W. Zelazny) Soil Science Society of America, Madison, WI, pp 330-359.
- ICDD, 2022, <https://www.icdd.com>. (August 22, 2022).
- Jackson, M.L., 1969, *Soil chemical analysis—Advanced course: 2nd Ed.*, Madison, Wis., 895p.
- Jenkins, R. and Snyder, R.L., 1996, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley and Sons, New York.
- Klug, H.P. and Alexander, L.E., 1974, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley, New York, 966p.
- McCarty, D.K., 2002, Quantitative mineral analysis of clay bearing mixtures: The Reynolds Cup Contest. *IUCr CPD News Letter*, 27, 12-16.
- Moore, D.M. and Reynolds, R.C.Jr., 1997, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd edition, Oxford University Press, New York, 378p.
- Murry, H.H., 1991, Overview – clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5, 379-395.
- Omotoso, O., McCarthy, D.K., Hillier, S. and Kleeberg, R., 2006, Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds cup contest. *Clays and Clay Minerals*, 54, 748-760.
- Raven, M.D. and Self, P.G., 2017, Outcomes of 12 years of the Reynolds cup quantitative mineral analysis round robin. *Clays and Clay Minerals*, 65, 122-134.
- Reynolds, R.C. Jr., 1985, NEWMOD: A computer program for the calculation of the one-dimensional patterns of mixed-layered clays. R.C. Reynolds, 8 Brook Rd., Hanover, New Hampshire.
- Reynolds, R.C. Jr., 1989, Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder diffraction. In: *Quantitative mineral analysis of clay minerals, Clay Mineral Society Workshop Lecture Vol. 1* (eds, D.R. Pevear and F.A. Mumton), Clay Minerals Society, Evergreen, CO, 4-36.
- Rietveld, H.M., 1969, A profile refinement method for Nuclear and Magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Sietronics, 1996, SIROQUANT: A quantitative XRD software. Sietronics Pty Limited, Belconnen ACT, Australia.
- Snyder, R.L., 1992, The use of reference intensity ratio in X-ray quantitative analysis. *Powder Diffraction*, 7, 186-193.
- Son, B.-K. and An, K.-O., 2021, A study of practical and optimized mineral quantification. *Korean Journal of Mineralogy and Petrology*, 34, 227-239.
- Srodon, J., Drits, V.A., McCarthy, D.K., Hsieh, J.C.C. and Eberl, D.D., 2001, Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49, 514-518.

Taylor, J.C., 1993, Computer program for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction*, 6, 2-9.

Taylor, J.C. and Hinczak, I., 2006, Rietveld made easy. Sietronics Pty Limited, Canberra, 201p.

Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R. and Kaufhold, S., 2008, Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method. *Clays and Clay Minerals*, 56, 272-282.

Wilson, M.J., 1987, A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Blackie and Son, New York, 308p.

Wilson, M.J., Wilson, L. and Patey, I., 2014, The influence of individual clay minerals on formation damage of reservoir sandstones: a critical review with some new insights.

Clay Minerals, 49, 147-164.

Zevin, L.S. and Kimmel, G., 1995, Quantitative X-ray diffractometry. Springer-Verlag, New York, 372p.

Received October 4, 2022

Review started October 6, 2022

Accepted November 9, 2022

[저 자 정 보]

- 손병국 : 한국지질자원연구원/책임연구원
- 안기오 : 한국지질자원연구원 지질박물관/책임기술원