

XRD와 Mössbauer 분광법을 이용한 제주도 송이의 연구

최원준, 고정대, 홍성락
제주대학교 물리학과

요 약

송이는 화산 활동시 생긴 여러 물질가운데서 다공질의 화산암, 화산사, 화산회형태로 이루어져있다. 본 연구에서는 X-선 회절분석과 ^{57}Fe Mössbauer 분광법을 이용하여 제주도 서부 4개 지역의 송이에 관하여 연구하였으며, 300K에서 X-선 회절피크와 300K와 77K에서 Mössbauer 스펙트럼을 측정된 결과 송이의 중요 구성물질이 quartz, olivine, pyroxene, ilmenite, hematite, magnetite임을 확인할 수 있었다.

I. 서 론

제주도는 지금으로부터 약 100 만년전에 수 차례에 걸친 화산활동에 의해 지각하부나 맨틀상부에 있는 암석이 고온고압하에서 용융되어 지표로 분출된 섬이다(1).

제주도의 주요 구성암은 알카리 현무암, 하와이아이트(Hawaiite), 무지에라이트(Mugearite), 조면암등이 분포되어 있으며 현무암질 응회암과 소규모의 퇴적암과 송이들이 국부적으로 분포되어 있다.

송이는 화산의 분출물중에서 다공질의 화산암, 화산사, 화산회등이 혼합하여 이루어진 것이다.

제주도에 관한 지질학적, 광물학적연구는 여러학자들에 의해 이루어졌고 특히 최근에

는 제주도의 화산암에 대한 전반적인 성분을 자세히 분석한 결과로부터 제주도 화산암에는 소량의 철을 함유하고 있음을 알 수 있었다(1,2,3).

최근 지질학에 대한 Mössbauer spectroscopy의 응용이 활발해지면서 화산암내에 존재하는 철의 원자가 상태를 밝힌연구가 수행되었다(3).

본 연구에서는 제주도 서부지역의 송이를 300K에서 X-선회절법과 300K와 77K에서 Mössbauer분광법을 사용하여 분석하므로써 송이의 물리화학적특성을 규명코져한다.

II. 실험 방법

본 실험에서 사용된 시료는 제주도의 4개

특정 지역 어도오름(A), 저지오름(B), 송악오름(C) 그리고 금악오름(D)에서 채취하였다. 채취된 송이 시료는 증류수에 깨끗이 세척한후에 각 시료를 막자 사발을 이용하여 100 mesh 정도의 분말로 만들어 X-선 회절과 Mössbauer스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다. 300K와 77K에서의 Mössbauer 스펙트럼을 측정하기 위하여 직경 15mm, 두께 0.7 mm의 구리로 만든 원판형 홀더에 송이분말을 넣고 세로판 테이프로 밀착시킨후 Mössbauer 흡수체로 사용하였다.

본 연구에 사용된 X-선 회절분석기는 Rigaku cooperation 의 Rint 2000 Series중 Model 2200 전자동 X-선 diffraction 이었고, X-선은 Ni filter를 통과하여 얻은 파장이 1.54 2495Å인 $CuK\alpha$ 이였으며, Mössbauer 분광기(미국 Austin 사의 S-600)는 등가속도형으로서 controller로 제어되며 측정된 data는 personal computer의 hard disk에 저장할 수 있도록 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-ray 회절 분석

X-ray 회절선을 300K에서 측정한 결과 Fig.1와 같은 회절 peak를 보이고 있으며, 제주도 서부 4개 지역 시료 A(어도봉), B(저지오름), C(송악오름) 그리고 D(금악오름) 의 300K에서 X-선 스펙트럼을 측정하여 분석한 결과 다양한 광물종을 확인할 수가 있었다.

시료에 대한 결정구조는 2 θ 를 5°~90° 범위에서 조사하여보면 quartz(SiO_2)나 Sillca같은

광물들이 주종을 이루고 있었다. 반면 광물질이 혼합되어 peak들이 너무 많고 회절선의 세기가 2 θ 비례해 줄어들므로 hematite (Fe_2O_3), magnetite(Fe_3O_4)와 같은 합철 광물에 관한 회절선을 관측하기 쉽도록, 좁은 범위인 2 θ 의 범위를 5°~50°에서 정밀 측정하였다. 광물들의 peak는 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard) 카드와 비교하였다. 혼합물 형태를 띠고 있는 화강암이 주를 이루는 이들 시료로부터 얻은 peak들은 다양한 광물들에 관한 peak들이 중첩되거나 X-선원의 구조인자들에 의한 흡수율저하 등에 의해 피크들이 중첩되어 있어 중요 peak를 중심으로 비교해 갔다. 모든 시료에서 2 θ 가 20°~43°(20.9°, 26.7°, 36.7°, 40.3°, 42.6°)부근에서 SiO_2 peak를 확인 할 수 있으며, 이 외에 비합철 광물들은 A, B, C 지역에서는 27.7°부근에 강한 bernlinite($AlPO_4$)가 나타남을 볼 수 있으며, A 지역에서는 mica, B 지역에서는 bytownite, jalite 그리고 chalcosiderite를, C지역에서는 hauerite, anorthocase, D지역에서는 hentschelite 같은 혼합 광물을 확인할 수 있다. 이들 광물들은 실리카 광물 몇 종을 제외하고는 아주 미세한 peak들로 나타나고 있다. 한편 합철 광물에 관하여서는 36.46°, 35.65°, 32.26°부근에서 olivine을, 32.48°, 35.2°, 53.0°부근에서 ilmenite를, 13.71°, 29.93°, 35.73°부근에서 pyroxene을 확인할 수 있다. A,B 와 C,D 지역의 결과가 서로 비슷하게 나왔다.

C, D 시료에서는 24.11°, 33.15°, 49.47°부근에서는 hematite를, 35.43°, 30.08°부근에서 magnetite를 확인할 수 있었고. 특히 hema-

tite 성분이 비교적 뚜렷이 확인할 수 있었으나 상대적으로 C 지역의 peak는 미약했다. 철산화물은 모두 미약하게 나타났고 미량의 함철성분이 포함되어 함량이 약 7-8% 이상일 때 이들 peak를 확인할 수 있었다(4,5). 함철 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(4,5). 특히 hematite와 magnetite인 경우 결정질 산화철 광물의 격자 구조에 Al 이온과 같은 불순물이 Fe이온과 다량으로 치환함에 따라 각 peak의 2θ가 약간 이동되어 SiO₂ 등의 강한 회절 peak와 겹쳐서 회절선 폭이 넓어졌기 때문에 단일 Peak를 모든 시료에서 확인할 수는 없었다.

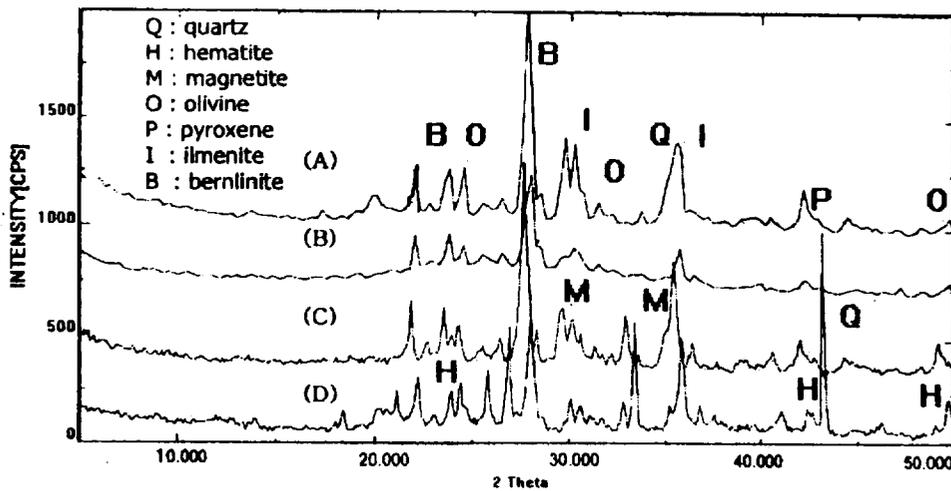


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Jeju scoria at 300K.

2. Mössbauer 분광분석

제주도의 서부 지역의 송이시료에 대한 300K와 77K에서의 Mössbauer 스펙트럼은 Fig.2에 나타내었고 이들 스펙트럼으로부터 구한 Mössbauer parameter 값들은 Table 1에 나타내었다.

Fig.2에 나타낸 300K 와 77K의 Mössbauer

스펙트럼에서처럼 quadrupole splitting에 의한 peak가 중앙에 위치함을 알 수 있으며, Mössbauer parameter 값들에서 Fe⁺², Fe⁺³의 산화철 광물을 포함하고 있음을 알 수 있다. 또한 6중선을 가진 2개의 광물들도 확인할 수 있으며 A, B 지역과 C, D 지역이 서로 상이한 결과를 확인할 수 있었다.

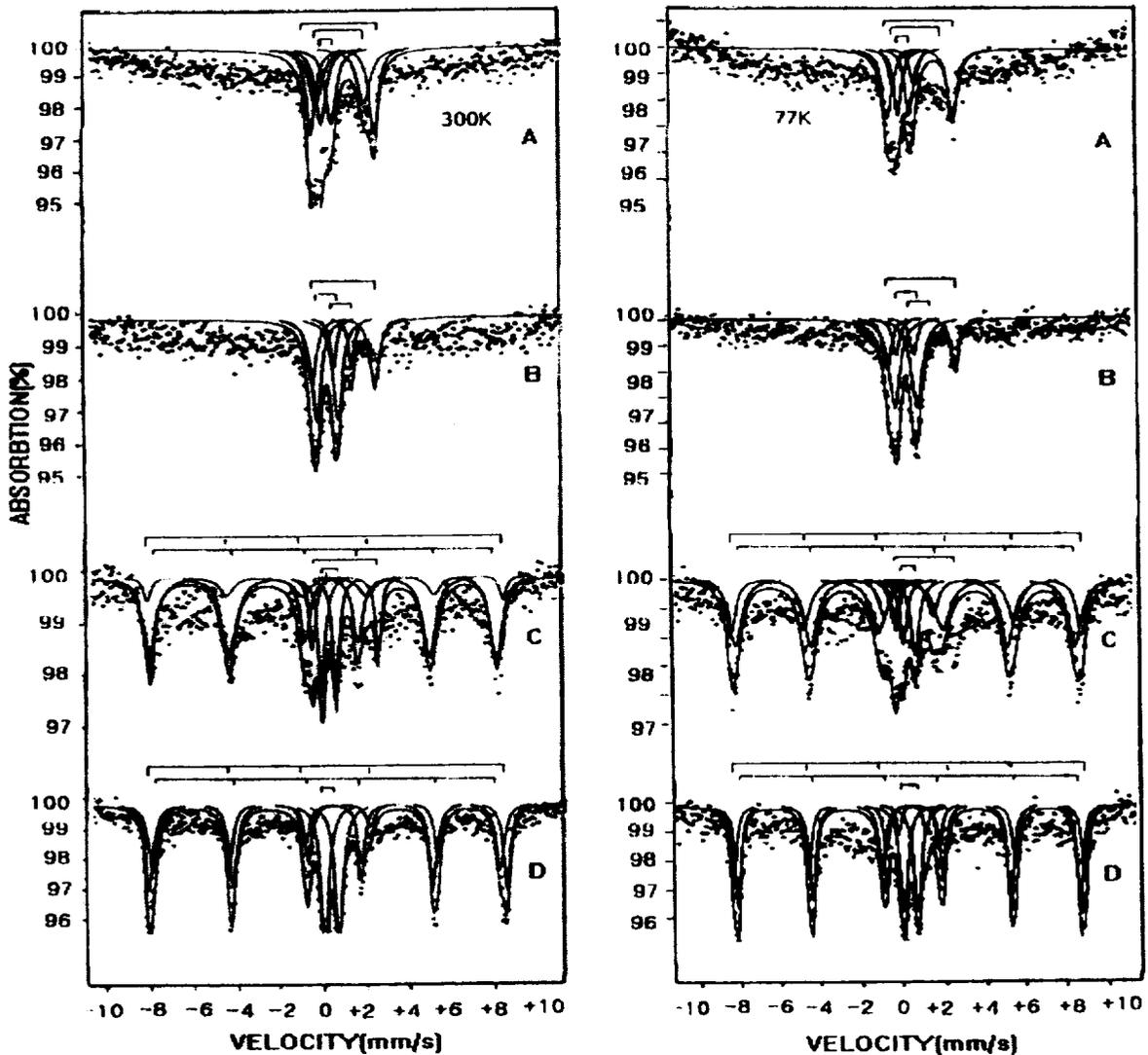


Fig. 2 Mossbauer spectra patterns of Jeju scoria at 300K and 77K.

A, C 지역의 Fe^{+2} 광물에 대한 첫 번째 2중선의 isomer shift 값은 300K에서 1.07~1.03mm/s, 77K에서는 1.07~1.03mm/s이고 quadruple splitting 값은 300K에서 2.939~3.031mm/s이고 77K에서는 3.03~3.19mm/s이다. 이 값으로부터 olivine을 확인할 수 있으며 다른 문헌의 값과도 일치한다(6,7,8). 더

욱이 이 값들은 일반적인 점토광물에서 알 수 있듯이 상자성을 보이고 있고(10), quadruple splitting 값이 큰 것은 포함된 광물들이 다양하여 Al, Mg 와 같은 치환 인자들의 효과와 사이즈 효과로 인해 Fe원자 핵 내의 전기장 기울기에 영향을 미친 결과이다.

두 번째 2중선의 A 지역에서 isomer shift

값은 0.959mm/s이고 quadruple splitting 값은 2.239mm/s이며, B 지역의 isomer shift 값은 1.006 mm/s이고 quadruple splitting 값은 0.840mm/s이며, 77K에서 isomer shift 값은 0.301~0.535mm/s이고 quadruple splitting 값

이 0.84~1.05mm/s인 것으로 부터, 이것은 ilmenite인 것을 알 수 있었다. 또한 광물들의 다양한 결합형태와 입자크기의 효과 때문에 비교적 문헌에서 보다 적은 quadruple splitting 값을 갖는다.

Table 2. Mössbauer Parameters for scoria samples taken from Jeju Island at 300K and at 77K.

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 (300K)	Parameter	1.076	2.939	0.959	2.239	0.306	0.466						
	Area(%)	34.09		31.54		34.37							
A (300K)	Parameter	1.135	3.196	0.301	1.056	0.324	0.543						
	Area(%)	45.69		18.65		35.75							
B (77K)	Parameter	1.041	2.915	1.006	0.840	0.283	0.980						
	Area(%)												
C (300K)	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			
C (77K)	Parameter	1.122	3.219			0.306	0.560	0.560	-0.257	534.627	0.306	-0.233	517.240
	Area(%)	8.46				9.90							
D (300K)	Parameter					0.259	0.653	0.315	-0.274	515.067	0.227	-0.262	499.854
	Area(%)					27.81		30.93		41.25			
D (77K)	Parameter					0.306	0.560	0.370	-0.222	536.075	0.364	-0.210	521.587
	Area(%)												

나머지 이중선의 300K에서 isomer shift 값이 0.306~0.256 mm/s, quadruple splitting 값이 0.466~0.653 mm/s이고 77K에서는 isomer shift 값이 0.326~0.377 mm/s, quadruple splitting 값이 0.466~1.676 mm/s임을 확인할 수 있었으며, 이것은 pyroxene임을 알 수 있었고 다른 문헌과도 일치한다(6,7,8, 14).

Fig.1의 6중선을 가지는 철산화물은 C, D 시료에서 확인되는데 Table 1 에 의하면 300 K에서 isomer shift 값이 0.315~0.326mm/s 이고 quadruple splitting 값이 -0.251~-0.274 mm/s 을 가지는 바깥쪽 6중선과 isomer shift 값이 0.227mm/s이고 quadruple splitting 값이 -0.262mm/s인 안쪽 6 중선을 확인할 수가 있었다. 또한 Magnetic hyperfine

splitting 값으로부터 C, D 지역의 513.618~515.067 kOe인 6중선은 hematite 로 여겨지며, 같은 지역의 513.618~499.854 kOe인 6중선은 magnetite로 여겨진다(11,12,13,14). 이는 두 지역의 X-선 회절 결과과도 일치하며 더욱이 Fe^{+3} 상태로 존재하는 것은 제주의 자연환경의 효과에 의한 결과로 보여진다. 즉 이들 광물의 X-선 회절분석에서 미소한 Peak로 나타났으나 Mössbauer 스펙트럼에서는 6중선으로 나타나고 있어 비교적 명확하게 찾을 수가 있었다(6,7,8,10).

Table1에 의하면 A, B 지역의 Fe의 2중선을 이루는 광물의 면적은 A 지역보다 B 지역이 Fe^{+3} (51%) 이온이 많이 포함되어 있음을 알 수가 있으며, C, D 지역의 6중선에 관한 면적비를 비교하면 D 지역이 C 지역보다 hematite의 면적이 컸었다. 이는 중산간 지역의 자연환경과 밀접한 관련이 있을 것으로 보인다.

IV. 결 론

1. 제주도 서부의 특정지역에서 채취한 송이에 대한 X-선회절법으로 분석한 결과 송이에는 berlinite, quartz등의 비함철광물과 olivine, pyroxene, ilmenite, magnetite, hematite 와 같은 함철 광물이 포함되어 있음을 확인할 수 있었다.
2. 제주도 송이의 Mössbauer 분광 분석에 의하면 송이에 포함된 주요광물이 olivine, pyroxene, ilmenite, magnetite, hematite 임을 확인할 수 있었다.
3. 제주도 송이의 Mössbauer parameters값에

의하면 송이에 함유된 Fe는 약간의 Fe^{+2} 를 제외하고는 거의 모두가 Fe^{+3} 상태로 존재한다.

4. 제주도 송이의 77K에서의 Mössbauer 분광 실험결과는 공명흡수면적의 증가와 각 시료의 6중선이 보다 뚜렷하게 나타났다.

참 고 문 헌

1. 한상준, 윤준일, 박병하, 한국해양학회지 22(1) p.2(1987)
2. M.W.Lee, Petrology and geochemicstry of cheju volcanic Island, Korea, SeriesIII(The Science Reports of the Tohku University, Japan), 14, p.177
3. 홍성락, Mössbauer효과에 의한 제주도 화산암의 미시적연구(박사학위논문)
4. 윤태건, 제주도 신석기 토기에 대한 Mössbauer 연구, 한국자기학회지,10(4), (2000)
5. 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)
6. Gray J.Long., *Mössbauer Spectroscopy, Applied to Inorganic Chemistry*, 1, (1984)
7. Gray J.Long., *Mössbauer Spectroscopy, Applied to Inorganic Chemistry*, 2, (1984)
8. Gray J.Long., *Mössbauer Spectroscopy, Applied to Inorganic Chemistry*, 3, (1984)
9. 최원준, 고정대, 홍성락, Mössbauer 분광법에 의한 제주 송이의 물리적 특성연구,

- 제주대학교 기초과학연구소, 기초과학연구 제9권 (1), (1996)
10. 강동우, Mössbauer 효과에 의한 제주 지역 찰흙에 함유된 찰흙의 자기적 특성 연구, 제주대학교 대학원, (1997)
11. Sung Rak Hong., Hyperfine Interactions, 57, 2221(1990)
12. 홍성락, Mössbauer 효과에 의한 제주도 화산암의 미시적연구, 동국대학교 대학원, (1984)
13. 홍성락, 고정대 and 김순희, Mössbauer 분광법을 이용한 제주 화산암의 미시적 연구와 그 응용, Korean Applied Physics, 7, 296-304
14. Stevens, Pollak, White and Gibson., *Mineral Data Handbook*, Univ. North Carolina Pub., (1983)

A Study on Jeju scoria by X-ray Diffractometry and Mössbauer Spectroscopy

Won-Jun Choi, Jeang-Dae Ko, Sung Rak Hong

Dept. of Physics, Cheju National University, Jeju, 690-756

Scoria was made of volcanic 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 powder samples of scoria taken from four separated western sites on Jeju island. The analysis of XRD peak at 300K and Mössbauer spectra at 300K and at 77K shows that the major compounds of Jeju island are composed of quartz, olivine, pyroxene, ilmenite, hematite and magnetite.