

BSPE 00431-671-7

X-선 형광분석기를 이용한 화강암류의 정량분석 프로그램 개발에 관한 연구

A Study on the Development of Quantitative Analytical
Program of the Granitic Rocks Using an X-ray Fluorescence

1994. 3

한국해양연구소

제 출 문

한국해양연구소 소장 귀하

본 보고서를 'X-선 형광분석기를 이용한 화강암류의 정량분석 프로그램 개발에 관한 연구' 사업의 최종보고서로 제출합니다.

1994년 3월

극지지구과학연구그룹

연구책임자: 이 종 익

요약문

I. 제목

X-선 형광분석기를 이용한 화강암류의 정량분석 프로그램 개발에 관한 연구

II. 연구목적 및 중요성

1. 연구목적

X-선 형광분석기의 정량분석 능력향상을 위해 SiO_2 성분이 매우 높은 화강암류에 대한 주성분원소 분석프로그램을 제작 완성한다.

2. 연구의 중요성

극지지구과학연구그룹에서는 4년전부터 보유하고 있는 X-선 형광분석기 (Philips Model; PW-1480)의 분석능력 향상을 위해 꾸준한 실험을 계속해 오고 있다. 그러나 작년까지 완성된 주성분원소 분석프로그램을 검토해 본 결과 SiO_2 조성이 비교적 낮은 현무암 및 안산암류에 대한 분석결과는 매우 좋은 편이나 SiO_2 함량이 높은 화강암류는 SiO_2 , Na_2O 및 MgO 등 일부 원소의 분석결과에서 오차가 비교적 크다는 것이 발견되었다. 따라서 분석가능한 조성범위의 확대와 더불어 함량이 매우 낮은 원소에 대한 분석도 가능한 프로그램을 제작하는 것이 중요하다. 또 완성된 프로그램은 소내외에서 분석 수요가 급증하고

있는 퇴적물에 대한 정량분석을 위해서도 크게 기여할 것으로 생각된다.

III. 연구내용 및 범위

1. 연구내용

본 연구는 SiO_2 조성이 80%에 가까운 시료를 정량분석할 수 있는 프로그램을 제작함과 아울러 함량이 낮아 강도가 낮게 검출되는 원소의 분석도 가능하도록 하는 것이다. 이를 위해 기존에 설정된 여러 기기작동 변수들을 종합적으로 검토하였고, 화성암류 뿐만 아니라 퇴적물 및 단일광물로 된 많은 표준시료를 분석하였다. 각 원소의 조성범위가 매우 넓게 잡힐 수 있는 표준시료들을 최종적으로 선정하여 프로그램을 제작하였으며, 분석오차에 대한 검증을 위해 표준시료 및 경주 남산 화강암류를 이용해 정밀도와 정확도를 구하였다.

2. 연구범위

- 분석가능 범위 확대를 위한 다양한 표준시료 확보
- 기기작동 변수의 종합검토
- 암석 및 퇴적물에 대한 분석프로그램 제작
- 오차 검증

IV. 연구결과 및 활용방안

본 연구를 통해 정밀도 및 정확도가 매우 높은 정량분석 프로그램이 완성되었으며, 기기작동에 관한 많은 기술도 습득되었다. 완성된 프로그램은 남

극에서 채취된 다양한 화성암류 뿐만아니라 여러종류의 퇴적물도 분석이 가능하게 되어 소내외적으로 그 활용도가 매우 높아졌다. 프로그램 제작과정에서 습득된 기술은 이후 미량원소 분석프로그램 제작에도 응용될 것이다.

SUMMARY

I. Title

A Study on the Development of Quantitative Analytical Program of the Granitic Rocks Using an X-ray Fluorescence

II. Purpose and Importance of the Study

1. Purpose

The purpose of the study is to make an XRF analytical program of the major elements in SiO₂-rich granitic rocks.

2. Importance

An XRF analytical program made in Polar Geosciences Research Group of KORDI has produced the reliable results on the SiO₂-poor igneous rocks. But in the SiO₂-rich granitic rocks, the results of SiO₂, Na₂O and MgO have larger error ranges (>5%). Thus it is necessary to remake an analytical program which can analyze various concentrations. The new analytical program having the better precision and accuracy will contribute to analyze not only various rock samples but also terrestrial or marine sediments

III. Contents and Scope of the Study

1. Contents

The new analytical program "IGNEOUS" can analyze the SiO₂-rich granitic rocks with high precision and accuracy. In the course of the study, all of the parameters were examined many times, and the various rock and sediment samples were analyzed by the program "IGNEOUS". The precision and accuracy of analytical results using standard and unknown samples were finally calculated.

2. Scope

- Collection of the standard materials having various concentrations
- Parameter selection and optimal settings
- Making an analytical program and calibration
- Error testing

IV. Results and Application of the Study

Most of the major elements have more than 97% of precision and 95% of accuracy, though the special elements with very low concentrations (e.g.; TiO₂) exceed these error ranges. The new analytical program can analyze the sediments of various compositions as well as igneous rocks, because its calibration lines were obtained from the standard materials representing the

various concentrations. The technical improvement will be applied to the making a program for trace elements analysis.

CONTENTS

1. Introduction	-----	1
2. System Setup	-----	2
3. Parameter Selection and Optimal Settings	-----	3
3-1. kV and mA Settings	-----	6
3-2. Choice of Crystals	-----	6
3-3. Selection of Detectors	-----	9
4. Sample Preparations	-----	9
4-1. Selection of Standard Materials	-----	9
4-2. Glass Bead Making	-----	10
5. Corrections	-----	11
5-1. Drift Correction	-----	11
5-2. Spectral Corrections	-----	13
5-3. Correction of "Matrix Effect"	-----	15
6. Calibration	-----	16
6-1. Calculation of Regression Lines	-----	16
6-2. Analytical Program Assembly	-----	19
7. Results and Discussion	-----	21
7-1. Calibration Result	-----	21
7-2. Accuracy	-----	22
7-3. Precision	-----	26
8. Conclusions	-----	31

References	-----33
Appendix	-----34

List of Tables

Table 1. Parameter selection and optimal settings of X-ray spectr	-----7
Table 2. Selected crystals and their properties	-----8
Table 3. Analytical program "IGNEOUS"	-----20
Table 4. Recommended and measured values of the standard samples	-----23
Table 5. Tests of precision performed on basalt standard JB-1a	-----27
Table 6. Tests of precision performed on granite standard JG-2	-----28
Table 7. Tests of precision performed on Kyeongju Namsan granite 92060603	-----29
Table 8. Tests of precision performed on Kyeongju Namsan granite 92060604	-----30

List of Figures

Fig. 1. Schematic system design of X-ray spectrometer	-----4
Fig. 2. Schematic diagram of PW 1480 X-ray spectrometer	-----5
Fig. 3. Diagrams illustrating direct drift correction (left) and buffered drift correction (right)	-----12
Fig. 4. Constant background correction	-----14
Fig. 5. Sloping background correction	-----14
Fig. 6. Diagram showing calibration line setting	-----18

목 차

1. 서론	-----	1
2. 시스템 구성	-----	2
3. 기기작동 변수의 최적화	-----	3
3-1. 전압 및 전류	-----	6
3-2. 분광결정의 선택	-----	6
3-3. 검출기	-----	9
4. 시료 제작	-----	9
4-1. 표준시료의 선정	-----	9
4-2. Glass Bead 제작	-----	10
5. 보정	-----	11
5-1. 측정값 변이 보정	-----	11
5-2. 스펙트럼 보정	-----	13
5-3. 기질효과 보정	-----	15
6. 검정	-----	16
6-1. 검정선 계산	-----	16
6-2. 분석프로그램 제작	-----	19
7. 결과 및 토의	-----	21
7-1. 검정 결과	-----	21
7-2. 분석 정확도	-----	22
7-3. 분석 정밀도	-----	26
8. 결론	-----	31

참고문헌	-----33
부록	-----34

1. 서론

X-선 형광분석기는 1950년대 중반부터 양산되기 시작했는데 초기에는 철광업등의 여러 공업 분야에서 품질관리용으로 사용되었다. 그후 지질학 분야에도 응용되기 시작했으나, 이때는 시료처리법 및 기질보정법등이 확립되지 않아 매우 제한적인 원소에 대한 분석만이 이루어졌다. 1970년대 부터 시료처리법으로 glass bead를 사용하는 방법이 도입되자 X-선 형광분석기를 이용한 정량 분석은 암석의 주성분원소 분석에 있어서 가장 정확하고 빠른 방법으로 정착되게 되었다. 또한 컴퓨터의 장착은 기질효과에 대한 보정을 용이하게 하여 분석 오차를 상당히 줄일 수 있게 되었다.

X-선 형광분석기는 원자번호 5번 (Boron) 부터 92번 (Uranium)까지의 원소를 ppm단위까지 분석할 수 있는데, 실제적으로는 원자번호 11번 (Sodium)부터 주로 분석에 이용된다. X-선 형광분석은 표준시료의 조성범위에 따라 원소의 분석가능 범위가 한정되고, 원자번호가 낮고 함량이 낮을수록 정밀도가 떨어지는 단점이 있음에도 불구하고 다음과 같은 장점으로 인하여 지질학 분야의 전암분석 기기로서 가장 많이 활용되고 있다 (Taggart et al., 1987). 첫째 고체 및 분말시료뿐만 아니라 액체 또는 가스등 다양한 시료를 분석할 수 있고, 둘째 비파괴분석을 하기때문에 반복측정을 통해 재현성 및 정밀도를 검증할 수 있다. 셋째 한개의 시료에서 여러원소를 동시에 측정할 수 있기때문에 원소별로 시료를 준비할 필요가 없다.

X-선 형광분석은 30-100kV의 전압하의 X-선관에서 발생한 X-선이 가압성형된 powder pellet이나 용제를 섞어 용융시킨 glass bead에 조사되어 시료를

구성하고 있는 원소의 궤도전자를 여기시킨다. 여기 상태의 전자가 기저상태로 돌아감으로써 연속적인 전자 재배열이 일어나는 동안 원소의 특성에 따른 형광 X-선이 방출되며, 적절한 분광결정에 의해 파장에 따라 일정한 각도로 회절된 이 특성 X-선의 강도를 검출기로 측정하여 표준시료의 것과 비교하여 원소분석을 한다.

극지지구과학연구그룹내에 설치되어 있는 X-선 형광분석기는 Philips사의 PW1480 모델로 주로 암석 및 퇴적물의 정량분석을 위한 시스템으로 구성되어 있다. 또 많은 시료를 빠르게 분석하기 위해 시료를 30개까지 장착할 수 있는 sample changer가 부착되어 있다. 주성분원소 분석은 시료를 glass bead로 만들어 측정하는데, 이 glass bead는 역시 Philips사의 Automatic Bead Machine (PERL'X)에 의해 제작된다. 이 기기는 모든 작동법이 입력된 프로그램에 의해 제어되기때문에 동일한 조건에서 연속적으로 glass bead를 제작할 수 있는 장점이 있다.

본 연구는 SiO₂ 함량이 매우 높은 화강암류에 대해서도 정밀도가 높은 분석이 가능한 프로그램을 제작하는 것을 일차목적으로 하고 있으며, 이 작업을 통해 함량이 낮아 분석오차가 컸던 몇개의 원소에 대한 분석능력을 향상시키려고 했다. 완성된 프로그램은 다양한 조성범위의 시료에 대한 정량분석이 가능하게 되어 화성암류 뿐만 아니라, 소내외적으로 수요가 급증하는 육상 및 해양퇴적물에 대한 분석도 가능하게 되어 그 활용도가 매우 높아졌다.

2. 시스템 구성

본 연구그룹에 설치된 X-선 형광분석기는 분광결정의 특성에 의해 특

성 X-선의 파장에 따라 분광하는 파장분광형 스펙트로미터 (Wave Dispersive Spectrometer)이며, 분석하고자 하는 원소를 분광각도에 따라 채널로 설정하여 한채널을 측정후 다음채널을 측정하는 sequential type이다. X-선 발생장치의 최대허용전압은 60kV이며 Sc/Mo관구를 장착하여 지질학관련 시료의 분석을 용이하게 하였다.

X-선 형광분석기는 X-선 발생장치, 시료 및 분광구, 검출부와 프로그램 설정장치부로 구성되어 있는데, 이에 대한 모식도는 Fig. 1과 Fig. 2와 같다. X-선 발생장치에는 Sc/Mo 대음극관구를 설치하여 지질학관련 시료 특히 경원소의 분석이 용이하도록 하였고, X-선이 방출하는 창에는 X-선의 흡수가 적은 2 μ -m 두께의 Beryllium window를 부착했다. 주성분원소 분석을 위한 시료는 용제를 섞어 용융시킨 glass bead를 사용했으며, X-선의 조사방식은 하방으로부터 조사하는 저면조사방식을 택했다. 정량분석시에는 시료에 X-선을 균일하게 조사시키기위해 일정한 속도로 회전시키는 spin을 장착했다. 분광부는 조사된 X-선이 평행하게 진행되도록 1차 collimator를 시료와 분광결정 사이에 설치했으며 8개의 분광결정(주성분 원소분석시에는 5개만 사용)을 설치했다. 검출부에는 가스비례 검출기와 그뒤에 섬광계수 검출기를 설치하여 다양한 원소의 측정이 가능하도록 했으며, 프로그램 설정장치부에는 측정조건을 설정하고, 기기를 작동시키며, 검정선의 작성 및 보정을 위한 프로그램이 포함되어 있다.

3. 기기작동 변수의 최적화

X-선 형광분석기의 분석능력을 최적화시키는 변수들은 매우 복잡한데, 이 변수들에는 X-선관의 종류, 전압 및 전류, mask의 종류 및 크기, collimator의

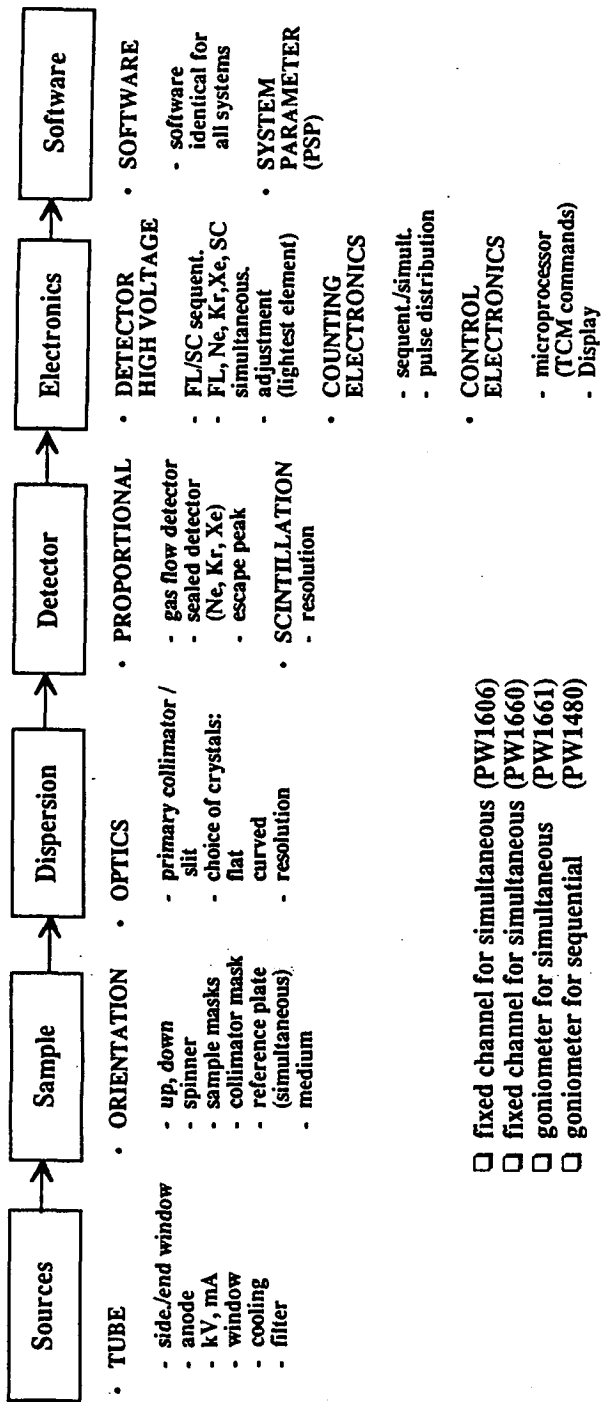


Fig. 1. Schematic system design of X-ray spectrometer.

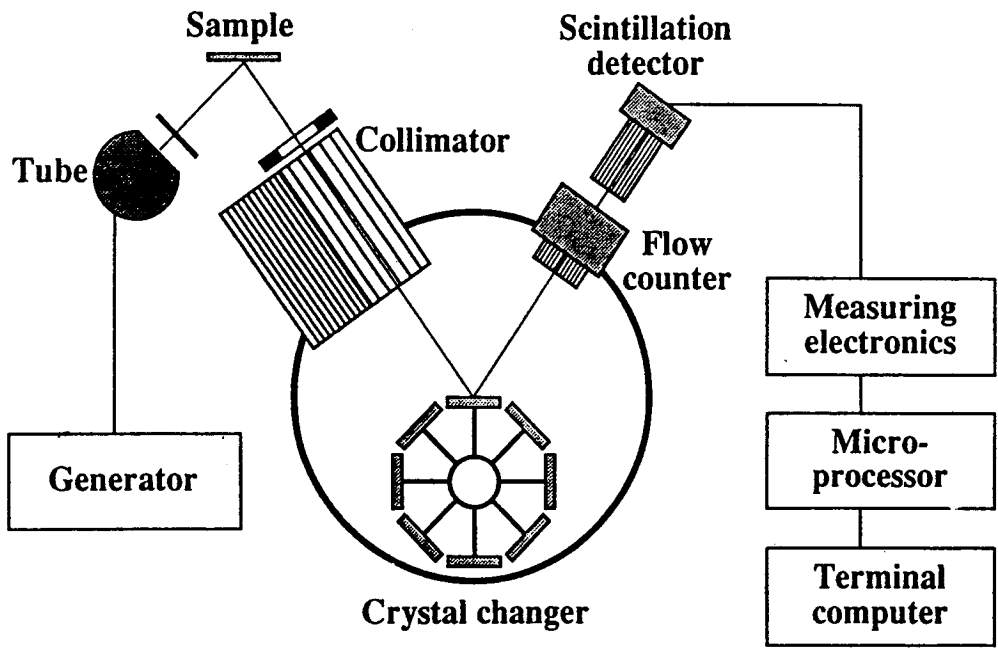


Fig. 2. Schematic diagram of PW 1480 X-ray spectrometer.

종류, filter의 사용여부, 분광결정 및 검출기등이 포함된다. X-선관은 Sc/Mo관으로 고정했고, collimator는 강도가 낮은 P까지는 coarse collimator를 K부터는 fine collimator를 설치했으나, Ti의 경우 X-선관으로 부터의 Sc K β 의 간섭을 받기때문에 검출강도를 높이기위해 coarse collimator를 설치했다. Mask는 직경 24mm Cu mask로 고정했다. 기타 X-선 형광분석에 이용한 적정조건들은 Table 1과 같다.

3-1 전압 및 전류

본 X-선 형광분석기는 최대허용전압이 60kV, 최대허용전류 75mA 그리고 최대부하가 3kW로 정해져있다. X-선 검출강도는 일반적으로 경원소가 전류에 영향을 많이 받고, 중원소가 전압에 영향을 많이 받기때문에 Fe까지의 주성분원소 분석은 40kV/60mA로 설정하였다.

3-2. 분광결정의 선택

스펙트로미터는 5° -147° 범위의 2 θ 회절각에서 X-선을 측정할 수 있다. 그러나 0.6-12Å의 전파장을 회절시킬수 있는 분광결정은 존재하지 않기때문에, 분석하고자 하는 원소에 따라 요구되는 파장의 전 범위를 분광시킬 수 있는 분광결정을 선택해야 한다. 분광결정의 선택은 특정원소에 대해 적절한 분광각도를 갖고 분석 가능한 강도를 나타내는 지를 확인해야 하는데 회절결정의 2d 격자간격이 클수록 검출강도는 증가하나 분광각이 작아져 분해능이 떨어진다. 최종적으로 선정된 분광결정과 그 성질은 Table 2와 같다. Na과 Mg의 K α -선

Table 1. Parameter selection and optimal settings of X-ray spectrometer.

Name	Line	kV	mA	Filter	Collimator	Crystal	Order	Angle	Offset	Detector	Lower level	Upperlevel
									+ -			
Al	KA	40	60	Out	Coarse	PE	1	145.14	0	FL	20	80
Ca	KA	40	60	Out	Fine	LIF200	1	113.5	1.5	FL	20	80
Fe	KA	40	60	Out	Fine	LIF200	1	57.86	1	FL	15	80
K	KA	40	60	Out	Fine	LIF200	1	137.11	2.6	FL	20	80
Mg	KA	40	60	Out	Coarse	PX1	1	22.22	2.4	FL	30	80
Mn	KA	40	60	Out	Fine	LIF200	1	63.305	0.9	FL	15	80
Na	KA	40	60	Out	Coarse	PX1	1	26.925	2.9	FL	30	60
P	KA	40	60	Out	Coarse	GE	1	141.14	2.4	FL	38	70
Si	KA	40	60	Out	Coarse	INSB	1	144.69	0	FL	20	80
Ti	KA	40	60	Out	Coarse	LIF200	1	86.505	0	FL	10	80

Table 2. Selected crystals and their properties.

Crystal	Symbol	structure	2d value in nm	elemental range
Lithium fluoride	Lif(200)	Cubic	0.402	K - U
Germanium (curved)	Ge(111)	Cubic	0.653	P - Cl
Indium antimonide	InSb(111)		0.748	Si
Penta-erythritol methane (curved)	PE(002)	Tetragonal	0.874	Al - Cl
Synthetic multi-layer	PX-1	Synthetic	5	O - Mg

분광을 위해 종래에는 TIAP를 사용했으나 함량이 낮은 시료들에서는 검출강도가 나타나지 않아 이 보다 검출강도가 높은 PX-1을 사용하였다. 그리고 Al K α -선의 분광은 PE결정을, Si K α -선의 분광은 InSb결정을, 그리고 P K α 의 분광은 PE 결정을 사용하였다. K부터 Fe까지의 중원소의 K α -선은 모두 LiF200을 사용하여 분광하도록 하였다.

3-3. 검출기

본 기기의 검출기는 가스비례 검출기 (Gas flow detector)와 섬광계수 검출기 (Scintillation detector)가 있는데, 전자는 1keV에서 6-8keV의 저에너지 X-선 검출에, 후자는 그 이상의 고에너지 X-선 검출에 이용된다. 섬광계수 검출기는 가스비례 검출기를 통해 나온 회절빔이 들어가도록 그 바로뒤에 설치되어 있다. 주성분원소 Na (1.041 keV)부터 Fe (6.398 keV)까지는 비교적 에너지 준위가 낮기때문에 가스비례 검출기로 강도를 측정하도록 설치하였다.

4. 시료제작

4-1. 표준시료의 선정

표준시료의 선정은 기존에 확보된 국제공인 표준시료 50여점 중에서 화성암 암석시료를 중심으로 선정하였다. 시료는 주로 일본지질조사소에서 제작한 화성암 표준시료와 프랑스산 표준시료 (1개의 광물시료 포함)로 구성되어 있다. 일본 표준시료의 화학분석치는 Ando et al, (1989)에서 인용했으며, 프랑

스의 표준시료는 Govindaraju (1989)에서 인용했다. 그러나 분석하고자 하는 10개의 원소 (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P)의 분석범위를 최대한 넓히기 위하여 표준시료를 최종적으로 17개로 제한하여 선정했다. 선정된 시료 중에는 P와 Ti의 분석가능 최대치를 확대하기 위하여 일본동북 대학교에서 습식분석을 실시한 울릉도 화산암류 (Kim, 1985)를 2개 첨가시켰다.

4-2. glass bead 제작

주성분원소의 분석은 주로 시료를 Lithium Tetraborate ($Li_2B_4O_7$) 등의 용제와 시료를 혼합하여 고온에서 용융시켜 glass bead로 만들어 실시한다. 이러한 용융법은 시간소모가 비교적 크고 시료가 희석되기때문에 강도가 낮아져 미량성분의 분석에는 적합하지 않은 단점이 있으나, 입자크기의 효과 및 기질효과를 줄일 수 있고 시료를 매우 균질하게 제작할 수 있는 장점이 있다. glass bead의 제작은 Philips사의 PERL'X Bead Machine을 이용했다. 이하 glass bead를 제작하는 과정은 다음과 같다.

- 1) 시료를 건조 ($105^{\circ}C$ 전기오븐 내에서 하루동안 방치)시켜 시료에 함유되어 있는 흡착수 (H_2O)를 제거한 후 무게를 측정한다.
- 2) $950^{\circ}C$ furnace에서 30분간 가열시키고, 진공 desiccator에서 냉각시킨 후, 무게를 측정한다.
- 3) 역시 같은 방법으로 흡착수를 제거한 용제 (lithium tetraborate, $Li_2B_4O_7$)와 시료를 10대 1의 비율 (4g : 0.4g)로 혼합한다.
- 4) 이 혼합시료를 백금도가니 (Pt-5%Au)에 넣고 Bead Machine을 이용하여 용융

시킨다.

- 5) 용융시키기 전에 시료에 $\text{LiBr} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.1g/cc)를 한 방울 적하시켜 용융시 glass bead의 점성을 저하시킨다.
- 6) 용융과정은 두단계로 나뉘어지는데 1차용융은 800℃에서 5분간 실시한다.
- 7) 2차용융은 1050℃에서 4분간 실시하는데 이때는 도가니가 수초간격으로 45° 정도 좌우로 진동하기때문에 시료와 용제를 균질화시킨다.
- 8) 시료를 주형에 담아 냉각시킨다.

5. 보정

X-선형광분석의 결과로 얻어지는 강도 (intensity)는 기기의 상태뿐만 아니라, 시료의 바탕값의 차이 및 기질효과 등으로 인해 변하기때문에 검정과정에서 이들에 대한 보정을 실시하여야 한다.

5-1. 측정값 변이 보정

X-선 형광분석시에 제작된 검정선은 미지시료의 측정시 매번 새로 제작하는 것이 아니라 특별한 이상이 발견되기 전에는 상당기간 계속해서 사용하기 때문에, 시간 변화와 더불어 검출강도의 차이가 발생한다. 이를 보정하는 방법은 검정선의 기울기만을 보정하는 Direct Drift Correction과 기울기와 바탕값을 보정하는 Buffered Drift Correction이 있는데, 2개이상의 표준시료를 이용하여 실시하는 후자의 경우가 더 효과적이다. 양자의 보정 원리는 Fig. 3에 나타내었다.

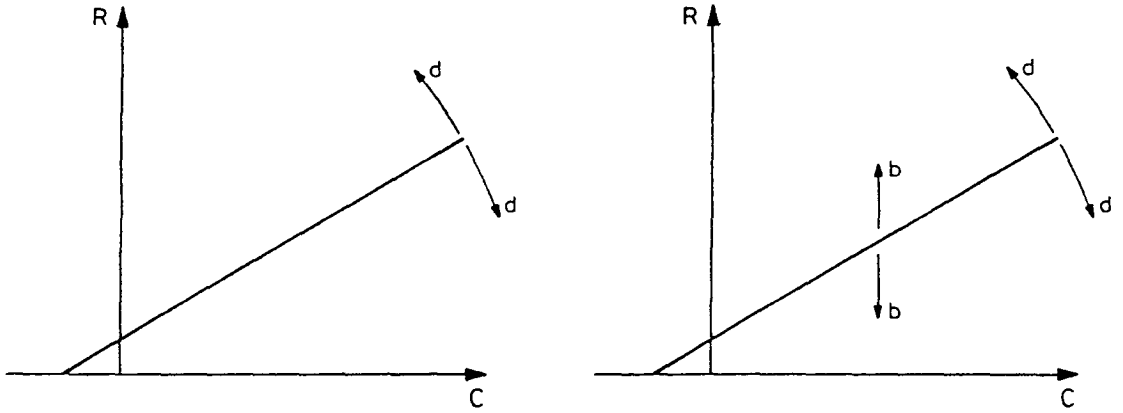


Fig. 3. Diagrams illustrating direct drift correction (left) and buffered drift correction (right).

본 센터에서도 2개의 표준시료를 모니터로 이용하여 **Buffered Drift Correction**을 실시하였고, 처음측정된 값을 기준으로 24시간 주기로 측정값의 차이를 비교하여 검출강도를 보정해 주었다.

이 보정은 먼저 원소별로 검출강도를 측정하고, 기준값과 비교하여 그 차이를 백분률로 표시한 다음 기울기와 바탕값에 대한 보정계수를 계산하여 최종적으로 검출강도를 보정하는 과정으로 이루어져 있다.

5-2. 스펙트럼 보정

총검출강도는 분석대상 원소와 간섭원소를 이용해 바탕값과 선중복에 대해 보정된다.

5-2-1. 일정바탕값 보정

이 방법은 원소의 스펙트럼이 대칭적일때 즉, 좌우의 크기가 일정할 때 다른 원소의 간섭이 없는 한쪽의 검출강도를 측정하여 바탕값을 보정한다 (Fig. 4 참조)

$$R_n = R_p - R_b$$

R_n : net count rate

R_p : peak count rate

R_b : background count rate

5-2-2. 경사바탕값 보정

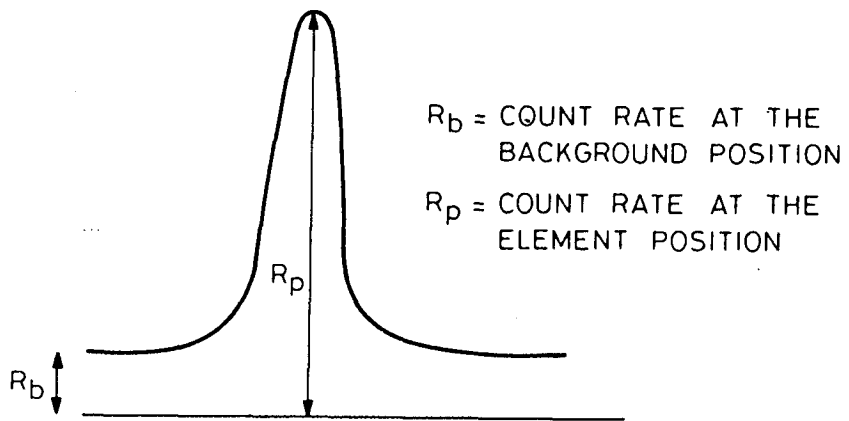


Fig. 4. Constant background correction.

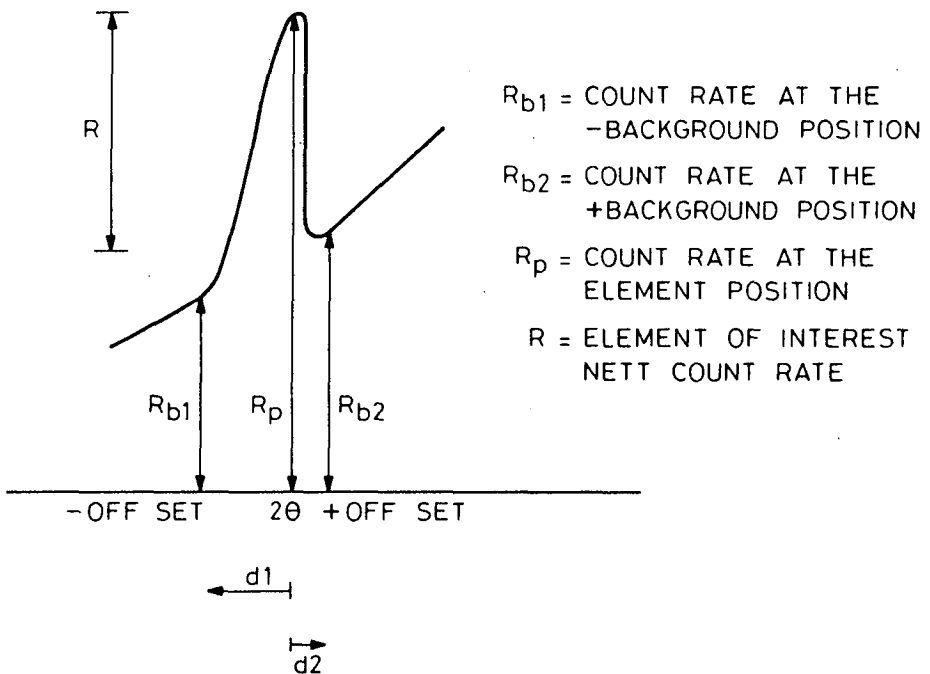


Fig. 5. Sloping background correction.

이 방법은 스펙트럼의 좌우 바탕값의 크기가 다를때 실시하는 것으로 좌우의 offset angle을 정하고 이곳의 검출강도를 측정하여 보정을 실시한다. 이때 peak와 negative offset 사이의 차이를 d1이라하고, positive offset 사이의 차이를 d2라고하면 offset factor는 다음과 같다 (Fig. 5 참조).

$$OC1 = d2 / (d1 + d2) = - \text{offset factor}$$

$$OC2 = d1 / (d1 + d2) = + \text{offset factor}$$

따라서 peak 위치에서 바탕값의 검출강도는 다음과 같이 주어진다.

$$Rbs = OC1 \times Rb1 + OC2 \times Rb2$$

5-2-3. 선중복 보정

분광결정, collimator, 검출기등을 조절하여 분해능을 증가시켜도 두개의 스펙트럼이 중복되는 경우는 선중복에 대한 보정을 실시하여야 한다. 그러나 주성분 원소의 경우 다양한 분광결정을 사용하여 분광각을 조절함으로 선중복은 발생하지 않는다. 따라서 본 프로그램 제작과정에서는 이 과정을 실시하지 않았다.

5-3. 기질효과 보정

표준시료의 순검출강도와 알려진 화학조성과의 사이에는 일직선의 상관관계를 갖아야만 좋은 분석결과를 얻을 수 있다. 그러나 원소의 분석가능한

조성범위를 확대하면 할수록 다른 원소에 의한 흡수 및 강조효과가 커져 선형 관계에서 편차를 보인다. 이를 기질효과라 하는데 이를 보정하는 방법은 여러 가지 있으나 본 프로그램 제작과정에서는 De Jongh model에 의한 보정을 실시하였다.

이 보정은 검정에 사용된 표준시료의 화학조성에 기초를 둔 것으로 흡수와 강조효과가 있는 시료들에서 보다 낮은 검정선을 제작하기 위해 제안되었다. 이 보정의 수학적 표현은 다음과 같다.

$$C(i) = D(i) - \sum_l L(i,l) \times C(l) + E(i) \times \frac{R(i)}{R(s)} \times \left[1 + \sum_j a(i,j) \times \frac{C(j)}{100} \right]$$

C(i) : 원소 i의 백분율 농도

D(i) : 원소 i의 고정바탕값에 대한 보정요소

L(i,l) : 원소 i의 선중복에 대한 선중복 보정요소

C(l) : 원소 l의 백분율 농도

E(i) : 원소 i에 대한 검정선의 역 slope를 나타내는 검정상수

R(i) : 원소 i의 순검출강도

R(s) : 내부 ratio channel "s"의 순검출강도, 내부 ratio channel이 없는 경우는 R(s) = 1

a(i,j) : 원소 i에서 원소 j에 대한 기질보정 상수

C(j) : 원소 j의 백분율 농도

6. 검 정

6-1. 검정선 계산

미지시료의 정량분석은 반드시표준시료를 이용해 검정선을 제작한 후에 이와 비교하여 실시한다. 따라서 미지시료와 표준시료의 전처리작업 (주로 glass bead 제작)이 동일한 경우 분석결과의 신뢰도는 선형의 검정선을 어떻게 잘 만드느냐에 달려있다.

검정선은 순검출강도 (R)를 y-축으로 하고 화학조성 (C)을 x-축으로 하면 경사 (S)와 y-축 절편 (Rb)에 의해 고정되는데 (Fig. 6), 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$R = S \times C + Rb$$

이 식을 농도에 관해 정리하면

$$C = D + ER$$

$$D = -Rb/S$$

$$E = 1/S \quad \text{가 된다.}$$

위 식을 이용해 표준시료의 검정선을 제작할 때 필요한 regression 변수들은 다음과 같다.

1) Error weighting function : F(c)

$$F(c) = \sqrt{C + \text{Constant}}$$

C : Calibration의 농도

Constant : 주성분원소 = 0.1, 미량원소 = 1000

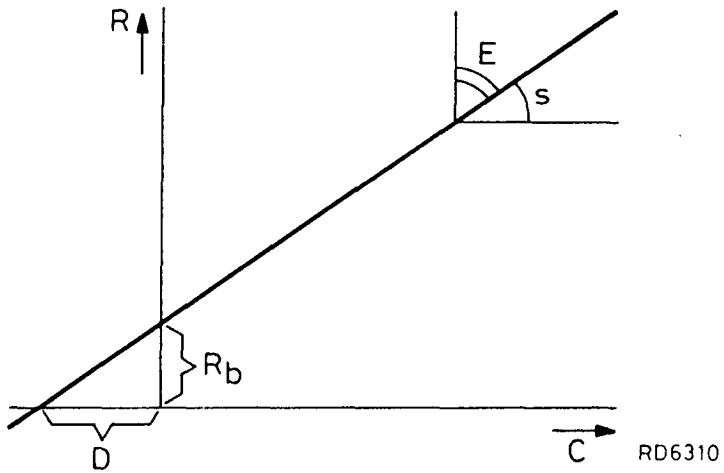


Fig. 6. Diagram showing calibration line setting.

- 2) E값 : 검정선의 기울기, 반드시 계산되어야 함
- 3) D값 : 검정선이 x-축과 만나는 점의 값, 고정된 경우는 계산하지 않음. -값으로 잡혀야 저농도의 원소분석이 가능
- 4) RMS 값 : 항상 다음의 식으로 계산

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (C_{chem} - C_{calc})^2}{n - k}}$$

Cchem : 검정용 표준시료의 분석된 농도

Ccalc : 검정용 표준시료의 계산된 농도

n : 계산에 이용된 시료의 수

k : 계산된 계수의 수

- 5) K-factor : 다음식에 의해 계산

$$K = \sqrt{\frac{\sum [(C_{chem} - C_{calc})^2 / (C_{chem} + C)]}{n - k}}$$

C : 상수

6-2. 분석 프로그램 제작

표준시료 및 미지시료의 주성분원소 분석을 위해 제작된 프로그램 "IGNEOUS" 는 Table 3과 같다. 측정시간은 좌우 바탕값에서 대체로 24초, peak에서 50초로 주었으나, 원자번호가 작아 검출강도가 낮은 Na와 Mg, 그리고 Sc/Mo X-선관에서 방출되는 Sc K β의 영향을 받는 Ti K α에 대해서만 좌우 바탕값에서 50초, peak에서 100초로 주었다. 결국 한 시료를 분석하는데 약 20분이 소

Table 3. Analytical program "IGNEOUS".

KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE. 17-JUL-94 19:53
 AP: IGNEOUS Recal.: YES Created: 15-OCT-91 14:15 Revised: 15-JUL-94 16:09
 AP FOR IGNEOUS ROCKS Ch.Mask: SMALL Req. data: none
 CP: IGNEOUS Spinner: IN Delay: 3 s Sum normalisation: NO
 Monitors: IGNEOUS

Channel no code	Reporting name	Print seq	Dec	Units	---Conc.limits---		Meas time	---Corrections---		
					lower	upper		drift	BKG	overl.
1	Fe-	Fe-	0	NONE			24	y		
2	Fe	FeO	4	3	%		50	y	y	
3	Fe+	Fe+	0	NONE			24	y		
4	Mn-	Mn-	0	NONE			24	y		
5	Mn	MnO	5	3	%		50	y	y	
6	Mn+	Mn+	0	NONE			24	y		
7	Ti-	Ti-	0	NONE			50	y		
8	Ti	TiO2	2	3	%		100	y	y	
9	Ca-	Ca-	0	NONE			24	y		
10	Ca	CaO	7	3	%		50	y	y	
11	Ca+	Ca+	0	NONE			24	y		
12	K-	K-	0	NONE			24	y		
13	K	K2O	9	3	%		50	y	y	
14	K+	K+	0	NONE			24	y		
15	P-	P-	0	NONE			24	y		
16	P	P2O5	10	3	%		50	y	y	
17	P+	P+	0	NONE			24	y		
18	Si-	Si-	0	NONE			24	y		
19	Si	SiO2	1	3	%		50	y	y	
20	Al-	Al-	0	NONE			24	y		
21	Al	Al2O3	3	3	%		50	y	y	
22	Mg	MgO	6	3	%		100	y	y	
23	Mg+	Mg+	0	NONE			50	y		
24	Na-	Na-	0	NONE			50	y		
25	Na	Na2O	8	3	%		100	y	y	
26	Na+	Na+	0	NONE			50	y		
27	Su*	Total	11	3	%					

Channel no code	-----Background correction-----					--Line overlap correction---				
	constant	chl	factor	ch2	factor	chl	factor	ch2	factor	
2	Fe	0.0000	Fe-	0.500000	Fe+	0.500000				
5	Mn	0.0000	Mn-	0.500000	Mn+	0.500000				
8	Ti	0.0000	Ti-	1.000000						
10	Ca	0.0000	Ca-	0.500000	Ca+	0.500000				
13	K	0.0000	K-	0.500000	K+	0.500000				
16	P	0.0000	P-	0.460000	P+	0.540000				
19	Si	0.0000	Si-	1.000000						
21	Al	0.0000	Al-	1.000000						
22	Mg	0.0000			Mg+	1.000000				
25	Na	0.0000	Na-	0.620000	Na+	0.380000				

요되도록 하였다.

바탕값 보정상수는 좌우 바탕값의 크기가 같은 Fe, Mn, Ca, K 등은 0.5로 주었으나, 크기가 차이가 나는 P와 Na는 계산에 의한 경사바탕값을 주었다. X-선관으로 부터 방출되는 Sc K β 의 영향을 받는 Ti K α 의 경우는 -바탕값에 대해서만 보정을 했으며, Si와 Al은 +바탕값이 147° 를 넘기때문에 역시 보정을 하지 않았다. Mg의 경우는 함량이 낮을때 -바탕값이 X-선관의 연속스펙트럼의 영향을 많이 받기 때문에 이의 보정을 실시하지 않았다.

7. 결과 및 토의

7-1. 검정 결과

표준시료 17개를 선정하여 주성분원소 10개에 대하여 바탕값 보정과 기질보정을 한 후의 검정결과를 Appendix에 나타내었다. Table의 윗부분과 Fig의 왼쪽 윗부분에는 검정결과를 보여주는 E값, D값, RMS, K-factor등이 실려있다. 또 Table의 윗부분에는 기질효과를 보정한 원소와 보정계수가 실려있고, 아래 부분에는 주성분원소의 검출강도, 화학조성 그리고 계산된 화학조성 및 차이, 시료명칭등이 실려있다. 검정과정에서 검출강도와 농도가 선형관계에서 현저히 벗어나는 시료는 제거하였다. 특히 P와 Ti의 분석가능 범위를 확대하기 위해 사용한 울릉도 화산암류 (UL-9과 UL-16)의 습식분석결과는 Na, Al, Si, Ti, Fe등의 원소에서 오차가 심해 기질효과 보정전에 제거하였다.

검정결과 모든 시료에서 매우 좋은 검정선 (Calibration line)이 얻어졌다. Si의 경우 기질보정을 실시하지 않았음에도 불구하고 2개의 시료를 제외하면

그 검정결과가 매우 좋음 ($RMS = 0.196$)을 알 수 있다. Ti의 경우 X-선관에서 발생하는 $ScK\beta$ 의 영향을 제거하기 위해 + offset의 바탕값 보정을 실시하지 않았음에도 불구하고 Ti $K\alpha$ 의 peak에 보강되어 전체적으로 검출강도가 증가되었다. 따라서 비교적 검정선의 선형도가 떨어졌으므로, 이를 보완하기 위해서는 이후 선중복 보정등을 실시하여야 할 것으로 생각된다.

주성분원소 중에서 가벼운 Na, Mg, Al에 대한 검정선이 매우 좋게 얻어진 것이 매우 좋은 성과 중의 하나이다. 이는 Na와 Mg의 경우 분광결정을 TIAP에서 PX-1으로 교환하여 검출강도를 높이고, 바탕값 및 기질보정을 적절히 실시한 것이 주효한 것으로 생각된다. P부터 Fe까지의 검정 결과는 매우 양호한 편인데 이들은 원자번호가 커 검출강도가 크고, LiF 200 분광결정에서 선중복 효과가 없으며 좌우 바탕값의 크기가 일정해 바탕값보정이 수월했기 때문으로 생각된다.

7-2. 분석 정확도

분석결과의 정확성을 검증하기 위해 조성범위가 다양한 12개의 표준시료 (MICA-Mg, JGb-1, AN-G, JB-3, JB-1a, DR-N, JB-2, JA-2, MA-N, AC-E, JR-1, JG-2)를 선정하여, glass bead를 다시 제작한 후 완성된 프로그램을 이용하여 분석을 실시했다. 표준시료의 기준치와 측정치를 Table 4에 나타내었다. 측정치는 앞서 검정선제작시 실시한 여러 보정들을 실시한 후의 결과이다. 기준치와 측정치의 비교에서 알 수 있는 바와 같이 Ti을 제외하고는 신뢰도가 매우 높은 결과가 얻어졌다. 즉 Na, Mg, Al, Si 그리고 P의 경우는 대체적으로 97% 이상, K와 Fe는 96% 이상, Ca와 Mn은 95% 이상의 정확도를 보인다. 그러나 Ti의 경우는

Table 4. Recommended and measured values of the standard samples.

Elements	MICA-Mg		JGb-1	
	Recommended Value	Measured Value	Recommended Value	Measured Value
(wt.%)				
SiO ₂	38.30	38.32	43.44	43.56
TiO ₂	1.63	1.74	1.62	1.65
Al ₂ O ₃	15.20	15.32	17.66	17.55
FeO	8.42	8.50	13.49	13.77
MnO	0.26	0.26	0.17	0.18
MgO	20.40	20.41	7.83	7.87
CaO	0.08	0.06	11.98	11.82
Na ₂ O	0.12	0.13	1.23	1.22
K ₂ O	10.00	10.21	0.24	0.24
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.05	0.05

Elements	AN-G		JB-3	
	Recommended Value	Measured Value	Recommended Value	Measured Value
(wt.%)				
SiO ₂	46.30	46.46	51.04	50.77
TiO ₂	0.22	0.26	1.45	1.40
Al ₂ O ₃	29.80	30.06	16.89	17.36
FeO	2.99	3.07	10.57	10.94
MnO	0.04	0.04	0.16	0.17
MgO	1.80	1.99	5.20	5.21
CaO	15.90	15.95	9.86	9.87
Na ₂ O	1.63	1.63	2.82	2.68
K ₂ O	0.13	0.14	0.78	0.81
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.29	0.29

Table 4. (continued).

Elements	JB-1a		DR-N	
	Recommended Value	Measured Value	Recommended Value	Measured Value
(wt.%)				
SiO ₂	52.16	52.31	52.85	52.86
TiO ₂	1.30	1.22	1.09	1.13
Al ₂ O ₃	14.51	14.56	17.52	17.45
FeO	8.10	8.31	8.63	8.90
MnO	0.15	0.15	0.22	0.21
MgO	7.75	7.84	4.40	4.30
CaO	9.23	9.48	7.05	7.14
Na ₂ O	2.74	2.72	2.99	2.97
K ₂ O	1.42	1.44	1.70	1.75
P ₂ O ₅	0.26	0.25	0.25	0.24

Elements	JB-2		JA-2	
	Recommended Value	Measured Value	Recommended Value	Measured Value
(wt.%)				
SiO ₂	53.20	53.21	56.18	56.56
TiO ₂	1.19	1.32	0.67	0.71
Al ₂ O ₃	14.67	14.75	15.32	15.66
FeO	12.76	12.85	5.46	5.52
MnO	0.20	0.21	0.11	0.11
MgO	4.66	4.59	7.68	7.72
CaO	9.89	10.02	6.48	6.10
Na ₂ O	2.03	2.08	3.08	3.06
K ₂ O	0.42	0.43	1.80	1.76
P ₂ O ₅	0.10	0.10	0.15	0.15

Table 4. (continued).

Elements	MA-N		AC-E	
	Recommended Value	Measured Value	Recommended Value	Measured Value
(wt.%)				
SiO ₂	66.60	66.78	70.35	70.45
TiO ₂	0.01	0.06	0.11	0.20
Al ₂ O ₃	17.62	17.60	14.70	14.70
FeO	0.42	0.41	2.25	2.17
MnO	0.04	0.04	0.06	0.05
MgO	0.04	0.02	0.03	0.00
CaO	0.59	0.62	0.34	0.38
Na ₂ O	5.84	5.79	6.54	6.44
K ₂ O	3.18	3.11	4.49	4.44
P ₂ O ₅	1.39	1.38	0.01	0.01

Elements	JR-1		JG-2	
	Recommended Value	Measured Value	Recommended Value	Measured Value
(wt.%)				
SiO ₂	75.41	75.94	76.95	77.12
TiO ₂	0.10	0.19	0.04	0.10
Al ₂ O ₃	12.89	12.91	12.41	12.50
FeO	0.85	0.76	0.82	0.81
MnO	0.10	0.09	0.02	0.01
MgO	0.09	0.14	0.04	0.03
CaO	0.63	0.72	0.80	0.72
Na ₂ O	4.10	4.03	3.55	3.54
K ₂ O	4.41	4.24	4.72	4.71
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.00	0.01

대체적으로 90% 내외의 정확도를 나타내는데, 이는 앞서 언급한 대로 X-선관에서 나오는 Sc K β 의 영향을 완전히 제거하지 못한데서 기인한 것으로 생각된다. 또, 각 원소의 함량이 매우 낮은 경우에도 정확도가 떨어지는데 이는 주성분 원소들의 대부분이 원자번호가 낮아 (원자번호 26이하) 강도가 낮게 검출되는데 그 원인이 있는 것으로 본 기기의 분석능력의 한계로 생각된다. 그러나 주성분 원소의 분석결과를 이용해 암석학적인 관점 또는 지구화학적인 관점에서 논의를 전개하는 데는 무리가 없을 것으로 생각된다. Ti의 정확도를 높이기 위해서는 바탕값보정을 다시 실시하는 것도 한 방법이 될 수 있으나, 이후 미량원소의 분석 프로그램을 제작할 때 사용하고자 하는 Rh X-선관을 이용하면 Sc K β 의 선중복 효과를 쉽게 제거할 수 있을 것으로 생각된다.

7-3. 분석 정밀도

분석결과와 정밀도를 알아보기 위해 일본 지질조사소의 표준시료 JB-1a와 JG-2, 그리고 우리나라의 경주 남산에서 채취된 화강암류 2개를 선정하여 glass bead를 새로 제작하고 이들을 10회 반복측정하였다. 먼저 JB-1a에 대해 10회 반복 측정 후의 평균농도와 95%의 신뢰구간에서 구한 상대오차를 Table 5에 제시하였다. 역시 TiO₂의 경우가 오차가 가장 커 약 4.5%를 보이며, K₂O, CaO, MnO, FeO 등은 3%이내의 오차를 보인다. 그러나 가벼운 3주기의 원소들은 오차가 비교적 작아 Na₂O, MgO, P₂O₅ 등은 2% 이내, 그리고 SiO₂, Al₂O₃는 1% 이내의 상대오차를 갖는다.

JG-2와 경주 남산 화강암 시료 2개 (시료번호 92060603과 92060604)에 대한 분석결과를 Table 6, 7, 8에 제시하였다. 분석결과에 나타난 바와 같이 화강

Table 5. Tests of precision performed on basalt standard JB-1a.

Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean	error(2 σ)	error
(wt.%)													
SiO ₂	52.30	52.28	52.21	52.28	52.25	52.20	52.41	52.30	52.30	52.27	52.28	0.107	0.205
TiO ₂	1.153	1.162	1.136	1.184	1.190	1.134	1.204	1.188	1.192	1.132	1.168	0.052	4.450
Al ₂ O ₃	14.56	14.51	14.54	14.52	14.51	14.48	14.52	14.48	14.51	14.50	14.51	0.045	0.308
FeO	8.29	8.14	8.25	8.11	8.25	7.98	8.09	8.05	8.25	8.24	8.16	0.199	2.436
MnO	0.146	0.144	0.147	0.142	0.146	0.142	0.142	0.143	0.147	0.148	0.145	0.004	3.094
MgO	7.84	7.72	7.77	7.72	7.80	7.80	7.80	7.80	7.71	7.79	7.78	0.084	1.084
CaO	9.48	9.42	9.40	9.33	9.46	9.16	9.11	9.40	9.45	9.48	9.37	0.520	2.668
Na ₂ O	2.70	2.73	2.75	2.67	2.75	2.71	2.72	2.75	2.68	2.73	2.72	0.051	1.882
K ₂ O	1.44	1.44	1.42	1.42	1.43	1.39	1.39	1.43	1.43	1.43	1.42	0.030	2.127
P ₂ O ₅	0.252	0.254	0.253	0.249	0.255	0.251	0.251	0.251	0.253	0.252	0.252	0.003	1.301

Table 6. Tests of precision performed on granite standard JG-2.

Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean
(wt.%)											
SiO ₂	77.00	76.93	76.90	77.02	77.03	76.89	77.03	77.06	77.09	76.87	76.98
TiO ₂	0.027	0.031	0.000	0.045	0.067	0.003	0.043	0.061	0.069	0.012	0.036
Al ₂ O ₃	12.51	12.46	12.46	12.51	12.45	12.46	12.48	12.48	12.48	12.42	12.47
FeO	0.85	0.84	0.83	0.83	0.84	0.80	0.83	0.48	0.85	0.85	0.80
MnO	0.013	0.013	0.012	0.012	0.014	0.011	0.013	0.013	0.013	0.014	0.013
MgO	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03	0.04	0.05	0.01	0.04	0.05	0.04
CaO	0.73	0.73	0.73	0.72	0.73	0.71	0.71	0.72	0.73	0.73	0.72
Na ₂ O	3.58	3.55	3.56	3.60	3.57	3.57	3.55	3.57	3.55	3.56	3.57
K ₂ O	4.75	4.74	4.75	4.67	4.74	4.62	4.65	4.68	4.75	4.74	4.71
P ₂ O ₅	0.011	0.010	0.009	0.010	0.009	0.010	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010

Table 7. Tests of precision performed on Kyeongju Namsan granite 92060603.

Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean
(wt.%)											
SiO ₂	75.79	75.67	75.76	75.77	75.78	75.84	75.69	75.83	75.85	75.73	75.77
TiO ₂	0.091	0.068	0.092	0.114	0.096	0.113	0.086	0.102	0.108	0.089	0.096
Al ₂ O ₃	11.69	11.68	11.70	11.65	11.69	11.68	11.67	11.73	11.68	11.65	11.68
FeO	1.36	1.36	1.35	1.34	1.36	1.31	1.32	1.36	1.37	1.36	1.35
MnO	0.041	0.041	0.044	0.041	0.041	0.036	0.040	0.040	0.041	0.041	0.041
MgO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.28	0.28	0.27	0.27	0.28	0.26	0.27	0.25	0.27	0.27	0.27
Na ₂ O	4.32	4.33	4.32	4.33	4.31	4.31	4.34	4.32	4.32	4.34	4.32
K ₂ O	4.26	4.26	4.24	4.26	4.25	4.10	4.14	4.23	4.23	4.23	4.22
P ₂ O ₅	0.006	0.005	0.006	0.006	0.005	0.004	0.005	0.007	0.006	0.006	0.006

Table 8. Tests of precision performed on Kyeongju Namsan granite 92060604.

Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	mean
(wt.%)											
SiO ₂	77.58	77.55	77.71	77.62	77.59	77.61	77.66	77.74	77.73	77.66	77.65
TiO ₂	0.089	0.083	0.081	0.081	0.112	0.096	0.090	0.120	0.113	0.110	0.098
Al ₂ O ₃	11.81	11.77	11.80	11.80	11.82	11.77	11.79	11.82	11.81	11.78	11.80
FeO	1.25	1.24	1.22	1.23	1.24	1.23	1.21	1.25	1.25	1.25	1.24
MnO	0.027	0.026	0.026	0.022	0.027	0.025	0.025	0.026	0.028	0.025	0.026
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Na ₂ O	4.14	4.15	4.17	4.12	4.13	4.13	4.11	4.11	4.13	4.11	4.13
K ₂ O	4.37	4.39	4.36	4.33	4.38	4.33	4.26	4.37	4.35	4.38	4.35
P ₂ O ₅	0.008	0.060	0.005	0.008	0.009	0.006	0.007	0.009	0.007	0.006	0.013

암을 구성하는 주성분인 원소인 SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO 등은 앞서 제시한 JB-1a의 분석결과의 오차범위와 일치함을 알 수 있다. 다른 원소들의 경우는 이들 화강암류가 모두 극단적으로 분화가 진행된 것이어서 그 농도가 매우 낮은 관계로 상대오차를 계산한다는 것이 무의미하다. 그러나 10회 반복 측정된 결과를 보면 그 농도차이가 매우 적은 범위에서 변하고 있어 정밀도가 떨어지는 것은 아님을 알 수 있다. 특히 경주 남산 화강암류는 매우 균질한 암체로 구성되어 있기 때문에 기존의 연구결과 (윤성효, 황인호, 1990; Iiyama & Fontelles, 1981)와도 비교가 가능한데, 이들의 분석결과와 비교하여도 유의미한 오차를 발견할 수 없었다. 따라서 완성된 프로그램 "IGNEOUS"는 현무암류 부터 극단적으로 분화가 진행된 화강암류까지 대부분의 화성암류에 대해 높은 정밀도로 분석이 가능하다. 앞서 언급한 바와 같이 상대오차가 비교적 큰 몇몇 원소는 이후 검증 작업을 계속하여 보완하면 오차를 더 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

8. 결론

이상의 연구에서 분석 정확도와 정밀도가 높고 분석가능범위도 비교적 넓은 프로그램이 완성되었다. 프로그램 "IGNEOUS"로 분석이 가능한 각 원소의 범위는 다음과 같다.

SiO_2	38.00 - 77.00	TiO_2	0.00 - 3.30
Al_2O_3	10.00 - 30.00	FeO	0.40 - 13.50
MnO	0.00 - 0.26	MgO	0.00 - 20.5
CaO	0.00 - 16.00	Na_2O	0.10 - 6.60

K_2O

0.10 - 10.00

P_2O_5

0.00 - 1.40

또 이 프로그램은 대부분의 화성암류 뿐만 아니라 이질 기원의 변성퇴적암류 및 쇄설성 퇴적물등도 분석이 가능하여 소내외의 여러 시료들에 대한 분석에도 유용할 것이다. 이후 정밀도가 비교적 떨어지는 원소들에 대한 보완 및 분석가능 범위 확장에 대한 연구가 계속될 것이다. 또 축적된 이론적 배경 및 기술은 미량원소 분석 프로그램 제작에도 많은 도움을 줄 것으로 생각된다.

끝으로 표준시료의 수집에 기꺼이 응해준 일본 지질조사소의 K. Hujimoto 박사, 프랑스 Mines de Saint-Etienne의 J. Moutte 박사 그리고 한국 자원연구소의 김윤규 박사께 깊은 감사를 드린다. 또 glass bead 제작 및 프로그램 제작의 전과정에 도움을 아끼지 않은 극지연구센터의 강천윤님, 양영선님, 이미정님께도 심심한 사의를 표한다.

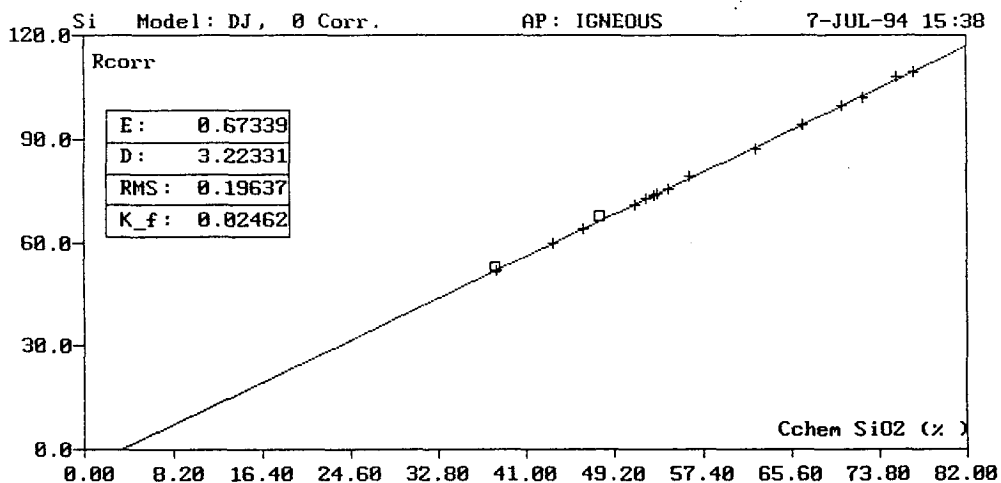
참고문헌

- 윤성효, 황인호, 1990, 경주 남산 일대의 화강암의 암석학 및 지구화학의 특성, 한국지구과학회지, 11, 51-66.
- Ando, A., Kamioka, H., Terashima, S. and Itoh, S., 1989, 1989 values for GSK rock reference samples, "Igneous rock series", *Geochem. J.*, 23, 143-148.
- Govindaraju, K., 1989, 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards, *Geostandards Newsletter*, 13, Spec. Issue.
- Iiyama, J. T. and Fonteilles, M., 1981, Mesozoic granitic rocks of southern Korea reviewed from major constituents and petrography: in A. Tsusue (ed.), *Petrographic provinces of granitoids and associated metallic ore deposits in South Korean Peninsula*, 77-107.
- Kim, Y. K., 1985, Petrology of Ullung volcanic island, Korea: Part 2, Petrography and bulk chemical composition, *J. Japan Assoc. Min. Petrol. Econ. Geol.*, 80, 292-303.
- Taggart, J. E., Lindsay, J. R. Jr., Scott, B. A., Vivit, D. V., Bartel, A. J. and Stewart, K. C., 1987, Analysis of geologic materials by wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence spectrometry, *USGS Bulletin*, 1770, E1-E19.

Appendix 1. Calibration results of analytical program "IGNEOUS".

KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE. 7-JUL-94 15:38
 Si SiO2 Used standards: 15 Calc. parameters: 2 7-JUL-94 15:37
 AP: IGNEOUS Conc. file: IGNEOUS Countrate file: JI940705 Unit: %
 RMS: 0.19637 K-factor: 0.02462 Error weighting: Sq. root(C + 0.10000)
 Model: DJ E: 0.67339 D: 3.22331

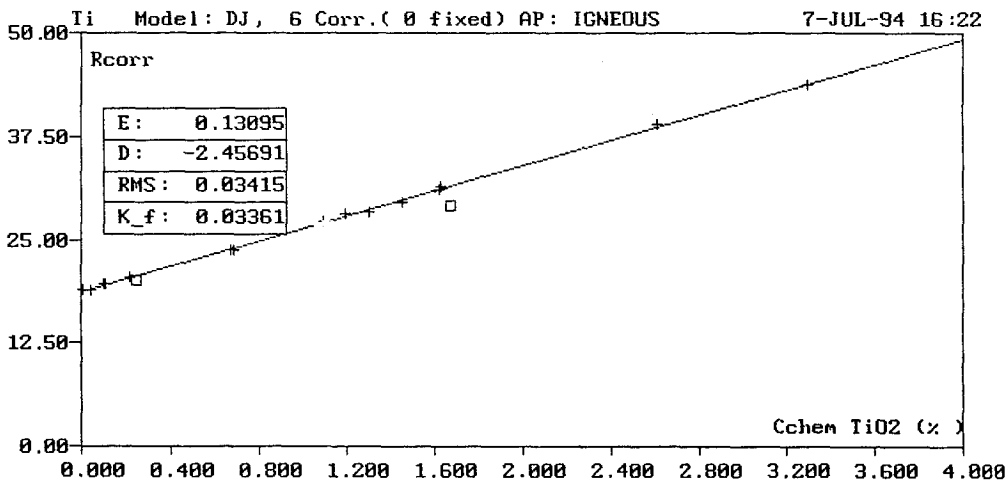
No	St.	R(Si)	Concentrations (%) for SiO2				Matrix	7-JUL-94 15:37
		(kCPS)	chemical	calc.	diff.	uncorr.	corr.	Identification
1	DEL	53.0486	38.2	38.946	0.74566*	38.946	1.0000	BE-N
2		52.0400	38.3	38.266	-0.03352	38.266	1.0000	MICA-Mg
3		59.7267	43.44	43.443	0.00262	43.443	1.0000	JGb-1
4		64.0698	46.3	46.367	0.06721	46.367	1.0000	AN-G
5	DEL	67.7913	47.81	48.873	1.06323*	48.873	1.0000	UL-9
6		70.6956	51.04	50.829	-0.21104	50.829	1.0000	JB-3
7		72.9657	52.16	52.358	0.19762	52.358	1.0000	JB-1a
8		73.6722	52.85	52.833	-0.01664	52.833	1.0000	DR-N
9		74.3255	53.20	53.273	0.07329	53.273	1.0000	JB-2
10		75.7121	54.29	54.207	-0.08299	54.207	1.0000	UL-16
11		79.0317	56.18	56.442	0.26239	56.442	1.0000	JA-2
12		87.2449	62.26	61.973	-0.28692	61.973	1.0000	JA-3
13		94.1544	66.6	66.626	0.02586	66.626	1.0000	MA-N
14		99.6796	70.35	70.346	-0.00353	70.346	1.0000	AC-E
17		101.912	72.19	71.850	-0.34046	71.850	1.0000	JG-1a
15		107.737	75.41	75.772	0.36216	75.772	1.0000	JR-1
16		109.451	76.95	76.926	-0.02384	76.926	1.0000	JG-2



KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE. 7-JUL-94 16:22
 Ti TiO2 Used standards: 15 Calc. parameters: 8 7-JUL-94 16:22
 AP: IGNEOUS Conc. file: IGNEOUS Countrate file: JI940705 Unit: %
 RMS: 0.03415 K-factor: 0.03361 Error weighting: Sq. root(C + 0.10000)
 Model: DJ E: 0.13095 D: -2.45691

Type	Factor	Corrections	Type	Factor	Corrections
C Alpha	-0.08195	C(Mg)	C Alpha	0.26638	C(Ca)
C Alpha	13.22172	C(Ti)	C Alpha	-1.55494	C(P)
C Alpha	0.03098	C(Fe)	C Alpha	-0.44950	C(Na)

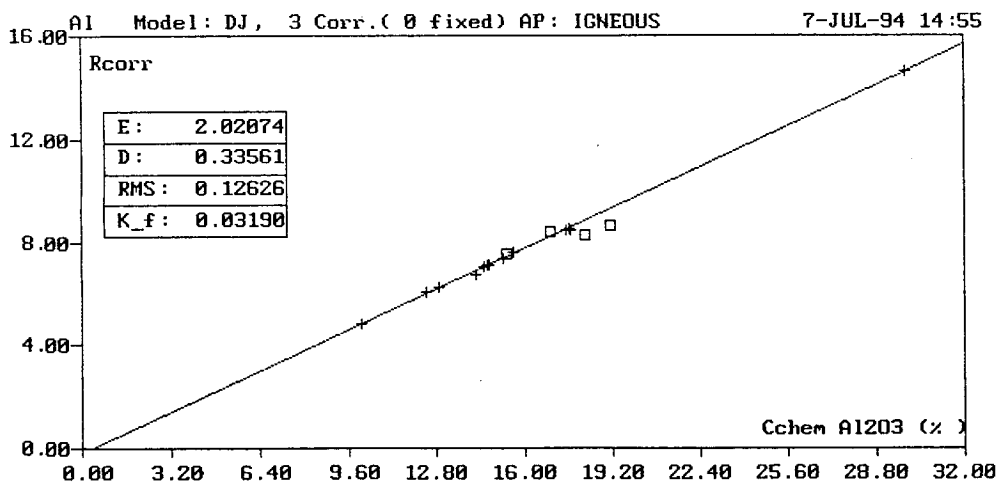
No St.	R(Ti) (kCPS)	Concentrations (%) for TiO2			Matrix	7-JUL-94 16:22
		chemical	calc.	diff.	uncorr.	corr. Identification
13	19.7235	0.01	0.010	-0.00007	0.010	0.9551 MA-N
16	19.1522	0.04	0.030	-0.00992	0.030	0.9917 JG-2
15	19.7211	0.10	0.116	0.01608	0.116	0.9963 JR-1
14	19.8932	0.11	0.113	0.00290	0.113	0.9865 AC-E
4	19.2861	0.22	0.229	0.00869	0.229	1.0634 AN-G
17 DEL	19.7368	0.25	0.185	-0.06517*	0.185	1.0222 JG-1a
11	21.8426	0.67	0.647	-0.02337	0.647	1.0851 JA-2
12	21.8520	0.68	0.661	-0.01934	0.661	1.0895 JA-3
8	23.7276	1.09	1.100	0.00955	1.100	1.1446 DR-N
9	24.0088	1.19	1.231	0.04130	1.231	1.1731 JB-2
7	24.0701	1.30	1.251	-0.04942	1.251	1.1763 JB-1a
6	24.6968	1.45	1.423	-0.02676	1.423	1.1998 JB-3
3	25.0729	1.62	1.606	-0.01372	1.606	1.2376 JGb-1
2	26.1405	1.63	1.654	0.02388	1.654	1.2009 MICA-Mg
10 DEL	24.2953	1.67	1.358	-0.31215*	1.358	1.1991 UL-16
1	28.9741	2.61	2.643	0.03300	2.643	1.3442 BE-N
5	30.6718	3.29	3.289	-0.00072	3.289	1.4307 UL-9



KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE. 7-JUL-94 14:54
 Al Al2O3 Used standards: 13 Calc. parameters: 5 7-JUL-94 14:54
 AP: IGNEOUS Conc. file: IGNEOUS Countrate file: JI940705 Unit: %
 RMS: 0.12626 K-factor: 0.03190 Error weighting: Sq. root(C + 0.10000)
 Model: DJ E: 2.02074 D: 0.33561

Type	Factor	Corrections	Type	Factor	Corrections
C Alpha	-0.21259	C(Na)	C Alpha	-0.06228	C(Si)
C Alpha	0.08551	C(Mg)			

No St.	R(Al) (kCPS)	Concentrations (%) chemical	Concentrations (%) calc.	Concentrations (%) diff.	Matrix uncorr.	Matrix corr.	Identification
1	4.9206	10.07	10.087	0.01688	10.087	0.9807	BE-N
16	6.3855	12.41	12.524	0.11371	12.524	0.9446	JG-2
15	6.5918	12.89	12.915	0.02525	12.915	0.9444	JR-1
17	7.1235	14.22	13.987	-0.23270	13.987	0.9484	JG-1a
7	7.2463	14.51	14.515	0.00456	14.515	0.9683	JB-1a
9	7.3778	14.67	14.745	0.07532	14.745	0.9665	JB-2
14	7.5536	14.7	14.719	0.01886	14.719	0.9423	AC-E
2	7.4199	15.2	15.229	0.02937	15.229	0.9933	MICA-Mg
11 DEL	7.8262	15.32	15.597	0.27729*	15.597	0.9650	JA-2
12	7.9221	15.57	15.665	0.09545	15.665	0.9576	JA-3
6 DEL	8.6959	16.89	17.322	0.43196*	17.322	0.9667	JB-3
8	8.7806	17.52	17.449	-0.07114	17.449	0.9645	DR-N
13	9.0279	17.62	17.596	-0.02392	17.596	0.9461	MA-N
3	8.6917	17.66	17.496	-0.16424	17.496	0.9770	JGb-1
5 DEL	8.5556	18.21	17.048	-1.16240*	17.048	0.9666	UL-9
10 DEL	9.0719	19.12	17.860	-1.26045*	17.860	0.9559	UL-16
4	15.0971	29.8	29.904	0.10445	29.904	0.9692	AN-G



KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE.

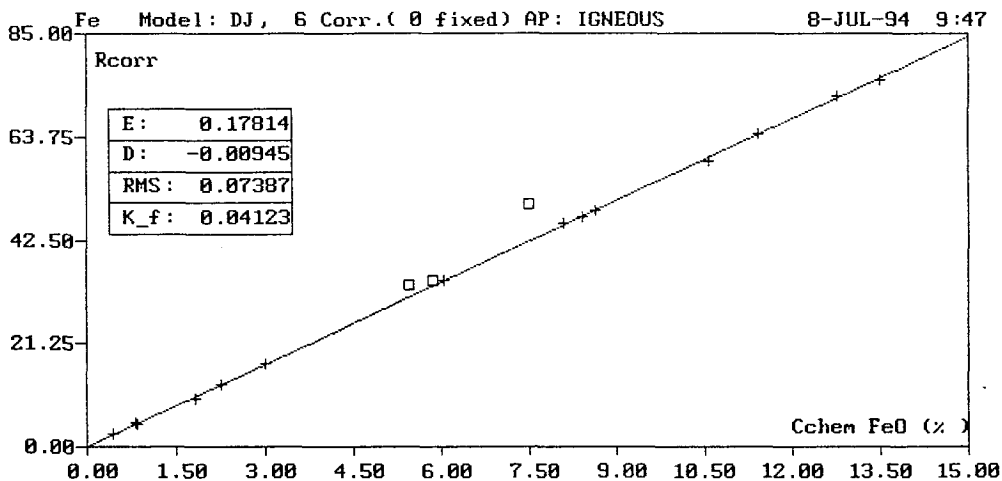
8-JUL-94 9:47

Fe FeO Used standards: 14 Calc. parameters: 8 8-JUL-94 9:47
 AP: IGNEOUS Conc. file: IGNEOUS Countrate file: JI940705 Unit: %
 RMS: 0.07387 K-factor: 0.04123 Error weighting: Sq. root(C + 0.10000)
 Model: DJ E: 0.17814 D: -0.00945

Type	Factor	Corrections	Type	Factor	Corrections
C Alpha	0.17331	C(Fe)	C Alpha	0.53586	C(Al)
C Alpha	-0.70462	C(K)	C Alpha	2.73451	C(Ti)
C Alpha	0.55082	C(Mg)	C Alpha	-19.67165	C(Mn)

No St. R(Fe) Concentrations (%) for FeO Matrix 8-JUL-94 9:47
 (kCPS) chemical calc. diff. uncorr. corr. Identification

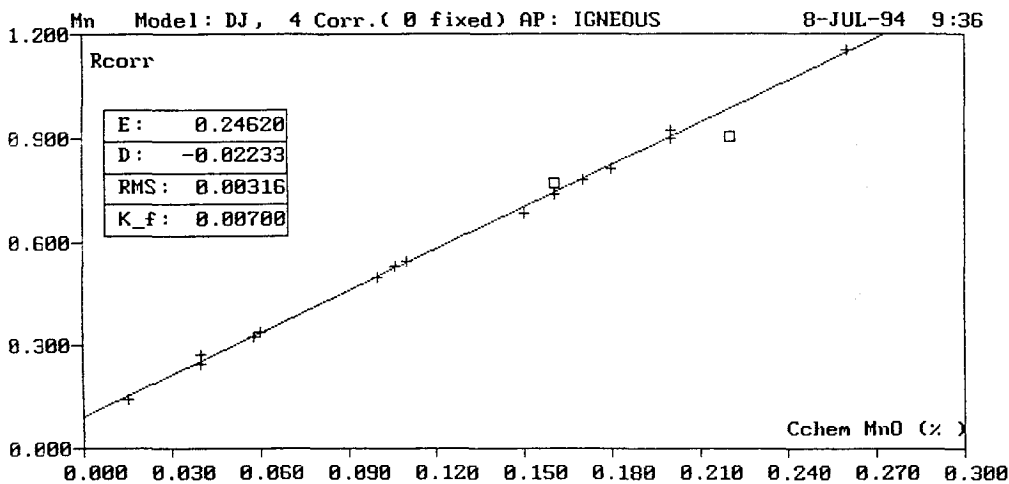
13	2.3742	0.42	0.441	0.02114	0.441	1.0654	MA-N
16	4.6812	0.82	0.852	0.03200	0.852	1.0330	JG-2
15	4.3737	0.85	0.788	-0.06237	0.788	1.0230	JR-1
17	9.5092	1.826	1.769	-0.05689	1.769	1.0499	JG-1a
14	12.2891	2.25	2.273	0.02341	2.273	1.0428	AC-E
4	14.4441	2.99	3.006	0.01623	3.006	1.1720	AN-G
11 DEL	29.7419	5.46	5.913	0.45319*	5.913	1.1179	JA-2
12 DEL	31.0187	5.87	6.077	0.20715*	6.077	1.1015	JA-3
10	31.1590	6.04	6.066	0.02628	6.066	1.0946	UL-16
5 DEL	42.8076	7.5	8.879	1.37872*	8.879	1.1656	UL-9
7	40.5561	8.10	8.158	0.05812	8.158	1.1305	JB-1a
2	41.8107	8.42	8.417	-0.00281	8.417	1.1314	MICA-Mg
8	43.7312	8.63	8.619	-0.01078	8.619	1.1076	DR-N
6	51.6618	10.57	10.483	-0.08667	10.483	1.1401	JB-3
1	55.0128	11.43	11.441	0.01116	11.441	1.1684	BE-N
9	64.6255	12.76	12.846	0.08561	12.846	1.1166	JB-2
3	64.4425	13.49	13.425	-0.06461	13.425	1.1703	JGb-1



KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE. 8-JUL-94 9:36
 Mn MnO Used standards: 15 Calc. parameters: 6 8-JUL-94 9:35
 AP: IGNEOUS Conc. file: IGNEOUS Countrate file: J1940705 Unit: %
 RMS: 0.00316 K-factor: 0.00700 Error weighting: Sq. root(C + 0.10000)
 Model: DJ E: 0.24620 D: -0.02233

Type	Factor	Corrections	Type	Factor	Corrections
C Alpha	0.69218	C(Mg)	C Alpha	0.55990	C(K)
C Alpha	5.35707	C(P)	C Alpha	-49.75366	C(Mn)

No St.	R(Mn)	Concentrations (%) for MnO			Matrix	8-JUL-94 9:35	
	(kCPS)	chemical	calc.	diff.	uncorr.	corr.	Identification
16	0.1414	0.015	0.013	-0.00184	0.013	1.0193	JG-2
4	0.2468	0.04	0.038	-0.00193	0.038	0.9938	AN-G
13	0.2533	0.04	0.045	0.00457	0.045	1.0726	MA-N
14	0.3264	0.058	0.058	-0.00020	0.058	0.9972	AC-E
17	0.3394	0.06	0.061	0.00138	0.061	1.0017	JG-1a
15	0.5059	0.1	0.099	-0.00067	0.099	0.9766	JR-1
12	0.5356	0.106	0.108	0.00174	0.108	0.9863	JA-3
11	0.5336	0.11	0.111	0.00121	0.111	1.0165	JA-2
7	0.6802	0.15	0.145	-0.00470	0.145	1.0009	JB-1a
5	0.7323	0.16	0.159	-0.00114	0.159	1.0049	UL-9
6 DEL	0.7888	0.16	0.167	0.00728*	0.167	0.9763	JB-3
3	0.7990	0.17	0.169	-0.00078	0.169	0.9736	JGb-1
10	0.8260	0.18	0.177	-0.00270	0.177	0.9815	UL-16
1	0.8507	0.2	0.199	-0.00126	0.199	1.0555	BE-N
9	0.9797	0.20	0.205	0.00451	0.205	0.9405	JB-2
8 DEL	0.9574	0.22	0.200	-0.01983*	0.200	0.9439	DR-N
2	1.0786	0.26	0.261	0.00137	0.261	1.0684	MICA-Mg



KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE. 7-JUL-94 10:41

Mg MgO Used standards: 15 Calc. parameters: 6 7-JUL-94 10:40

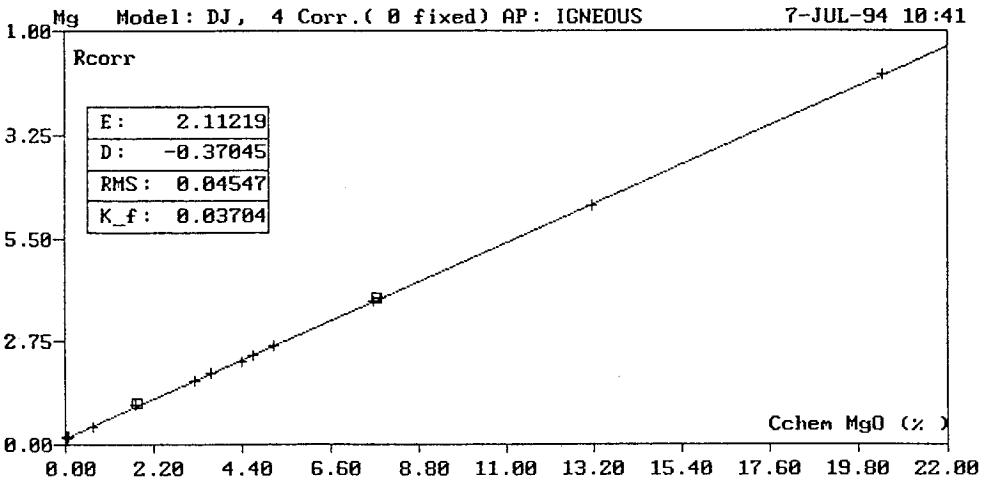
AP: IGNEOUS Conc. file: IGNEOUS Countrate file: J1940705 Unit: %

RMS: 0.04547 K-factor: 0.03704 Error weighting: Sq. root(C + 0.10000)

Model: DJ E: 2.11219 D: -0.37045

Type	Factor	Corrections	Type	Factor	Corrections
C Alpha	0.14796	C(Mg)	C Alpha	-0.15854	C(Si)
C Alpha	0.66654	C(Na)	C Alpha	5.41519	C(Mn)

No	St.	R(Mg)	Concentrations (%)	for MgO	Matrix	7-JUL-94 10:40		
		(kCPS)	chemical	calc.	diff.	uncorr.	corr.	Identification
14		0.1946	0.03	0.014	-0.01604	0.014	0.9352	AC-E
13		0.2066	0.04	0.038	-0.00219	0.038	0.9356	MA-N
16		0.2161	0.04	0.042	0.00150	0.042	0.9025	JG-2
15		0.2531	0.09	0.118	0.02780	0.118	0.9133	JR-1
17		0.5335	0.69	0.658	-0.03214	0.658	0.9125	JG-1a
10		1.0866	1.77	1.840	0.07024	1.840	0.9632	UL-16
4	DEL	1.1939	1.8	2.006	0.20576*	2.006	0.9423	AN-G
5		1.7908	3.25	3.252	0.00169	3.252	0.9576	UL-9
12		2.0515	3.65	3.675	0.02482	3.675	0.9336	JA-3
8		2.3238	4.4	4.315	-0.08516	4.315	0.9546	DR-N
9		2.4979	4.66	4.625	-0.03451	4.625	0.9469	JB-2
6		2.7663	5.20	5.205	0.00510	5.205	0.9542	JB-3
11		4.0124	7.68	7.670	-0.00958	7.670	0.9488	JA-2
7	DEL	4.0970	7.75	7.895	0.14514	7.895	0.9552	JB-1a
3		4.0641	7.83	7.871	0.04135	7.871	0.9601	JGb-1
1		6.4496	13.15	13.129	-0.02137	13.129	0.9909	BE-N
2		9.9978	20.4	20.416	0.01613	20.416	0.9843	MICA-Mg



KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE. 7-JUL-94 16:07

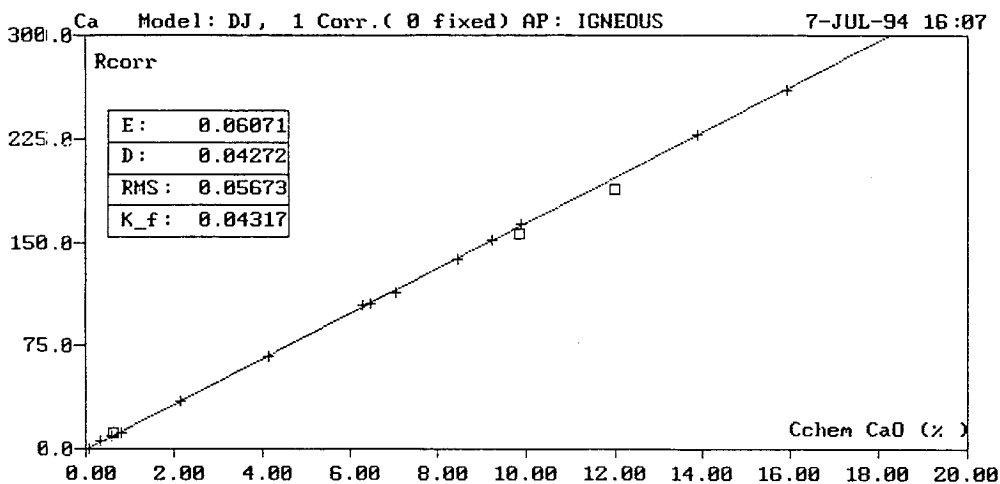
Ca CaO Used standards: 14 Calc. parameters: 3 7-JUL-94 16:07

AP: IGNEOUS Conc. file: IGNEOUS Countrate file: JI940705 Unit: %

RMS: 0.05673 K-factor: 0.04317 Error weighting: Sq. root(C + 0.10000)

Model: DJ E: 0.06071 D: 0.04272

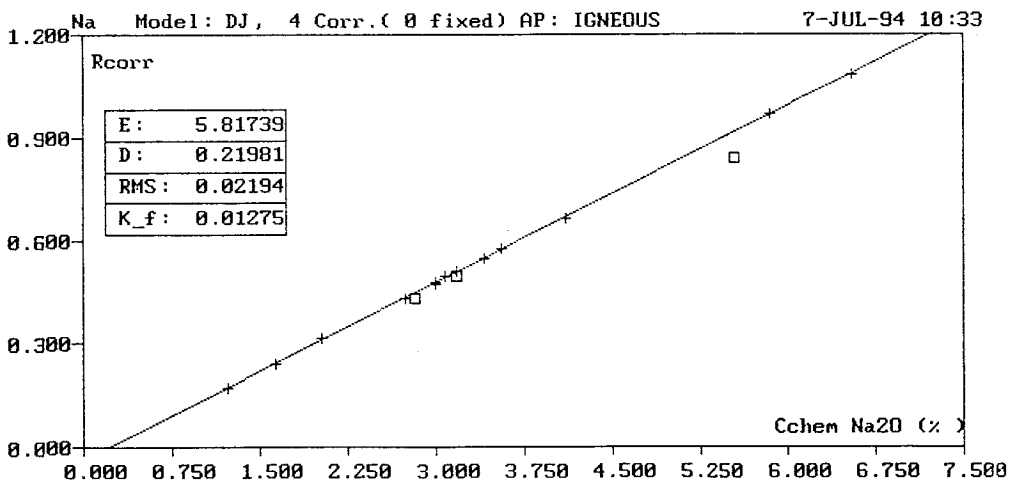
Type	Factor	Corrections	Type	Factor	Corrections	
C Alpha	0.38440	C(K)				
No St.	R(Ca)	Concentrations (%) for CaO			Matrix	7-JUL-94 16:07
	(kCPS)	chemical	calc.	diff.	uncorr.	corr.
						Identification
2	0.2634	0.08	0.059	-0.02067	0.059	1.0384 MICA-Mg
14	5.6083	0.34	0.389	0.04906	0.389	1.0173 AC-E
13	9.7132	0.59	0.640	0.04959	0.640	1.0122 MA-N
15 DEL	11.3974	0.63	0.746	0.11635*	0.746	1.0170 JR-1
16	11.1287	0.80	0.731	-0.06943	0.731	1.0181 JG-2
17	34.3136	2.13	2.158	0.02790	2.158	1.0154 JG-1a
10	65.8276	4.13	4.122	-0.00751	4.122	1.0209 UL-16
12	103.971	6.28	6.389	0.10872	6.389	1.0054 JA-3
11	104.775	6.48	6.447	-0.03272	6.447	1.0069 JA-2
8	113.296	7.05	6.966	-0.08448	6.966	1.0065 DR-N
5	136.734	8.46	8.440	-0.01959	8.440	1.0117 UL-9
7	150.457	9.23	9.226	-0.00360	9.226	1.0055 JB-1a
6 DEL	155.659	9.86	9.521	-0.33937*	9.521	1.0030 JB-3
9	162.594	9.89	9.929	0.03925	9.929	1.0016 JB-2
3 DEL	189.205	11.98	11.539	-0.44061*	11.539	1.0009 JGb-1
1	226.435	13.87	13.862	-0.00767	13.862	1.0053 BE-N
4	260.267	15.9	15.851	-0.04934	15.851	1.0005 AN-G



KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE. 7-JUL-94 10:32
 Na Na2O Used standards: 13 Calc. parameters: 6 7-JUL-94 10:32
 AP: IGNEOUS Conc. file: IGNEOUS Countrate file: J1940705 Unit: %
 RMS: 0.02194 K-factor: 0.01275 Error weighting: Sq. root(C + 0.10000)
 Model: DJ E: 5.81739 D: 0.21981

Type	Factor	Corrections	Type	Factor	Corrections
C Alpha	10.33581	C(Mn)	C Alpha	-0.63654	C(Ti)
C Alpha	-0.39150	C(Al)	C Alpha	-0.46328	C(Na)

No	St.	R(Na)	Concentrations (%) for Na2O			Matrix	7-JUL-94 10:32	
		(kCPS)	chemical	calc.	diff.	uncorr.	corr.	Identification
2	DEL	-0.0136	0.12	0.144	0.02420*	0.144	0.9564	MICA-Mg
3		0.1852	1.23	1.224	-0.00570	1.224	0.9324	JGb-1
4		0.2751	1.63	1.626	-0.00448	1.626	0.8785	AN-G
9		0.3340	2.03	2.058	0.02840	2.058	0.9463	JB-2
7		0.4585	2.74	2.721	-0.01923	2.721	0.9377	JB-1a
6	DEL	0.4650	2.82	2.730	-0.08964*	2.730	0.9281	JB-3
5		0.5226	2.99	2.988	-0.00249	2.988	0.9105	UL-9
8		0.5077	2.99	2.976	-0.01359	2.976	0.9334	DR-N
11		0.5302	3.08	3.097	0.01733	3.097	0.9329	JA-2
12		0.5495	3.17	3.196	0.02598	3.196	0.9310	JA-3
1	DEL	0.5235	3.18	3.113	-0.06726*	3.113	0.9499	BE-N
17		0.5855	3.41	3.398	-0.01173	3.398	0.9331	JG-1a
16		0.6114	3.55	3.550	-0.00023	3.550	0.9363	JG-2
15		0.7045	4.1	4.073	-0.02684	4.073	0.9402	JR-1
10	DEL	0.9263	5.54	5.110	-0.43013*	5.110	0.9075	UL-16
13		1.0660	5.84	5.851	0.01076	5.851	0.9080	MA-N
14		1.1843	6.54	6.541	0.00067	6.541	0.9174	AC-E



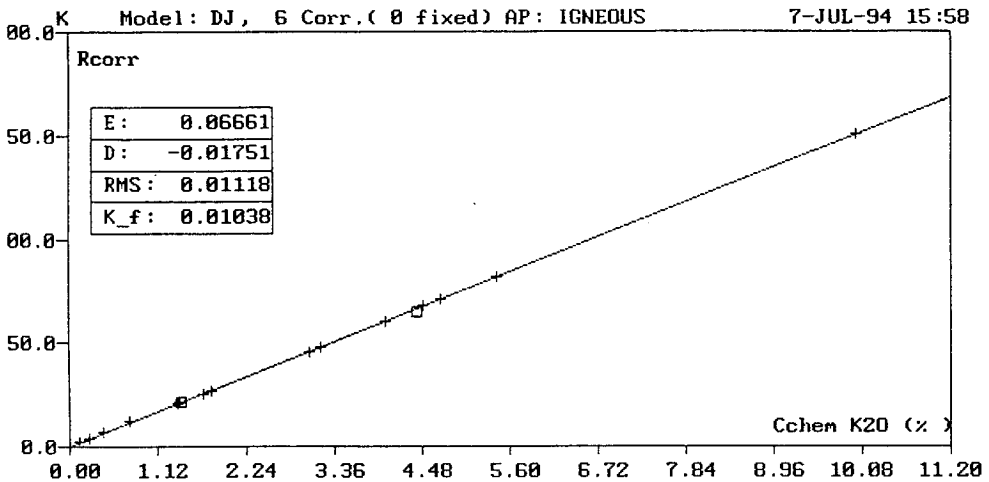
KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE.

7-JUL-94 15:58

K K2O Used standards: 15 Calc. parameters: 8 7-JUL-94 15:58
 AP: IGNEOUS Conc. file: IGNEOUS Countrate file: JI940705 Unit: %
 RMS: 0.01118 K-factor: 0.01038 Error weighting: Sq. root(C + 0.10000)
 Model: DJ E: 0.06661 D: -0.01751

Type	Factor	Corrections	Type	Factor	Corrections
C Alpha	0.56967	C(Al)	C Alpha	-0.79595	C(Na)
C Alpha	0.64342	C(K)	C Alpha	-0.19795	C(Mg)
C Alpha	1.46426	C(Fe)	C Alpha	-61.10569	C(Mn)

No St.	R(K) (kCPS)	Concentrations (%) for K2O			Matrix	7-JUL-94 15:58
		chemical	calc.	diff.	uncorr.	corr. Identification
4	1.9417	0.13	0.134	0.00426	0.134	1.1734 AN-G
3	3.1590	0.24	0.229	-0.01120	0.229	1.1705 JGb-1
9	5.9029	0.42	0.425	0.00506	0.425	1.1255 JB-2
6	10.6514	0.78	0.781	0.00106	0.781	1.1255 JB-3
1	19.8841	1.39	1.387	-0.00335	1.387	1.0601 BE-N
12	19.9013	1.41	1.423	0.01283	1.423	1.0865 JA-3
7 DEL	19.6512	1.42	1.398	-0.02168	1.398	1.0816 JB-1a
8	24.1049	1.7	1.701	0.00085	1.701	1.0702 DR-N
11	25.5119	1.80	1.804	0.00405	1.804	1.0719 JA-2
5	41.4465	3.04	3.034	-0.00645	3.034	1.1051 UL-9
13	45.3102	3.18	3.170	-0.01031	3.170	1.0560 MA-N
17	56.3714	4.01	3.994	-0.01571	3.994	1.0684 JG-1a
15 DEL	63.4775	4.41	4.297	-0.11314*	4.297	1.0203 JR-1
14	64.0260	4.49	4.495	0.00488	4.495	1.0580 AC-E
16	66.2486	4.72	4.729	0.00897	4.729	1.0756 JG-2
10	76.2764	5.44	5.443	0.00338	5.443	1.0748 UL-16
2	140.035	10.0	10.001	0.00092	10.001	1.0740 MICA-Mg



KOREA OCEAN RESEARCH & DEVELOPMENT INSTITUTE. 7-JUL-94 15:43
 P P205 Used standards: 16 Calc. parameters: 7 7-JUL-94 15:43
 AP: IGNEOUS Conc. file: IGNEOUS Countrate file: JI940705 Unit: %
 RMS: 0.00577 K-factor: 0.01374 Error weighting: Sq. root(C + 0.10000)
 Model: DJ E: 0.66881 D: 0.00829

Type	Factor	Corrections	Type	Factor	Corrections
C Alpha	-2.05758	C(Fe)	C Alpha	-3.01001	C(K)
C Alpha	3.54507	C(Na)	C Alpha	143.37019	C(Mn)
C Alpha	-4.78166	C(P)			

No	St.	R(P)	Concentrations (%) for P205			Matrix	7-JUL-94 15:43	
		(kCPS)	chemical	calc.	diff.	uncorr.	corr.	Identification
16	LCQ	0.0003	0.002	0.008	0.00647	0.008	0.9883	JG-2
2		0.0003	0.01	0.008	-0.00153	0.008	0.9023	MICA-Mg
4		0.0134	0.01	0.018	0.00771	0.018	1.0492	AN-G
14		-0.0019	0.014	0.007	-0.00718	0.007	1.1329	AC-E
15		0.0171	0.02	0.021	0.00129	0.021	1.1375	JR-1
3		0.0633	0.05	0.051	0.00060	0.051	1.0002	JGb-1
17		0.0990	0.08	0.077	-0.00256	0.077	1.0448	JG-1a
9		0.1201	0.10	0.095	-0.00506	0.095	1.0787	JB-2
12		0.1489	0.11	0.117	0.00743	0.117	1.0959	JA-3
11		0.2007	0.15	0.155	0.00504	0.155	1.0932	JA-2
8		0.3040	0.25	0.248	-0.00165	0.248	1.1807	DR-N
7		0.3376	0.26	0.255	-0.00548	0.255	1.0904	JB-1a
6		0.3879	0.29	0.287	-0.00297	0.287	1.0745	JB-3
10		0.6852	0.53	0.531	0.00124	0.531	1.1411	UL-16
5		1.1840	0.84	0.839	-0.00074	0.839	1.0494	UL-9
1		1.4591	1.05	1.055	0.00462	1.055	1.0722	BE-N
13		1.8858	1.39	1.388	-0.00247	1.388	1.0936	MA-N

