

Mössbauer 분광법에 의한 제주도 북부 송이의 물리적 특성연구

최원준 · 고정대 · 홍성락

제주대학교 자연과학대학 물리학과

요 약

제주도는 화산의 중앙분출로 이루어졌으며 모양은 원추형으로 한라산을 중심으로 대칭형을 이루고 있고, 화산이 분화하였을 때 분출된 여러 물질가운데서 다공질의 화산암, 화산사, 화산회형태를 이루는 것이 송이이다. 본 연구에서는 X-선 회절분석과 ^{57}Fe Mössbauer 분광법을 이용하여 제주도 북부 지역의 송이에 관하여 연구하였다. X-선 회절피크와 Mössbauer 인자들을 상온에서 분석한 결과 송이의 중요 구성물질이 olivine, pyroxene, ilmenite, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 임을 알 수 있었다.

I. 서 론

제주도 송이는 화산재의 일종으로 화산이 폭발하였을 때 분출된 여러 물질가운데 다공질의 화산암, 화산사, 화산회등이 혼합하여 이루어진 화성암으로 이루어져 있다.^[1,13,11]

제주도는 동서 방면 장축 73km 남북방향의 단축 31km의 타원형의 화산의 특성을 가지고 있으며, 3-5도 경사의 동서방면이 완 경사이며 남북방면은 5-7도 급경사를 이루고 있다. 년 강수량이 1400-1700 mm의 우리 나라 최대 강수량을 가지면서 화산회토질의 특성을 나타내며 대부분 하천이 건 천을 이루고 있다. 제주도 지형 중 특색 있는 것은 화산활동의 산물인 360여 개의 기생화산으로 이루어져있으며 기생화산은 35-300m 정도의 높이를 갖는 원형 층으로 형성되어 있고, 장축 방향으로 산재되어 있으며 중

심화산의 활동이 정지된 후 주변의 봉우리의 틈을 따라 분출된 측 화산이다. 기생화산을 지질학적으로 분류하면 현무암추와 분석구로 대별되며 기생화산은 대부분 분석구이다. 이런 분석구는 대부분 화산탄, 화산재, 화산사를 포함하여 이를 이루고 있는 화산쇄설물이 송이이다.

송이에 관한 연구로는 Stern(1976), Knizek(1956), Nasher White(1976)^[7] 등의 지질학적 보고가 있으며, 그 외에 국내 논문으로는 제주도송이를 이용한 concrete 실험적 연구(한국자원연구소)에서 송이골재에 관한 연구 등이 있다.^[1]

송이는 화산재로서 화산회토의 기원을 이루고 있으며^[3], 특히 제주도는 화성암으로 이루어졌고 화산회토를 가진 특이한 지형을 이루고있어 이 화산회토의 한 기원인 scoria의 물리적 특성 분석을 위하여 XRD와 Mössbauer분광분석법을 이용하였다.

II. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 Fig 1에 나타낸 바와 같이 제주도의 4 개 특정 지역 어도오름(A), 저지오름(B), 송악오름(C) 그리고 금악오름(D)에서 채취하였다. 채취된 송이 시료를 막자 사발에서 100mesh 정도의 분말로 만들어 Mössbauer 분석과, X-선 회절분석의 재료로 사용하였으며, Mössbauer 실험을 위해서 직경 2mm, 두께 1mm 정도의 pellet을 만들어 사용하였다. 외향적 특성은 Table 1에 제시하였다.

1. X-선 회절분석

본 연구에 사용된 X-선 회절기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series중 Model No.

2200 이고, X-선은 Ni-filter를 통하여 얻은 $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.542495$) 선이었다. 측정 2θ 의 범위가 $5^\circ \sim 90^\circ$ 사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 30mA, 가속전압은 40kV 이고 X-선원의 scan speed는 1.0deg/min로 하였다.

2. Mössbauer 형광분석

상온에서의 Mössbauer spectrum을 측정하기 위해 소량의 시료를 비닐종이에 얇게 펴서 구리로 만든 고리(직경 19mm)를 holder로 사용하여 고정시킨 후 실험하였다.

본 연구에 사용된 Mössbauer 분광기(미국 Austin사의 S-600형)는 등가속도형으로서 Motorola 6800컴퓨터로 제어할 수 있도록 하였고 측정된 값들은 퍼스널 컴퓨터의 하드디스크

Table 1. The color of scorias in four particular regions of Jeju island

	A 지역	B 지역	C 지역	D 지역
색	연한갈색	적색	흑갈색	적색
오름명	어도오름	저지오름	송악오름	금악오름

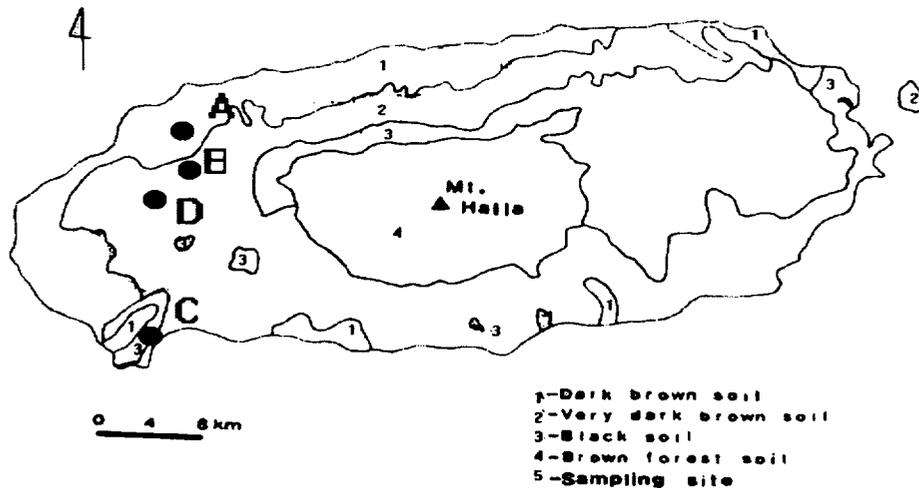


Fig. 1. Sampling location of Jeju scoria

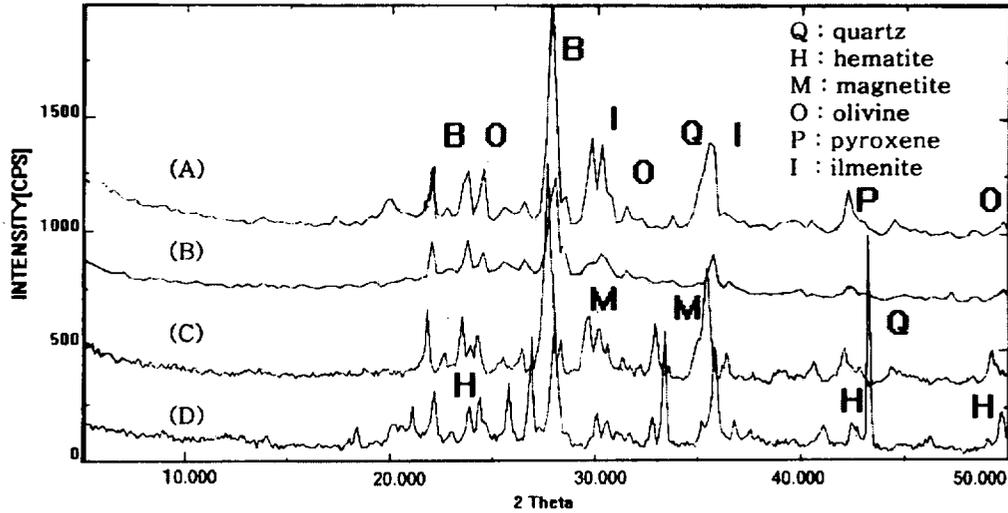


Fig. 2. The X-ray diffraction pattern of scoria mineral in four particular regions (A,B,C,D) of Jeju island

에 저장 할 수 있도록 하였다. 또한 Mössbauer 스펙트럼은 전기 역학적 등가속도형 Mössbauer spectrometer로 측정하였으며, 이때 사용한 γ -선원은 Dufont사의 제품으로 $6\mu\text{m}$ 두께의 rhodium에 electro deposit시킨 10mCi Co^{57} 동위원소의 단일 선원을 사용하여 측정하였다. 이때 γ -선원과 검출기 사이의 거리를 120mm 로 유지하였고 Doppler속도는 $\pm 16\text{ mm/sec}$ 가 되도록 조절하였다. Mössbauer 스펙트럼 분석은 Lorentzian 함수를 이용한 최소자승법 (least square fitting technique)으로 수행하였다.

III. 결과 및 논의

1. X-선 회절 분석

제주 북부 4 지역 시료 A(어도봉), B(저지오름), C(송악오름) 그리고 D(금악오름) 의 상온 X-선 스펙트럼을 측정하여 분석한 결과 그림 2에서처럼 X-선 회절 peak가 나타났으며 여러 광물들을 확인할 수 가 있었다.

X-선 회절선 $10^\circ \sim 90^\circ$ 범위에서 조사하여 보면 이들 사이에 대체로 quartz(SiO_2) 나

Silica 광물들이 주종을 이루고 있음을 알 수 있었다. 반면 광물질이 다양한 결과 혼합된 광물의 peak들이 너무 많고 회절선의 세기가 2θ 비례해 전체적으로 줄어들므로 hematite (Fe_2O_3), magnetite(Fe_3O_4)와 같은 함철 광물에 관한 회절선을 관측하기가 어려웠다. 따라서 이들을 좀 더 확인하기 좋은 범위의 2θ 범위가 $5^\circ \sim 70^\circ$ 에서 측정하였다. 광물들의 peak를 일일이 확인하기 위하여 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard) 카드와 비교하였으나 혼합물 형태를 띠고 있는 화강암이 주를 이루는 이들 시료로부터 얻은 peak들은 다양한 광물들에 관한 peak들이 중첩되거나 X-선원의 구조인 자들에 의한 흡수율저하 등에 의해 약해져있어 중요 peak를 위주로 확인을 하였다. X-선 회절선은 Fig 2에 나타내었다.

Fig 2에서 보이듯이 여러 peak들 중 모든 시료에서 2θ 가 $20^\circ \sim 43^\circ$ ($20.9^\circ, 26.7^\circ, 36.7^\circ, 40.3^\circ, 42.6^\circ$)부근에서 SiO_2 peak를 확인 할 수 있으며, 이 외에 비함철 광물들은 A, B, C 지역에서는 27.7° 부근에 강한 berlinite (AlPO_4)가 나타남을 볼 수 있으며, A 지역에서는 mica, B 지역에서는 bytownite, jalite

그리고 chalcosiderite를, C지역에서는 hauerite, anorthocase, D 지역에서는 hentschelite 같은 혼합 광물을 확인할 수 있다. 이들 광물들은 아주 미세한 peak들로 나타나고 있다.

한편 합철 광물에 관한 peak를 $10^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 범위에서 찾아보면, A, B, C 시료에서는 36.46° , 35.65° , 32.26° 부근에서 olivine을, A, B 시료에서는 32.48° , 35.2° , 53.0° 부근에서 ilmenite를, A, B, C, D 시료에서는 13.71° , 29.93° , 35.73° 부근에서 pyroxene을 확인할 수 있다.

C, D 시료에서는 24.11° , 33.15° , 49.47° 부근에서는 hematite를, 35.43° , 30.08° 부근에서 magnetite를 확인할 수 있다.

D 시료인 경우에 hematite 성분이 비교적 뚜렷이 확인할 수 있었으나 상대적으로 C 지역은 미약한 peak가 보인다. 시료들에서 확인할 수 있는 철산화물들은 모두 약하게 나타났으며 이것은 이들 성분의 함량이 다른 요소들에 비해 미량임을 알 수 있었고, 철산화물의 농도에 따른 것으로 전체 함량이 7%에서 10% 이상일 때 이들 peak를 확인할 수 있다^[23]. 합철 광물들은 격자 내에서 Al에 의한 Fe의 동형 치환이 발생하면 단위 세포 인자들을 변화시켜 peak 위치를 약간 이동시킬 수도 있으며 또한 질량 흡수 계수도 영향을 미치므로 다른 광물들과 peak가 겹쳐서 폭이 넓어져 식별하기가 어렵다^[15].

특히 hematite, magnetite 인 경우 결정질 산화철 광물의 격자 구조에 Al 이온과 같은 불순물이 Fe이온과 다량으로 치환함에 따라 각 peak의 2θ 가 약간 이동되어 SiO_2 등의 강한 회절 peak와 겹쳐서 회절선 폭이 넓어졌기 때문에 확인할 수 없었다.

2 Mössbauer분광 분석

제주도의 특정 4개 지역의 송이시료에 대한 상온 300K의 Mössbauer 스펙트럼은 Fig 3에 나타내었고 이들 스펙트럼으로부터 구한 Mössbauer parameter값들은 Table 2에 나타내었다.

Fig 3에 나타난 시료의 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼에서 알 수 있듯이 뚜렷한 2중선이 보이고, Mössbauer parameter값들에서 Fe^{+2} , Fe^{+3} 인 합철 광물이다. 또한 6중선을 가진 2개의 광물들을 확인할 수 있었고 A, B 지역과 C, D 지역이 상이한 결과를 확인할 수 있었다.

2중선을 가지는 Fe^{+2} 광물들은 A, B, C 지역의 경우 isomer shift 값은 $1.07 \sim 1.03$ mm/s 이고 quadruple splitting값은 $2.939 \sim 3.031$ mm/s인 것을 확인할 수 있는데 이 값으로부터 olivine을 확인할 수 있으며 다른 문헌의 값과도 일치한다^[4,5,6,14]. 더욱이 이 값들은 일반적인 점토광물에서 보이듯이 상자성을 보이고 있고 ^[17] quadruple splitting값이 큰 것은 함유된 광물들이 다양하여 Al, Mg 와 같은 치환 인자들의 효과와 사이즈 효과로 인해 Fe원자 핵 내의 전기장 기울기에 영향을 미친 결과이다. 다른 하나의 2중선이 A 지역에서 isomer shift값은 0.959 mm/s이고 quadruple splitting 값은 2.239 mm/s이며, B 지역은 isomer shift 값은 1.006 mm/s이고 quadruple splitting 값이 0.840 mm/s인 것으로 부터 확인되는데, 이것은 ilmenite 인 것을 알 수 있었다. 이 또한 광물들의 다양한 결합형태와 입자크기의 효과 때문에 비교적 큰 quadruple splitting값을 확인할 수 가 있다.

Fe^{+3} 인 광물의 isomer shift 값이 $0.306 \sim 0.256$ mm/s이고 quadruple splitting 값이 $0.466 \sim 0.653$ mm/s인 값을 가지며 이는 pyroxene임을 확인할 수 있고 다른 문헌과도 일치한다^[4,5,6].

6중선을 가지는 철산화물이 C, D 시료에서 확인되는데 Fig 3에서 도 알 수 있듯이 서로 비슷한 위치를 가지고 있으며 Table 2에서처럼 isomer shift값이 $0.315 \sim 0.326$ mm/s 이고 quadruple splitting값이 $-0.251 \sim -0.274$ mm/s 을 가지는 바깥쪽 6중선과 isomer shift값이 0.227 mm/s 이고 quadruple splitting값이 -0.262 mm/s 인 안쪽 6 중선을 확인할 수가 있다. 또한 Magnetic hyperfine splitting 값으

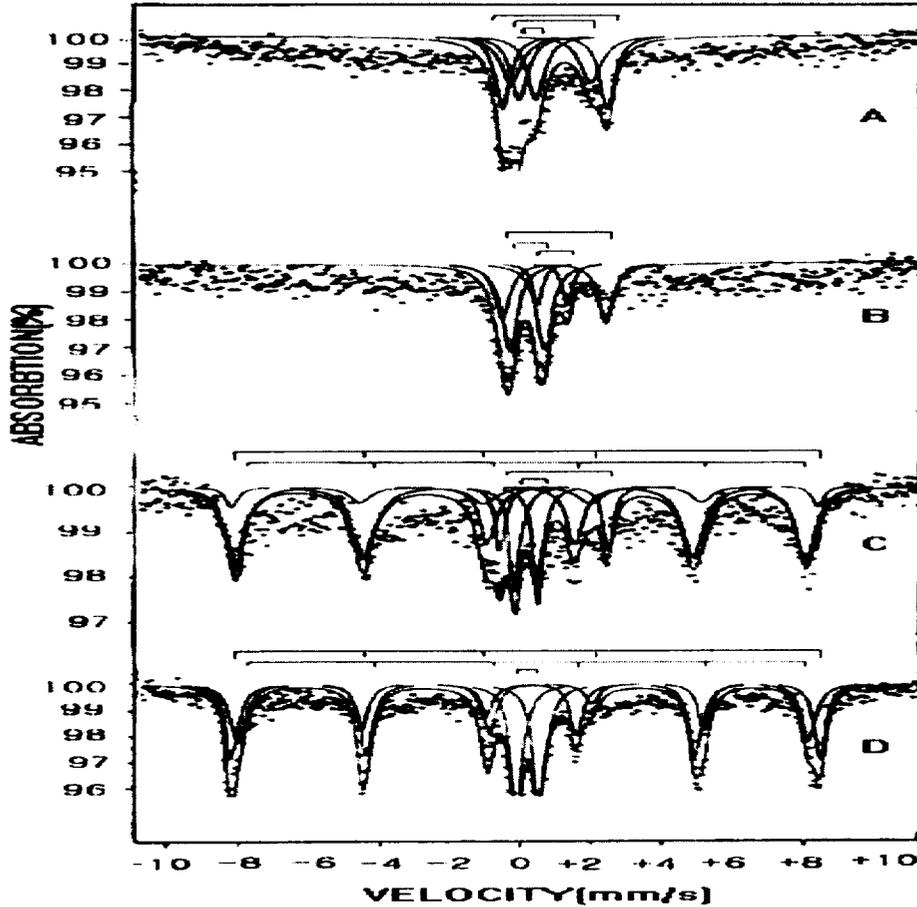


Fig. 3. Mössbauer spectra of scoria mineral in four particular regions (A,B,C,D) of Jeju island at room temperature

로부터 C, D 지역의 513.618~ 515.067 kOe인 6중선은 hematite 로 여겨지며 , 같은 지역의 513.618~499.854 kOe인 6중선은 magnetite로 여겨진다[8,9,10]. 이는 두 지역의 X-선 회절 결과 과도 일치하며 더욱이 Fe^{+3} 상태로 존재하여 제주의 강수량 등의 자연환경의 효과에 의한 산화의 결과로 이루어진 결과로 보여진다.

즉, 이들 광물은 X-선 회절분석에서 미소한 Peak로 확인하였는데 Mössbauer 분석을 통해 뚜렷한 6중선으로 나타나고 있으며 비교적 정확하게 찾을 수 가 있었다[4,5,6].

Table 2의 면적비에 의하면 A, B 지역의 Fe

2중선을 이루는 광물의 비율에서 A 지역에 비해 B 지역이 Fe^{+3} (51%)의 성분이 많이 포함되어 있음을 알 수가 있으며, C, D 지역의 6중선에 관한 면적비를 비교하면 D 지역이 C 지역에 보다 hematite 성분이 큰 면적비를 가지고 있으므로 좀더 산화된 흔적을 볼 수 가 있다. 이는 중산간 지역의 강수량이나 기후 환경과 밀접한 관련이 있을 것으로 보인다. 더욱이 C, D 지역은 이들 6중선이 일반 토양에서 보이는 성분과 비슷한 값을 가지므로 이들이 화산회토로의 이행 과정의 연구결과와 비슷하다[11,3].

Table 2. Mössbauer Parameters. areas of scoria mineral in four particular regions (A,B,C,D) of Jeju island at room temperature

Sample	Fe ²⁺ doublet (olivine)		Fe ²⁺ doublet (ilmenite)		Fe ³⁺ doublet (pyroxene)		Hematite(Fe ₂ O ₃)			Magnetite(Fe ₃ O ₄)			
	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	Hhf	I.S.	Q.S.	Hhf	
	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	kOe	mm/s	mm/s	kOe	
A	Parameter	1.076	2.939	0.959	2.239	0.306	0.466						
	Area(%)	34.09		31.54		34.37							
B	Parameter	1.041	2.915	1.006	0.840	0.283	0.980						
	Area(%)	31.85		15.89		52.26							
C	Parameter	1.029	3.032			0.263	0.645	0.326	-0.251	513.618	0.227	-0.262	499.854
	Area(%)	9.83				16.95		14.67			58.55		
D	Parameter					0.259	0.653	0.315	-0.274	515.067	0.227	-0.262	499.584
	Area(%)					27.81		30.93			41.25		

IV. 결 론

송이는 제주에 많이 산재되어있는 화산쇄설물로 대부분 분석구를 이루는 기생화산의 화산분출 과정의 산물이다. 제주에 남아있는 화산활동의 흔적으로 볼 때 접도가 큰 마그마의 산발적인 스트롬브식 분출이 기생화산인 오름에서는 비교적 풍부한 다공질의 송이가 존재하며, 이를 분석한 결과 X-선 회절분석에서 다양한 광물들이 확인되며, 대부분 SiO₂를 비롯한 Silica 광물을 지니고 있으며, 미량의 철산화물을 확인할 수가 있었다. Mössbauer분광분석에 의해 좀더 정밀한 분석을 한 결과 송이에는 olivine, ilmenite, hematite, magnetite 등이 포함되어 있음을 확인할 수 있었고, Mössbauer인자들로부터 Fe가 +2, +3 가로 존재함을 알 수 있는데, 산화정도에 따라 +3가 많은 것으로 나타나며 이는 화산회토 이행의 일반적인 산화과정과 일치하다^[11,12].

특히 C, D 지역은 전형적인 6중선을 가진 산화철 형태를 확인할 수 있었으며 이것은 제주토양의 연구결과와도 잘 부합된다^[17]. 이로부터 제주토양의 한 근원을 이루는 성분들에 대한 보다 미시적인 결과를 확인할 수 있었다.

V. 참고문헌

- [1] Je Bong Han, An Experimental Study on Concrete by Substituting Cheju-do "song-I" for Fine Aggregate, Chosun Univ. Grad. School of Industry., (1985)
- [2] Bou young Kim, A study on Mechanic Characteristics of The Lightweight Brick Made of Cheju-do Song-I, Dankook. Univ. Dep. of Archit. Grad. School.,(1987)
- [3] 권동희 및 박희두, 토양지리학, 교학연구사, 133-147(1991)
- [4] Gray J.Long., *Mössbauer Spectroscopy, Applied to Inorganic Chemistry*, 1, (1984)
- [5] Gray J.Long., *Mössbauer Spectroscopy, Applied to Inorganic Chemistry*, 2, (1984)
- [6] Gray J.Long., *Mössbauer Spectroscopy, Applied to Inorganic Chemistry*,3, (1984)
- [7] Stevens, Pollak, White and Gibson., *Mineral Data Handbook, Univ. North Carolina Pub.*, (1983)
- [8] Sung Rak Hong., *Hyperfine Interactions*, 57, 2221(1990)
- [9] 홍성락, Mössbauer 효과에 의한 제주도 화

- 산암의 미시적연구, 동국대학교 대학원, (1984)
- [10] 홍성락, 고정대 and 김순희, Mössbauer 분광법을 이용한 제주 화산암의 미시적 연구와 그 응용, Korean Applied Physics, 7, 296-304,
- [11] 이민성, 화산암성인론, 민음사, 36-86(1988)
- [12] 민희수, 점토광물학, 민음사, 95-130(1996)
- [13] 이문원 및 손인석, 제주는 어떻게 만들어진 섬일까, 춘광출판사, (1983)
- [14] 최원준, 고정대 and 홍성락, Mössbauer 분광법에 의한 제주 송이의 물리적 특성연구, J. of Basic Sciences, Cheju Nat. Univ. 9(2), 51-62(1996)
- [15] Kodama. H. J. A. McKeague., R. J. Tremblay, J. R. Gosslin, and M. G. Townsend. *Characterization of iron oxide compounds in soils by Mössbauer spectroscopy and other methods. Can. J. Earth. Sci.*, 1-15(1977)
- [16] Cullity. B.D. *Elements of X-ray differaction. Addition -Wesley publishing Company*, 281-292(1978)
- [17] 강동우, Mössbauer 효과에 의한 제주 지역 찰흙에 함유된 찰흙의 자기적 특성 연구, 제주대학교 대학원, (1997)

A Study on Physical Properties of Scorias in the North Area of Jeju Island by Mössbauer Spectroscopy

Won Jun Choi. Jeong Dae Ko. Sung-Rak Hong
Department of Physics, Cheju National University

ABSTRACT

The Jeju island was formed by central eruptions when the volcano became active. Its shape is the ellipse and is characterized by symmeterical form around the center of Mt. Hala. Scoria was made of a volcanic eruption of materials which are porous volcanic rock, volcanic sand and volcanic ashes. In This study we are reporting the results of measurements of the x-ray diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectrum for the samples of scorias which have been distributed throughtout several north areas on Jeju island. The Mössbauer parameters for the samples are calculated at room temperature. The analysis of XRD peak and Mössbauer spectra shows that the major compounds of Jeju island are composed of olivine, pyroxene, ilmenite, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 .