Printed in the Republic of Korea
ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 37, No. 6, 329-338, 2024
https://doi.org/10.5806/AST.2024.37.6.329

Major element analysis of the Duckyong quartzite using X-ray fluorescence for evaluating its potential as a reference material

Hyeon Ji Jo[1], Go-Eun Kim[1], Yun Seok Yang[2,3], In Kyu Han[4], Eun Cheol Choi[4], Bong Keun Jung[4], Myoung Jung Kim[5], and Hui Je Jo[1,★]

[1]Geology & Space Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Korea
[2]Center for Climate Physics, Institute for Basic Science, Busan 46241, Korea
[3]Pusan National University, Busan 46241, Korea
[4]Mineral Analysis Department, Korea Mine Rehabilitation and Mineral Resources Corporation, Wonju 26464, Korea
[5]Environmental Safety Technology Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Republic of Korea
(Received April 4, 2024; Revised May 29, 2024; Accepted July 19, 2024)

X-선 형광분석기를 이용한 덕용 규암의 주원소 분석 및 표준물질 활용 검토

조현지[1] • 김고은[1] • 양윤석[2,3] • 한인규[4] • 최은철[4] • 정봉근[4] • 김명정[5] • 조희제[1,★]

[1]국토우주지질연구본부 한국지질자원연구원, [2]기후물리연구단 기초과학연구원, [3]부산대학교,
[4]광물분석팀 한국광해광업공단, [5]환경안전기술연구부 한국원자력연구원
(2024. 4. 4. 접수, 2024. 5. 29. 수정, 2024. 7. 19. 승인)

Abstract: In this study, the concentrations of major to trace elements in Duckyong quartzite, South Korea, were measured using wavelength-dispersive X-ray fluorescence to evaluate its potential as a reference material for silica stones and silica sands. To assess the homogeneity of the Duckyong quartzite (DK), the inter-laboratory comparisons and repeated analyses (n = 160) were conducted on powdered samples. Additionally, the newly produced glass disk samples of Duckyong quartzite (KSi-2), previously produced in 2002, were reanalyzed to monitor possible change in composition over time. The measured values of DK samples were consistent with those of KSi-2 samples within uncertainties. The analytical results of re-evaluated KSi-2, which had been stored for an extended period, were consistent with previously reported values within uncertainties, reflecting the high stability of Duckyong quartzite samples. The measured nine major elements and loss on ignition (LOI) of the Duckyong quartzite samples (DK + KSi-2) in new and previously studies were as follows: SiO_2, 98.39 ± 0.15 wt.%; Al_2O_3, 0.70 ± 0.01 wt.%; Fe_2O_3, 0.24 ± 0.01 wt.%; CaO, 0.014 ± 0.005 wt.%; MgO, 0.03 ± 0.01 wt.%; K_2O, 0.16 ± 0.01 wt.%; Na_2O, 0.02 ± 0.01 wt.%; TiO_2, 0.039 ± 0.001 wt.%; P_2O_5, 0.011 ± 0.002 wt.%; and LOI, 0.34 ± 0.09 wt.%. The uncertainties of the measured values were within ± 0.2 %, indicating the homogeneity of Duckyong quartzite. This geochemical study indicates that the Duckyong quartzite, with high homogeneity and stability, is suitable

★ Corresponding author
Phone : +82-(0)42-868-3264
E-mail : jhj8218@kigam.re.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

as a natural geological reference material. It is anticipated to be utilized extensively in the testing field for silica-stone and silica-sand analyses.

요 약: 이번 연구에서는 규석·규사 분석용 표준물질(reference material)로의 활용 가능성을 확인하고자 파장분산형 X-선 형광분석기를 이용하여 국내 덕용 광산에서 채취한 규암을 대상으로 주원소 분석을 수행하였다. 미분쇄한 덕용 규암 시료(DK)의 균질성을 평가하기 위해 실험실 간 교차분석과 반복측정(n = 160)을 수행하였다. 그리고 2002년도에 제작된 덕용 규석 표준물질(KSi-2)을 분석하여 시간 경과에 따른 조성 변화를 평가하였다. DK 시료의 측정값은 기보고된 KSi-2 시료의 측정값과 오차범위 내 일치하며, 장기간 보관된 KSi-2 시료의 재분석 결과는 기보고된 값과 오차범위 내 일치해 시료의 높은 안정성이 확인되었다. 이번 연구와 기보고된 덕용 규암 시료(DK + KSi-2)의 주원소 및 강열감량의 측정 결과는 SiO_2, 98.39 ± 0.15 wt.%; Al_2O_3, 0.70 ± 0.01 wt.%; Fe_2O_3, 0.24 ± 0.01 wt.%; CaO, 0.014 ± 0.005 wt.%; MgO, 0.03 ± 0.01 wt.%; K_2O, 0.16 ± 0.01 wt.%; Na_2O, 0.02 ± 0.01 wt.%; TiO_2, 0.039 ± 0.001 wt.%; P_2O_5, 0.011 ± 0.002 wt.%; LOI, 0.34 ± 0.09 wt.%이며, 측정값의 오차는 ± 0.2 % 이내로 덕용 규암의 주원소 조성은 균질한 것으로 판단된다. 이번 지화학 연구를 통해 덕용 규암 시료는 천연 지질 표준물질로의 사용이 적합하다고 판단되며, 규석·규사의 시험 분야에서 활용 가치가 높을 것으로 예상된다.

Key words: reference material, duckyong, quartzite, XRF, major element

1. 서 론

규석(silica stone) 및 규사(silica sand)의 주 구성 광물은 석영(quartz)으로 화학조성은 이산화규소(SiO_2)이다. 이산화규소는 일반적으로 실리카(silica)로 알려져 있으며, 지각(crust) 물질 중 약 10 % 이상을 차지한다.[1] 국내 규석은 석영맥, 페그마타이트, 규암 등에서 주로 산출되며, 규사는 화강암 등이 풍화작용을 받아 생성된 하천이나 해변에서 산출된다. 2022년 기준으로 국내 규석 가행광상 수는 23개이며, 국내 총 광산물생산액 중 규석의 비중은 2 %이다.[2,3] 실리카의 높은 녹는점(1,713 °C) 및 끓는점(2,950 °C), 뛰어난 물리적 특성(강도, 경도) 및 화학적 안정성 등으로 규석 및 규사는 다양한 산업 분야의 원료 광물로 사용되고 있다. 실리카 함량이 99.50~99.99 %인 고품위 실리카는 전자소재, 도로용 충전재, 반도체용 등으로 사용되며, 85~98 % 함량을 가지는 규석 및 규사는 시멘트 부원료, 유리공업용, 건자재용 등으로 활용된다.[4-6] 일반적으로 실리카 함량이 80 % 미만의 저품위 규석 및 규사는 물리적·화학적 정제 과정을 거쳐 고품위화하여 사용되기도 한다. 다양한 산업의 소재로 규석 및 규사의 사용 범위가 점차 넓어지고 있으며, 원료 광물로써 활용 가치를 인정받고 있다.

이처럼 사용 목적에 따라 요구되는 실리카 원료 소재의 품위 기준 및 범위가 다양하기 때문에 화학분석을 통한 품질검증과 관리가 반드시 이루어져야 한다. 검정곡선(calibration curve)을 작성하여 실시하는 정량 분석(quantitative analysis)은 미지 시료의 조성과 비슷한 인증표준물질(certified reference material, CRM) 또는 표준물질(RM)이 절대적으로 필요하며, 분석 시료의 농도 범위를 포함할 수 있는 다양한 순도 및 화학조성을 가지는 천연 또는 합성 물질이 요구된다. 대부분의 상용화된 규석의 인증표준물질은 영국의 분석 샘플국(Bureau of Analysed Samples Ltd., BAS) 등의 해외기관에서 개발되었다. 하지만 비용과 공급적 문제로 인해 최근에는 국내기관에서도 표준물질 거래와 비교시험 정보를 제공하는 표준물질 종합정보시스템(https://i-rm.kr)을 구축하여 고순도 실리카 표준물질(예, RIST-CRM6005)의 제작 및 판매가 이루어지고 있다. 2002년도에는 국내산 표준물질 개발을 위해 자연상으로 산출되는 규석을 대상으로 산업표준물질 제조 연구가 수행된 바 있으나,[2] 국내 천연 지질 표준물질을 상용표준물질로의 활용 여부에 관한 연구는 아직 미비한 상태이다.

일반적으로, 미지 시료를 표준물질로 사용하기 위해서는 시료의 균질성과 안정성을 충분히 확보하여야 한다.[7] 전자의 신뢰성 평가를 위해 실험실간 교차분석 또는 반복측정을 통해 얻은 분석 자료의 검토 및 검증을 통해 측정값의 일관성을 확인한다. 충분하게 균질성을 평가한 후에는 보관법 및 시간 경과에 따른 조성 변화 여부 등을 추가적으로 확인하여 시료의 안정성을 평가할 필요가 있다. 일반적으로 지질 표준물질의

주원소 조성 측정을 위해서는 파장분산형 X-선 형광분석기(wavelength dispersion X-ray fluorescence Spectrometer, WD-XRF)와 유도결합 플라즈마 분광분석기(inductively coupled plasma-optical emission spectrometer, ICP-OES)가 사용된다. 고농도의 실리카를 함유한 지질시료를 ICP-OES로 분석할 경우, 알칼리 용융법(alkali fusion method) 또는 산 분해법(acid digestion)을 이용하여 전처리하더라도 용액 내 잔류물이 발생할 수 있으며 이는 높은 바탕 값(background value) 또는 장비의 오염을 유발할 수 있다.[8,9] 반면, WD-XRF는 상대적으로 시료 전처리 시간이 적게 소요되고, 다수의 시료를 빠르게 분석할 수 있으며, 정확성 및 재현성이 우수하다는 장점이 있는 비파괴 분석법이다.[10]

이번 연구에서는 전남 강진구 도암면 지역에 산출되는 규석광에서 채취한 규암시료를 미분쇄하여 분체한 후 무작위로 선별한 시료를 대상으로 WD-XRF 분석을 수행하여 한국산 규석·규사 표준물질로서의 활용 가능성을 알아보고자 한다.

2. 시료와 XRF 주원소 분석 방법

표준물질로의 활용 가능성을 검증하기 위해 국내 덕용 규석 광산에서 2022년(시료 코드: DK)와 2002년(시료 코드: KSi-2)에 채취한 규암 전암 시료를 사용하였다. 규암의 주원소 함량을 측정하기 위한 시료의 전처리, 강열감량 및 XRF 분석은 한국지질자원연구원에서 수행하였다. XRF 주원소 분석 및 전처리는 KS E 3076:2022(규석과 규사의 형광 X선 분석 방법)을 기반으로 수행하였다.[16] 본 연구 결과에 대한 신뢰성을 확보하고자 동일 시료를 분체하여 한국광해광업공단(KOMIR)과 극지연구소(KOPRI)에서 주원소 분석을 수행하였다.

2.1. 덕용 광산 규암

본 연구 지역의 지질은 시대 미상의 화강암, 선캠브리아기 편암-규암, 백악기 화성암으로 이루어져 있다.[11] 선캠브리아기 편암-규암은 덕용산층, 서기산층, 용동리층으로 세분되며, 덕용산층은 주로 백운모 편암 및 규암으로 이루어져 있다(*Fig.* 1(A)). 덕용 광상은 덕용산층을 대상으로 하는 규석 광상으로 채굴한 규암은 주로 백색의 석영으로 이루어져 있으며(*Fig.* 1(B)), 부수광물로는 백운모, 녹염석, 전기석, 적철광 등이 있다.[2,11]

규암 전암(whole-rock) 시료는 분쇄 및 혼합 장비를 사용하여 시료의 균질성과 대표성을 확보하였다(*Fig.* 2).

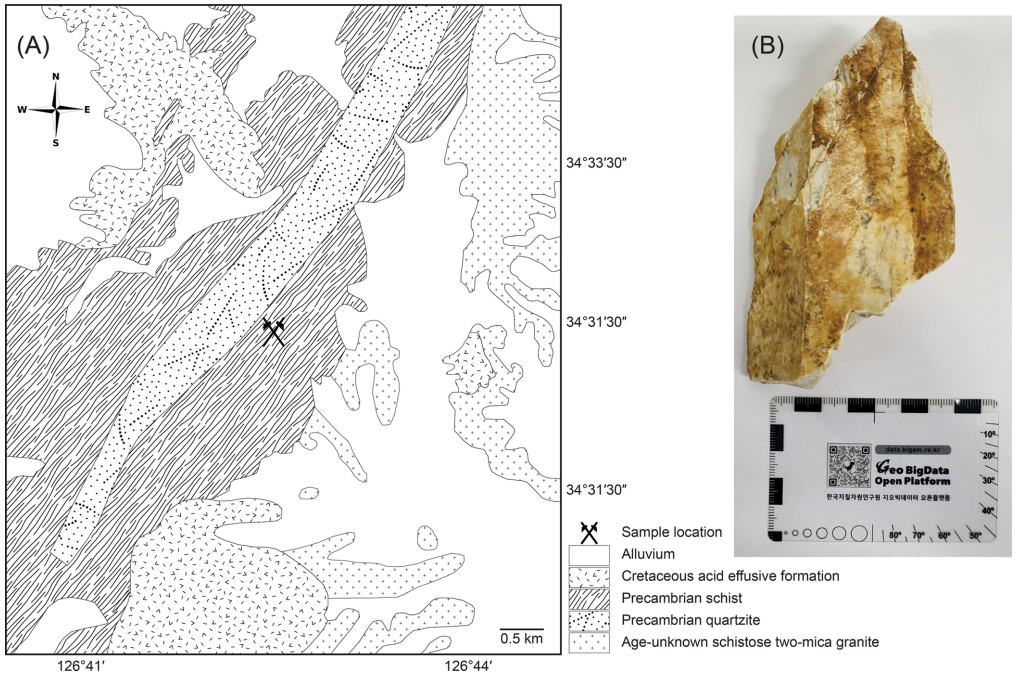

Fig. 1. (A) Geological map with the location of the Duckyong mine (simplified from Kinosaki, 1929[11]), and (B) a photograph of a rock slab showing the Duckyong quartzite.

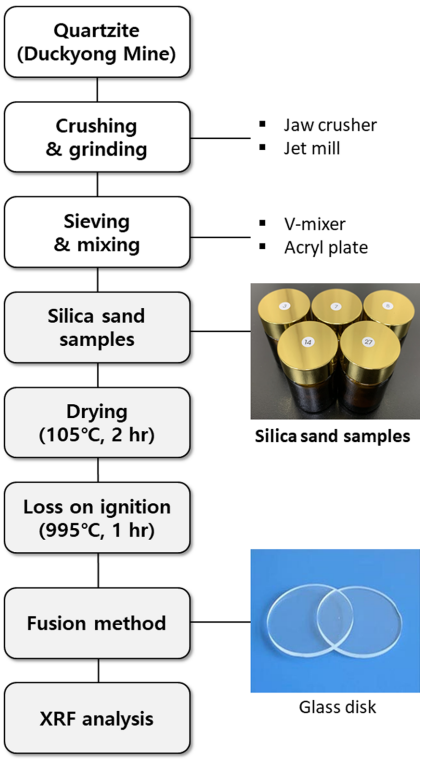

Fig. 2. Flowchart of sample preparation techniques for the XRF analysis.

죠 크러셔(Jaw crusher)를 이용하여 시료의 입자 크기가 약 5 mm 이하가 되도록 조쇄한 후, 제트 밀(jet mill)을 이용하여 약 0.074 mm (200 mesh) 이하가 되도록 미분쇄하여 혼합하였다. 미분쇄한 시료는 200 mesh 체(sieve)를 이용하여 일부 존재하는 굵은 입자를 선별 후 제거하였다. 내부가 테플론(teflon)으로 코팅된 폴리에틸렌(polyethylene) 재질의 V-믹서(V-mixer)를 이용하여 24시간 동안 미분쇄 시료를 혼합하였다. 혼합된 시료는 아크릴(acryl) 재질로 제작된 분배판에 골고루 펼쳐 균질화하였다. 입자 분포도를 측정한 후, KS E 3076:2022에서 요구한 0.074 mm 이하의 입도 크기를 가지는 미분쇄 시료를 K사로부터 제공받았다.

2.2. 시약 및 기구

10종의 규암 시료(DK-03, 07, 08, 14, 21, 27, 28, 29, 44; KSi-2)의 알칼리 용융, 강열감량, 건조 등을 위해 자재 도가니(porcelain crucible; 15 mL, MT, Japan)와 5 % 금(gold)이 혼합된 백금(platinum) 도가니(31 mm D × 40 mm H, DSM, Korea) 및 몰드(mold; 31 mm D × 40 mm H, DSM, Korea)를 사용하였다. 20 % (v/v) 질산(EL grade, Matsunoen Chemicals Ltd., Japan) 및 1차 정제수(deionized water)를 이용하여 백금 도가니 및 몰드를 세척하였다. 알칼리 용융제는 순도가 ≥99.9 %인 사붕산리튬(lithium tetraborate, $Li_2B_4O_7$; Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였다. XRF 분석의 검정곡선 작성과 작업표준물질(working standard material)로 JRRM-201~210 (Technical Association of Refractories, Japan), JCh-1 (Geological Survey of Japan, Japan), Glass Sand SPS (Institute of Mineral Raw Materials, Czech), BCS-CRM 313/2 (BAS, UK) 및 국내 숙련도시험 물질인 PT-2015-15 (Korea Testing & Research Institute, South Korea)를 사용하였다.

2.3. 강열감량(Loss on ignition)

강열감량 측정 전, 자재 도가니를 전기로(muffle box furnace, Ajeon heating industrial Co., Ltd., South Korea)에 넣어 약 1,000 ℃에서 4시간 이상 가열하여 사용하였다. 규암 미분쇄 시료를 담은 자재 도가니를 건조기에 넣어 105 ℃에서 2시간 이상 건조시킨 후, 데시케이터(desiccator)에서 충분히 식혀 시료의 질량을 측정하였다. 0.5~0.6 g의 시료가 담긴 도가니를 전기로에 넣어 995 ℃에서 약 80분 동안 강열하였다. 강열한 시료를 데시케이터 속에서 서서히 식혀 질량을 측정하고, 강열 후의 질량이 항량(±0.3 mg)이 될 때까지 실험하였다. 강열감량은 식 (1)과 같이 산출하였다.

$$\mathrm{LOI(wt.\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

여기서,

m_1: 강열 전 시료량(g)

m_2: 강열 후 시료량(g)

2.4. XRF 주원소 분석

XRF 주원소 분석을 위해 미분쇄한 덕용 규암 시료를 알칼리 용융법을 이용해 분석용 시료인 유리 디스크(glass disk)로 제작하였다. 1 g의 시료와 5.5 g의 알칼리 용융제($Li_2B_4O_7$)를 10 mm 폴리프로필렌 볼(polypropylene ball, Bell steel balls Co., Ltd., China)이 담긴 50 mL 폴리프로필렌 바이알(polypropylene vial, Maruemu Co., Japan)에 넣고, 혼합 밀(mixer mill; TH-1080, Taemyoung Scientific Co., Ltd., South Korea)을 이용하여 충분히 혼합한 후, 혼합된 시료를 백금 도가니에 넣었다. 전기 용융로(electric fusion fluxer; X-600, Katanax, Canada)에서 1,100 ℃로 10분간 용융한

Table 1. Operation parameters for WD-XRF analysis

Parameter	Description
Type	MXF-2400 (Shimadzu, Japan); Multi-Channel, Simultaneous
X-Ray	End-window type with Rh target (Be window)
Maximum	50 kV, 100 mA, 4 kW
Mode	Vacuum
Monochromator	24 fixed monochromators (detector, curved crystal)
Aperture	Ø 30 mm for holder and Ø 34 mm for sample disc

Table 2. Analytical conditions for major element analysis by XRF

Element	Target material	kV	mA	Crystal	Detector	Angle 2Θ(°)	Time (s)
SiO_2	Rh	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	108.88	40
Al_2O_3	Rh	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	144.58	40
Fe_2O_3	Rh	40	70	LiF	Ar Multitron	57.52	40
CaO	Rh	40	70	LiF	Ne Multitron	113.00	40
MgO	Rh	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	45.17	40
K_2O	Rh	40	70	LiF	Ar Exatron	136.69	40
Na_2O	Rh	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	55.08	40
TiO_2	Rh	40	70	LiF	Ar Exatron	86.14	40
MnO	Rh	40	70	LiF	Ar Multitron	62.97	40
P_2O_5	Rh	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	141.00	40

후, 용융된 시료를 몰드에 부어 냉각시켰다. 완성된 유리 디스크에 균열(crack) 및 녹지 않은 잔류물(residue)이 있는지 확인하였다.

덕용 광산 규암 시료(DK)의 주원소 10종(SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5)은 한국지질자원연구원에 설치된 WD-XRF (MXF-2400, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였다. 원소 조성이 유사한 표준물질을 조합해 검정곡선을 작성하여 주원소 분석 결과를 비교하였으며, 측정값이 추천값(recommended value)과 오차범위 내에서 일치하는지 확인하였다. 본 연구에서 사용한 XRF 장비 조건과 원소별 분석선의 회절각 및 분광 결정 등의 측정 조건은 *Tables* 1 and 2에 나타내었다. 일부 시료는 극지연구소에 설치된 WD-XRF (Axios Max, Malvern panalytical, Netherlands)와 한국광해광업공단에 설치된 WD-XRF (MXF-2400, Shimadzu, Japan)를 이용하여 주원소 함량을 측정하였다. 주원소 분석 결과를 *Tables* 5, S2, S3에 나타내었고, 작업표준물질의 측정값은 추천값과 오차범위 내에서 일치하였다(*Table* S1). 본 연구에서 측정한 결과는 2002년에 제조된 덕용 규석 표준물질(KSi-2)의 측정값[2]과 비교하였다.

3. 분석 결과 및 토의

3.1. 덕용 규암의 강열감량

DK 시료의 강열감량 측정값은 0.20~0.49 wt.%의 범위를 가지며, 평균 및 표준편차(1 standard deviation (SD))는 0.39 ± 0.06 wt.% (n = 45)이다(*Table* 3). KSi-2 시료의 평균 및 표준편차(1 SD)는 0.34 ± 0.01 wt.% (n = 2)이다(*Table* S3). 이번 연구에서 측정한 DK 및 KSi-2 시료의 강열감량 평균값은 기보고된 KSi-2의 값(0.25 ± 0.08 wt.% (1 SD, n = 25))과 오차범위 내에서 일치하여 덕용 규암 시료는 일정한 강열감량 값을 가지는 것으로 판단된다. 종합해 볼 때, 덕용 규암 시료의 강열감량 값은 0.34 ± 0.09 wt.% (1 SD, n = 72)이다.

3.2. 덕용 규암의 주원소 조성

XRF 주원소 분석 결과의 신뢰성을 높이기 위해서는 분석 대상 시료의 매질(matrix)과 유사한 인증표준물질(또는 표준물질)을 사용하여 검정곡선을 작성하여야 하며, 검정곡선의 농도 범위는 대상 시료의 원소 농도를 포함할 수 있어야 한다. 또한, 표준물질과 분석 대상 시료의 전처리 및 분석을 동일한 조건으로 수행하여야 한다. 규암은 일반 암석보다 높은 함량의 SiO_2를 가지

Table 3. LOI results (unit: wt.%) for the DK silica samples

	[1]1	2	3	4	5	6	7
[2]DK-03	0.33	0.42	0.42	[3]NA	NA	NA	NA
[2]DK-07	0.42	0.42	0.43	0.39	0.42	0.39	0.41
[2]DK-08	0.31	0.43	0.41	NA	NA	NA	NA
[2]DK-14	0.20	0.41	0.42	0.41	0.42	0.42	NA
DK-21	0.49	0.42	0.43	NA	NA	NA	NA
[2]DK-27	NA	0.39	0.39	0.38	0.39	0.38	0.39
DK-28	0.21	0.42	0.41	0.39	0.42	0.39	0.41
DK-29	0.21	0.41	0.41	NA	NA	NA	NA
DK-44	0.40	0.36	0.38	0.39	0.36	0.39	0.38
Average	0.32	0.41	0.41	0.39	0.40	0.39	0.39
[4]1 SD	0.11	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01
n	8	9	9	5	5	5	4

[1]LOI was measured at the KOPRI.
[2]LOI data for samples DK-03, DK-07, DK-08, DK-14, and DK-27 are from Jo *et al.* (2023).[17]
[3]NA represents not analyzed.
[4]SD represents standard deviation.

Table 4. Summary of analysis sessions for major element analysis of silica samples

Session number	Element	Reference material for calibration curve	Working standard material	Measured sample
1	Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5	JRRM 201~210	PT-2015-15, JRRM-202, 209~210	DK-07, 28, 44
2	Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5	JRRM 201~210	JRRM-209~210	DK-03, 08, 14, 21, 29
3	Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5	JRRM 201~210	JRRM-208~210	DK-27
4	SiO_2	JRRM 201~210, JCh-1	JRRM-208~210, JCh-1	DK-03, 07, 08, 14, 21, 27, 28, 29, 44
5	Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5	JRRM 201~210	JRRM 201~210, JCh-1, Glass Sand SPS, BCS No.313/2	DK-03, 07, 08, 14, 21, 27, 28, 29, 44
6	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5	JRRM 201~210, Glass Sand SPS, BCS No.313/2	JRRM 201~210, JCh-1, Glass Sand SPS, BCS No.313/2	DK-03, 07, 08, 14, 21, 27, 28, 29, 44

므로 분석 전에 검정곡선의 농도 범위를 확인할 필요가 있다. 따라서, 이번 연구에서는 매질과 원소 농도 범위가 다른 표준물질을 조합하여 검정곡선을 작성하여 분석한 후, 작업표준물질의 분석 결과를 검토하여 덕용 규암의 SiO_2 조성 차이를 확인하였다.

XRF 주원소 분석의 정확도를 확인하기 위해 검정곡선 작성에 사용한 인증표준물질(JRRM 201~210, JCh-1, Glass Sand SPS, BCS No.313/2)과 국내 숙련도시험 물질(PT-2015-15)의 유리 디스크를 동일한 방법으로 새로 제작하여 작업표준물질로 사용하였다. 새로 제작한 작업표준물질의 분석 결과는 추천값과 잘 일치하였다(*Fig.* S1). 주원소 함량이 0.1 wt.% 이상을 가지는 측정값은 추천값과 ±10 % 미만의 차이를 보였다. 이번 분석 결과를 통해, 검정곡선 작성에 사용한 인증표준물질은 미지의 규암 시료를 분석하기에 적합하다고 생각된다.

덕용광산 규암 시료의 정확한 정량 분석을 위해 측정 대상 시료, 원소, 검정곡선 범위의 조건을 다르게 설정하여 진행하였고, 이를 6개의 세션(session)으로 구분하였다(*Table* 4). 검정곡선에 사용한 표준물질을 매질 및 농도 범위에 따라 1) session 4 (JRRM 201~210, 각암(chert, JCh-1)), 2) session 6 (JRRM 201~210, Glass Sand

SPS, BCS No.313/2)로 구분하였고, 각 세션에서 측정한 덕용 규암의 SiO_2 분석 결과를 비교하였다. Session 4의 SiO_2 검정곡선의 조성 범위는 84.4~98.0 wt.%이며 session 6의 범위는 84.4~99.7 wt.%로 session 6가 상대적으로 넓은 측정 범위를 가진다. 전자의 검정곡선으로 측정한 덕용 규암의 SiO_2 함량은 97.81 ± 0.27 wt.% (1 SD, n = 57)이며 후자로 측정한 결과는 98.34 ± 0.16 wt.% (1 SD, n = 51)이다(*Table* S2). 분석 결과는 오차 범위 내에서 일치하지만, 기보고된 KSi-2의 XRF 분석 결과(98.49 ± 0.08 wt.%)와 비교해 볼 때,[2] session 6에서 측정한 값이 상대적으로 좋은 정확도를 가지므로 검정곡선 작성에 사용한 표준물질의 매질과 화학조성 범위가 왜 중요한지를 잘 보여주고 있다. 총 9개의 DK 시료(DK-03, 07, 08, 14, 21, 27, 28, 29, 44)의 측정 결과, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, TiO_2, 각각 98.06 ± 0.35 wt.% (1 SD, n = 108), 0.70 ± 0.01 wt.% (1 SD, n = 160), 0.24 ± 0.01 wt.% (1 SD, n = 160), 0.014 ± 0.005 wt.% (1 SD, n = 160), 0.027 ± 0.005 wt.%

Table 5. XRF results of the DK samples analyzed at KIGAM, KOMIR, and KOPRI

Sample name	Disk number	SiO_2 (wt.%)	Al_2O_3 (wt.%)	Fe_2O_3 (wt.%)	CaO (wt.%)	MgO (wt.%)	K_2O (wt.%)	Na_2O (wt.%)	TiO_2 (wt.%)	MnO (wt.%)	P_2O_5 (wt.%)
[1)]KIGAM-XRF (Session 6)											
Limit of detection		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01
[2)]DK-03	#5	98.54	0.70	0.23	0.01	0.03	0.16	[3)]BDL	0.04	BDL	0.01
[2)]DK-03	#6	98.34	0.70	0.24	0.01	0.02	0.16	BDL	0.04	BDL	0.01
[2)]DK-07	#8	98.37	0.70	0.24	0.01	0.03	0.17	BDL	0.04	BDL	0.01
[2)]DK-07	#9	98.48	0.70	0.23	0.01	0.02	0.16	BDL	0.04	BDL	0.01
[2)]DK-08	#5	98.22	0.70	0.24	0.01	0.03	0.16	BDL	0.04	BDL	0.01
[2)]DK-08	#6	98.44	0.71	0.24	0.01	0.02	0.17	BDL	0.04	BDL	0.01
[2)]DK-14	#5	98.38	0.70	0.24	0.01	0.02	0.17	BDL	0.04	BDL	0.01
[2)]DK-14	#6	98.53	0.70	0.23	0.01	0.03	0.16	BDL	0.04	BDL	0.01
DK-21	#5	98.44	0.70	0.24	0.01	0.02	0.17	BDL	0.04	BDL	0.01
DK-21	#6	98.63	0.71	0.24	0.01	0.03	0.17	BDL	0.04	BDL	0.01
[2)]DK-27	#5	98.36	0.70	0.24	0.01	0.03	0.17	BDL	0.04	BDL	0.01
DK-28	#5	98.21	0.70	0.23	0.01	0.03	0.16	BDL	0.04	BDL	0.01
DK-28	#6	98.24	0.71	0.24	0.01	0.02	0.16	BDL	0.04	BDL	0.01
DK-29	#5	98.14	0.71	0.24	0.01	0.03	0.17	BDL	0.04	BDL	0.01
DK-29	#6	98.17	0.73	0.23	0.01	0.03	0.16	BDL	0.04	BDL	0.01
DK-44	#8	98.14	0.70	0.23	0.01	0.03	0.16	BDL	0.04	BDL	0.01
DK-44	#9	98.16	0.69	0.24	0.01	0.02	0.16	BDL	0.04	BDL	0.01
KOMIR-XRF											
Limit of detection		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DK-21	#1	98.40	0.72	0.23	0.02	0.03	0.17	0.01	0.04	BDL	0.01
DK-29	#1	98.40	0.74	0.23	0.03	0.04	0.17	0.04	0.04	BDL	0.02
KOPRI-XRF											
Limit of detection		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01
[2)]DK-07	#1	98.11	0.70	0.22	0.01	0.02	0.17	BDL	0.04	BDL	0.02
[2)]DK-08	#1	99.63	0.71	0.21	0.01	0.03	0.17	BDL	0.04	BDL	0.02
DK-21	#1	99.02	0.70	0.21	0.01	0.03	0.17	BDL	0.04	BDL	0.02
DK-28	#1	97.46	0.70	0.21	0.01	0.03	0.17	BDL	0.03	BDL	0.02
DK-29	#1	98.88	0.70	0.21	0.01	0.02	0.17	BDL	0.04	BDL	0.02
DK-44	#1	97.91	0.71	0.21	0.01	0.03	0.17	BDL	0.04	BDL	0.02

[1)]Measured values are the average.
[2)]XRF data are from Jo *et al.* (2023).[17]
[3)]BDL represents below detection limit.

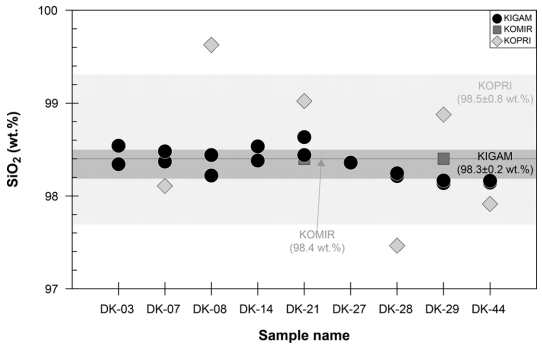

Fig. 3. Inter-laboratory comparison of SiO_2 compositions of Duckyong quartzite samples. The shaded areas and horizontal line represent the average SiO_2 content with one standard deviation for each laboratory.

(1 SD, n = 160), 0.164 ± 0.005 wt.% (1 SD, n = 160), 0.0400 ± 0.0002 wt.% (1 SD, n = 160), 0.010 ± 0.001 wt.% (1 SD, n = 160)이며, Na_2O와 MnO는 검출한계 미만이었다(*Table* S2). 이 분석 결과는 KSi-2의 측정값과 오차범위 내 일치하는 것을 보여준다. 또한, 시료별 반복측정의 결과를 살펴보면 평균값을 중심으로 대다수의 측정값이 표준편차(1 SD) 내 분포하고 있어 DK 시료의 주원소 조성이 균질하다고 생각된다(*Fig.* S2).

분석 데이터 신뢰성 검증을 위해 일부 DK 시료를 대상으로 KOMIR와 KOPRI에서 교차분석을 진행하였고, 본 연구에서 수행한 측정 결과(session 6)와 함께 *Table* 5에 나타내었다. 측정 결과를 비교해 보면 SiO_2의 평균값(98.3 wt.%, KIGAM; 98.4 wt.%, KOMIR; 98.5 wt.%, KOPRI)은 KSi-2의 값과 오차범위 내 일치하였다(*Fig.* 3). 극지연구소의 SiO_2 측정값은 상대적으로 큰 표준편차(1 SD = 0.8, n = 6)를 보이는데, 이는 규석이 아닌 화성암 표준물질을 이용하여 검정곡선을 작성하여 분석한 결과로 검정곡선 식에 반영된 매질 효과 보정계수에 의한 영향으로 판단된다. 7개의 주원소(Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, TiO_2, P_2O_5) 함량은 모든 기관에서 일치한 값을 보였고, Na_2O 함량 범위는 0.01~0.04 wt.%로 KSi-2와 오차범위 내에서 일치함을 확인하였다. MnO는 모든 기관에서 검출한계(<0.01 wt.%) 미만이었다. 기관별 주성분 원소의 교차분석을 통해 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었으며, DK 시료의 주원소 조성은 균질한 것으로 판단된다.

시료 안정성을 평가하기 위해 2002년에 제작되었던 KSi-2(보관 용기 재질, 유리; 뚜껑 재질, 플라스틱)의 주원소 함량을 측정하였으며, 그 결과를 *Table* S3에 나타내었다. SiO_2의 평균값은 98.50 wt.% (1 SD, n = 2)이며, 그 외 주원소 및 LOI의 측정 결과가 이전 측정값과 오차범위 내에서 일치하였다. 이는 KSi-2 시료가 시간 경과 및 보관 상태, 시료 운반 등에 따른 조성 변화 없이 안정한 상태를 유지하고 있는 것으로 보인다.

3.3. 규석·규사 표준물질 활용 가능성 검토

앞서 연구에서 검정곡선 작성에 사용한 표준물질의 매질에 따라 SiO_2 측정값에 차이를 보이므로 정확한 정량 분석 결과를 얻기 위해서는 분석 대상 시료와 유사한 매질과 조성 범위를 가지는 표준물질을 확보하는 것이 필수적이다. 따라서 특정 시료의 원소를 정확하게 분석하기 위한 다양한 조성을 가지는 천연 또는 합성 표준물질의 개발은 지속적으로 이루어지고 있다.[12-15] 규석 및 규사의 정량 분석을 위해 국내에서 천연 암석을 대상으로 제작된 표준물질로는 진성광산 규석(KSi-1), 덕용광산 규석(KSi-2), 지례광산 규석(KSi-3)이 있다.[2] 그러나 개발 후 균질성 및 안정성 평가가 충분히 수행되지 않아 표준물질로서 상용 보급되지 못하였다. 표준물질은 측정이나 특정 시험에 사용할 목적으로 만들어진 균질하고 안정된 물질로 정의되어 있기 때문에,[7] 천연 지질 시료라도 충분한 균질성과 안정성 평가를 통해 표준물질로서 활용이

Table 6. Representative major element compositions with LOI value of the Duckyong silica

Element	Result [1)]Mean ± 1 SD (wt.%)	n	Element	Result Mean ± 1 SD (wt.%)	n
[2)]SiO_2	98.39 ± 0.15	80	K_2O	0.16 ± 0.01	195
Al_2O_3	0.70 ± 0.01	195	Na_2O	0.02 ± 0.01	27
Fe_2O_3	0.24 ± 0.01	195	TiO_2	0.039 ± 0.001	195
CaO	0.014 ± 0.005	195	P_2O_5	0.011 ± 0.002	170
MgO	0.03 ± 0.01	195	LOI	0.34 ± 0.09	72

Note: MnO was below detection limit (<0.01 wt.%).
[1)]SD represents standard deviation.
[2)]Statistical values were calculated, excluding samples from KOPRI and those from session 4 at KIGAM.

가능하다. 본 연구에서 수행한 XRF 반복측정 결과와 이전 연구 결과를 종합하여 신뢰할만한 덕용 규암 시료의 주원소 조성을 산출하였다(SiO_2, 98.39 ± 0.15 wt.%; Al_2O_3, 0.70 ± 0.01 wt.%; Fe_2O_3, 0.24 ± 0.01 wt.%; CaO, 0.014 ± 0.005 wt.%; MgO, 0.03 ±0 .01 wt.%; K_2O, 0.16 ± 0.01 wt.%; Na_2O, 0.02 ± 0.01 wt.%; TiO_2, 0.039 ± 0.001 wt.%; P_2O_5, 0.011 ± 0.002 wt.%; LOI, 0.34 ± 0.09 wt.%; *Table* 6). 국내 덕용 광산에서 산출되는 규암 시료의 주원소 조성에 대한 균질성 및 안정성을 확인한 결과, 덕용 규암은 규석·규사의 표준물질로 활용하기에 적합하다고 판단된다.

4. 결 론

규석·규사의 정확도 높은 정량 분석을 위한 천연 표준물질을 확보하고자 국내 덕용 광산의 규암 시료(DK)에 대해 XRF 주원소 분석을 수행하였다. 160회의 반복측정과 기관별 교차분석을 통해 규암 시료의 주원소 자료를 확보하였다. DK (2022년 제작)의 주원소 분석 결과는 기보고된 KSi-2 (2002년 제작)의 측정값과 오차범위 내에서 일치함을 확인하였다. 이전 연구 결과와 종합해 볼 때, 검출한계 미만인 원소(MnO) 외 주원소 9종(SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, TiO_2, P_2O_5), 강열감량의 측정오차는 ±0.2% 이내로 확인되었다. 또한, 약 20년 전에 제작하여 보관된 KSi-2를 분석하여 얻은 주원소 및 강열감량 측정값이 기보고된 측정값과 오차범위 내 일치하는 것이 확인됨에 따라 유리 용기에 보관된 규암 시료는 시간 경과 및 보관 상태 등에 영향을 받지 않고 안정한 상태를 유지하는 것으로 판단된다. 따라서 덕용 광산에서 채취한 규암 시료의 주원소 조성은 대체로 균질하며 높은 안정성이 입증되었다고 볼 수 있다. 다양한 산업에서 원료 소재로 사용되고 있는 규석·규사의 품질을 확인하기 위한 표준물질의 필요성이 높아지는 시점에서, 덕용 광산의 규암 시료는 국내 상황에 맞는 분석용 표준물질로 시험 평가 분야에서 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글

이 연구는 한국지질자원연구원의 기본사업인 “지질자원물질 시험·감정·분석법의 다양화 및 효율화(24-3119-1)”와 “국내 기반암 잠재적 유해원소 통합관리 및 유해성 평가(24-3121)”의 지원을 받아 수행하였다. 일부는 극지연구소 주요연구사업인 “남극권 맨틀활동과 지체구조진화 연구(PE24050)”의 지원을 받아 수행하였다. 분석 시료를 제공해준 K사 관계자와 XRF 분석 전처리를 도와주신 송영주님께 감사드린다. 이 논문에 대해 유익한 조언과 세심한 심사를 해주신 심사위원님께도 감사드린다.

References

1. O. W. Flörke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W. O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, M. Ettlinger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies, and D. Schiffmann, ‘Silica, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry’, Wiley, 2008.
2. G. H. Kim, D. U. Kim, K. Y. Lee, S. G. Shim, J. T. Park, Y. Y. Yoon, M. G. Yang, S. G. Chun, and S. H. Ahn, ‘Development of certified reference materials for evaluation and standardization’, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, KR-02(C)-13 (2002), Republic of Korea.
3. KIGAM, ‘Yearbook of Minerals Statistics’, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2023.
4. S. G. Choi, B. H. Lee, Y. S. Kim, and G. T. Kim, ‘Utilization and materialization of domestic low grade silica minerals’, EGM, 2006-R-RU11-P-21 (2009), Republic of Korea.
5. M. Y. Jung, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **55**(5), 405-413 (2018). https://doi.org/10.32390/ksmer.2018.55.5.405
6. H.-J. Choi, Y. M. Jo, J. Y. Lee, and S. B. Kim, *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, **17**(1), 181-187 (2016). https://doi.org/10.5762/KAIS.2016.17.1.181
7. JCGM, B. ‘JCGM 200:2012.’ International vocabulary of metrology-Basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd Ed., 50-51, Joint committee for Guides in Metrology, 2012.
8. C. B. Boss and K. J. Fredeen, ‘Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled plasma Optical Emission Spectrometry’, 3rd Ed., PerkinElmer, USA, 2004.
9. J. Xu, Y. Guo, S. Yang, Simon V. Hohl, and W. Zhang, *J. Geochemical Exploration*, **242**, 107090 (2022). https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107090

10. I. P. Sverchkov, I. M. Gembitskaya, V. G. Povarov, and M. A. Chukaeva, *Talanta*, **252**, 123820 (2023). https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123820
11. Y. Kinosaki, Geoscience thematic map of Haenam (1:50,000 scale), Geological survey of Japanese government general of Korea (1929).
12. M. E. Jin, G. M. Sun, S. G. Park, and Y. J. Jwa, *J. Korean Earth Sci. So.*, **38**(6), 421-426 (2017). https://doi.org/10.5467/JKESS.2017.38.6.421
13. M. E. Jin, Y. J. Jwa, S. G. Park, and G. M. Sun, *Korean J. Mineral. Petro.*, **33**(1), 65-71 (2020).
14. A. C. Cheong, Y. J. Jeong, S. Lee, K. Yi, H. J. Jo, H. S. Lee, C. Park, N. K. Kim, X. H. Li, and S. L. Kamo, *Minerals*, **9**(5), 325 (2019). https://doi.org/10.3390/min9050325
15. J. G. Kim, C. K. Park, K. W. Yi, S. A Lee, S. J. Kim, M. J. Jung, and A. C. Cheong, *J. Anal. Sci. Technol.*, **13**, 34 (2022). https://doi.org/10.1186/s40543-022-00342-5
16. Methods for X-ray fluorescence spectrometric analysis of silica stone and silica sand, KS E 3076:2022 (2022. 11. 11.), Republic of Korea.
17. H. J. Jo, Y. S. Yang, G. E. Kim, and H. J. Jo, 71th Conference of Korean Society of Analytical Science, Jeju, Republic of Korea, 21 (2023).