

M  
425.8  
= 884 m  
= 22

碩士學位論文

# Mössbauer 분광법에 의한 제주도 송이의 물리적 특성 연구



物理學科

崔 元 俊

1996年 12月

Mössbauer 분광법에 의한  
제주도 송이의 물리적 특성 연구

指導教授 洪 性 樂

崔 元 俊

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY  
1996年 12月

崔元俊의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

委 員 \_\_\_\_\_ 印

濟州大學校 大學院

1996年 12月

# **A Study on Physical Properties of Cheju Scoria by Mössbauer Spectroscopy**

**Won Jun Choi**

**( Supervised by professor Sung Rak Hong )**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF NATURAL SCIENCE**

**DEPARTMENT OF PHYSICS  
GRADUATE SCHOOL  
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

1996. 12.

# 목 차

ABSTRACT .....	1
I. 서 론 .....	2
II. 이 론 .....	3
1. Mössbauer effect .....	3
2. Isomer shift .....	4
3. Quadrupole splitting .....	8
4. Magnetic hyperfine splitting .....	13
5. X-ray 회절 .....	15
III. 실 험 .....	16
1. 시료 제작 .....	16
2. 실험 장치 및 방법 .....	18
1) Mössbauer 분광계 .....	18
2) 저 온 실험 장치 .....	20
3) 실험 방법 .....	22
IV. 결과 및 논의 .....	23
1. XRD 분석 .....	23
2. Mössbauer spectrum 분석 .....	28
3. 논 의 .....	37
V. 결 론 .....	38
VI. 참고문헌 .....	39

## ABSTRACT

The Cheju island was formed by central eruptions when the volcano became active.

Its shape is an ellipse which measured  $40 \times 80 \text{ km}^2$  and is characterized by a symmetrical form whose peak is Mt. Hanla(1950m).

In this study we are reporting the results of measurements of the x-ray diffraction and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum for the samples of scorias which has been distributed throughout different areas on Cheju island.

The Mössbauer parameters such as isomer shift, quadrupole splitting and magnetic hyperfine splitting for the samples, are measured at room temperature and at 18K.

The analysis of Mössbauer spectra shows that the major iron compounds of Cheju island are composed of olivine, pyroxene, ilmenite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



# I. 서론

제주도 화산재의 일종인 송이(scoria)는 화산이 폭발하였을 때 분출된 여러 물질들 중에서 다공질(porous)의 화산암(volcanic rock), 화산사(volcanic sand) 그리고 화산회(volcanic ash)등이 혼합하여 이루어진 화산성토(volcanic soil)로 알려져 있다(권 과 박, 1991).

제주도는 동서 방향으로 장축 73km, 남북방향으로 단축 31km로 타원형 화산의 특성을 가지고 있고, 동서방면이 3~5 도의 완경사이며 남북방면은 5-7 도의 급경사를 이루고 있다. 년 강수량이 1400-1700mm 로 우리나라 최대의 강수량을 가지면서도 화산회(volcanic ash)토질의 특성으로 대부분 하천이 건천을 이루고 있다. 제주도 지형중 특색 있는 것은 화산활동 후의 산물인 360 여 개나 되는 기생화산으로 이루어져있고, 기생화산은 35-300m 정도의 높이를 갖는 원형 층으로 제주도 장축 방향으로 산재되어 있으며, 이것은 중심화산의 활동이 정지된 후 주변 봉오리의 틈을 따라 분출된 측화산(parasitic volcano)이다. 기생화산을 지질학적으로 분류하면 현무합추(tuff cone)와 분석구(cinder cone)로 대별되며 기생화산은 대부분 분석구이다. 이런 분석구는 대부분 화산탄, 화산재, 화산사를 포함하며 분석구를 형성하고 있는 화산쇄설물이 송이이다(鈴木降分, 1975).

제주도에는 이 성분들이 많이 존재하며 송이 벽돌이나 도로 포장용으로 쓰여지고 있다. 송이에 관한 연구로 Stern(1976), Knizek(1956), Nasher 와 White (1976) 등의 지질학적 보고가 있으며, 그 외 국내에는 송이 벽돌에 관한 연구 보고가 있고(Han, 1985), 골재 재료로 사용하기 위한 송이의 연구결과 등이 있다(Kim, 1987).

제주도는 화성암으로 이루어져있는 토양으로 화산회토, 적황색토, 사구를 가지며 이중 화산회토가 대부분이다(권 과 박, 1991). 문헌 조사에 의하면 이 회토의 기원인 송이에 관한 물리학적 성질에 대한 연구가 거의 되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 제주도내 4 개 지역의 송이를 채취하고 x-선 회절을 통하여 송이가 이루고있는 광물의 구조 및 성분을 조사하며, Mössbauer 분광실험을 통해 상온과 18K에서의 Mössbauer parameter 값들의 변화 등을 구하고 이에 따른 결과를 x-선 회절 분석 data와 비교하여 송이의 물리적 특성을 연구 조사하였다.

## II. 이론

### 1. Mössbauer effect

자유로운 원자핵에서 들뜬 상태가 바닥상태보다 에너지가  $E_0$ 만큼 높다고 하면 이 두 상태사이에서  $\gamma$  선을 방출하거나 흡수하는 경우엔 되튐(recoil)을 받게 된다.

핵의 들뜬 상태에서 바닥상태로 천이할때 방출되는  $\gamma$  선의 에너지를  $\hbar\omega$ , 핵의 되튐운동량을  $P_R$ 라 하면,  $P_R = \frac{\hbar\omega}{C}$  이므로 핵의 되튐에너지  $E_R$ 은 핵의 질량

이  $m$ 이라 할때

$$E_R = \frac{P_R^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar\omega}{C} \right)^2 \quad (1)$$

이다. 이때 핵의 들뜬 상태에서 바닥상태사이의 차를  $E_0$ 라 하면 에너지보존법칙에 의하여  $E_0 = E_R + \hbar\omega$  이기 때문에  $\gamma$  선의 에너지  $\hbar\omega = E_0 - E_R$  는 핵의 천이 에너지보다  $E_R$  만큼 작게 된다. 또 천이 에너지가  $E_0$ 인 핵과 충돌한  $\gamma$  선이 공명 흡수되기 위해서는 에너지가  $(E_0 + E_R)$ 인  $\gamma$  선이 입사되어야 한다. 따라서 핵에서 방출되는  $\gamma$  선의 에너지  $(E_0 - E_R)$ 를 같은 종류의 핵에 공명흡수가 일어나게 하기 위해서 필요한 에너지  $(E_0 + E_R)$ 보다  $2E_R$  만큼 부족하다. 그리고 되튐 에너지  $E_R$ 은  $\gamma$  선 에너지의 자연선평보다 크면 공명흡수가 일어나지 않는다. 따라서 자유원자핵의 경우에는 공명흡수를 기대할 수 없다.

원자핵이 고체 내에 구속되어 있는 경우에는 고체 전체가 되튐운동량을 흡수하기 때문에  $m \rightarrow \infty$ 로 볼 수 있어 되튐에너지 ( $E_R$ )은 실제로 무시되어 되튐없이  $\gamma$  선이 방출 흡수될 수 있다. 이러한 현상을 Mössbauer Effect라 한다( Bhide, 1973),

(Mössbauer, 1969), (Ok, 1983).

## 2. Isomer shift

이성질체 이동은 원자핵이 점이 아닌 유한한 체적을 갖고 있기 때문에 핵전하와 핵의 체적 내에 존재하는 electronic charge간의 Coulomb상호작용에 기인한다. 이들 electronic charge는 s전자에 속하며 s전자와의 상호작용에 의해 에너지 준위가 shift된다. 만일 핵을 점으로 생각하면 거리  $r$  점에서 정전기적 potential  $V_F$ 는

$$V_F = Ze/r \quad (2)$$

이다. 실제의 핵을 반경  $R$ , 전하량을  $Ze$ 라 하고  $Ze$ 가 반경  $R$ 인 구에 균일하게 분포되어 있다고 가정하면 핵의 정전하가 만드는 정전기적 potential은

$$\begin{aligned} r = R, & \quad V = \frac{Ze}{R} \\ r > R, & \quad V(r)_o = \frac{Ze}{r} \end{aligned}$$

$$r < R, \quad V(r)_I = \frac{Ze}{R} \left\{ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right\} \quad (3)$$

핵 바깥의 한 지점 ( $r \geq R$ )에서의 정전기적 potential은  $V_F$ 와 같은 값을 갖는다. 그리고 핵 주위의 s전자 밀도를  $\rho$ 라 하면 핵에너지 준위의 shift  $\Delta E$ 는 적분에 의하여 다음과 같이 구할 수 있다

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_0^\infty \Delta V \rho dV \\ &= \int_0^R \{V(r)_I - V(r)_o\} \rho dV \\ &= \int_0^R \rho \{V(r)_I - V(r)_o\} 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{4\pi\rho Ze}{R} \int_0^\infty \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr \\
&= -\frac{2}{5} \pi \rho ZeR^2 \tag{4}
\end{aligned}$$

이 된다( Jackson ,1975), (Werthein, 1962 ). 여기서 s전자 전하밀도  $\rho$  대신에 s 전자의 확률밀도  $|\psi(0)|^2$ 을 쓰면  $\rho = -e |\psi(0)|^2$

와 같이 되며, 따라서 정전기적 상호 작용에 의한 에너지 준위의 이동치  $\Delta E$ 는

$$\Delta E = \frac{2}{5} \pi Ze^2 |\psi(0)|^2 R^2 \tag{5}$$

가 되며 그림 2-1(a)에 보인바와 같다. 일반적으로 핵반경 R은 원자핵의 상태에 따라 다르므로 여기상태일때는  $R_{ex}$ , 기저상태일때는  $R_{gd}$ ,로 표시하고 source로부터 방출되는  $\gamma$ 선의 에너지를  $E_C$ 라 하면 여기상태의 에너지는

$$E_{ex} = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi_{s(0)}|^2 R_{ex}^2$$

이고, 기저상태에서의 에너지는

$$E_{gd} = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi_{s(0)}|^2 R_{gd}^2$$

이다.

source에서의 에너지차  $\Delta E_S$ 는

$$\Delta E_S = (E_{ex} - E_{gd})_S = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi_{s(0)}|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \tag{6}$$

이다. 이와 같은 에너지 이동은 흡수체에서도 마찬가지로 일어나며 흡수체의 에너지준위의 이동치는

$$\Delta E_A = (E_{ex} - E_{gd})_A = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi_{A(0)}|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \tag{7}$$

이 된다. 여기서  $|\psi_{s(0)}|^2$  와  $|\psi_{A(0)}|^2$  은 source와 흡수체에서의 s전자 확률밀도함수를 나타낸다.

그리고 (6)식과 (7)식에서 보여주듯이 source에서 에서 들뜬상태로부터 바닥상태로 천이할 때 방출되는  $\gamma$  선 에너지는 absorber를 바닥상태에서 들뜬상태로 천이시키는데 필요한 에너지와의 차이가( Gutlich, 1975 ) 있으므로 이 차이를 보상해 주어야 absorber에서 공명흡수가 일어나며 이 차이의 값을 isomer shift라 하며 ( Gonser, 1975 ) (7)식에서 (6)식을 빼면 isomer shift 값은 다음과 같이 구해진다.

$$\begin{aligned}
 I.S. &= \Delta E_A - \Delta E_S \\
 &= \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2) \quad (8)
 \end{aligned}$$

가 된다. 그러므로 Mössbauer effect 실험에서 source로 부터 방출된  $\gamma$  선 에너지에 Doppler 에너지로 보충해 주면 그림 2-1 (b) 처럼 isomer shift만큼 이동된 곳에서 공명 흡수가 나타난다. 핵에서의 isomer shift와 s-electron contribution과의 관계는 s전자의 contribution이 많을수록 isomer shift는 작아진다.



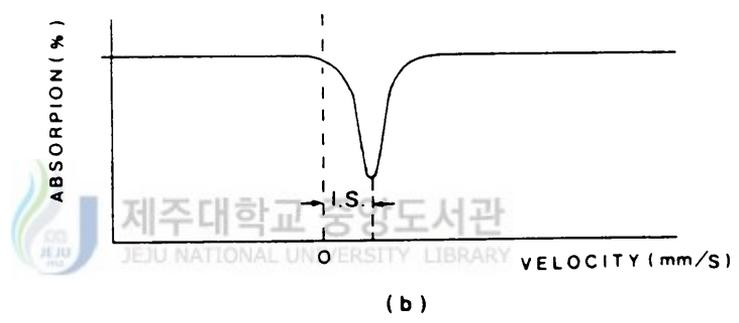
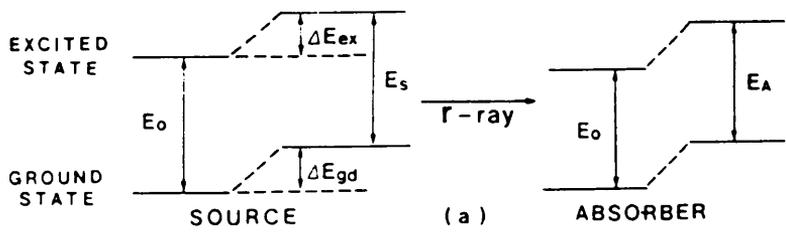


Fig. 2-1 Origin of nuclear energy levels and shift  
 (a) Shift of energy levels  
 (b) Mössbauer isomer shift

### 3. Quadrupole splitting

Isomer shift를 논의하는 과정에서 핵은 핵 궤도각들의 비구면성으로 인하여 안정한 전기사중극자 모멘트를 갖게된다. 핵의 안정한 전기사중극자 모멘트는 핵 주변 전자밀도의 사중극 변형과 결부되며, 이러한 사중극자 상호작용 (Quadrupole interaction : Q.I. )은 핵에너지 준위의 사중극자 분열 (Quadrupole splitting : Q.S. )을 야기 시킨다. 여기서 핵전하  $Ze$ 의 전하밀도를  $\rho(\vec{r})$ 로 표시하고 핵 이외의 모든 다른 전하에 의한 정전기 포텐셜을  $V(\vec{r})$  라 하면 이로 인한 정전기적 상호작용 에너지는 다음과 같이 표현되며

$$E = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r}$$

(9)

$V(\vec{r})$ 를  $\vec{r} = 0$ , 즉 핵내에서 Taylor series 로 전개하면

$$V(r) = V(0) + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right) r_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right) r_i r_j$$

(10)

이므로 (11)식을 (10)식에 대입하면

$$E = Ze V(0) + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 \int \rho(r) r_i dr + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right) \int \rho(r) r_i r_j dr + \dots$$

(11)

가된다. 여기서 첫째 항은 핵양자의 전하가 전부 핵의 중심에 모인 경우의 주위 전자들에 의한 Coulomb energy 로서 상수에 불과하며 둘째 항은 핵의 전기적 쌍극자와 전장과의 상호작용을 나타내지만, 핵의 전하분포가 대칭이고 전기적 쌍극자 moment 를 갖지 않기 때문에 zero가 된다. 셋째 항은  $r=0$ 에서 전기장의 기울기인  $\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j}$  와 핵의 quadrupole moment인  $\rho(r) r_i r_j dr$  과의 상호작용을 나타내며

좌표축을 적절히 잡으면  $i \neq j$  일때  $\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} = 0$  이고  $i = j$  일때는

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \neq 0$$

이다. 따라서 전기장의 기울기는 2계의 대칭 텐서이며 셋째항만을 고려하면

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right) \int \rho(r) r_i^2 dr \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr \\ &\quad + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right) \int \rho(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (12)$$

이 된다. 여기서 Poisson 방정식

$$\sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right) = 4\pi e |\Psi(0)|^2 \quad (13)$$

을 (12)식에 대입하면

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr \\ &\quad + \frac{2}{3} \pi e |\Psi(0)| \int \rho(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (14)$$

이 된다. (15)식의 첫째 항은 핵의 사중극자 moment와 전장과의 상호작용을 표시하고 둘째 항은 핵전하와 핵 주위에 있는 전하와의 상호작용을 표시하기 때문에 isomer shift에 해당된다.

$$\text{또한 } \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 = V_{xx}, \quad \left( \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 = V_{yy}, \quad \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 = V_{zz}, \text{ 로}$$

표시하고, 이때  $x, y, z$ 의 방향의 순서는 보통  $|V_{xx}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{zz}|$  이 되도록 설정한다. 전기장의 기울기의 비대칭성을 나타내는 비대칭 매개변수  $\eta$ 을 정

의하면  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$  이고  $\eta$  값은 0과 1사이의 값을 취한다.

여기서  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$  인 경우 전기장의 기울기가 최대칭이면  $\eta = 0$  이므로 quadrupole interaction  $\Delta E$  는

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr \\ &= \frac{1}{4} V_{zz} \int \rho(r) (3Z^2 - r^2) dr \end{aligned} \quad (15)$$

와 같이 표현되며 spin quantum number  $I$  와 magnetic quantum number  $m$  을 이용하면

$$\int \rho(r) (3Z^2 - r^2) dr = e^2 Q \left\{ \frac{3m^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)} \right\} \quad (16)$$

로 표시된다.  $Q$  는  $I$  와  $m$  의 energy level 에 대응하는 nuclear quadrupole moment 이다. (16) 식을 (15) 식에 대입하면 quadrupole interaction  $\Delta E$  는

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1}{4} V_{zz} e^2 Q \left\{ \frac{3m^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)} \right\} \\ &= \frac{1}{4} V_{zz} e^2 Q \left\{ \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

이 된다. 또한  $\frac{3}{2}$  state 인 quadrupole splitting 에서 quadrupole interaction 은

$$\Delta E = \frac{1}{4} e^2 V_{zz} Q$$

이다.

$V_{xx} \neq V_{yy} \neq V_{zz}$  인 경우

$$V_{xx} = \left( \frac{n-1}{2} \right) V_{zz} \quad \text{와} \quad V_{yy} = -\frac{1+n}{2} V_{zz} \quad \text{인 관계식에서}$$

quadrupole interaction은

$$\Delta E = \frac{e^2 V_{zz} Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \right\} \quad (18)$$

로 쓸 수 있다.

여기서  $\text{Fe}^{57}$ 의 first excited state는  $I = \frac{3}{2}$  을 가지며  $\Delta E$ 는 이 준위에 속하는 4개의 양자상태 ( $m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ )를 2개의 에너지 준위로 분열시킨다. 이

두 준위간의 energy difference는

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 V_{zz} Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

와 같이 나타낼 수 있고 이것은 그림 2-2에서 나타난바와 같다.



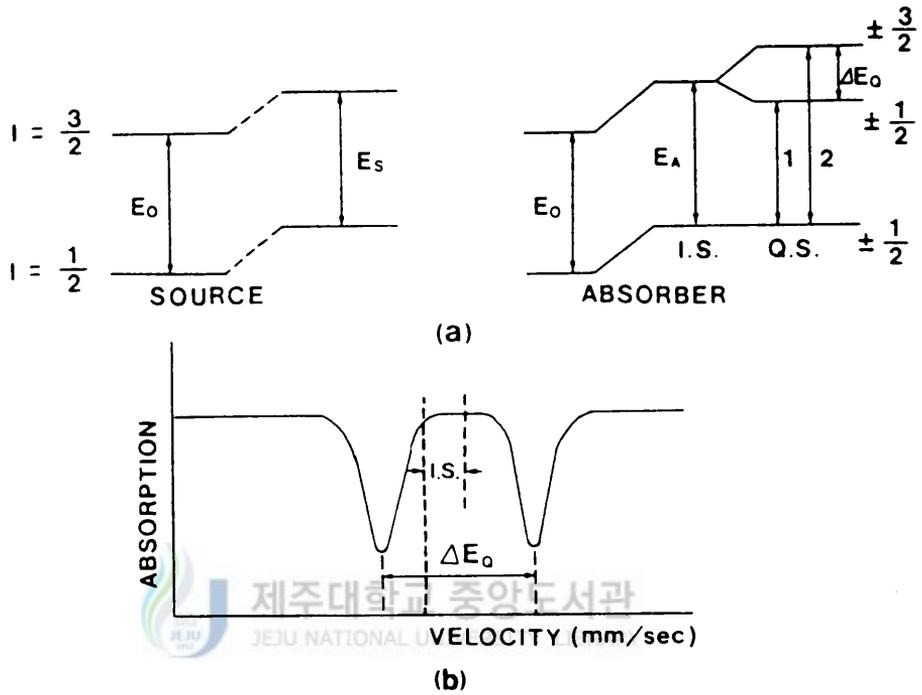


Fig. 2-2 Quadrupole splitting for a nucleus with spin  $I=3/2$  in the excited state ( $^{57}\text{Fe}$ ).

(a)  $I=3/2$  level is split into two sublevels by electric quadrupole interaction.

(b) Resultant Mössbauer spectrum.

#### 4. Magnetic hyperfine splitting

핵은 비록 안정한 상태의 전기쌍극자 모멘트를 갖지 못하더라도 전스핀  $I$ 가  $I \geq 0$  인 모든 에너지 상태에 대하여 자기이중극자 모멘트를( Kittel, 1989 ) 가지며, 핵의 자기이중극자 모멘트  $\vec{\mu}$ 은 원자핵의 위치에 존재하는 자기장  $\vec{H}$ 와의 상호작용에 의하여 핵의 에너지를 분열시켜 Zeeman 효과를 일으킨다. 이때의 상호작용 Hamiltonian은 다음식으로 되며,

$$H_m = \vec{\mu}_N \cdot \vec{H} = -g_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (20)$$

$g_N$ 은 Landé분열인자이고  $\mu_N$ 은 핵의 magneton이다.

따라서 (20)식의 섭동에 의해 핵스핀이  $I$  인 에너지준위는  $(2I + 1)$  개의 부준위로 나뉘어지며

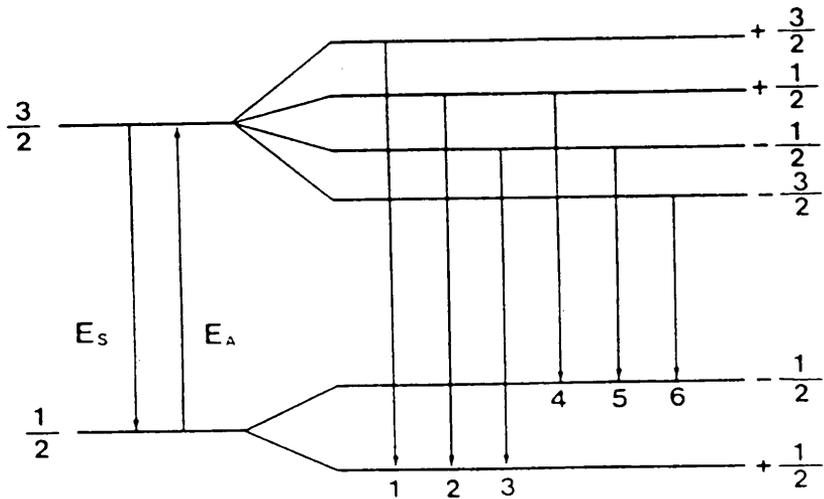
$$E_{m_I} = -g_N \mu_N H m_I \quad (-I \leq m_I \leq +I) \quad (21)$$

$^{57}\text{Fe}$ 의 경우를 예로 들면 그림 2-3 과 같이 ( $I = \frac{1}{2}$  ,  $g = 0.1808$ )는 2

개의 부준위로 나뉘고 들뜬상태 ( $I = \frac{3}{2}$  ,  $g = -0.1033$ )는 4개의 부준

위로 갈라진다. 이때의 선택규칙은  $\Delta m = 0, \pm 1$ 을 만족하는  $m$ - 부준위만이 전이가 가능하며 각기 분리된 공명선을 만드는 6개의 가능한 전이가 있게 된다.

이와같이 magnetic hyperfine splitting을 일으키는 핵의 Zeeman 효과에 관한 그림은 그림 2-3 이다.




 제주대학교 중앙도서관  
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

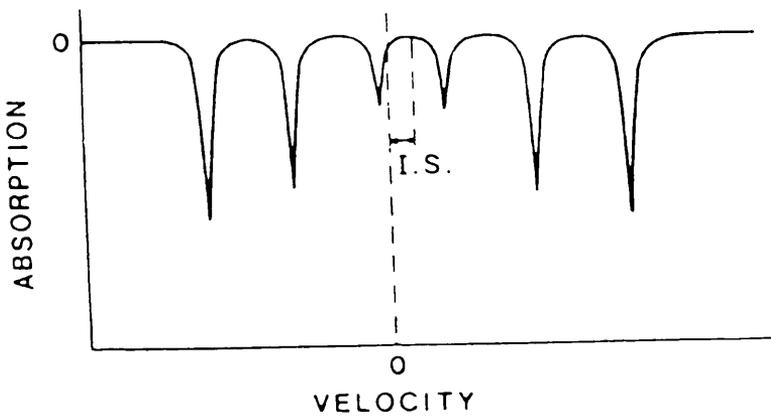


Fig. 2-3 The nuclear energy levels and Mössbauer spectrum by magnetic dipole interaction and quadrupole interaction.

## 5. X-ray 회절

1912년 Von Laun가 결정은 x-선을 회절하며 그 회절하는 양상에 따라 결정의 구조를 알아낼 수 있다는 것을 발견하면서부터 x-선 회절은 물질의 미세 구조를 연구하는 대표적 방법으로 각광 받아오고 있다. 파장이  $\lambda$ 인 x-선이 결정면에 입사하는 경우에 각 회절선의  $\sin^2 \theta$  값이 격자면 간의 거리  $a$ , Bragg 각  $\theta$ 를 만족시키는 Bragg 법칙  $\lambda = 2d \sin \theta$ 와 cubic구조에 대한 격자면  $(h, k, l)$ 과 격자 상수  $a$ , 그리고 격자면 간의 거리  $a$ 의 관계 (22)식을 조합하여 만들어진 (23)식을 만족하는 회절선을 갖는다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (22)$$

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\sin^2 \theta}{s} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (23)$$

여기서  $s = h^2 + k^2 + l^2$  이고  $\frac{\lambda^2}{4a^2}$  은 x-ray회절선중 한 개의 peak에 대해서

는 상수이다.

### Ⅲ . 실 험

#### 1. 시료 제작

본 연구에 사용된 시료는 그림 3-1 에 나타낸바와 같이 제주도의 4개 특정 지역인 어도봉(A), 송악산(B), 둔지봉(C) 그리고 망오름(D) 에서 채취하였다. 이 채취된 송이 시료를 막자 사발에서 100 mesh 정도의 분말로 만들어 Mössbauer 분석과, x-선 회절분석의 시료로 사용하였으며, 저온실험을 위해서 직경 2mm, 두께 1mm 정도의 pellet을 만들어 사용하였다. 외향적 특성은 표 3-1 에 표시하였고, 실험 순서에 대해 그림 3-2 에 표시하였다.



Fig. 3-1 Sampling locations of Cheju scoria

Table 3-1 The color of scorias in four particular regions of Cheju island

	A 지역	B 지역	C 지역	D 지역
색깔	적색	갈색	적색	노란색
지역명	어도오름	송악오름	둔지오름	망오름

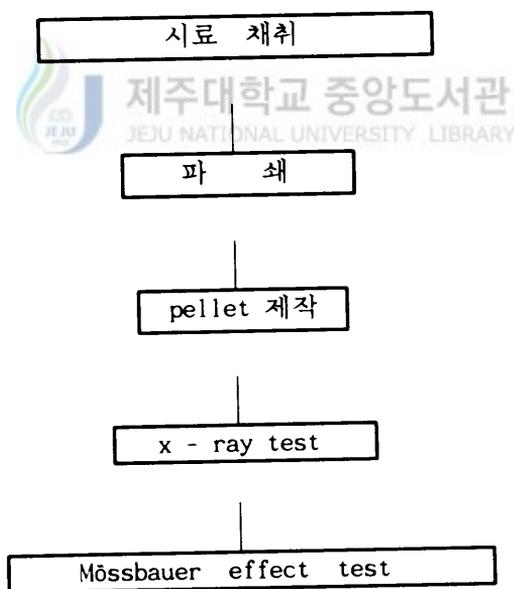


Fig. 3-2 Block diagram of the experimental procedure.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 1) Mössbauer 분광계

본 연구에 사용된 Mössbauer 분광계(미국 Austin사의 S-600형)는 등가속도형으로서 Motorola 6800 컴퓨터로 제어되며, 측정된 data들은 컴퓨터의 Hard disk에 저장할 수 있도록 하였으며 실험장치의 개략도는 그림 3-3과 같고 작동원리는 다음과 같다.

먼저 Motorola 6800 컴퓨터에서 나오는 6MHz의 flyback mode의 전기적 신호가 분광계를 작동시키면 분광계는 조정된 Doppler속도에 맞는 전기적 신호로 선형구동모터(K3)를 등가속도로 구동시키게 된다. 그러면 구동모터의 진동자 끝에 부착된  $\text{Co}^{57}$   $\gamma$ -선원에서 방출되는  $\gamma$ -선은 Doppler효과에 의하여  $\Delta E = \pm v/cE\gamma$  만큼의 에너지 편의를 갖게 되고 이 가감된  $\gamma$ -선에너지가 흡수체의 흡수에너지와 일치할 때 공명흡수가 일어난다. 또한 Doppler energy를 얻은  $\gamma$ -선은 흡수체를 통과한 후 1850V의 고 전압을 걸어준 검출기에서 전기적 신호로 바뀐다. 신호는 Pre-Amplifier (csp-400A)와 Linear Amplifier에 의해 증폭된 후 Linear Gate (ASA LG-200A)에서 14.4keV에 해당되는 에너지만 통과시켜 Motorola 6800컴퓨터의 Channel에 대응하는 속도의 계수로 측정된다. 이때 사용한  $\gamma$ -선원은 Dupont사 제품으로 6 $\mu\text{m}$  두께의 rhodium에 electrodeposit시킨 10mCi  $\text{Co}^{57}$ 동위원소이다.

선형구동모터의 등가속도 운동에 의한  $\gamma$ -선원의 Doppler속도는 속도측정장치를 사용하여 자연철의 공명흡수선의 위치에 대한 상대속도로 직접 측정하였다. 여기서 광원인 He-Ne 기체 레이저에서 나온 빛은 두개의 프리즘으로 구성된 광선분할기 (beam splitter)에 의해 분리되어 각각 고정거울 (stationary mirror)과  $\gamma$ -선원이 부착된 이동거울 (moving mirror)로 진행한 후 반사되어 다시 광선분할기를 통과하여 45° 거울에 모여 광검출기(photo-detector)로 입사되는 빛의 세기가 주기적으로 변하게 된다. 이것을 일정한 시간동안 측정하여 Motorola 6800컴퓨터에 누적시켜 Doppler 속도를 구하게 된다.

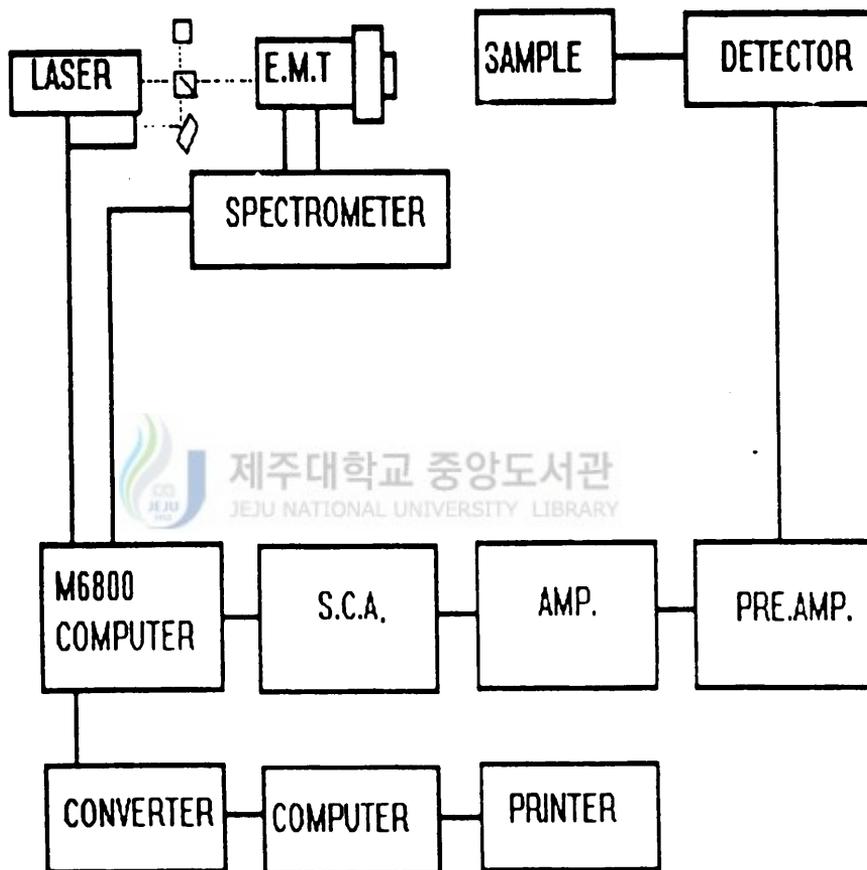


Fig. 3-3 The block diagram of Mössbauer spectrometer system.

## 2) 저온 실험 장치

본 실험에서 사용한 저온 장치는 APD 회사 제품으로 CS-202 displax에 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud 를 결합한 것으로 이 displax는 He gas를 순환시키는 compressor에 의해 작동되어지며 vacuum shroud 내의 gas transfer heat exchanger에 의하여 시료 부분의 온도를 떨어뜨리게 된다. 이때 외부의 복사열을 차단하기 위하여 radiation shield를 사용하였다. 작동하는 도중 발생하는 진동을 차단하기 위해 CS-202 displax와 vacuum shroud 사이에 금형을 뜬 고무 재질의 원통형 주름 보자기인 vibration isolation bellows를 부착하였고 compressor의 진동이 직접 전달되지 않도록 displax를 비롯하여 시료와 연결된 장치의 대부분을 광학테이블에 놓았으며 철 기둥(지름20cm 높이 150cm)과 철판(두께5cm 넓이25cm 길이 165cm)으로 된 구조물에 상부 displax mounting flange 를 나사를 이용 고정시키고 이것과 분리되게 하부인 vacuum shroud mounting flange를 광학테이블 위에 놓인 고정계를 이용 고정시켰다. 또한 compressor 와 진공펌프 모터(vacuum pump motor) 는 이들로부터 나오는 진동을 차단하기 위해 모래상자 위에 올려놓았다. 그림 3-4 는 저온 장치의 개략도 이다.

저온장치의 온도 조절기는 같은 회사 제품의 ADP-F 를 사용하였으며 사용온도영역은 4K 에서 400K 까지이다. 온도측정은 온도조절기 내에 있는 silicon diode를 이용 측정하였다.

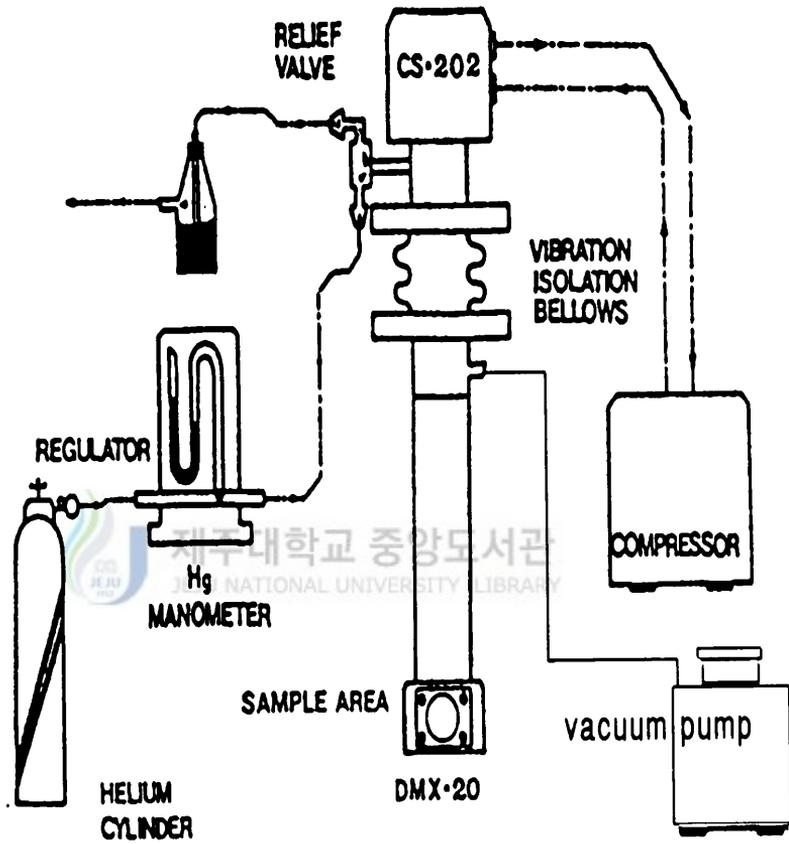


Fig.3-5 The schematic diagram of low temperature system.

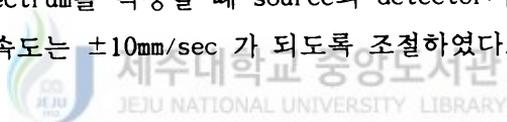
### 3) 실험 방법

각 시료의 구조 및 성분을 조사하기 위해 이용한 x-선원은 흑연 monochromator을 사용하여 Ni-filter를 통하여 얻은  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5405\text{\AA}$ )이다. XRD측정은  $2\theta$ 의 범위가  $10^\circ \sim 70^\circ$  사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 30mA, 가속 전압은 40kV이고 x-선의 scan speed는 3.0 deg/min로 하였다.

또한 상온에서의 Mössbauer spectrum 을 측정하기 위해 소량의 시료를 비닐종이에 얇게 펴서 구리로 만든 고리(직경 19mm)를 holder로 이용하여 고정시킨 후 실험하였다.

저온에서의 Mössbauer spectrum은 dewar내의 구리로 된 sample holder에 전도도를 높이기 위해 알루미늄호일 위에 시료를 얇게 펴서 다시 알루미늄호일로 포갠 후  $10^{-5}$  Torr의 진공도에서 실험이 수행되었다. 이때 진동의 영향을 줄이기 위해 시료가 들어있는 부분의 저온 dewar를 광학테이블위에 고정 시켰다.

Mössbauer spectrum을 측정할 때 source와 detector사이의 거리를 120mm로 유지하였고 Doppler속도는  $\pm 10\text{mm/sec}$  가 되도록 조절하였다.



## IV. 결과 및 논의

### 1. XRD 분석

4 개 지역의 시료 A(어도봉), B(송악산), C(둔지몽) 그리고 D(망오름)를 상온에서 측정된 결과 그림4-1에서 나타난 바와 같은 회절선을 얻었으며, Peak 별  $2\theta, d, I/I_0$ 의 값을 표 4-1에 표시하였다. 비록 모든 광물에 관한 peak비교가 어려우나, 이 회절선으로부터 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard) card와 비교하여  $2\theta$  값이  $27.8^\circ, 26.2^\circ, 27.5^\circ$ 인 pyroxene,  $32.8^\circ, 35.5^\circ, 24.3^\circ$ 인 hematite,  $85.5^\circ, 58.9^\circ, 32.2^\circ$ 인 olivine,  $32.4^\circ, 35.3^\circ, 52.3^\circ$ 인 ilmenite,  $34.8^\circ, 50.5^\circ, 21.8^\circ$ 인 magnetite 그리고  $16.0^\circ, 21.8^\circ, 22.6^\circ$ 인 quartz를 찾고, 이와 같이 나머지 광물들에 관한 회절선의  $2\theta, d$  값, peak 세기에 대한 면적비를 통해 분석하면 표 4-2에 나타난 바와 같은 광물들이 존재함을 확인하였으며, 실제 각 광물별 피크 위치는 표 4-3에 나타냈다. 이로부터 송이는 quartz나 silica 광물들이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있었다. tetragonal구조의 quartz인 경우 A, B, C 그리고 D 지역에서 채취된 송이에 모두 포함되어있고, hexagonal구조의 quartz는 A와 B 지역, monoclinic구조는 B 지역에서만 보이고 있다. 더욱이 철 성분을 가지고 있는 pyroxene(1), hematite(2), olivine(3), magnetite(4) 그리고 almandite(5)의 광물을 확인할 수 있었으며, 이중 A, B, C 지역에서만 hematite(2)가 확인되었고, A 지역은 hematite(2)와 ilmenite(5), B 지역은 magnetite(4), C 지역은 pyroxene(1)와 magnetite(4), D 지역은 hematite(2)에 대한 회절선이 나타나지 않았다.

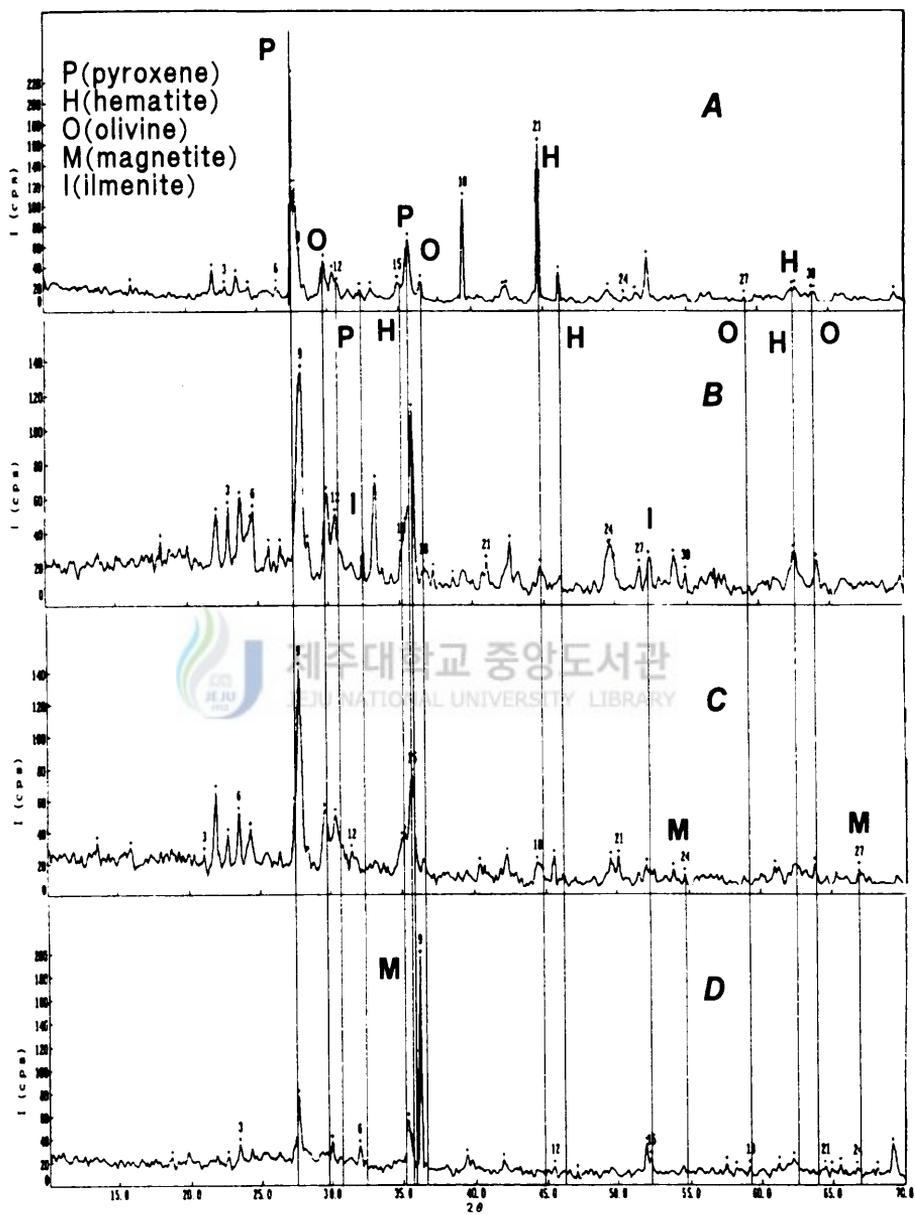


Fig. 4-1 XRD spectra in four particular regions(A, B, C,D) of Cheju island

Table. 4-1 XRD spectra data in four particular regions(A, B, C,D) of Cheju island

**A**

No.	2 $\theta$ The La	d	I(cps)	I/Io	FWHM	No.	2 $\theta$ The La	d	I(cps)	I/Io	FWHM
1	16.0200	5.5277	23	43	0.1500	21	44.5000	2.0343	160	710	0.1800
2	21.7600	4.0808	38	106	0.1500	22	45.9500	1.9734	35	135	0.2500
3	22.6300	3.9254	21	34	0.1700	23	49.4400	1.8419	18	0	0.0000
4	22.4100	3.7987	32	77	0.2600	24	50.5100	1.8054	11	24	0.1300
5	24.2600	3.6656	21	34	0.2100	25	51.2900	1.7798	15	29	0.1000
6	26.2200	3.3959	22	48	0.1700	26	52.0700	1.7549	50	188	0.1800
7	27.3100	3.2628	226	1000	0.1400	27	58.9100	1.5664	11	29	0.2400
8	27.5700	3.2326	120	478	0.1500	28	62.2200	1.4988	20	0	0.0000
9	27.8700	3.1985	53	159	0.1900	29	62.4500	1.4859	21	0	0.0000
10	29.5600	3.0194	47	145	0.2300	30	63.5700	1.4624	16	29	0.1500
11	30.1900	2.9577	36	87	0.2300	31	63.8000	1.4576	16	29	0.1600
12	30.5700	2.9219	24	43	0.2500	32	63.1300	1.3543	15	29	0.1800
13	32.1200	2.7843	13	39	0.1500						
14	32.8900	2.7204	20	39	0.1600						
15	34.7500	2.5794	26	39	0.2300						
16	35.4600	2.5293	68	222	0.2800						
17	36.3600	2.4688	27	68	0.2300						
18	39.3000	2.2906	107	464	0.1500						
19	42.0300	2.1479	20	43	0.1500						
20	42.3000	2.1348	21	43	0.2200						

**B**

No.	2 $\theta$ The La	d	I(cps)	I/Io	FWHM	No.	2 $\theta$ The La	d	I(cps)	I/Io	FWHM
1	18.0700	4.9049	36	135	0.1200	21	40.8300	2.2082	25	106	
2	22.0000	4.0389	52	289	0.3200	22	42.4700	2.1287	37	202	
3	22.8400	3.8902	56	298	0.1600	23	44.8200	2.0291	23	106	
4	23.6500	3.7587	62	288	0.2600	24	49.4400	1.8419	34	183	
5	24.4800	3.6291	48	183	0.0800	25	49.5600	1.8378	35	173	
6	24.8000	3.6154	54	258	0.1500	26	49.8400	1.8281	26	87	
7	25.7200	3.4807	34	135	0.1400	27	51.8100	1.7695	23	125	
8	25.5200	3.5689	34	125	0.1600	28	52.2900	1.7481	28	183	
9	27.8000	3.1951	135	1000	0.4000	29	54.0500	1.6952	29	154	
10	28.4600	3.1335	36	104	0.2500	30	54.9000	1.6710	19	98	
11	29.7600	2.9995	45	365	0.4000	31	62.4100	1.4867	32	125	
12	30.3800	2.9397	52	183	0.2400	32	63.9800	1.4540	27	125	
13	32.3600	2.7642	41	258	0.1600						
14	33.2200	2.6948	72	510	0.2700						
15	35.0100	2.5808	34	144	0.1400						
16	35.2900	2.5612	47	231	0.0600						
17	35.6500	2.5183	113	865	0.3000						
18	36.5200	2.4583	22	87	0.2400						
19	37.2000	2.4149	20	96	0.1600						
20	38.5400	2.3340	16	58	0.1800						

**C**

No.	2 $\theta$ The La	d	I(cps)	I/Io	FWHM	No.	2 $\theta$ The La	d	I(cps)	I/Io	FWHM
1	13.5200	6.5437	34	87	0.1400	21	49.9900	1.8230	28	87	0
2	15.8400	5.5832	31	0	0.0000	22	51.9700	1.7581	21	81	0
3	21.0000	4.2264	27	78	0.1400	23	53.8300	1.7016	18	70	0
4	21.8100	4.0716	67	383	0.1800	24	54.8300	1.6786	15	52	0
5	22.8900	3.9156	39	157	0.1700	25	60.8100	1.5197	20	61	0
6	23.4400	3.7819	53	261	0.2100	26	63.7700	1.4583	22	87	0
7	24.2700	3.6641	43	157	0.2000	27	66.8000	1.3993	19	61	0
8	27.3300	3.2605	59	287	0.1000						
9	27.6100	3.2280	143	1000	0.3700						
10	29.3800	3.0374	55	243	0.3800						
11	30.1400	2.9626	52	139	0.2100						
12	31.2800	2.8571	29	78	0.1600						
13	34.8100	2.5751	34	144	0.1300						
14	35.0200	2.5601	41	104	0.1600						
15	35.4600	2.5293	77	409	0.3500						
16	40.2600	2.2382	21	78	0.2500						
17	42.1400	2.1424	27	104	0.2700						
18	44.3000	2.0430	22	70	0.1400						
19	45.5000	1.9918	26	148	0.2400						
20	45.4400	1.8413	25	70	0.1400						

**D**

No.	2 $\theta$ The La	d	I(cps)	I/Io	FWHM	No.	2 $\theta$ The La	d	I(cps)	I/Io	FWHM
1	18.6500	4.7536	25	45	0.1700	21	64.4300	1.4449	16	34	0
2	22.5800	3.9344	25	45	0.2200	22	64.8000	1.4356	15	34	0
3	23.4100	3.7967	36	78	0.2100	23	65.5100	1.4237	18	39	0
4	27.5700	3.2326	78	283	0.1700	24	68.6400	1.4023	15	34	0
5	29.8700	2.9790	38	89	0.1700	25	68.9400	1.3768	15	38	0
6	31.8100	2.8622	34	78	0.2700	26	69.8900	1.3584	35	123	0
7	35.3200	2.5390	57	201	0.2500						
8	35.5300	2.5245	39	106	0.1200						
9	36.1700	2.4813	197	1000	0.1600						
10	38.3400	2.2884	26	56	0.1800						
11	41.8500	2.1568	22	50	0.1800						
12	45.4400	1.9944	16	39	0.2500						
13	47.8700	1.8290	12	34	0.1400						
14	51.8000	1.7803	36	123	0.1600						
15	52.2000	1.7509	24	50	0.1400						
16	57.5100	1.6012	19	50	0.1500						
17	58.1800	1.5843	15	34	0.2000						
18	59.1300	1.5611	16	39	0.2100						
19	61.1600	1.5141	19	39	0.1700						
20	62.2200	1.4988	23	8	0.0000						

Table 4-2 The various mineral of scoria in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island

광물 번호	추정	광물종류	A	B	C	D
1	pyroxene	$(K,Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	○	○		○
2	hematite	$Fe_2O_3$	○	○	○	
3	olivine	$(Fe,Mg)(Al,CrFe,Ti)_2O_4$	○	○	○	○
4	magnetite	$Fe_3O_4$			○	
5	ilmenite	$(Mg,Fe)(TiFe)O_3$		○	○	○
6	quartz	$SiO_2(hex)$	○	○		
7	quartz	$SiO_2(tet)$	○	○	○	○
8	silica	$CaAl_2Si_2O_8$	○		○	○
9	silica	$Na,K-Al-O-Si!!2 H_2O$	○			
10	quartz	$SiO_2(mono)$		○		
11	silica	$NaSi_3O_8(tric)$		○	○	
12	silica	$KAlSi_3O_8(tet)$			○	

Table 4-3 Peak position of XRD spectrum about various mineral of scoria in four particular regions(A, B, C,D) of Cheju island

	<b>A region Peak No.</b>	<b>B region Peak No.</b>	<b>C region Peak No.</b>	<b>D region Peak No.</b>
<b>sample 1 (pyroxene)</b>	9,6,9,8,5,12,6, 13,15,17,19,2 2	9,8,11,12,12,5 ,2,7,13,15,18, 22,23,23		4,5,6,7,9,11,1 2,12,12
<b>sample 2 (hematite)</b>	14,16,5,27,23, 21,29,31	14,16,5,29,24, 21,31,32	13,15,7,24,21, 18,25,26	
<b>sample 3 (olivine)</b>	16,27,11,21,3 0	17,30,12,21,1, 3	15,24,11,18,2, 26	9,16,5,11,1,21
<b>sample 4 (magnetite)</b>			15,24,26,11,1 7,23	
<b>sample 5 (ilmenite)</b>		13,16,28,29,3 1,32	12,15,12,12,2 5,27,16,20	6,8,15,20,21
<b>sample 6 (quartz)</b>	1,2,3,4	1,2,3,4		
<b>sample 7 (quartz)</b>	11,27,29,18,3 0,32	7,9,26,10	6,9,12,14,13,7 ,10,11,7,21,22 ,25,12,13,16,1 9,27	12,19,12,10,2 0,2,9,6,5,13,9, 11,16,13
<b>sample 8 (silica)</b>	9,9,2,7,5,6	9,9,2,8,9,8	9,8,4,8,7,8	5,4,2,4,1,1,3,5 .5,6
<b>sample 9 (silica)</b>	7,11,5,6,16,17 ,18,21,22,23,3 2,25,26			
<b>sample 10 (quartz)</b>		8,7,11,13,20,2 7		
<b>sample 11 (silica)</b>	8,9,2,4,9,5	9,13,5,5	9,9,6,10,7,11, 4,9,7,6,11,6	
<b>sample 12 (silica)</b>			11,18,26,25	

## 2. Mössbauer spectrum 분석

각 지역별로 채취된 송이에 대한 18K와 상온에서의 Mössbauer spectra 는 그림 4-1에서 보인바와 같다. 그림 4-1에서 점으로 표시된 것은 실험data이며 실선은 컴퓨터를 이용하여 최소자승법으로 구한 fitting 곡선이다. 상온과 18K에서 나타난 Mössbauer spectra를 지역별로 비교해보면 A, B, C 지역에서 뚜렷한 6중선의 spectrum과 함께 2,3 개의 이중선 들을 볼 수 있고 D 지역에서는 3개의 이중선을 확인할 수 있다. 이들에 대한 I.S.(isomer shift), Q.S.(quadrupole splitting),  $H_{eff}$ (magnetic hyperfine splitting) 및 면적비는 표 4-4 에 표시하였다.

그림 4-1과 표 4-4를 보면 A 지역의 송이에 나타난 중앙의 두 개의 이중선의 I.S. 값이 각각 1.158mm/sec, 0.356mm/sec 을 가지므로 XRD분석에서 얻은 data 와 비교분석 할 때  $Fe^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$ 의 성분을 가진 olivine 와 pyroxene의 산화물 값과 일치하며 이것은 Long (1984) 이 제시한 결과와도 일치한다. 한편 6중선의 I.S. 값 이 0.515mm/sec 이고  $H_{eff}$  가 510.173 kOe 이므로  $Fe_2O_3$  에 대한 값과 일치하고 있다. 18 K 일 때는 뚜렷한 6중선 피크의 증가를 볼 수 있으며 I.S.=0.707mm/sec, Q.S.=0.160mm/sec 그리고  $H_{eff}$ =536.540kOe 이므로  $Fe^{3+}$  의 존재를 확인할 수 있다.

B 지역의 송이에서는 한 개의 6중선이  $Fe_2O_3$  이며, 이는 상온에서 I.S. 값이 0.553mm/sec 이며, Q.S. 값이 -0.136mm/sec 이고,  $H_{eff}$  값이 503.279 kOe 이다. 이 성분은 18K 에서 I.S.= 0.707mm/sec , Q.S. = 0.072 mm/sec 그리고  $H_{eff}$  = 535.151kOe 로 변화됨을 알 수 있다. Merrill(1972) , Rus. 와 Wil.(1973)에서 산화과정에서 철산화물이  $Fe^{2+}$  에서  $Fe^{3+}$  로 존재하고 있음을 제시하였고 이로부터 중앙에 위치한 3개의 이중선 들은 산화의 영향으로  $Fe^{3+}$ 로 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉 상온에서 I.S.= 0.922mm/sec 와 Q.S. = 3.66mm/sec 인 olivine, I.S.= 0.343mm/sec 와 Q.S. = 0.788mm/sec 인 pyroxene, I.S.= 0.583mm/sec 와 Q.S. = 0.890mm/sec인 ilmenite 를 확인할 수 있다. 18K 에서는 I.S.= 0.918mm/sec 와 Q.S. = 3.652mm/sec 인 olivine, I.S.= 0.253mm/sec 와 Q.S. = 0.778mm/sec 인 pyroxene, I.S.= 0.487mm/sec 와 Q.S. = 0.921mm/sec 인 ilmenite 를 확인할 수 있다(Long, 1984).

C 지역의 송이에서는 두 개의 6중선 중 하나는  $Fe_2O_3$  이며, 상온에서 I.S.=0.575mm/sec , Q.S.=-0.195mm/sec 그리고  $H_{eff}$ =506.091kOe 이고, 18K 에서 I.S.= 0.590mm/sec, Q.S. = 0.535mm/sec 그리고  $H_{eff}$  =534.900kOe 로 변화됨을 알 수 있

다. 한편 또 다른 하나의 6중선은 A와 B 지역 송이에서 보이지 않는  $Fe_3O_4$  의 것으로 분석되었다. 이 성분은 상온에서 I.S. = 0.493mm/sec, Q.S. = 0.022mm/sec 그리고  $H_{eff} = 484.973kOe$  이고 18K 에서 I.S. = 0.610mm/sec, Q.S. = 0.241mm/sec 그리고  $H_{eff} = 494.000kOe$  로 변화된 것을 알 수 있다. 한편 중앙에 있는 2개의 이중선은 앞에서 언급된바와 같이  $Fe^{2+}$  와  $Fe^{3+}$  로 존재하고 있음을 알 수 있고. 상온에서 I.S. = 1.177mm/sec 와 Q.S. = 3.260mm/sec 인 것은 이미 언급된 olivine 이며, 18K에서 I.S. = 1.113mm/sec 와 Q.S. = 3.15mm/sec 로 변화됨을 확인할 수 있다. 나머지 이중선은 상온에서 I.S. = 0.312mm/sec 와 Q.S. = 0.896mm/sec 이므로  $Fe^{3+}$ 로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이 성분은 18K 에서 I.S. = 0.389mm/sec 와 Q.S. = 0.931mm/sec 로 변화됨을 확인할 수 있다.

D 지역의 송이는 6중선이 전혀 나타나지 않으므로 XRD분석 결과에서도 나타난바와 같이  $Fe_2O_3$  나  $Fe_3O_4$  이 없으며 이것은 산화가 덜 된 것으로 추측된다. 반면 중앙의 3개의 이중선 들도 산화의 영향으로  $Fe^{2+}$  나  $Fe^{3+}$  로 존재하고 있음을 알 수 있고. 이들이 앞에서 보인 데로 A 와 B 지역에 나타난바와 같이 상온에서 I.S. = 0.1.137mm/sec 와 Q.S. = 3.680mm/sec 인 olivine, I.S. = 0.975mm/sec 와 Q.S. = 2.458mm/sec 인 pyroxene 그리고 I.S. = 0.400mm/sec 와 Q.S. = 0.882mm/sec 인 ilmenite 를 확인할 수 있다.

표 4-4에 관한 그래프 중에서 그림 4-3 에서 알 수 있듯이 상온에서 각 지역별 송이내의 광물들의 I.S. 값의 변화가 지역별로 비슷하게 나타나는 것으로 보아 이는 같은 광물임을 암시하며, C와 D 지역 I.S. 값의 약간의 변화는 철의 원자가 상태가  $Fe^{3+}$ 으로 산화 되어있음을 알 수 있다. 또한 그림 4-4 에서 역시 18K 에서 Mössbauer parameter값이 거의 변화가 없다. 그림 4-5 와 그림 4-6 에서도 역시 같은 변화를 보이고 있으나 각 지역별로 상온에 비해 18K에서  $Fe_2O_3$ 의 I.S. 값이 커지고, pyroxene 와 ilmenite 의 I.S. 값도 상온에서 보다 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 저온에서 electronic dipole interaction 이 커진 결과이다. 그림 4-4 , 그림 4-5 에서도 역시 저온에서의 I.S. 값이 상온에서 보다 다소 증가된 것을 알 수 있다.

그림 4-7 에서는  $Fe_2O_3$  의 Q.S. 값이 지역별로 일정하며 , 또한 저온에서의 값이 상온 보다 크다는 것을 확인할 수 있었고 이 값은 이미 보고된 연구결과와도 일치한다(Stevens 등, 1983).

그림 4-8 에서는 상온에서 철산화물의 면적비에 대한 함유비율을 나타내었다. 여기서  $Fe_2O_3$ 의 면적비율이 각 지역별로 10% 이내로 비슷함을 볼 수 있고 , 이는

다른 화학적 분석 연구결과와 비슷하다(Han,1985). 또한 저온에서 다른 구성물에 비해 면적비율이 높아지는 것은 electronic dipole interaction 이 온도에 반비례하기 때문이다(Long, 1984). 더욱이 각 지역별로 철 산화물들간 면적비가 차이가 나며, 이는 제주도의 자연적인 기후 특성에 의한 산화 정도의 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 즉 A, B, C 지역은  $Fe_2O_3$  를 포함한 비슷한 산화물들로 이루어졌고 D 지역은  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  가 나타나지 않음을 알 수 있으며, C지역에서만  $Fe_3O_4$  가 나타남을 확인할 수 있다.

그림 4-8 와 그림 4-9 에서 보면 상온과 비교해 저온에서 pyroxene ,ilmenite 그리고 olivine의 면적비 변화가 심한데 이는 철산화물 사이의 이온 치환과 복합 구조 변형에 의한 서로의 상호작용 때문으로 설명되어진다. A, B 그리고 C 지역에서  $Fe_2O_3$  는 저온에서 magnet dipole interaction 이 커져 면적비가 커지며 나머지 광물들은 철 이외의 이온(Al,Mg)과 치환하여 면적비가 줄어드는 것으로 판단되어진다(Long, 1984). 특히 C 지역에서는 저온에서  $Fe_3O_4$  와  $Fe_2O_3$ 의 magnet dipole interaction이 커지기 때문에 면적비가 함께 커짐을 알 수 있다.



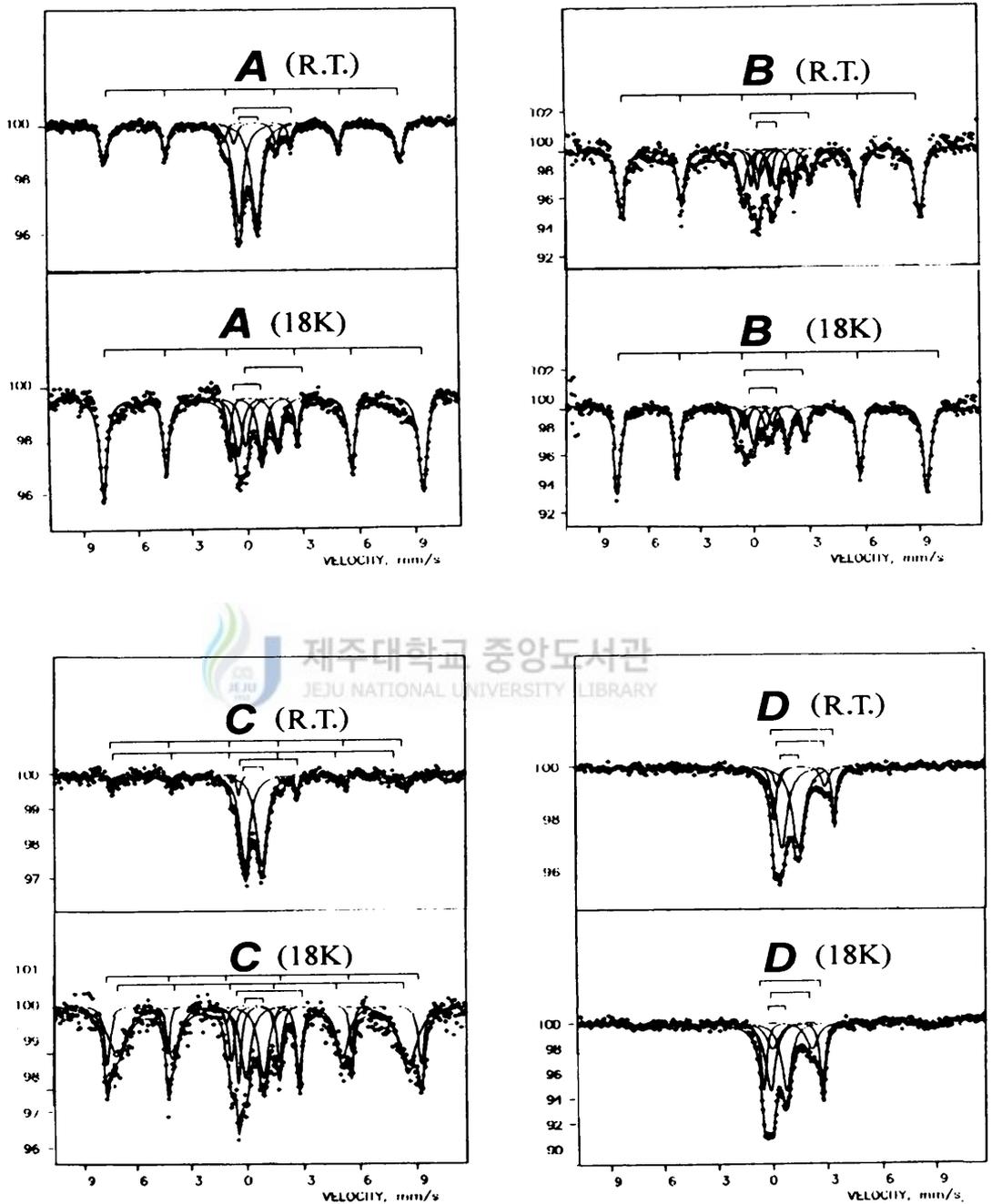


Fig. 4-2 Mössbauer spectra in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at room temperature and at 18K

Table 4-4 Mössbauer parameters, area of scoria mineral in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at room temperature and at 18K

region	temperature	sample No.	I.S.(mm/sec)	Q.S.(mm/sec)	H <sub>eff</sub> (kOe)	Area (%)
A	R.T.	1	0.352	0.925	-	22.44
		2	0.515	-0.010	510.173	33.81
		3	1.158	3.051	-	8.01
	18K	1	0.352	0.925	-	22.44
		2	0.707	0.160	536.540	67.62
		3	0.532	0.925	-	22.44
B	R.T.	1	0.343	0.788	-	27.30
		2	0.555	-0.136	503.279	61.88
		3	0.922	3.660	-	10.48
		5	0.583	0.890	-	0.34
	18K	1	0.253	0.778	-	6.22
		2	0.707	0.072	535.151	72.43
		3	0.918	3.652	-	10.97
5	0.487	0.921	-	10.38		
C	R.T.	2	0.575	-0.195	506.091	7.80
		3	1.113	3.150	-	6.40
		4	0.493	0.022	484.973	13.05
		5	0.312	0.896	-	72.75
		18K	2	0.59	0.535	534.900
	3	1.175	3.260	-	10.52	
	4	0.610	0.214	494.716	54.72	
	5	0.389	0.931	-	18.31	
D	R.T.	1	0.978	2.458	-	19.85
		3	1.137	3.680	-	19.02
		5	0.400	0.882	-	70.13
	18K	1	1.128	2.156	-	23.54
		3	3.236	3.236	-	26.76
		5	0.350	0.868	-	49.70

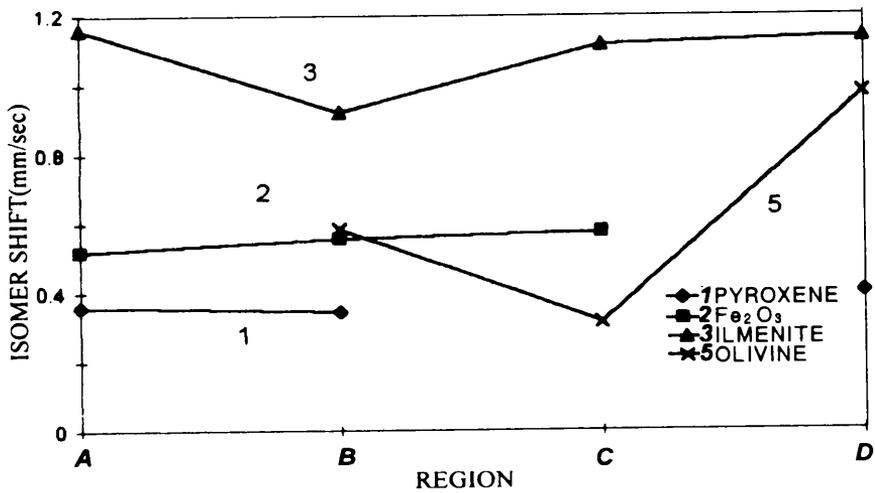


Fig. 4-3 I.S. of scoria mineral in four particular regions(A, B, C,D) of

Cheju island at room temperature  
 제주대학교 중앙도서관  
 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

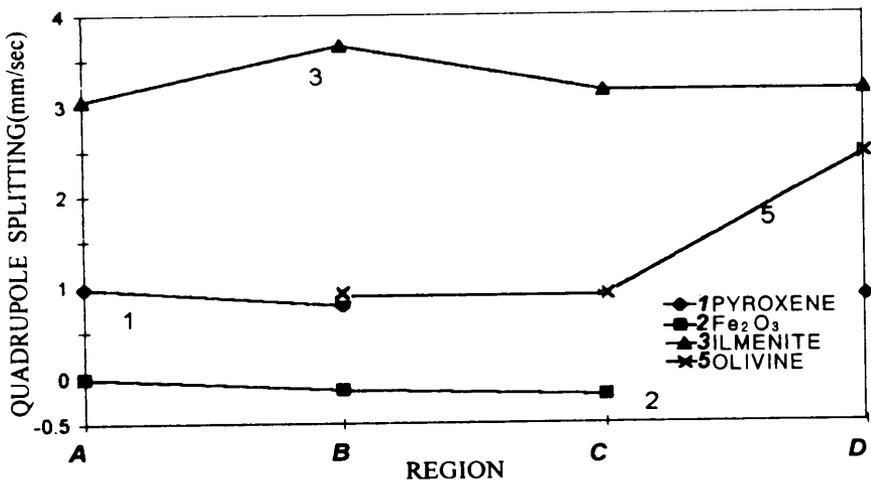


Fig. 4-4 Q.S. of scoria mineral in four particular regions(A, B, C,D) of  
 Cheju island at room temperature

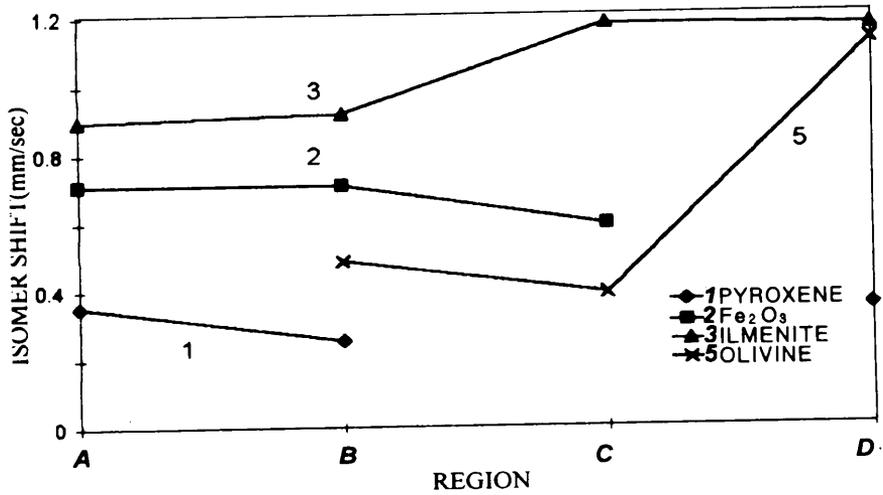


Fig. 4-5 I.S. of scoria mineral in four particular regions(A, B, C,D) of Cheju island at 18K.

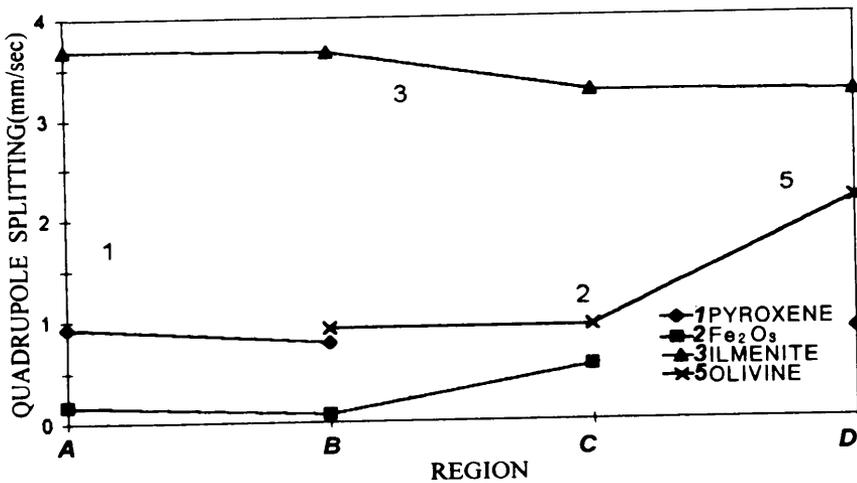


Fig. 4-6 Q.S. of scoria mineral in four particular regions(A, B, C,D) of Cheju island at 18K.

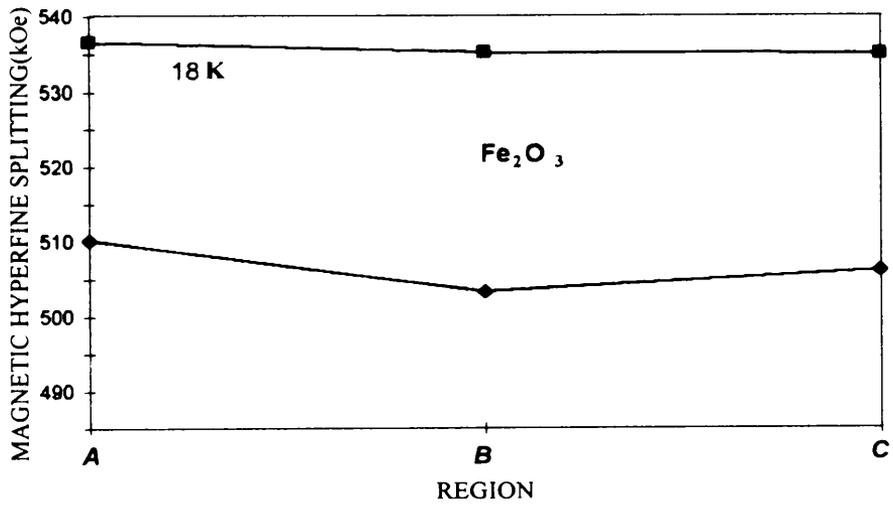


Fig. 4-7  $H_{\text{eff}}$  of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at room temperature and at 18K.

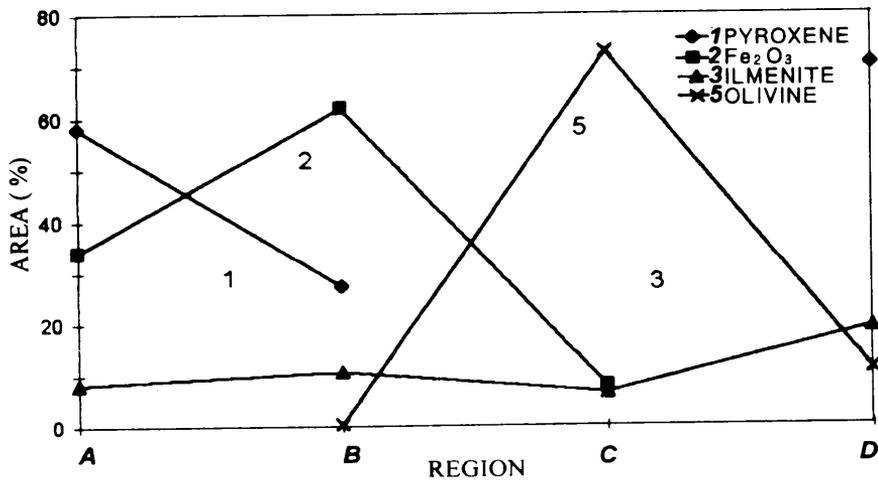


Fig. 4-8 Area of scoria mineral .in four particular regions(A, B,C,D) of Cheju island at room temperature.

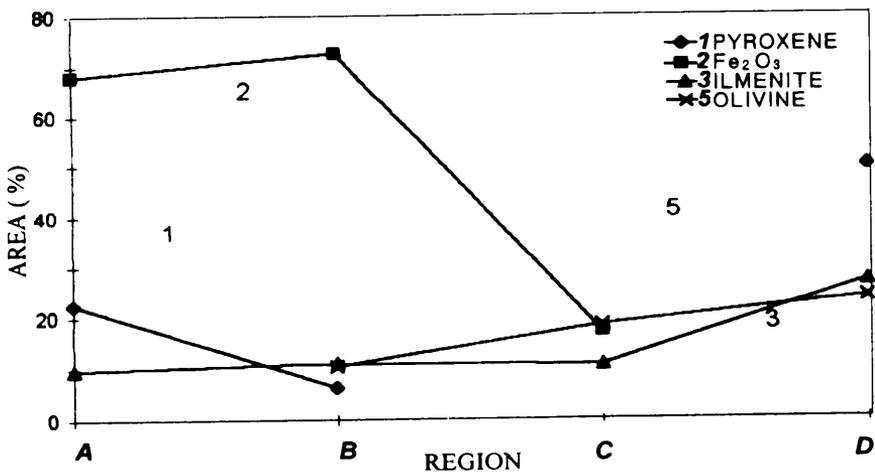


Fig. 4-9 Area of scoria mineral .in four particular regions(A, B,C,D) of Cheju island at 18K.

### 3. 논 의

각 지역별 송이에 관한 XRD분석결과 주로 규소 화합물을 확인할 수 있었고, 또한 철 산화물이 있음을 확인할 수 있다. 하지만 정확한 철의 성분을 알기 위해 Mössbauer분광분석을 이용할 때 나타나는 결과인 I.S. Q.S.값에 의해 olivine, ilmenite 그리고 pyroxene 로 유추할 수 있으며 이미 보고된 연구결과와 잘 일치한다(홍, 1986). 이 결과와 다른 점은 뚜렷한 자기 성분의  $Fe_2O_3$  와  $Fe_3O_4$  에 대한 명확한 스펙트럼이 나타났고, 이는 화산암에 비해 더 산화가 진행되었음을 알 수 있다. 이들 송이의 Mössbauer 스펙트럼에서 보이는 6중선은 문(1983)의 연구 결과에서 나타난 스펙트럼 분석과도 비슷하므로, 산화되는 과정에서 철 산화물의 변화에 의해 생성되었음을 알 수 있으며, 이는 화산암이 화산회토로의 변화하는 과정에서 발생한다는 일반적인 근거와도 일치하고 있다(이,1988). 또한 철 산화물의 I.S. 와 Q.S. 값이 +3가로 존재하는 것으로 보아 위 사실을 확인할 수 있다. 더욱이 지상에 노출되었기 때문에 산화가 잘되어서 iron 원자가 상태가 +2가, +3가로 변화되어 나타나는 것으로 추측된다(Jacobs, 1973). 이것들의 원자가 상태의 변화는 FeO 산화물들의 수소염기성 치환에 의해 구조변화가 되어 지는 것으로 추측되어진다(Kingery 등 1995). D 지역 송이에서는 전혀 6중선의 자기성분이 나타나지 않는 데 이는 다른 지역에 비해 비교적 산화가 덜된 상태로 볼 수 있다(Long, 1984).

한편 송이는 이와 같은 철 산화물이 적어야 건축자재로 만들 때 온도변화에 따른 소성정도(plasticity) 와 응집정도(cohesion)를 높일 수 있으며, 제주송이는 앞에서 분석 결과에서 보이듯이 철 산화물을 확인할 수 있으므로 다른 광물과의 적당한 배합으로 비교적 단단한 응집을 필요로 하는 건축자재로 활용할 수 있다 (Kim,1993).

## V. 결 론

제주도 특정지역의 화산 쇄설물인 송이의 철 산화물에 관한 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. XRD분석에 의하여 A, B, C 그리고 D 지역 송이의 광물조성은 주로 규산 화합물로  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , Na, K-Al-O-Si<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O,  $\text{NaSi}_3\text{O}_8(\text{tric})$  그리고  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8(\text{tet})$  가 존재함을 확인할 수 있었고, 철 산화물은 (K, Ca, Na)(Al, Mg, Fe)<sub>2</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (Fe, Mg)(Al, CrFe, Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (Mg, Fe)(TiFe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로 구성되어 있음을 확인하였다.

2. XRD분석 결과를 기초로 한 철 산화물의 종류는 Mössbauer 분석에 의하면 olivine, pyroxene 그리고 ilmenite 임을 추정할 수 있었다.

3. A, B 그리고 C 지역 송이에서는 자기성분을 가진  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  를 관찰할 수 있었고, D 지역에서는 이를 관찰할 수 없었으며, C 지역에서만  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  가 관찰되었다.

4. 상온에서 송이의 철 화합물의 I.S. 값의 변화는 비교적 비슷하였고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  는  $H_{\text{eff}}$  가 530~535kOe 로 이론치와 일치하였다.

5. 상온에 비해 18K에서는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  의 I.S. 값의 변화는 증가함을 알 수 있었으며, 면적비 변화는 상온에 비해 18K에서 olivine, pyroxene 그리고 ilmenite 는 감소하였고  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  의 면적비값은 증가됨을 볼 수 있었다.

## VI. 참고문헌

- Bhide, V. G. 1973, Mössbauer Effect and its Application Data McGraw-Hill, Pub. Co., New Delhi.
- Brian Mason, L. G. Berry. 1959, Elements of Mineralogy, W. H. Freeman Company, London., pp. 453~509.
- Bou Young Kim, 1987, A Study on Mechanic Characteristics of The Lightweight Brick Made of Cheju-do Song-1, Dankook Univ. Dep. of Archit. Grad. School.
- Cosgrove, J. G. and R. L. Collins. 1971. Nucl. Instr. and Meth., 95, 269.
- F. van der Woude. 1966, Phys. Stat. Sol., 17, 417.
- Gonser, U. 1975. Mössbauer Spectroscopy, ( Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York), p. 65.
- Gutlich, P. 1975. in Topics in Applied Physics vol. 5, ed. by U. Gonser (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York ).
- Gray J. Long. 1984, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry vol. 1.
- Gray J. Long. 1984, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry vol. 2.
- Gray J. Long. 1984, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry vol. 3.
- Je Bong Han, 1985. An Experimental Study on Concrete by Substituting Cheju-do "Song-1" for Fine Aggregate, Chosun Univ. Grad. School of Industry.
- Jacobs, I. S. 1960. J. Phys. Chem. Solids, 15, 54.
- Jacobs, Russell and Wilson. 1973, Physics and Geology McGraw-Hill, Kogakudha Ltd. 64, 98.
- Jackson, J. 1975. Classical Electrodynamics, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., N. Y.
- J L dormann, C. Diegariadassou and U. A. M. Brabers. , 1982. C. N. R. S. 9270
- Junil muda, Shuichi Iida, 1975, J., Phys. Soc. Jpn., 39, 6.
- Kittel, C. 1989. Introduction to Solid State Physics. ( John Wiley & Sons, Inc., New York )
- Merrill, 1987, Earth, Merrill Pub., pp. 33~46.
- Ok, H. N. 1983. 피스바우어분광학, 민음사.
- Stevens, Pollak, White and Gibson. 1983, Mineral Data Handbook, Univ. North

Carolina Pub.

Sung Rak Hong. 1990, Hyperfine Interactions, 57, 2221.

Yong Deok Kim. 1993, Effect on Yield and Quality of Forcing Culture Strawberry by Supply Methods of Nutrient Solution with Scoria as a Solid Medium Culture, Cheju. Nat'l. Univ. Phys. Grad. School.

W. D. Kingery, H. K. Bowen and P. R. Uhlmann, 1995, 세라믹스원론, 양조출판사, pp. 69~97.

권동희, 박희두, 1991, 토양지리학, 교학연구사, pp. 133~147.

鈴木降分, 1975, 화산지형론, pp. 241~246.

문용식, 1983, 흙속의 철의 상태에 관한 뫼스바우어 효과연구, 동국대학교 대학원.

민희수, 1996, 점토광물학, 민음사, pp. 95~130.

이민성, 1988, 화성암성인론, 민음사, pp. 36~86.

홍성락, 1986, Mössbauer 효과에 의한 제주도 화산암의 미시적연구, 동국대학교 대학원.

홍성락, 고정대 and 김순희, 1994, Mössbauer 분광법을 이용한 제주 화산암의 미시적 연구와 그 응용, Korean Applied Physics, 7, pp. 296~304.



제주대학교 중앙도서관  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

## 감사의 글

최교수님, 홍교수님, 고교수님을 비롯하여 류교수님, 현교수님 그리고 김교수님들의 따뜻한 격려에 감사드립니다. 더욱이 함께 할 수 있는 시간이 많았던 강선생님께도 감사드립니다.

할머니, 사랑스런 동생, 사촌들, 후배와 선배님들 더욱이 25년간 만났던 추억의 기억 속에 있는 모든 분들께 감사드립니다.

...님께

맑은 하늘이 푸르게 피어있는 바다의 꽃을 사랑할 줄 알게 되면  
짧은 여정의 흔들림으로 바람의 여울을 느끼고  
어느 때부터가 태고적 이야기는 전설로 남아 있어서  
우리들의 사랑을 감싸안고 있습니다.

한때 눈물의 진 흐느낌이 어린 가지의 팔을 적시고  
그렇게도 야윈 얼굴이 안스러워  
마냥 지친 숨을 몰아가며 지나온 나날  
이것이 과연 당신의 품 안에 자란 이가 겪은 것일까요.

여물어 가는 가을의 별을 안고서  
이끌리듯 한 세상의 그림자를 드리우고  
인제는 진 이마에 고인 땀을 씻으며  
한 모금의 담배를 피우듯 흘러간 시간을 되돌리고 있습니다.

하지만 이제도 여전히 긴 고갯마루  
한 숨이나 돌릴 여유도 없는 인간의 발길에  
그나마 조그만 언덕을 넘어 짐을 청하고 뒤돌아  
당신의 팔에 안기었던 나날들을 떠올리며 감사의 기도를 드립니다.

끝으로 이 모든 것이 가능할 수 있도록 평생을 함께 하고 계시는 부모님께 이 글을 드립니다.

1996. 12.

원 준 올림