

博士學位論文

제주 화산쇄설물의 물리적 특성에
대한 연구



濟州大學校 大學院

物理學科

崔元俊

2008年 12月

제주 화산쇄설물의 물리적 특성에 대한 연구

指導教授 高正大

崔元俊

이 論文을 理學 博士學位 論文으로 提出함

2008年 12月

崔元俊의 理學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長

최치기



委員

김득삼



委員

고정대



委員

유인섭



委員

최동근



濟州大學校 大學院

2008年 12月

A Study on the Physical Properties of Pyroclastic Materials in Jeju

Won-Jun Choi

(Supervised by professor Jeong-Dae Ko)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for
the degree of Doctor of Science

2008. 12.

This thesis has been examined and approved.

Choi Kyu Chul 
Doo chul Kim 
Jeong Dae Ko 
Im Seop Yoon 
Dongseul Hyun 

Department of Physics
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

목 차	ii
표 목차	iii
그림 목차	iii
I. 서 론	1
II. 이 론	4
1. 스코리아 콘의 정의	4
2. Mössbauer 효과	6
3. 이성질체 이동	8
4. 2차 도플러 이동	11
5. 4중극자 분열	12
6. 초미세 자기분열	16
7. Mössbauer 스펙트럼의 computer fitting	23
8. x-선 회절법	24
9. x-선 형광분석법	26
III. 실 험	33
1. 제주도 소화산(오름)의 분포 및 시료의 채취	33
2. 실험 시료 제작	35
3. 실험 장치 및 방법	35
IV. 실험 결과 및 고찰	39
1. X-선 회절 분석	39
2. X-선 형광 분석	47
3. Mössbauer 분광분석	60
V. 결 론	81
Abstract	84
참 고 문 헌	87

표 목차

Table 1. Relative probability for a dipole $3/2, 1/2$ transition.	17
Table 2. Direction-dependent probability term (J, m).	20
Table 3. The names and groups of scoria samples taken from Jeju.	34
Table 4. XRF data of scoria samples taken from Jeju.	48
Table 5. Mössbauer parameters of scoria samples taken from east-northern mid mountain area(Aa) of Jeju at 300 K.	65
Table 6. Mössbauer parameters of scoria samples taken from northern mid mountain area(Ab) of Jeju at 300 K.	66
Table 7. Mössbauer parameters of scoria samples taken from sea side area(B) of Jeju at 300 K.	67
Table 8. Mössbauer parameters of scoria samples taken from eastern area(C) of Jeju at 300 K.	68

그림 목차

Fig. 1. Origin of isomer shift.	10
Fig. 2. Quadrupole splitting for a nucleus with spin $I=3/2$ in excited state(^{57}Fe).	14
Fig. 3. Magnetic hyperfine splitting for a nucleus with spin $I=3/2$ and $I=1/2$ state.	18
Fig. 4. The nuclear energy levels and absorption peak positions by magnetic dipole interaction and quadrupole interaction.	22
Fig. 5. The generation of primary fluorescence.	27
Fig. 6. The generation of secondary fluorescence.	30
Fig. 7. The site of the scoria samples taken from Jeju.	33
Fig. 8. Block diagram of Mössbauer spectrometer system.	37

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from east-northern mid mountain area(Aa) of Jeju. quartz(Q), hematite(H), magnetite(M), olivine(O), pyroxene(P), ilmenite(I) and anorite(An).	40
Fig. 10. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from northern mid mountain area(Ab) of Jeju. quartz(Q), hematite(H), magnetite(M), olivine(O), pyroxene(P), ilmenite(I) and anorite(An).	41
Fig. 11. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from sea side area(B) of Jeju. quartz(Q), hematite(H), magnetite(M), olivine(O), pyroxene(P), ilmenite(I) and anorite(An).	42
Fig. 12. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from eastern area(C) of Jeju. quartz(Q), hematite(H), magnetite(M), olivine(O), pyroxene(P), ilmenite(I) and anorite(An).	43
Fig. 13. Plot of SiO ₂ vs. scoria samples number taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).	49
Fig. 14. IGUS diagram of scorias taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).	52
Fig. 15. AFM(Na ₂ O+K ₂ O, MgO, FeO*) triangular diagram of scorias taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C). FeO*=Total Fe as FeO.	53
Fig. 16. Plot of Mg#[Mg#=Mg/(Mg+Fe ²⁺)] vs. scoria samples taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).	54
Fig. 17. Plot of Fe/Mn vs. Al ₂ O ₃ for scorias taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).	56
Fig. 18. Plot of major oxide(wt%) vs. MgO(wt%) for scorias from Jeju island.	

east-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).	57
Fig. 19. Plot of alkalis($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, %) vs. SiO_2 (%) for scorias from Jeju island. east-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).	59
Fig. 20. Mössbauer spectra of scoria samples taken from east-northern mid mountain area, northern mid mountain area of Jeju at 300 K. ilmenite(I), olivine(O), pyroxene(P), hematite(H), Fe^{2+} mineral(F_1) and Fe^{3+} minerals(F_2, F_3).	61
Fig. 21. Mössbauer spectra of scoria samples taken from sea side area and eastern area of Jeju at 300 K. ilmenite(I), olivine(O), pyroxene(P), hematite(H), magnetite(M), Fe^{3+} minerals(F_1, F_3) and Fe^{2+} mineral(F_2).	63
Fig. 22. Mössbauer parameters[isomer shift(I.S.) vs. quadrupole splitting(Q.S.)] for olivine in scoria samples. east-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).	76
Fig. 23. Mössbauer parameters[isomer shift(I.S.) vs. quadrupole splitting(Q.S.)] for pyroxene in scoria samples. east-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).	77
Fig. 24. Mössbauer parameters[isomer shift(I.S.) vs. quadrupole splitting(Q.S.)] for ilmenite in scoria samples. east-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).	78
Fig. 25. Mössbauer parameter[Fe^{3+} and Fe^{2+} area(%)] vs. samples number for scoria samples.	79

I. 서론

제주도는 화산 활동의 결과로 탄생한 섬이며 분석구, 분출물의 지층이 쌓인 순서(층서), 절대연령, 지하 깊은 곳의 시추 자료 등으로 보아 120만 년 전부터 간헐적으로 크게 4차례의 화산 활동이 있었던 것으로 보고되고 있다. 제 1분출기(B. P. 120만년 ~ B. P. 70만년)에는 현재의 해수면 하부에서 분출한 산방산 조면암을 이루었으며, 제 2분출기(B. P. 60만년 ~ B. P. 30만년)에는 제주도의 지하수를 담는 표선리 현무암이 분출하였고 이 시기에 현재의 해안선을 이루었다. 제 3분출기(B. P. 30만년 ~ B. P. 10만년)에 한라산 체가 형성되었고, 제 4분출기(B. P. 10만년 ~ B. P. 2.5만년)를 통하여 동서 장축 방향으로 측화산 또는 소화산(중심화산 주위의 작은 화산체)들이 형성됨에 따라 백록담이 완성되면서 오늘날과 같은 제주도의 골격이 완성되었다 [1-3]. 즉, 지질학 시대에서 제주는 신생대 제 3기말 플라이스토세부터 4기에 이르는 화산 활동 결과에 의한 하나의 큰 순상화산체로 볼 수 있다 [4-7]. 특히 제주 화산 활동 시기 중 비교적 화산 활동 후기에 속하는 3분출기 및 4분출기에 주로 형성된 백록담 주변의 측화산들은 대부분 소규모의 폭발적 분화에 의해 수백 미터 상공으로 분출된 쇄설물들이 화구 주변에 퇴적되어 만들어진 작은 화산체이며 그 수는 368개이고, 제주 전역에 분포하고 있다.

이들 소화산을 지질학 용어로 화쇄구(火碎丘, pyroclastic cone)라 한다. 이들 화쇄구를 제주에서는 오름이라 부르며 최근 지질학적·식물 생태학적으로 학술적 연구 가치가 인정되고 있으며, 2007년 6월 제주도가 세계 자연 문화유산에 등재됨에 따라 더욱 많은 관심을 불러 모으고 있다 [8]. 이 화쇄구를 이루는 화산쇄설성 물질의 종류에 따라 스킨리아구, 경석구(輕石丘), 화산회구(火山灰丘)로 세분되며, 화산회구는 퇴적물의 양이 적고 야트막한 환상구(環狀丘)가 화구를 둘러싸고 있는 것을 응회환(tuff ring)이라 하고, 분화구의 경사가 급한 것을 응회구라 한다. 이 중에서도 환상구가 매우 낮고 화구만으로 이루어진 것 같이 보이는 것을 마르(maar)라고 부른다.

제주도의 소화산인 오름들은 대부분 현무암질 용암 분출에 기인한 분화 활동이므로, 이들 소화산의 대부분은 주로 스킨리아구(분석구)로 알려져 있으며, 일부 해안 지역에서 수증 화산 활동과 관련된 응회구, 응회환 및 마르도 분포하고 있다. 또한 스킨리아는 마그마 분출 시 다공질의 화산사와 같은 분출물들이 모여 이루어졌다. 분석구인 기생화산체는 한라산의 중앙 화구인 백록담을 정점으로 하여 해안으로 이르는 환경상의 사면 상에 위치하여, 본도의 장축 방향(동북동-서북서)을 따라 좁고 긴 띠 형태(대상)로 균을 이루면서 분포하고 있다. 이런 지형은 한반도 뿐 아니라 세계적으로도 찾아보기 힘든 특색있는 경관으로 이들 기생화산은 생성 환경, 분출물의 종류, 형성 후의 용기, 차별침식, 용암류의 관입 및 화산 폭발 시 가스 함량의 여하 등에 따라 그 형태에서 현저한 차이를 나타낸다 [9]. 기생화산체의 생성 방법은 일반적으로 1윤회성 단성화산으로 분출물의 퇴적작용만으로 화산체가 형성되는 마그마성 정착 지형이다 [10]. 이들은 화산체의 형태와 분출물의 환경, 분출 양식, 마그마의 특성 등을 반영하여 준다. 따라서 이들 기생화산은 제주도의 화산 활동과 지형 발달을 이해하는 데 있어서 중요한 의미를 지니고 있다.

제주도에 대한 지질학과 광물학적 연구는 1925년 S. Nakamura[11] 등이 최초로 수행하였다. 국내에서는 제주도의 지형 및 지질에 관한 연구에 대해 원구(1931)[12]를 시작으로 하여 김봉균(1969, 1972)[13, 14]은 제주도에 분포하는 서귀포 층과 신양리 층에 대한 고생물학적 연구를 실시하여 지층이 쌓인 순서를 확립하는 등, 다수의 연구가 진행되었다 [15-23].

이들 중 제주도에 산재해 있는 스킨리아에 대한 연구로는 산업재료로써 활용할 수 있는 골재, 건축타일, 미용 재료로써의 특성에 관한 연구를 비롯하여, 흡착 특성 등 다양한 주제에 걸쳐 연구되어 왔다 [24, 25]. 최근의 연구로는 제주 동북사면의 암석학적 특성에 관한 연구를 비롯하여 다양하게 진행되고 있다 [26].

화산암 등에 대한 지구물리학의 연구에 있어서 SIMS(secondary ion mass spectroscopy), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), XRD(X-ray diffractometry), XRF(X-ray fluorescence spectrometer)와 Mössbauer 분광법의 물리·화학적 방법이 사용되고 있다. 이 중에서도 Mössbauer 분광법은 미량의 철 원자에 대해서도 다른 실험 방법에 비해 높은 분해능을 가지며 철의 물리·화학

적 상태에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있는 좋은 방법으로 알려져 있어 자성체, 암석 및 지질학 뿐 아니라 다양한 분야에서 널리 활용되고 있다. 최근에도 제주도의 토양, 토기들에 대해 Mössbauer 분광법을 이용한 연구가 시도되었다 [27-29]. 그러나 Mössbauer 분광법에 의한 스코리아 내에서의 철 화합물에 대한 연구는 미비한 수준이다 [30-37]. 이에 따라 화산쇄설물 스코리아 내의 철 화합물에 대해 Mössbauer 분광법 및 X-선 회절법, X-선 형광법을 통해 제주 화산암, 현무암들과 비교하여 볼 수 있을 뿐 아니라, 제주를 형성한 지구 내부 마그마의 특성을 파악할 수 있을 것이다. 아울러 제주 형성의 원인이 되는 제주 현무암 및 근원 마그마의 성격에 대한 이해의 폭을 넓힐 수 있을 것이다.

따라서 본 연구는 제주의 소화산 중에서 대부분을 차지하고 있는 스코리아 콘과 일부 응회환을 가진 소화산을 선정하여 중산간 지역의 한라산을 중심으로 하는 화산체들과 해안 지역의 화산체 그리고 동부 화산체로 크게 3부분으로 나누어 비교 분석하고자 한다. 이 분석 결과로 육상 형성 화산으로 분류되는 화산체와 수중 형성 화산체의 구별을 명확히 하는 방법을 모색하고 기존 연구결과와 비교해 보고자 한다. 또한 한라산 동부 및 북사면에 산재해 있는 소화산들은 열점 활동의 결과로 이루어진 것으로 보고 있으며, 이에 대한 기존의 연구와 비교하여 본 논문의 연구 방법을 통해 좀 더 근원적인 물리·화학적 근거를 제시하고자 한다. 이를 통해 제주도의 형성 시기 중 대부분 마지막 단계의 다양한 화산 활동의 결과로 생성된 제주 소화산의 특성을 이해하는 데 있어서, 철 산화물의 분포와 미시적 특성을 통해 보다 명확하게 접근하는 방법을 제시하고자 한다.

II. 이 론

1. 스킨리아 콘

스코리아 콘(scoria cone)은 스트롬볼리식 분화에 따라 이루어진 단성화산(monogenetic volcano)을 말한다. 스트롬볼리식 분화란 비교적 점성이 작은 마그마의 간헐적인 폭발로 일어나는 분화 양식이다. 소규모의 폭발로 화산쇄설물을 방출하여 화구 주위에 원추형의 화산쇄설구를 형성한다. 분화는 주기적이거나 거의 연속적으로 일어난다. 때로는 화구에서 용암도 분출하므로 화산 퇴적물은 화산쇄설물과 용암의 입도가 다른 물질로 이루어진 지층이 규칙적으로 겹쳐 있는 퇴적 상태인 호층으로 구성된다. 이는 이탈리아의 리파리(Lipari) 제도에 소재하는 스트롬볼리(Stromboli) 화산에서 명명되었다. 스트롬볼리 화산은 로마 시대부터 이 양식의 분화 활동을 계속해 왔기 때문에 ‘지중해의 등대’로 불린다. 분화 활동의 횟수에 주목하여 화산체를 구분하면 단성화산과 복성화산으로 구분할 수 있다. 단성화산은 1회의 분화 활동으로 형성된 화산체이며, 비고와 체적이 각각 0.5 km 및 0.1 km³ 이하로 소형이다. 반면에 복성화산은 휴지기를 사이에 두고 계속되는 수차례의 분화 활동으로 형성된 대형 화산체로 성층화산의 경우라면 보통 10~100 km³의 체적을 보인다. 또한 단성화산은 단독으로 나타나는 데 비하여 복성화산은 균을 이루며 집단으로 형성되는 경우가 많다. 복성화산 주변에 분포하는 단성화산 균은 측화산(lateral volcano) 또는 기생화산(parasitic volcano)이라고 한다 [38].

단성화산과 복성화산은 분화 양식을 결정하는 화산분출물의 성질에 의하여 다시 세분된다. 화산분출물은 화산가스, 용암 및 화산쇄설물로 구분하는 데 화산분출물의 종류는 분화 양식에 따라 달라진다.

스코리아 콘은 화산쇄설물로 이루어진 화산체인 데, 폭발로 지표에 방출된 파편 상의 고결물을 화산쇄설물이라고 한다. 용암 내부의 화산가스가 빠져 나가면

화산쇄설물은 다공질이 된다. 이 때 현무암질 용암으로부터 생성된 적색이나 흑색의 다공질 쇄설물을 스킨리아라고 하며, 제주도에서는 스킨리아를 ‘송이’라고 부른다. 스킨리아 콘은 분석구(cinder cone)라고도 한다. 이는 소규모의 폭발식 분화로 방출된 화산쇄설물 즉, 스킨리아가 화구를 중심으로 집적되어 생긴 원추형의 화산체이다 [39].

스트롬볼리식 분화로 방출된 화산쇄설물은 탄도를 그리며 날아가다가 땅에 떨어진 후에는 사면 아래로 굴러 떨어지며 애추(talus)를 만든다. 따라서 스킨리아 콘은 30°에 가까운 급경사의 직선 사면을 지닌 원추체를 이룬다. 산정에는 화산체보다 규모가 큰 화구가 형성되지만 모든 스킨리아 콘이 화구를 지니지는 않는다. 스킨리아 콘이 형성된 후에 화산체를 일부 파괴하면서 다시 용암류가 분출하면 말굽형 스킨리아 콘이 형성된다. 무너져 내린 스킨리아는 용암류에 실려 흘러가며, 유동 궤적을 따라 구릉 상의 미지형을 만든다. 말굽형 스킨리아 콘의 전면에 출현하는 이러한 소규모의 퇴적 지형을 스킨리아 래프트(scoria raft)라고 한다 [40-43].

스킨리아 콘은 제주도 뿐만 아니라 세계 여러 지역에 분포하고 있다. Porter[44]는 하와이의 마우나키아 화산에 형성된 스킨리아 콘의 분포와 형태적 특성, 크기를 분석하였다. 이 결과에 의하면 대부분의 스킨리아 콘은 저경이 200~600 m, 비고가 30~100 m로 제주도 스킨리아 콘의 경우와도 비슷하게 나타나고 있다. Settle[45]은 세계 각 지역의 스킨리아 콘에 대하여, 커다란 화산 위에 스킨리아 콘이 형성된 경우와 상대적으로 평평한 용암대지 위에 스킨리아 콘이 형성된 경우를 비교 분석하였다. Wood[46]는 스킨리아 콘의 형성 과정을 구명하고 있는 데, 스킨리아 콘이 형성되는 기간은 1일에서 15년으로 다양하게 나타나고 있으며, 평균 30일이 걸린다고 보고 있다.

2. Mössbauer 효과

자유로운 상태의 원자핵에서는 여기 상태가 기저 상태보다 에너지가 E_0 만큼 더 큰 에너지를 가지며, 두 상태 간의 전이에 의해 $\hbar\omega$ 의 에너지를 갖는 r -선이 방출된다. 이 때 r -선 전이 에너지가 $\hbar\omega$, 핵의 되튐 운동량을 p , 핵의 질량을 m , 되튐 에너지를 E_R 이라 하면, 운동량 보존법칙에 의하여

$$\hbar\omega/c = p \quad (1)$$

이 되고, 핵의 되튐 에너지 E_R 는

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

가 된다. 따라서 두 에너지 상태 사이의 에너지 차 E_0 와 방출된 r -선 에너지 $\hbar\omega$ 및 되튐 에너지 E_R 사이의 관계는 에너지 보존법칙에 의하여

$$E_0 = E_R + \hbar\omega \quad (3)$$

이 되기 때문에 r -선 전이 에너지 $\hbar\omega$ 는 핵의 실제 전이 에너지 E_0 보다 되튐 에너지 E_R 만큼 적게 된다. 또 방출된 r -선이 측정하고자 하는 시료 속에 있는 동종 핵에 공명 흡수되기 위해서는 $2E_R$ 만큼의 에너지가 더 필요하므로 자유로운 원자핵에서는 공명흡수 현상이 일어나지 않는다. 그러나 핵이 고체 내에 구속되어 있을 경우에는 고체 전체가 되튐 운동량을 받기 때문에 (2)식에서 질량 m 은 측정하고자 하는 고체의 전체 질량에 해당하므로 개개의 원자핵 질량에 비해 훨씬 크게 되어 그 값을 무한대로 볼 수 있어 되튐 에너지의 손실 없이 동종 원자핵에 흡수 또는 방출되는 현상을 일으킬 수 있다. 이와 같이 되튐 없는 r -선이 방출 흡수되어 공명 현상을 일으키는 것을 Mössbauer 효과(Mössbauer, 1958)라 한다.

그러나 실제의 고체는 강체가 아니라 탄성체로 해석되므로 r -선이 방출되면 되튐에 의한 탄성파가 생긴다. 따라서 방출 r -선의 에너지는 전이 에너지 E_0 보다 탄성파의 에너지만큼 작게 되어서 공명흡수 현상이 일어날 수 없게 된다. 그러나 이러한 탄성파의 에너지는 양자화 되어 있으므로 연속적으로 방출되지 않

고 탄성파가 방출되지 않을 확률이 존재하게 된다. 이와 같이 광양자의 생성 없이 전이가 일어날 확률을 되튐 없는 확률(recoil-free fraction)이라 하며, 진동자에 대해 Debye모형을 적용하면

$$f = \exp\left[-\frac{3E_R}{2K_B\theta_D}\left(1+4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2\int_0^\infty\frac{xdx}{e^x-1}\right)\right] \quad (4)$$

로 표시된다. 여기서 $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ 이다.

$T \ll \theta_D$ 인 저온 영역에서는 (4)식 안의 적분은

$$\int_0^\infty \frac{x}{e^x-1} dx = \frac{\pi^2}{6} \quad (5)$$

로 될 수 있으므로 f 는 간단히

$$f = \exp\left[-\frac{3E_R}{2K_B\theta_D}\left(1+\frac{2}{3}\pi^2\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2\right)\right] \quad (6)$$

이 된다. 한편, $T \gg \theta_D$ 인 고온 영역에서는

$$f \approx \exp\left(-\frac{6E_R T}{k_B\theta_D^2}\right) \quad (7)$$

이 된다. 여기서 k_B 는 Boltzmann상수, E_R 는 ^{57}Fe 의 되튐 에너지, T 는 절대 온도, θ_D 는 측정하고자 하는 고체의 Debye온도이다. 따라서 되튐 에너지 E_R 이 적고 θ_D 가 높을수록, 그리고 T 가 낮을수록 Mössbauer 효과가 일어날 확률은 커진다.

Mössbauer 효과가 미시적 구조 연구에 유용하게 쓰이는 이유는 되튐 없는 확률 f 가 존재함으로써 발생하는 r -선의 선평이 매우 좁다는 것이다. ^{57}Fe 의 경우 선평 Γ 는 4.67×10^{-9} eV인 데, 이것은 원자핵과 핵 주위 전자들의 전기 및 자기 상호작용 에너지보다 작다. 즉, ^{57}Fe 핵에서 방출된 r -선 에너지(14.4 keV)에 대한 선평 비는

$$\frac{\Gamma}{E} = \frac{4.19 \times 10^{-9}}{14.4 \times 10^3} \approx 10^{-13} \quad (8)$$

로 이것은 전자기 상호작용에 따른 r -선 에너지의 10^{13} 분의 1의 변화도를 감지하여 측정할 수 있기 때문에 Mössbauer 효과는 고체물리학 뿐만 아니라 여러 분야의 연구에 유용한 미시적 연구 수단으로 이용되고 있다.

3. 이성질체 이동

원자핵은 핵 주위의 s전자들과 정전기적 상호작용을 하여 원자핵의 에너지 준위를 이동시키게 된다.

이 때 핵 반경이 R 이고, 원자핵을 점으로 가정했을 때 실제의 핵으로부터 거리 r 이 되는 지점에서의 정전기적 퍼텐셜은 다음과 같다.

핵 바깥의 한 지점($r \geq R$)에서는

$$r \geq R \quad V_O = \frac{Ze}{r} \quad (9)$$

이고, 핵 내부의 한 점 ($r \leq R$)에서는

$$r \leq R \quad V_I = \frac{Ze}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (10)$$

이다. 따라서 정전기적 상호작용에 의한 에너지 이동치 δE 는

$$\begin{aligned} \delta E &= \int_0^\infty \Delta V \rho dV \\ &= \int_0^\infty \{V_I - V_O\} \rho dV \\ &= \int_0^\infty \rho \{V_I - V_O\} 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{4\pi\rho Ze}{R} \int_0^R \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr \\ &= -\frac{2}{5} \pi \rho Ze R^2 \end{aligned} \quad (11)$$

이 된다. 여기서 s전자 전하밀도 ρ 를 s전자 확률밀도 함수 $|\Psi(0)|^2$ 으로 표현하면

$$\rho = -e|\Psi(0)|^2 \quad (12)$$

가 되며, 결국 정전기적 상호 작용에 의한 에너지 준위의 이동치 δE 는

$$\delta E = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 R^2 \quad (13)$$

이 된다. 이에 대한 것을 Fig. 1 (a)에 나타내었다.

일반적으로 핵의 반경은 핵의 상태에 따라 다르다. 따라서 핵이 들뜬 상태일 때의 반경을 R_{ex} , 바닥 상태일 때의 반경을 R_{gd} 라 하면 들뜬 상태에서의 에너지 이동치는 $\delta E_{ex} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 R_{ex}^2$ (14)

가 되고, 바닥 상태에서의 에너지 이동치는

$$\delta E_{gd} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 R_{gd}^2 \quad (15)$$

가 된다. 따라서 두 상태에서의 총 에너지 이동치 ΔE 는

$$\Delta E = \delta E_{ex} - \delta E_{gd} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \quad (16)$$

이 된다. 이와 같은 에너지 이동치는 source와 흡수체에서 모두 고려하여야 하며, 먼저 source의 경우에는

$$\Delta E_S = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_S(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \quad (17)$$

이 되고, 흡수체의 경우에는

$$\Delta E_A = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_A(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \quad (18)$$

이 된다. 여기서 $|\Psi_S(0)|^2$ 과 $|\Psi_A(0)|^2$ 은 source와 흡수체에서 s전자 확률밀도 함수를 나타낸다.

이와 같은 source와 흡수체의 에너지 이동치 때문에 source의 들뜬 상태에서 바닥 상태로의 전이에 의해 방출된 γ -선 에너지는 흡수체의 바닥 상태를 들뜬 상태로 만드는 데 필요한 에너지와 차이가 있다 [47]. 이러한 source와 흡수체의 에너지 차를 이성질체 이동(isomer shift ; I.S.)이라 하며, 그 값은

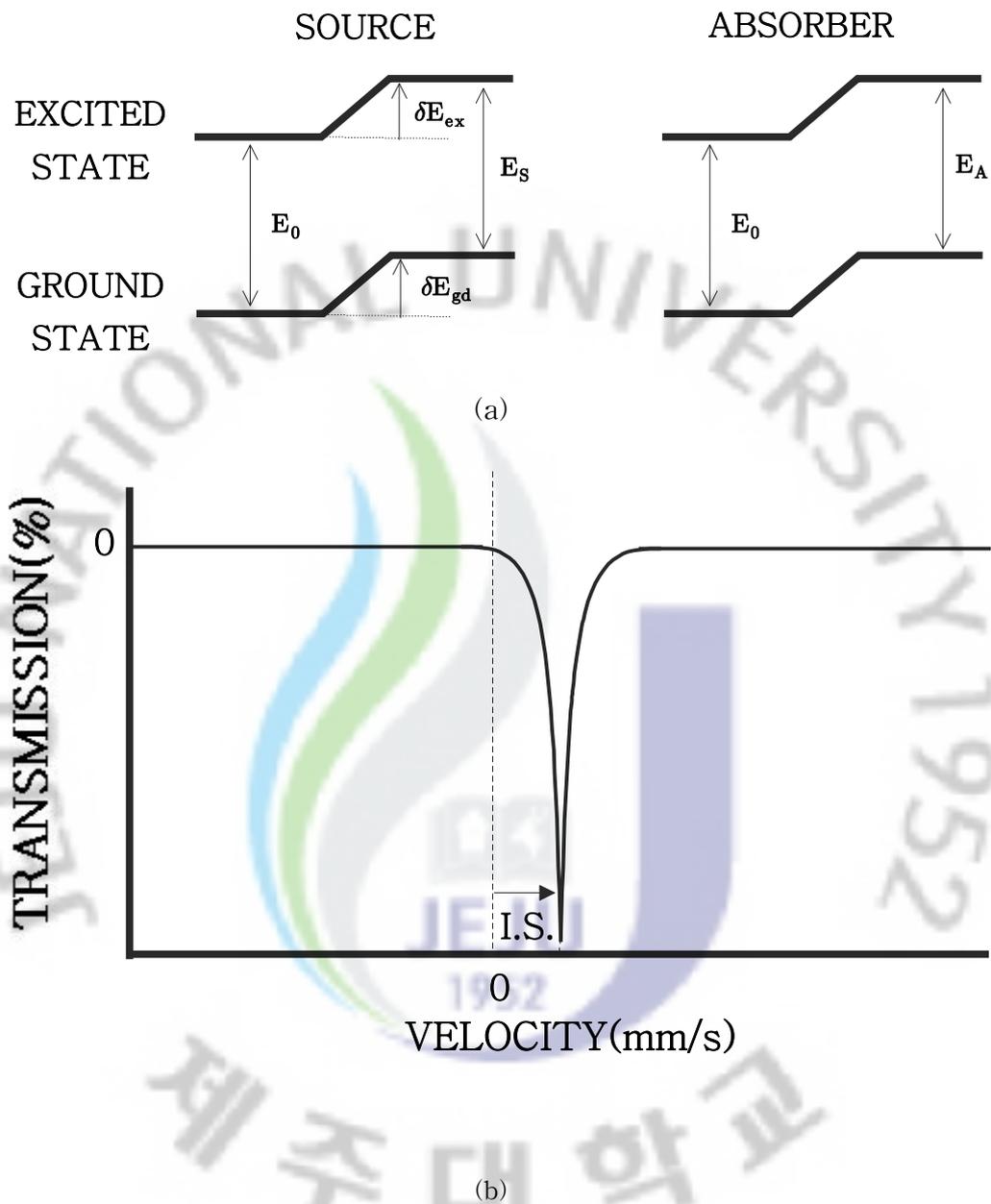


Fig. 1. Origin of isomer shift.

(a) Electric monopole shifts nuclear energy levels without lifting the degeneracy.

(b) Mössbauer spectrum of isomer shift.

$$I.S. = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_{ex}^2 - R_{ex}^2) (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2) \quad (19)$$

로 표현된다. 따라서 Mössbauer 효과 실험에서는 이러한 차를 Doppler 에너지로 보충시켜 주면 Fig. 1. (b)처럼 이성질체 이동만큼 이동된 곳에서 공명흡수가 일어난다.

4. 2차 도플러 이동

들뜬 상태의 원자핵이 r -선을 방출하면서 붕괴하게 되면, 원자핵은 에너지를 잃게 되고, Einstein의 질량-에너지 등가원리의 관계식 $E=mc^2$ 에 의하여 원자핵의 질량이 감소하게 된다. 이러한 원자핵의 질량 변화는 고체에서 에너지 변화를 일으키며, 이 변화를 2차 도플러 이동(second order Doppler shift ; S. O. D.)이라 한다.

고체 내에서 2차 도플러 이동은 열에 따라 변화되는 격자의 진동 에너지와 밀접하게 관계되는 에너지 변환 효과이며, 고체 내의 i 번째 원자핵이 에너지 E_0 의 r -선을 방출한다면 그 원자핵의 질량은 $\delta m_i = -\frac{E_0}{c^2}$ 만큼 변할 것이며, 고체 내에서의 에너지 변화량은

$$\delta E = \delta \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = -\frac{\delta m_i}{m_i} \left\langle \frac{P_i^2}{2m_i} \right\rangle \quad (20)$$

이다. 여기서 P_i 와 m_i 는 각각 i 번째 원자핵의 운동량과 질량이다. 따라서 모든 원자핵이 동일하다고 가정하면 첨자 i 는 소거시킬 수 있으며, 위(20) 식은

$$\delta E = -\frac{\delta m}{m} \left\langle \frac{P^2}{2m} \right\rangle \quad (21)$$

이 된다. 여기서 P 와 m 은 각각 원자핵의 운동량과 질량이다. 또한 고체의 에너지가 δE 만큼 감소하게 되면 r -선의 에너지 $h\Delta\nu$ 만큼 감소하게 되므로 r -선 에너지와 진동수 사이의 관계는

$$\delta E = -h\Delta\nu = -\frac{E_o}{mc^2} \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = -\frac{E_o}{2c^2} \langle v^2 \rangle \quad (22)$$

와 같음을 알 수 있다. 따라서 원자핵의 질량 감소에 따른 2차 도플러 이동은

$$\delta E_{S.O.D.} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} h\nu \quad (23)$$

으로 표현된다. 여기서 진동 속도의 제곱 평균은 열적인 영향을 받게 되므로 $\delta E_{S.O.D.}$ 는 온도 의존성을 나타내게 된다. 일반적으로 Mössbauer 스펙트럼 상에 나타난 공명흡수선의 위치는 앞에서 설명한 이성질체 이동과 이차 도플러 이동의 합인 $\delta E_{C.S.} = \delta E_{I.S.} + \delta E_{S.O.D.}$ 로 나타나며, 이를 center shift라 한다.

5. 4중극자 분열

이성질체 이동을 논의하는 과정에서 핵은 전하가 균일하게 분포된 구형으로 취급되었다. 그러나 실질적으로 많은 ^{57}Fe 핵에 있어서 스핀 양자수 I가 1/2보다 큰 핵의 전하 분포가 구 대칭에서 벗어나기 때문에 핵의 4중극자 모멘트 (quadrupole moment)와 전기장 기울기(EFG : electric field gradient)텐서에 의한 전기장과 상호작용하게 된다. 전기장 기울기에 영향을 미치는 요소로는 Mössbauer 핵 주변의 원자나 이온들이 갖는 전하들에 의한 ligand 격자 기여와 Mössbauer 핵 내에 있는 가전자 궤도에서 나타나는 전자 분포에 대한 가전자 기여가 있다.

핵의 전하밀도를 $\rho(r)$ 로 나타내고, 핵 이외의 다른 전하들에 의한 정전기적 퍼텐셜을 $V(r)$ 이라고 하면, 이들에 의한 정전기적 상호작용 에너지는

$$E = \int \rho(r)V(r)dr \quad (24)$$

가 된다. 정전기적 퍼텐셜 $V(r)$ 을 핵의 중심인 $r=0$ 에서 Taylor급수로 전개하면

$$V(r) = V(0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 r_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 r_i r_j \quad (25)$$

가 된다. 그리고 이것을 (23)식에 대입하여 전개하면

$$E = V(0) \int \rho(r) dr + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 \int \rho(r) r_i dr \quad (26)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 \int \rho(r) r_i r_j dr + \dots$$

가 된다. 여기서 r_i 는 \mathbf{r} 의 x, y, z축 방향의 직교 성분을 나타낸다.

(25)식에서 첫째 항은 핵을 점전하로 고려할 때 주위 전하들과 상호작용 함으로써 에너지 변화에는 영향을 주지 않으며, 둘째 항은 핵의 전기 2중극자 모멘트 (electric dipole moment)와 전기장 기울기의 상호작용을 나타내고, 셋째 항은 핵의 전기 4중극자 모멘트 (electric quadrupole moment)와 전기장 기울기의 상호작용을 나타낸다. 핵은 parity 보존에 의해 2중극자 모멘트를 갖지 않으므로 둘째 항은 사라지고 셋째 항만 남게 된다. 따라서 좌표축이 $i=j$ 일 때 $\partial^2 V / \partial r_i^2 \neq 0$ 가 되도록 하고, $i \neq j$ 인 경우에 $\partial^2 V / \partial r_i r_j = 0$ 가 되는 방향으로 택하여 셋째 항만을 다시 표현하면

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \int \rho(r) r_i^2 dr$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_0 \int \rho(r) \left(r^2 - \frac{r_i^2}{3} \right) dr + \frac{1}{6} \sum_{i=1} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right) \int \rho(r) r^2 dr \quad (27)$$

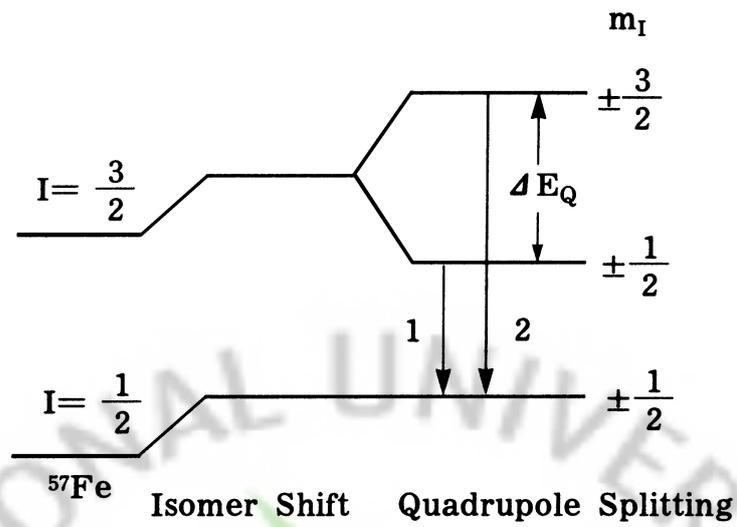
이 된다. 여기서 Poisson 방정식

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right) = -4\pi e |\Psi(0)|^2 \quad (28)$$

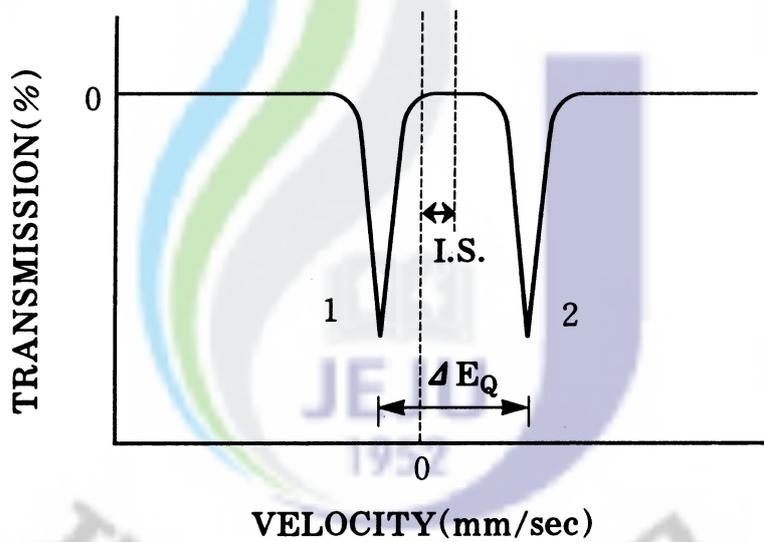
을 (27)식에 대입하면

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left(r^2 - \frac{r_i^2}{3} \right) dr + \frac{2}{3} \pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho(r) r^2 dr \quad (29)$$

가 된다. 여기서 첫째 항은 4중극자 모멘트와 전기장 기울기의 상호작용에 해당하고, 둘째 항은 이성질체 이동을 나타낸다.



(a)



(b)

Fig. 2. Quadrupole splitting for a nucleus with spin $I = 3/2$ in the excited state (^{57}Fe).
 (a) $I = 3/2$ level is split into two sublevels by electric quadrupole interaction.
 (b) Mössbauer spectrum of quadrupole splitting.

여기서 $(\partial^2 V/\partial x^2)_0 = V_{xx}$, $(\partial^2 V/\partial y^2)_0 = V_{yy}$, $(\partial^2 V/\partial z^2)_0 = V_{zz}$ 로 표현하고, x , y , z 방향의 순서를 $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ 로 되도록 가정하면, (30)식과 같은 Laplace 방정식이 성립한다. 전기장 기울기 텐서는 단지

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (30)$$

두 독립 변수만으로 표현된다. 그 첫 번째는 최대 전기장 기울기(electric field gradient : E. F. G.)를 나타내는 양 $e q = V_{zz}$ 이고, 다른 하나는 전기장 기울기의 비대칭성을 나타내는 비대칭 매개변수(asymmetry parameter) η 가 된다.

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (31)$$

로 표현할 수 있다. 이 때 η 는 0~1의 범위에 존재한다. 여기서 $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ 가 성립하여 전기장 기울기가 대칭성을 이루면

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(r) \left(r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr = \frac{1}{6} V_{zz} \int \rho(r) (3z^2 - r^2) dr \quad (32)$$

가 된다. 또한 핵의 스핀 양자수 I 와 자기 양자수 m_I 를 이용하면

$$\int \rho(r) (3z^2 - r^2) dr = eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)} \quad (33)$$

이 된다. 여기서 Q 는 quadrupole moment를 나타낸다.

따라서 사중극자 상호작용 에너지는 (33)식을 (32)식에 대입한 것으로써

$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (34)$$

가 된다. 그러나 $V_{xx} \neq V_{yy} \neq V_{zz}$ 인 경우에는 비대칭 매개변수 η 가 작용하여 4중극자 상호작용 에너지는

$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} eQ \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \quad (35)$$

로 표현된다.

이와 같은 사중극자 상호작용이 ^{57}Fe 핵에 작용할 경우에는 Fig. 2에서와 같이 나타난다. ^{57}Fe 의 1차 여기 상태는 스핀 양자수가 3/2으로써 사중극자 상호작용 에너지에 의해 자기 양자수가 $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ 인 두 개의 준위로 분열되고 스핀 1/2인 기저 상태는 전기 4중극자 모멘트가 없기 때문에 분리되지 않는다. 이 때 사중

극자 상호작용에 의한 두 준위의 에너지 이동치 차이는

$$\Delta E_Q = \frac{eV_{zz}}{2} Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (36)$$

이 되며, 이것을 4중극자 분열이라 한다.

6. 초미세 자기분열

원자핵의 자기 이중극자 모멘트 μ 는 원자핵의 초미세 자기장 B 와 상호작용에 의한 Zeeman효과를 야기해 에너지 준위를 분열시킨다. 이 때 상호작용 Hamiltonian H_m 은

$$H_m = -\mu \cdot B = \frac{-g_N \mu_N}{\hbar} I \cdot B \quad (37)$$

이 되며 [48], 여기서 g_N 은 핵의 Lande분열인자(nuclear Lande' splitting)이다. ^{57}Fe 의 경우 기저 상태($I=1/2$, $g_N = g_g = 0.1808$)는 두 개의 부준위로 갈라지고, 여기 상태($I=3/2$, $g_N = g_e = -0.1033$)는 4개의 부준위로 갈라진다. 또한 μ_N 은 핵의 Bohr마그네톤이며 그 값은 $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m} = 3.1525 \times 10^{-18} \text{ MeV/gauss}$ 이다. 여기서 e 는 양성자의 전하이므로, m 은 양성자의 질량이다.

따라서 스핀 양자수가 I 인 원자핵은 (37)식의 섭동에 의해 $2I + 1$ 개의 부준위로 분열되며, 각 부준위의 에너지 고유치는

$$E_{m_I} = -g_N \mu_N B m_I \quad (38)$$

이 되고, m_I 는 자기 양자수로써 $-I \leq m_I \leq I$ 를 만족하는 정수 값을 가진다.

이와 같은 이론을 ^{57}Fe 에 적용시키게 되면 Fig. 3 (a)처럼 1차 들뜬 상태($I=3/2$)는 4개의 부준위로 분열되고 바닥 상태($I=1/2$)는 2개의 부준위로 분열된다. 이 때 r -선 방출 전이는 선택률 $\Delta m = 0, \pm 1$ 을 만족하는 6개만이 가능하며, Table 1과 같이 각기 분리된 공명흡수선을 만드는 6개의 전이만이 가능하고 Fig. 3 (b)와 같은 6개의 공명흡수선을 나타내게 된다 [49].

Table 1. Relative probability for a dipole 3/2, 1/2 transition.

(1) The Clebsch-Gordan coefficient.

(2) C^2 and $\Theta(J, m)$ are the angular-independent and angular-dependent terms normalized to a total radiation probability of $\sum_{m_1, m_2} c^2 \Theta(J, m) = 1$.

(3) Relative intensities observed at 90° and 0° to the principle axis.

Magnetic spectra (M1)		m	C (1)	C^2 (2)	$\Theta(J, m)$ (2)	$\theta = 90^\circ$ (3)	$\theta = 0^\circ$ (3)
m_2	$-m_1$						
+ 3 / 2	+ 1 / 2	+1	1	1 / 4	3/4 (1+ cos ² θ)	3 / 4	3 / 2
+ 1 / 2	+ 1 / 2	0	(2 / 3) ^{1/2}	1 / 6	3/2 sin ² θ	3 / 2	0
- 1 / 2	+ 1 / 2	-1	(1 / 3) ^{1/2}	1 / 12	3/4 (1+ cos ² θ)	3 / 4	3 / 2
- 3 / 2	+ 1 / 2	-2	0	0	-	-	-
+ 3 / 2	- 1 / 2	+2	0	0	-	-	-
+ 1 / 2	- 1 / 2	+1	(1 / 3) ^{1/2}	1 / 12	3/4 (1+ cos ² θ)	3 / 4	3 / 2
- 1 / 2	- 1 / 2	0	(2 / 3) ^{1/2}	1 / 6	3/2 (sin ² θ)	3 / 2	0
- 3 / 2	- 1 / 2	-1	1	1 / 4	3/4 (1+ cos ² θ)	3 / 4	3 / 2
Quadrupole spectra(M1) when $\eta=0$ Transitions				C^2 (2)	$\Theta(J, m)$ (2)	$\theta = 90^\circ$ (3)	$\theta = 0^\circ$ (3)
$\pm 1 / 2$	$\pm 1 / 2$			1 / 2	1/2 + 3/4 sin ² θ	5 / 4	1 / 2
$\pm 3 / 2$	$\pm 1 / 2$			1 / 2	3/4(1+ cos ² θ)	3 / 4	3 / 2

각 전이의 상대적 강도는 4중극자 분열과 유사하게 Clebsch-Gordan 계수라 불리는 vector coupling coefficient에 의하여 결정되며, Table 1을 이용하여 구하면 6개의 r-선 전이의 각 분포를 구할 수 있다.

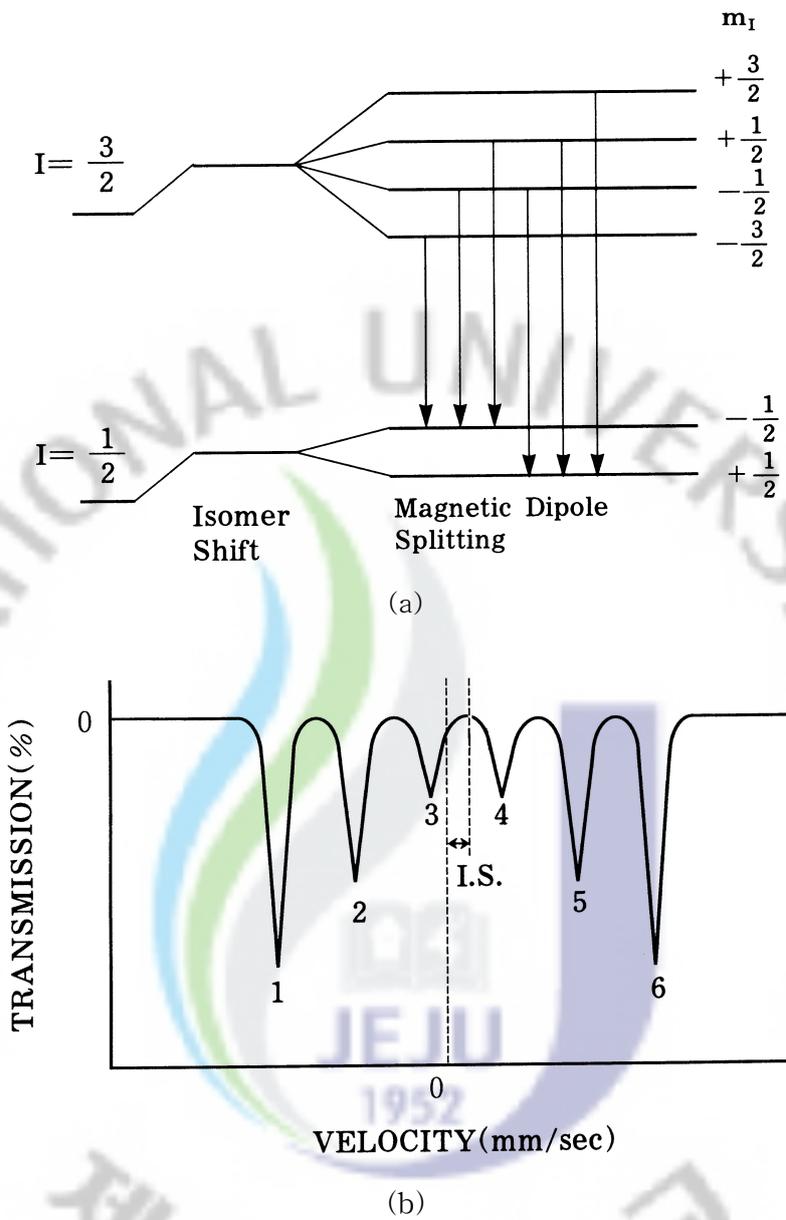


Fig. 3. Magnetic hyperfine splitting for a nucleus with spin $I = 3/2$ and $I = 1/2$ state.

- (a) The nuclear energy levels by magnetic hyperfine splitting.
- (b) Mössbauer spectrum of magnetic hyperfine splitting.

원자핵의 자리에 존재하는 자기장은 그 근원이 외부에서 가해 준 것이 아니라 핵 주위를 도는 전자들에 의한 것이다. 즉, microscopic electronic current에 의한 것으로 이 초미세 자기장(magnetic hyperfine field) B_{hf} 는

$$B_{hf} = B_c + B_{orb} + B_{dip} \quad (39)$$

와 같이 세 가지 성분으로 구성된다.

첫째 항은 핵과 짝짓지 않은 s전자들 사이의 직접 상호작용으로 Fermi접촉 상호작용(contact interaction)을 나타내며

$$B_C = \frac{16\pi}{3}\mu_N \langle \Sigma(|\uparrow\Psi_s(0)|^2 - |\downarrow\Psi_s(0)|^2) \rangle \quad (40)$$

이다. 여기서 $|\uparrow\Psi_s(0)|^2 - |\downarrow\Psi_s(0)|^2$ 는 각각 스핀이 상향, 하향일 때의 s전자 밀도이다. 두 번째 항은 전자의 궤도전류에 의해 생성되는 자기장이며

$$B_{orb} = -2\mu_N L \langle \frac{1}{r^2} \rangle \quad (41)$$

이 된다. 여기서 r 은 궤도 반경이고 L 은 궤도 자기모멘트이다. 세 번째 항은 전자의 스핀으로 인한 이중극 장(dipole field)으로써

$$B_{dip} = -2\mu_N \langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \rangle \quad (42)$$

가 된다. 여기서 \vec{S} 는 텐서 벡터이고, \vec{r} 은 전자의 위치 벡터이다. 입방 물질과 같은 스핀-궤도 결합이 없는 곳에서 이 항은 0이다.

위 세 요소의 기여도는 Mössbauer 원자의 전자 구조에 달려 있으나 일반적으로 Fermi접촉 상호작용의 기여도가 가장 크다. 실제의 물질에 있어서 순수한 자기 이중극자 상호작용만이 나타나는 경우는 거의 없기 때문에 측정하고자 하는 시료 내에 있는 핵의 에너지 상태는 전기 사중극자 및 자기 이중극자 상호작용이 동시에 일어나 서로 섭동의 관계를 이루게 된다.

이러한 일반적인 경우, 계 전체의 Hamiltonian H_m 은

$$H_m = H_Q + H_M \quad (43)$$

으로 주어진다. 여기서 H_Q, H_M 은 각각 전기 사중극자, 자기 이중극자에 대한 Hamiltonian이다.

Table 2. The position of Mössbauer resonant absorption corresponding to six r -ray transitions resulting of ^{57}Fe 14.4keV level $|3/2 M_b\rangle$ to ground level $|1/2 M_a\rangle$, where δ is the isomer shift.

Number	Transition ($M_b \rightarrow M_a$)	Position of resonance absorption line
1	$-3/2 \rightarrow -1/2$	$\delta + E_{Q'} + 1/2(3g_1 + g_0)\mu_N H$
2	$-1/2 \rightarrow -1/2$	$\delta - E_{Q'} + 1/2(g_1 - g_0)\mu_N H$
3	$1/2 \rightarrow -1/2$	$\delta - E_{Q'} - 1/2(g_1 + g_0)\mu_N H$
4	$-1/2 \rightarrow 1/2$	$\delta - E_{Q'} + 1/2(g_1 + g_0)\mu_N H$
5	$1/2 \rightarrow 1/2$	$\delta - E_{Q'} - 1/2(g_1 - g_0)\mu_N H$
6	$3/2 \rightarrow 1/2$	$\delta + E_{Q'} - 1/2(3g_1 - g_0)\mu_N H$

$\eta = 0$, $1/2e^2qQ \ll g\mu_B H$ 이면 (42)식의 에너지 고유 값은 전기 사중극자의 영향을 자기 쌍극자 영향의 제 1차 섭동효과로 볼 수 있기 때문에 그 에너지 고유 값은

$$E = -g_N \mu_N H_{m_l} + (-1)^{|m_l|} \frac{1}{2} \frac{e^2 q Q V_{zz}}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (44)$$

가 되며, 이 때 θ 는 V_{zz} 방향과 H 방향 사이의 각을 나타낸다. 이러한 경우의 전이 과정도 선택률을 만족하는 범위 안에서 가능하게 된다.

Mössbauer 스펙트럼 상에서 Δ_{ij} 를 i 번째와 j 번째 흡수선 사이의 간격이라 하면

$$\Delta_{12} - \Delta_{56} = \frac{1}{2} e^2 q Q (3 \cos \theta - 1) \quad (45)$$

가 된다. 만약 (44)식에서 $1 / 2e^2qQ = 0$ 이 된다 하더라도 $\theta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ 이면 $\Delta_{12} - \Delta_{56} = 0$ 이 된다. 그리고 이 값은 양 또는 음의 값을 가질 수 있는 데, 양의 값을 가질 경우는 $|3/2, +3/2\rangle \Rightarrow |1/2, +1/2\rangle$, $|3/2, -3/2\rangle \Rightarrow |1/2, -1/2\rangle$ 의 전이 에너지가 섭동이 없을 때보다 더 크게 나타나 $\theta < \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ 인 관계를 갖는 경우이고, 음의 값을 가질 경우는 $|3/2, +3/2\rangle \Rightarrow |1/2, +1/2\rangle$, $|3/2, -3/2\rangle \Rightarrow |1/2, -1/2\rangle$ 의 전이 에너지가 섭동이 없을 때보다 더 작게 나타나기 때문에 $\theta < \cos^{-1}(1/\sqrt{3})$ 인 관계를 가지는 경우에 해당되며 Mössbauer 스펙트럼 상에 나타나게 된다.

한편, 초미세 자기장 값은 $1/2e^2qQ$ 의 값을 모른다 해도 Δ_{16} 으로부터 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

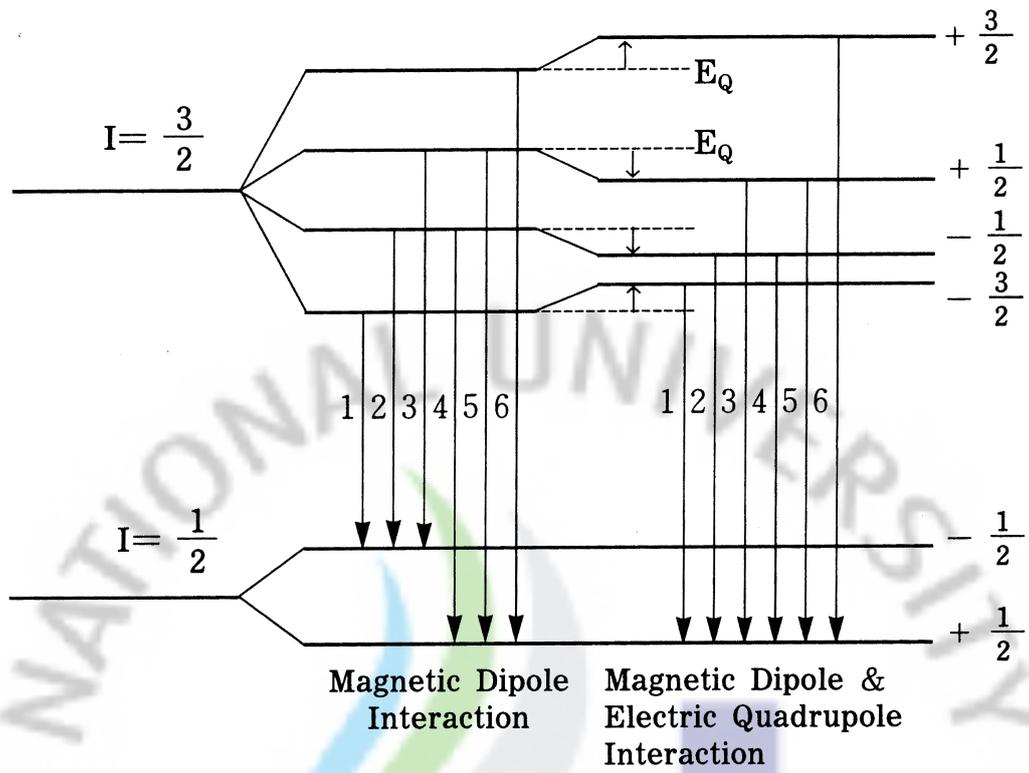
$$\Delta_{16} = (3|g_e| + g_n)\mu_N B \quad (46)$$

전기 4중극자 분열이 초미세 자기장에 대해 제1차 섭동항으로 간주될 때 Fig. 4처럼 4중극자 분열의 영향을 받아 에너지 준위가 이동하게 된다. 이 경우에도 마찬가지로 6개의 전이만이 가능하여 Fig. 4 (b)에서 보는 바와 같이 공명흡수선의 위치가 4중극자 모멘트에 의한 상호작용 에너지 E_Q 만큼 이동된 곳에서 나타난다.

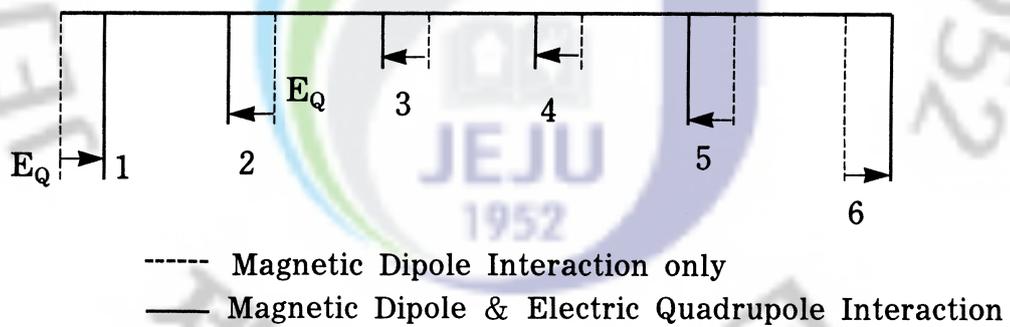
이와 같이 초미세 자기장 분열을 일으키는 핵의 Zeeman 효과는 핵의 내부 자장에 의하며, 핵의 내부 자장은 다음과 같다.

$$B = -\frac{16\pi}{3}\mu_N \left\langle \sum (|\uparrow\psi_s(0)|^2 - |\downarrow\psi_s(0)|^2) \right\rangle - 2\beta \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle L \rangle - \mu_N \left\langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right\rangle \quad (47)$$

여기서 L 은 궤도 운동량이다. 위 식의 첫째 항은 짝을 이루지 않은 s전자에 의한 Fermi 접촉 상호작용이며, 둘째 항은 자기 궤도 운동량인 전자의 궤도전류에 의한 자기장이고, 셋째 항은 전자의 스핀 각 운동량에 의한 이중극자 상호작용이다.



(a)



(b)

Fig. 4. The nuclear energy levels and absorption peak positions by magnetic dipole interaction and quadrupole interaction.

7. Mössbauer 스펙트럼의 computer fitting

준강자성을 나타내는 ferrite 물질에 대한 Mössbauer 스펙트럼은 두 개의 6조건을 가진 Zeeman 분열 스펙트럼의 중첩으로 구성되어 있으며 이것을 분석하기 위해 두 조의 6개씩 Lorentzian 선형으로 잡은 다음 최소 자승법 컴퓨터 프로그램으로 계산하였다. 이 때 전기 사중극자 상호작용이 초미세 자기 상호작용에 비하여 상당히 적을 때인 경우를 고려하였다.

6조건 개개의 선형에서 Doppler속도 v 에 대응되는 i 번째 peak에 계수되는 count 수 $N(v)$ 을 다음 식으로 기술할 수 있다.

$$N(v) = N(\infty) - \sum_{i=1}^6 A^i \left(\frac{v - v_0^i}{\Gamma_{\text{exp}}^i / 2} \right) \quad (48)$$

여기서 $N(\infty)$ 은 baseline의 높이이며, $A^i, v_0^i, \Gamma_{\text{exp}}^i$ 는 각각 i 번째 peak의 강도, 위치, 선폭이다. 이제 (48)식으로 표현되는 식은 baseline, 강도, 위치, 선폭을 매개변수로 하는 global 인자 p 를 적당하게 선택하여 다음 식을 최소로 하는 최소 자승법을 이용하여 측정된 스펙트럼과 맞춘다.

$$x^2 = \sum_{k=k_{\text{min}}}^{k_{\text{max}}} W_k [y(k) - N(k, p)]^2 \quad (49)$$

여기서 $y(k)$ 는 k 번째 channel에 계수되는 data수이고, $N(k, p)$ 은 k 번째 channel에 대응되는 속도 $v(k)$ 에서 (48)식에 대한 값이다. 그리고 W_k 는 $y(k)$ 값의 변화량의 역수로 weighting 인자라고 한다.

이러한 조건하에서 Mössbauer 스펙트럼의 분석은 다음 식들을 이용하여 각각의 구하고자 하는 값들을 계산하였다.

$$\begin{aligned} v_0^1 &= \delta + \Delta E_Q + 1/2(3g_e + g_g)\mu_N H \\ v_0^2 &= \delta - \Delta E_Q + 1/2(g_e + g_g)\mu_N H \\ v_0^3 &= \delta - \Delta E_Q + 1/2(g_g - g_e)\mu_N H \\ v_0^4 &= \delta - \Delta E_Q - 1/2(g_g - g_e)\mu_N H \end{aligned} \quad (50)$$

$$v_0^5 = \delta - \Delta E_Q - 1/2(g_e + g_g)\mu_N H$$

$$v_0^6 = \delta + \Delta E_Q - 1/2(3g_e + g_g)\mu_N H$$

여기서 g_g 는 핵의 Lande'분열인자의 기저 상태를, g_e 는 여기 상태를 뜻한다.

본 실험에서는 스펙트럼의 모양에 따라 Zeeman분열을 보이는 스펙트럼, 완화 현상을 보이는 스펙트럼, 4중극자 분열 스펙트럼으로 구분하여 fitting하였다. 먼저 Zeeman분열을 보이는 스펙트럼은 사면체 자리와 팔면체 자리의 두 가지 6조선의 중첩 스펙트럼이므로 강도 비를 $v_0^1 = v_0^6, v_0^2 = v_0^5, v_0^3 = v_0^4$ 로 정하였으며 동일 선폭으로 둔 다음 아래와 같은 식으로부터 각각의 peak 위치를 구하였다 [50].

$$I.S. = \frac{(3v_0^1 + 2v_0^2 + v_0^3 + v_0^4 + 2v_0^5 + 3v_0^6)}{12}, \quad Q.S. = \frac{(v_0^1 + v_0^6 - v_0^2 - v_0^5)}{4} \quad (51)$$

$$H.F. = v_0^6 - \frac{(v_0^6 - v_0^1)E_0}{c(3g_g + g_e)} = 31.0473(v_0^6 - v_0^1) \text{ kOe}$$

한편, 완화 현상을 나타내는 스펙트럼은 분석법이 정립되어 있지 않으므로 전체 공명흡수 면적만을 구하였고, 상자성을 나타내는 스펙트럼은 아래의 식을 이용하여 각 peak의 위치를 구하였다.

$$I.S. = \frac{(v_0^1 + v_0^2)}{2}, \quad Q.S. = v_0^2 - v_0^1 \quad (52)$$

8. X-선 회절법

X-선 회절은 물질의 미세구조 및 결정질 화합물을 정성적으로 연구하는 대표적인 방법으로, 1912년 Von Laue가 결정은 X-선을 회절하며 그 회절하는 양상에 따라 결정의 구조를 알아낼 수 있다는 것을 발견하면서부터 미시 구조의 연구 수단으로 많은 각광을 받아오고 있다. 시료의 결정구조를 알고 있는 경우에

X-선 회절선에 Miller 지수를 붙이는 일은 상당히 간단하게 된다. 그러나 결정구조를 잘 모르는 경우에는 수천 종의 회절 자료가 색인된 JCPDS 카드를 이용하거나, 미지 시료의 결정구조를 가정한 후 가정된 결정구조로부터 관측될 수 있는 X-선 회절선과 측정된 회절선의 상호 비교를 통하여 알고자 하는 시료의 결정구조를 확인할 수 있다.

결정구조가 알려져 있지 않은 미지의 시료에서 임의의 두 개의 x선에 대한 위상각이 같아질 조건은

$$n\lambda = 2d'\sin\theta \quad (53)$$

이다. 여기서 n 은 반사계수이며, 이 값은 인접한 면들에 의해 산란된 두 개의 x선 사이의 경로차에 해당되고 입사하는 X-선의 파장의 수와 같은 양이다. d' 는 인접해 있는 동종의 면 사이 거리이고, θ 는 임의의 결정면과 수직의 방향으로부터 입사하는 X-선 사이의 각도이다. 이 경우 고정된 λ , d' 에 의해 회절이 일어나는 $n = 1, 2, 3...$ 들에 대응되는 여러 개의 입사각 $\theta_1, \theta_2, \theta_3...$ 들이 나타난다. 또한 회절실험에서 측정되는 회절각 2θ 는 회절되는 X-선과 투과되는 X-선 사이의 각이다. 위의 식을 다시 적으면

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \sin\theta < 1 \quad (54)$$

이므로 $n\lambda < 2d'$ 인 관계를 만족한다.

회절에 있어 n 이 가질 수 있는 가장 작은 값은 1이므로 임의의 관측된 2θ 각에서 회절이 일어날 조건은 다음과 같다.

$$\lambda < 2d' \quad (55)$$

이 때 $d = d'/n$ 라고 하면, n 차수 반사를 갖는 임의의 두 면은 (nh, nk, nl) 면에서의 1차 반사로 간주되며, Bragg 법칙은 다음과 같이 쓰여 진다.

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (56)$$

그리고 입방 구조에 대한 격자면 (h, k, l) 과 격자상수 a , 그리고 격자면 간의 거리 d 의 관계는

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (57)$$

이다. (56)식을 (57)식에 대입하여 정리하면,

$$\frac{\sin^2\theta}{(h^2+k^2+l^2)} = \frac{\sin^2\theta}{s^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (58)$$

이 된다. 여기서 $s = h^2 + k^2 + l^2$ 이고 $\lambda^2/4a^2$ 은 X-선 회절상 중 한 개의 peak에 대한 상수이다. 따라서 식(58)로부터 격자상수 a 는

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta}(h^2+k^2+l^2)^{1/2} \quad (59)$$

로 정의된다.

9. X-선 형광분석법

1895년 Röntgen이 진공관에서 전자의 충격에 의한 방전을 사진에 노출시켜서 발견한 X-선 형광 분석법은 X-선관에 걸어 준 고전압을 이용하여 강한 X-선을 발생시켜 이를 시료에 주사하면, 시료 속의 원소가 이 에너지를 흡수하여 들뜨게 되고 그들 자신의 고유한 2차 X-선(형광 X-선)을 방출하게 되는 데 이러한 형광 X-선을 검출하여 원소를 정성, 정량 분석하게 된다.

X-선 형광 분석에서 정성 분석은 측정된 스펙트럼에서 피크의 위치를 확인한 후 이미 알고 있는 표나 프로그램에 내장되어 있는 값들과 비교하여 특정 원소의 존재 유무를 확인하는 것으로 특별한 분석 방법이 필요 없으며, 정량 X-선 형광 분석은 사전에 미리 알고 있는 표준 시료의 형광 X-선을 검출하여 한 개의 검량 선을 작성하고, 미지 시료에 대해 형광 X-선의 강도를 측정하여 검량 선과 비교하여 정량분석을 한다. 많은 원소들이 포함되어 있는 시료에서 형광 X-선의 강도를 계산하는 것은 매우 복잡하다. Fe, Ni, Cr의 세 가지 원소가 존재하는 경우를 예로 들면 Fe의 조성이 높을수록 2차 형광 X-선 강도의 비율은 높아져서 Fe이 90% 이상 포함된 경우이면 전체 형광 X-선의 약 30% 정도가 2차 형광이며, 3차 X-선 강도는 Ni의 조성이 높을수록 많아지는 데 대체로 2.5% 이내이므로 대부분의 X-선 형광 분석에서 3차 X-선 강도는 무시된다 [51].

1) 1차 형광 강도

1차 형광은 X-선원으로부터 입사된 X-선에 의해서만 방출된 형광을 말하며, 1차 형광 강도의 계산 과정은 Fig. 5를 참고하여 정리하면 아래와 같다.

시료가 균일하고 표면이 평평하며 X-선이 통과하지 못하도록 충분히 두껍다는 가정을 하고, 표면으로부터 깊이 t 의 거리에 dt 의 아주 얇은 층으로 된 부피 원소를 고려하여 1차 형광 강도를 계산한다.

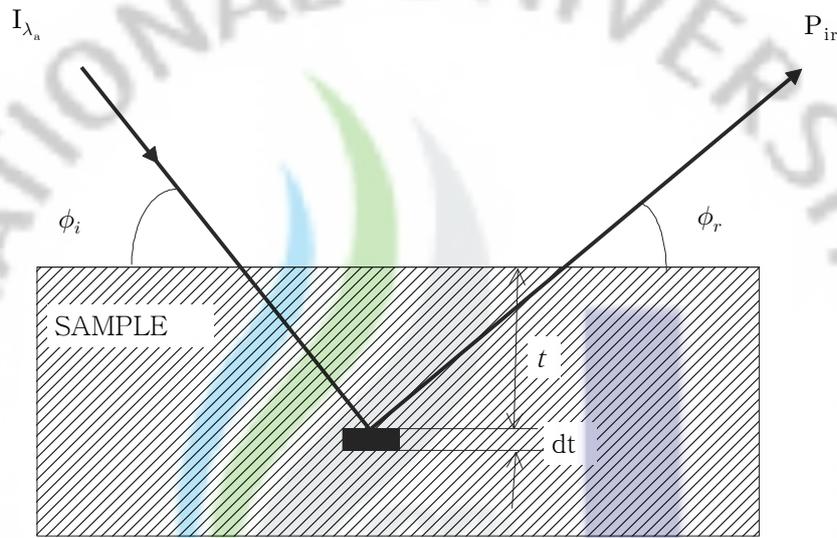


Fig. 5. The generation of primary fluorescence.

먼저 파장이 λ_0 인 단색 빔이 입사하는 경우, 입사 강도 I_{λ_0} 는 시료 표면에서 시료 속의 부피 요소 dt 에 도달할 때까지 경로 $t \csc \phi_i$ 을 거치면서 지수함수로 감소한다. 즉, 부피 요소 dt 에 도달하는 입사 빔의 강도 I_t 는

$$I_t = I_{\lambda_0} \exp\left(\frac{-\mu_{s,\lambda_0} t}{\sin \phi_i}\right) \quad (60)$$

여기서 $-\mu_{s,\lambda_0}$ 는 파장 λ_0 에서 시편의 흡수계수이다. 이렇게 부피 원소 dt 에 도달한 광자들이 형광 X-선을 방출시킬 확률은 부피 원소 dt 내에서 분석하고자 하는 원소에 의해 광이온화 과정을 통해 흡수되는 I_t 의 비율과 흡수된 입사광들이 원

소 i 의 선택된 특성 파장을 가진 형광을 방출할 확률의 곱이 된다.

$$\text{흡수 비율} = \frac{-C_i \mu_{i,\lambda_0} dt}{\sin \varphi_i} \quad (61)$$

형광 X-선(f)의 방출 인자 $F_{i,f}$ 는

$$F_{i,f} = f_{\text{궤도}} \times f_{\text{선}} \times \omega_f \quad (62)$$

이다. 여기서 C_i 는 원소 i 의 질량 분율(mass fraction)이고, μ_{i,λ_0} 는 원소 i 의 광전 흡수 계수(mass photoelectric absorption coefficient)이다. (62)식의 $f_{\text{궤도}}$ 는 특정 궤도의 전자가 여기될 확률이고, $f_{\text{선}}$ 은 특정 선(line)이 여기된 전자 궤도의 계열(series)안에서 방출될 확률, 그리고 ω_f 는 f 형광 X-선의 형광수율이다. 예를 들어 $k_{\alpha 1}$ 선이 방출될 확률은

$$F_{i,K_{\alpha 1}} = f_K \times f_{\alpha 1} \times \omega_{K_{\alpha 1}} \quad (63)$$

이 된다. f_K 는 보통 흡수점인자(absorption jump factor)로 나타내는 데 흡수점인자 r_K 는 흡수계수에 대한 도표로부터 구할 수 있으며 흡수단보다 조금 큰 에너지에서의 흡수계수와 조금 작은 에너지의 흡수계수의 비로 정의된다. 정의에 따라 f_K 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$f_k = \frac{r_k - 1}{r_k} \quad (64)$$

한편, 생성된 형광 X-선은 모든 방향으로 방출되므로 검출기로 입사할 확률 $\Omega_d/4\pi$ 가 곱해져야 하고 단위면적 당 강도를 나타내기 위해 $\sin \varphi_i/\sin \varphi_r$ 의 인자를 곱해 준다. 또 특성 광자들이 부피 원소 dt 에서 시료를 벗어나기 전까지 거치게 되는 유효 거리 $t \csc \varphi_r$ 에 의한 흡수를 겪게 된다. 이들 세 가지 인자는 다음과 같이 표현된다.

$$\exp\left(-\frac{\mu_{s,\lambda_0} t}{\sin \varphi_r}\right) \frac{\Omega_d \sin \varphi_i}{4\pi \sin \varphi_r} \quad (65)$$

여기서 μ_{s,λ_0} 는 형광 파장 λ_f 에서 시료의 흡수계수를 의미한다. 앞에서 언급한 다섯 가지 단계를 모두 고려했을 때, 부피 요소 dt 에서 파장 λ_0 를 가진 입사 빔에

의해 발생하는 1차 형광 강도 $dp_{t,i,f}$ 는 다음과 같다.

$$dP_{i,j,f} = I_{\lambda_0} C_{i\mu_i\lambda_0} F_{i,f} \frac{1}{\sin \varphi_r} \frac{\Omega_d}{4\pi} \exp(-\mu_s^* t) dt \quad (66)$$

여기서 μ_s^* 는 유효 흡수계수로써 다음과 같이 정의된다.

$$\mu_s^* = \frac{\mu_{s,\lambda_0}}{\sin \varphi_i} + \frac{\mu_{s,\lambda_f}}{\sin \varphi_r} \quad (67)$$

시료의 두께를 무한히 두껍다고 가정할 때 (66)식을 $t=0$ 에서 무한대까지 적분하면

$$P_{i,f} = I_{\lambda_0} F_{i,f} \frac{\Omega_d}{4\pi} \frac{1}{\sin \varphi_r} \frac{C_i \mu_{i,\lambda_0}}{\mu_s^*} \quad (68)$$

과 같은 1차 형광 강도에 대한 결론 식을 얻게 된다. 여기서 $F_{i,f}$ 는 어떤 원소의 특정 형광 X-선 상수이고 $\frac{\Omega_d}{4\pi \sin \varphi_r}$ 는 장치의 기하학적 조건에 좌우되는 상수이다. 그러므로 이 두 가지를 상수 G_i 로 정의하면

$$P_{i,f} = G_i C_i \frac{I_{\lambda_0} \mu_{i,\lambda_0}}{\mu_s^*} \quad (69)$$

위 결과들을 종합하여 시료 속에서 원소 i 의 일차 형광 강도를 구하려면, 시료의 유효 질량 계수와 원소 i 의 광전 흡수계수만 알면 된다. (69)식은 단색 파장의 빔에 대한 식으로 일반적으로 입사 빔은 단색 파장의 빔이 아니므로 입사 빔의 파장 분포에 대해 다음 (70)식과 같이 적분해 주어야 한다.

$$P_{i,f} = G_i C_i \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_f} \frac{I_{\lambda_0} \mu_{i,\lambda}}{\mu_s^*} d\lambda \quad (70)$$

2) 2차 형광 강도

2차 형광이란 입사 빔에 의해 방출된 1차 형광 X-선이 분석 원소의 전자를 여기시켜 발생시킨 형광 X-선을 말하며, 2차 형광 강도를 계산하려면 i,j,k,\dots 의 원

소들에 의해 발생하는 모든 2차 형광 강도들을 아래 (71)식과 같이 합해 주어야 한다.

$$S_i = S_{ij} + S_{ik} + S_{il} + \dots \quad (71)$$

여기서 S_{ij} 는 j 원소에 의해 방출되는 i 원소의 2차 형광 강도를 의미한다.

2차 형광 강도의 계산 과정은 Fig. 6을 참고하여 정리하면 아래와 같다. Fig. 6에서 부피 요소 dt_1 은 2차 형광을 일으키는 원소이고, 부피 요소 dt_2 는 분석하고자 하는 원소의 층이다.

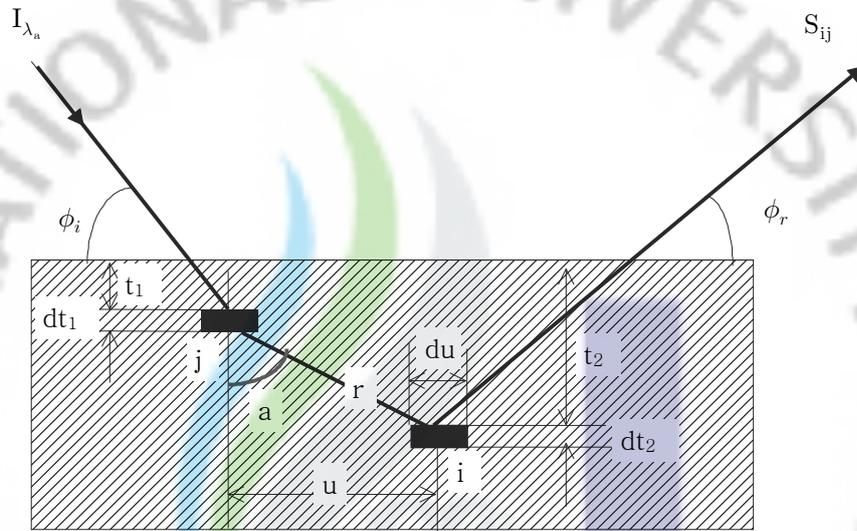


Fig. 6. The generation of secondary fluorescence.

dt_1 층에서 발생하는 첫 번째 1차 형광 강도는 파장 λ_0 를 가지는 단색광을 입사시켰을 때

$$P_{t_1, 1, f_1} = I_{\lambda_0} C_1 \mu_{i, \lambda_0} F_{1, f_1} \frac{1}{\sin \phi_i} \exp\left(-\frac{\mu_{s, \lambda_0} t_1}{\sin \phi_i}\right) dt_1 \quad (72)$$

가 된다. Fig. 6으로부터 dt_2 층의 환형 부피 요소 du 로 입사하는 1차 형광 강도는

$$\frac{P_{t_1, 1, f_1}}{4\pi r^2} \exp(-\mu_{s, \lambda_f} r) 2\pi \mu du \cos \alpha \quad (73)$$

이며 du 내에서 흡수된 1차 형광 X-선은

$$dN_{dl_2} = \frac{P_{t_1,1,f_1}}{4\pi r^2} \exp(-\mu_{s,\lambda_{f_1}} r) 2\pi \mu d\mu \cos \alpha C_2, \mu_2, \lambda_{f_1} \frac{dt_2}{\cos \alpha} \quad (74)$$

임을 알 수 있다. $r = \frac{(t_1 - t_2)}{\cos \alpha}$ 와 $u = \frac{(t_1 - t_2)}{\tan \alpha}$ 를 이용하여 (74)식을 정리하면

$$dN_{dl_2} = \frac{1}{2} P_{t_1,1,f_1} C_2, \mu_2, \lambda_{f_1} dt_2 \tan \alpha \left\{ -\mu_{s,\lambda_{f_1}} \frac{(t_1 - t_2)}{\cos \alpha} \right\} d\alpha \quad (75)$$

가 되고 전체 dt_2 층에 대해서는

$$\begin{aligned} dN_{dl_2} &= \frac{1}{2} P_{t_1,1,f_1} C_2, \mu_2, \lambda_{f_1} dt_2 \int_{\alpha=0}^{\alpha=90^\circ} \tan \alpha \left\{ -\mu_{s,\lambda_{f_1}} \frac{(t_1 - t_2)}{\cos \alpha} \right\} d\alpha \\ &= \frac{1}{2} P_{t_1,1,f_1} C_2, \mu_2, \lambda_{f_1} dt_2 \int_1^\infty \frac{1}{x} \exp\{-\mu_{s,\lambda_{f_1}}(t_1 - t_2)x\} dx \\ &= \frac{1}{2} P_{t_1,1,f_1} C_2, \mu_2, \lambda_{f_1} dt_2 U(t_1, t_2) \end{aligned} \quad (76)$$

이 된다. (72)식을 (76)식에 대입하고 마지막으로 dt_2 층으로부터 각 φ_r 를 가지고 시료를 빠져나오는 과정의 흡수를 고려하기 위하여 (68)식과 같은 인자를 곱해 주면 dt_1 층과 dt_2 층에 의한 2차 형광 X-선 광도는

$$\begin{aligned} dS_{21,f_2} &= \frac{1}{2} I_{\lambda_0} C_1 C_2 \mu_{1,\lambda_0} \mu_{2,\lambda_{f_1}} F_{1,f_1} F_{2,f_2} \frac{\Omega_d}{4\pi} \frac{1}{\sin \varphi_i} U(t_1, t_2) \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{\mu_{s,\lambda_0} t_1}{\sin \varphi_i}\right) \exp\left(-\frac{\mu_{s,\lambda_{f_1}} t_2}{\sin \varphi_r}\right) dt_1 dt_2 \end{aligned} \quad (77)$$

이 된다. 무한히 두꺼운 시료에 대해 t_1 과 t_2 에 대해 각각 0에서 무한대까지 적분한 후의 결과 식은 (78)과 같다.

$$dS_{21,f_2} = \frac{1}{2} I_{\lambda_0} C_1 C_2 F_1 F_{2,f_2} \frac{\Omega_d}{4\pi} \frac{\mu_{1,\lambda_0} \mu_{2,\lambda_{f_1}}}{\sin \varphi_r} \frac{1}{\frac{\mu_{s,\lambda_0}}{\sin \varphi_i} + \frac{\mu_{s,\lambda_{f_1}}}{\sin \varphi_r}} L \quad (78)$$

여기서 L 은 다음과 같이 주어진다.

$$L = \frac{\sin \varphi_r}{\mu_{s,\lambda_0}} \ln\left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda_0}}{\sin \varphi_i} \frac{1}{\mu_{s,\lambda_{f_1}}}\right) + \frac{\sin \varphi_r}{\mu_{s,\lambda_{f_2}}} \ln\left(1 + \frac{\mu_{s,\lambda_{f_2}}}{\sin \varphi_r} \frac{1}{\mu_{s,\lambda_{f_2}}}\right) \quad (79)$$

만약 원소 i 에 2차 형광을 일으킬 수 있는 1차 형광이 더 존재한다면, 이에 대한 모든 값들을 더해 주어야 한다. 또 (78)식도 1차 형광의 (70)식과 같은 방법으로 X-선 강도 분포에 대해 적분해 주어야 한다.



III. 실험

1. 제주도 소화산(오름)의 분포 및 시료의 채취

제주도의 지질학적 특성을 고려하여 본 논문에서는 제주 중산간 지역과 제주 해안 지역 그리고 동부 지역의 3그룹에 대해 31개의 소화산(오름)을 선정하여 시료를 채취하였다. 즉, 중산간 지역을 A그룹(1-16번), 해안 지역을 B그룹(17-27번), 동부 지역을 C(28-31번)그룹으로 분류하였다. 또한 중산간 지역은 화산 활동의 연관성을 고려하여 동북부 중산간 지역과(Aa 그룹), 북부 중산간 지역(Ab 그룹)으로 분류하여 비교해 보았다. 채취된 제주도 각 지역의 소화산 분포를 Fig.7에 나타내었고 이 소화산의 이름과 그룹에 대한 표시를 Table 3에 제시하였다.

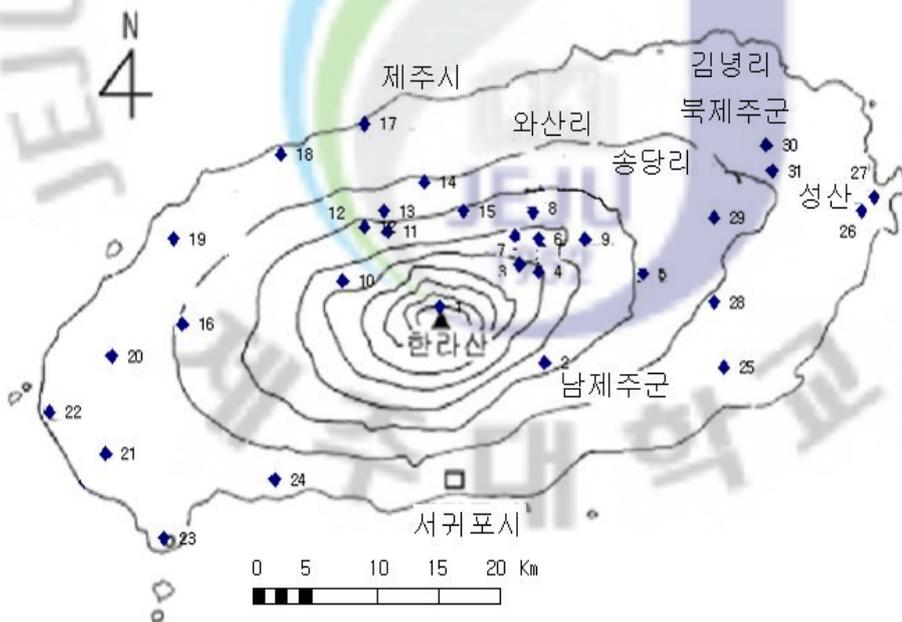


Fig. 7. The site of the scoria samples taken from Jeju.

Table 3. The names and groups of scoria samples taken from Jeju.

number	name	group
1	윗세오름	Aa
2	수악	Aa
3	테역장오리	Aa
4	물장오리	Aa
5	물영아리	Aa
6	봉개 절물오름	Aa
7	아라 견월오름	Aa
8	봉개 거친오름	Aa
9	봉개 민오름	Aa
10	애월 천아오름	Ab
11	오라 열안지	Ab
12	노리손이	Ab
13	연동 검은오름	Ab
14	연동 민오름	Ab
15	삼의악	Ab
16	한림 금악	Ab
17	도두봉	B
18	물메오름	B
19	어도오름	B
20	저지오름	B
21	녹남봉	B
22	수월봉	B
23	절울이	B
24	군산	B
25	토산봉	B
26	대수산봉	B
27	소수산봉	B
28	설오름	C
29	송당 칩오름	C
30	둔지오름	C
31	뚝오름	C

2. 실험 시료 제작

채취 위치는 각 소화산의 꼭대기에서 채취하였으며, 각 시료의 성분을 조사하기 위해 시료들을 증류수로 깨끗이 세척하여 충분히 건조한 다음, 막자사발에서 100 mesh 정도의 분말로 만들어 X-선 회절분석, X-선 형광분석용 시료로 사용하였다. Mössbauer 흡수체의 양이 10 mg/cm^2 가 되도록 평량한 후 유압기로 5000 psi의 압력으로 직경 15 mm, 두께 0.7 mm의 disk형으로 만든 다음 양면을 Al foil로 봉하여 사용하였다.

3. 실험 장치 및 방법

1) X-선 회절 분석

본 연구에 사용된 X-선 회절 분석기는 Rigaku Cooperation의 Rint2000 Series 중 model No. 2200 전자동 X-선 회절 분석기였고, X-선은 Ni 여과 장치를 통하여 얻은 파장이 1.542495 \AA 인 $\text{CuK}\alpha$ 선이었다. 측정 시 양질의 회절 결과를 얻기 위해 흑연 monochromator를 사용하여 2θ 의 범위가 $5^\circ \sim 50^\circ$ 사이에서 scanning speed $0.01^\circ/\text{min}$ 으로 실시하였으며, 측정 조건은 필라멘트의 전류가 20 mA, 가속 전압이 30 kV이었다.

2) X-선 형광 분석

본 연구에 사용된 X-선 형광 분석기는 Shimadzu XRF-1700 Sequential X-선 형광 분광계이며, 전압 전류 조건은 40 kV, 30 mA이었고, Rh 파덕이 사용되었다. 유리구슬 시편은 950°C 의 온도에서 연소시킨 시료 0.6 g과 용제($\text{Li}_2\text{B}_5\text{O}_7$, lithium tetraborate) 6 g을 혼합하여 제작하였고, 분석을 위해 이용된 표준물질은

미국지질연구소(USGS)에서 제작한 국제 공인 표준 물질 12개와 상용으로 시판되는 MBH 분석용 표준 물질 12개이며, 이 시료들의 화학 조성의 범위가 한정되어 있으므로 그 범위를 확장시키기 위해 표준 물질 및 표준 시약을 950℃에서 30분 이상 가열하여 제작한 15개의 표준 시편을 사용하였다.

3) Mössbauer 분광 분석

본 연구에 사용된 Mössbauer spectrometer는 Austin사의 S - 600형이다. Mössbauer spectrometer는 전기역학적 등가속도형으로 컴퓨터로 제어되며, 측정된 data들은 컴퓨터의 하드디스크에 저장할 수 있도록 하였다. Mössbauer spectrometer system은 Fig. 8에 나타나 있으며, 작동 원리는 다음과 같다.

먼저 controller에서 나오는 6 MHz의 flyback mode의 전기적 신호가 spectrometer를 작동시키면 spectrometer는 조정된 Doppler 속도에 맞는 전기적 신호를 보내어 linear drive motor (E. M. T.)를 등가속도로 구동시키게 된다. 그러면 drive motor의 한쪽 끝에 부착된 $^{57}\text{Co}(r\text{-ray source})$ 에서 방출되는 $r\text{-ray}$ 는 Doppler 효과에 의하여 $\pm \frac{v}{c} E_r$ 의 Doppler 에너지를 얻게 된다. Doppler 에너지를 얻은 $r\text{-ray}$ 는 흡수체를 통과한 후 검출기에 도달하여 검출기 내부의 Kr-CO₂ 혼합 기체를 이온화시킨다. 이 때 검출기에는 1800 V의 고전압을 걸어 주어 이온화된 기체에 전기적 에너지를 공급한다. 이온화된 기체의 전기적 신호는 pre-amplifier(scp-400A)와 linear amplifier에 의해 증폭된 후 linear gate(LG-200A)에서 14.4 keV에 해당하는 신호만이 검출되어 컴퓨터에 누적된다.

linear drive motor의 등가속도 운동에 의한 Doppler 속도는 He-Ne 기체 레이저를 광원으로 하는 Michelson 간섭계를 사용하여 자연철의 공명흡수선의 위치에 대한 상대 속도로 측정하였다. 여기서 He-Ne 기체 레이저는 광원으로 사용되며, 레이저에서 나온 빛은 두 개의 프리즘으로 구성된 광선 분할기(beam splitter)에 의해 분리되어 각각 고정 거울(stationary mirror)과 $r\text{-ray source}$ 가 부착된

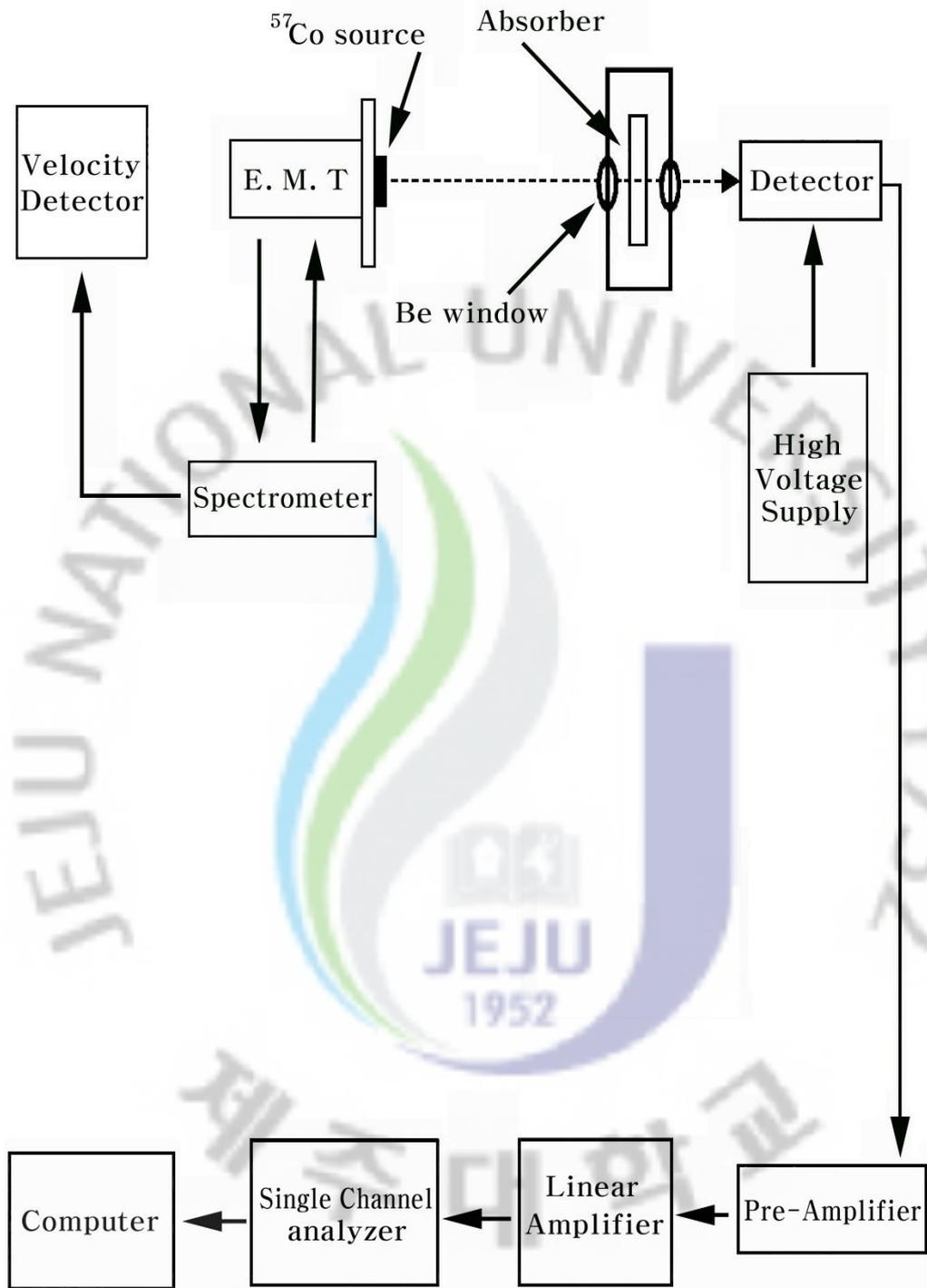


Fig. 8. Block diagram of Mössbauer spectrometer system.

이동 거울(moving mirror)로 진행한 후 반사되어 다시 광선 분할기를 통하여 45° 거울에 모여 photo-detector로 입사된다. 이 때 두 빛은 광로차에 의하여 보강간섭과 소멸간섭이 발생되어 photo-detector로 입사되는 빛의 세기가 주기적으로 변하게 된다. 이것을 일정한 시간 동안 측정하여 컴퓨터에 누적시켜 Doppler 속도를 구하게 된다.

Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광계로 측정하였으며, r -선원은 Dufont 회사 제품으로 10 mCi Co^{57} 단일 선원을 사용하여 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼을 측정할 때, r -ray source와 detector 사이의 거리를 120 mm로 유지하고 24시간 이상 공명흡수선을 측정하여 측정 계수가 약 $3\sim 4 \times 10^5$ 까지 되도록 하였으며, Doppler 속도는 ± 12 mm/sec가 되도록 조절하였다.



IV. 실험 결과 및 고찰

1. X-선 회절 분석

함유된 결정질 구성 광물을 알아보기 위하여 제주도 내에 있는 여러 소화산 중에서 지역별로 채취한 시료에 대해 X-선 회절 스펙트럼을 조사하였으며 이 결과를 Fig. 9 ~ 12에 제시하였다.

2θ 가 $5^\circ \sim 90^\circ$ 범위에서는 quartz(SiO_2)에 의한 회절선들이 주종을 이루었으나, magnetite(Fe_3O_4)나 hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)와 같은 산화철 광물에 의한 강한 회절선을 관측하기가 어려웠다. 일반적으로 산화철 광물은 $20^\circ \sim 42^\circ$ 사이의 피크들이 주를 이루므로 측정 범위를 $5^\circ \sim 50^\circ$ 의 범위로 하였고, 측정된 X-선 회절선은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffractions) card와 비교하여 Hanawalt법으로 구성 광물을 확인하였다 [52].

Fig. 9 ~ Fig. 12에서 보는 바와 같이 시료 대부분에서 21.05° , 26.86° 에 나타난 강한 회절 피크들은 quartz(SiO_2 , Q)에 의한 것임을 알 수 있고, 36.46° , 35.67° , 25.64° 의 피크들은 olivine(감람석, $\text{O}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$)에 의한 것이며 13.71° , 29.86° , 35.49° , 35.67° 부근의 피크들은 pyroxene(휘석, $\text{P}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)_2$)에 의한 것이고, 32.48° , 33.42° 부근의 피크들은 ilmenite(티탄철석, $\text{I}(\text{FeTiO}_3)$)에 의한 것임을 알 수 있었다. 또한 24.24° , 33.15° , 35.61° , 49.48° 부근의 피크들은 hematite(적철석, H)에 의한 것이며, 35.42° 부근의 피크는 magnetite(자철석, M)에 의한 피크들이다. 이러한 분석 결과를 바탕으로 하여 각 지역별로 철 산화물을 중심으로 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 동북부 중산간 지역(Aa) 스코리아

Fig. 9는 동북부 중산간(Aa) 지역 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼이다.

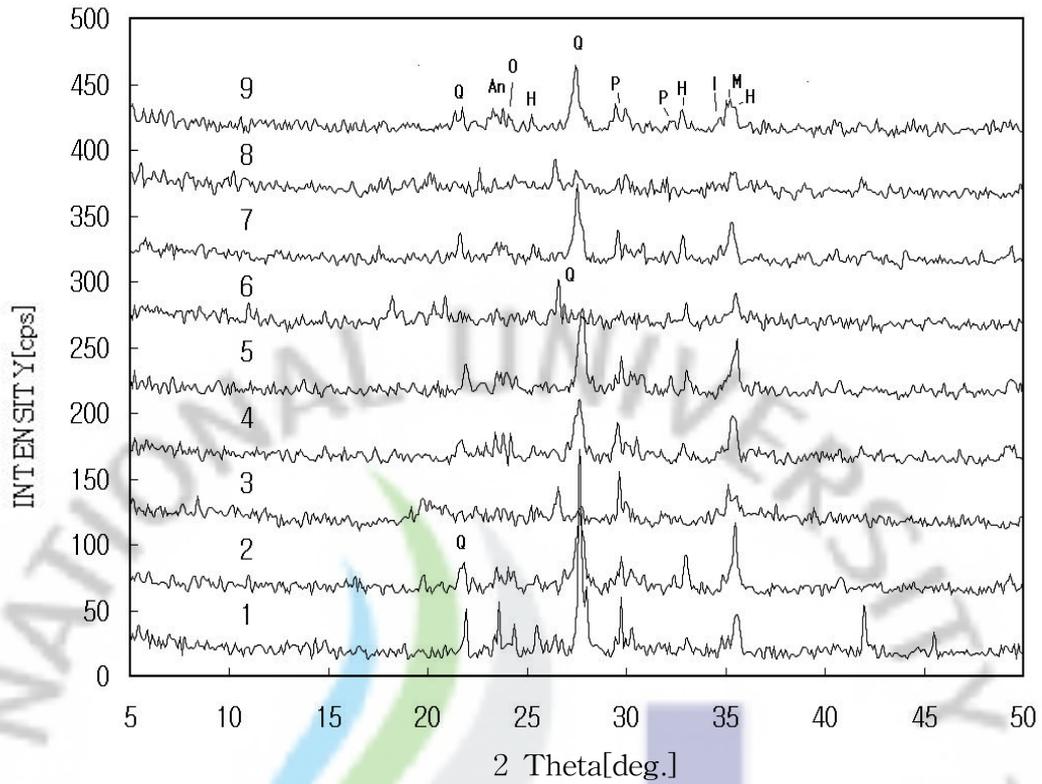


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from east-northern mid mountain area(Aa) of Jeju. quartz(Q), hematite(H), magnetite(M), olivine(O), pyroxene(P), ilmenite(I) and anorite(An).

이 그림에서 보는 바와 같이 모든 시료에서 35.42° 부근의 magnetite 피크들이 확인되었으며 ilmenite 피크도 겹쳐져서 나타나고 있음을 알 수 있었다. hematite인 경우는 피크가 다소 이동하여 24.37°, 33.56°, 35.88° 부근에서 나타나고 있다. 35.33°, 25.71° 부근의 피크들은 olivine(감람석, O)에 의한 것이며, 13.17°, 29.76° 부근의 피크들은 pyroxene(휘석, P)에 의한 것이고, 29.85°, 34.81° 부근의 피크들은 ilmenite(티탄철석, I)에 의한 것임을 알 수 있다. 한편, 동북부 중산간의 1(윗세오름)번 시료는 다른 지역에 비해 강한 실리카 광물인 회장석 [anorite, (Ca, Na)(Si, Al)₄]에 의한 회절피크를 확인할 수 있었다. 3, 6, 8(태역장, 봉개 절물오름, 봉개 거친오름)번 시료는 다른 지역에 비해 SiO₂ 결정질이 순수한 SiO₂와 달리 주 피크 위치가 이동되어 나타나고 있는 데 이것은 다른 여러

치환 원소를 포함하는 형태의 SiO_2 결정에 의한 것으로 해석된다.

이로부터 동북부 중산간(Aa) 지역 스크리아에는 산화철 성분인 magnetite, hematite와 함께 1차광물인 olivine, pyroxene, ilmenite가 포함되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 28.02° , 27.76° 부근에서 anorite(Ca, Na)(Si, Al)₄에 의한 피크가 나타나는 것으로 보아 실리카 광물도 포함되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 10은 북부 중산간(Ab) 지역 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 quartz에 대한 피크가 26.01° 에서 주를

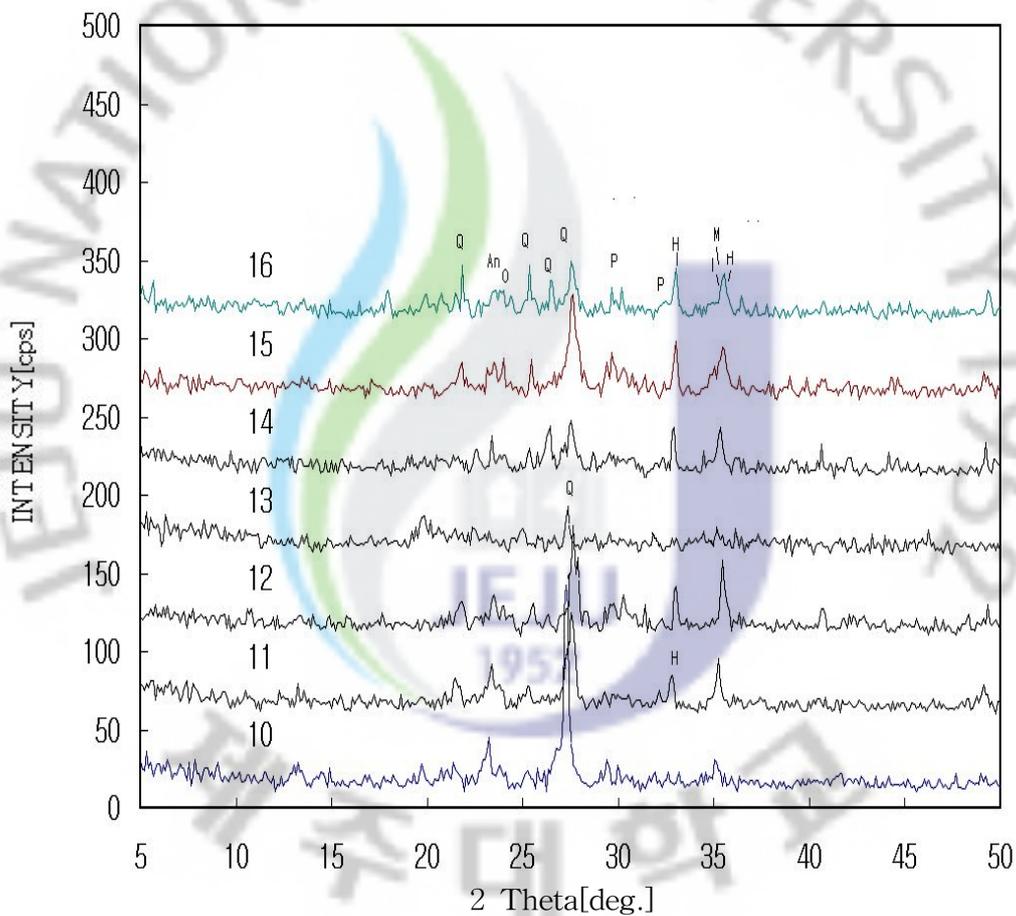


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from northern mid mountain area(Ab) of Jeju. quartz(Q), hematite(H), magnetite(M), olivine(O), pyroxene(P), ilmenite(I) and anorite(An).

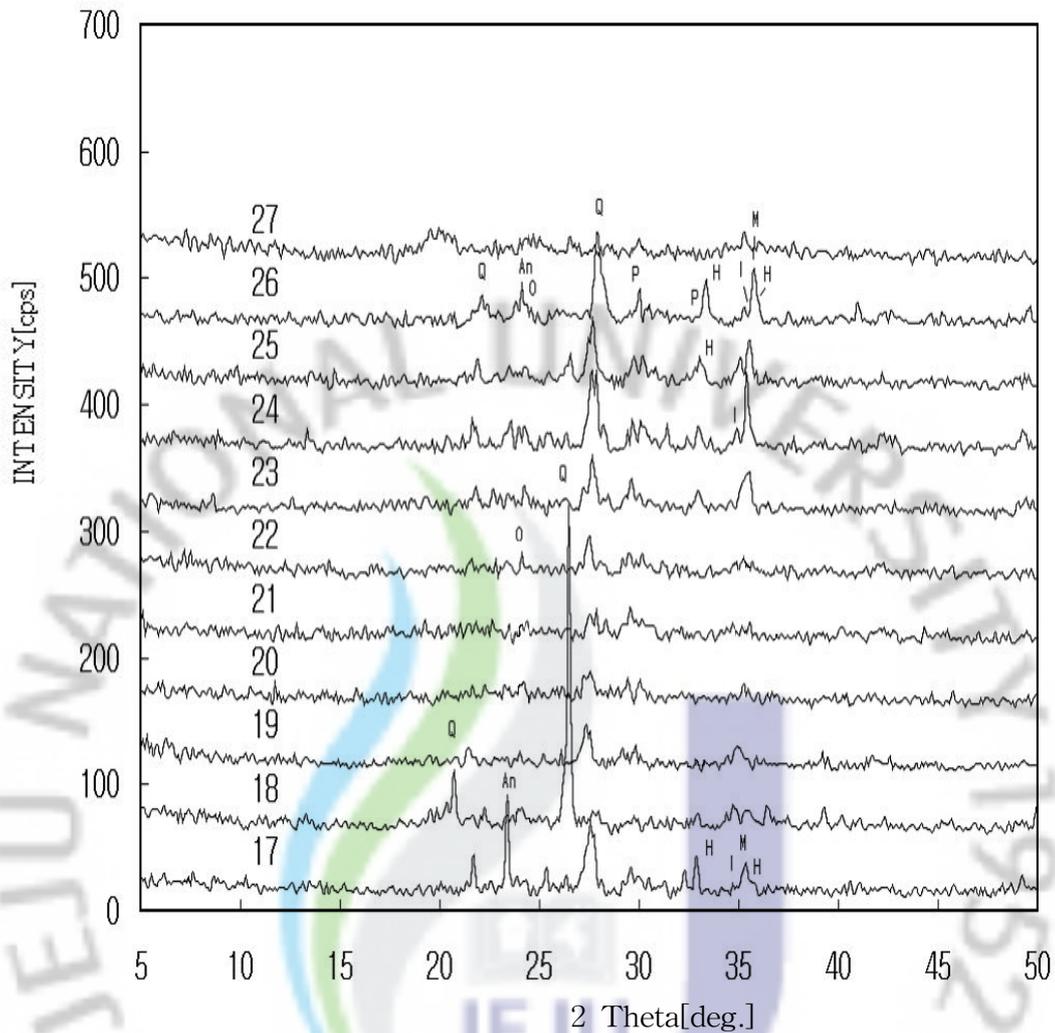


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from sea side area(B) of Jeju. quartz(Q), hematite(H), magnetite(M), olivine(O), pyroxene(P), ilmenite(I) and anorite(An).

이루며, 35.42° 부근의 magnetite 피크가 확인되고, ilmenite 피크가 겹쳐져서 나타나고 있다. hematite인 경우, 피크가 다소 이동하여 24.39°, 33.21°, 35.69°에서 나타나고 있다. 36.59°, 35.96°, 25.86°의 피크들은 olivine에 의한 것이며, 13.17°, 29.91°, 35.69°, 35.91° 부근의 피크들은 pyroxene에 의한 것이고, 32.48°, 33.12° 부근의 피크들은 ilmenite에 의한 것이다. 이들 시료 중 13번 시료는 피크 폭이 넓어 다른 결정질 산화물 및 규산염 광물에 대한 피크가 겹쳐져 olivine,

pyroxene, ilmenite만의 피크들이 나타나고 있다. 그리고 hematite, magnetite에 대한 피크는 확인할 수 없었다.

한편, 북부 중산간 시료 중 10(천아오름)번과 13(연동 검은오름)번 시료 또한

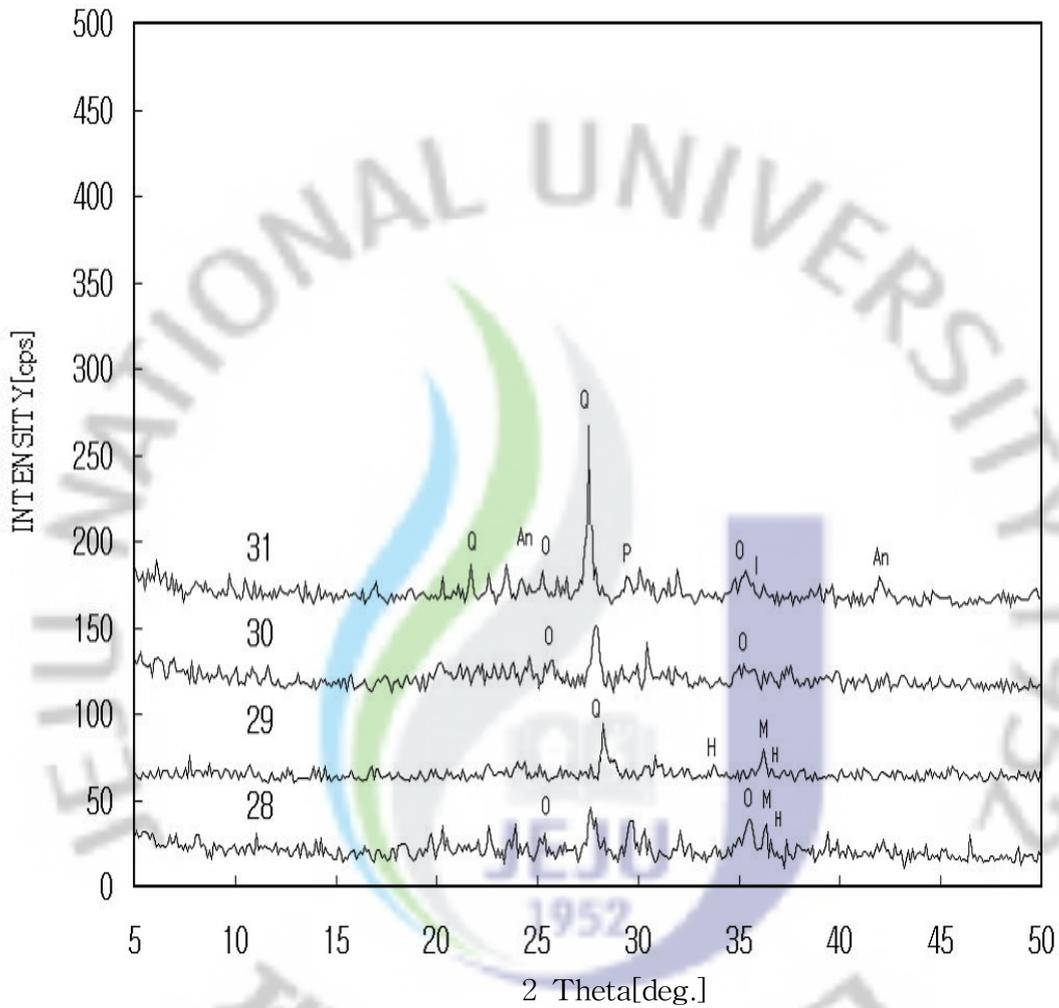


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from eastern area(C) of Jeju. quartz(Q), hematite(H), magnetite(M), olivine(O), pyroxene(P), ilmenite(I) and anorite(An).

순수한 SiO₂와 달리 주 피크 위치가 다소 이동되어 나타나고 있음을 볼 수 있으며, 비정질 결정질이 많이 함유되어 있어 다른 산화철 광물의 피크들이 미약하게 나타나고 있음을 볼 수 있다.

이로부터 북부 중산간(Ab) 지역에서 채취한 스코리아에는 13번 시료에서 magnetite, hematite를 볼 수 없었다. 나머지 북부 중산간 시료에서 산화철 성분 magnetite, hematite을 확인할 수 있으며, 모든 시료에서는 1차광물인 olivine, pyroxene, ilmenite를 확인할 수 있다. 또한 28.02°, 27.76° 부근에서 anorite(Ca, Na)(Si, Al)₄에 의한 피크가 나타나는 것으로 보아 실리카 광물도 포함되어 있음을 알 수 있었다.

2) 해안 지역(B) 스코리아

Fig. 11은 해안 지역(B) 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 19, 20, 21, 22, 27번 시료에서는 hematite나 magnetite와 같은 산화철 성분이 확인되지 않고 있다. 한편, 다른 시료들에서는 35.42° 부근에서 magnetite에 의한 피크가 확인되고 있다. 24번 시료에서는 35.60°에서 magnetite에 의한 피크가 다소 이동되어 나타나고 있다. 23번 시료에서는 hematite인 경우 피크가 다소 이동하여 23.50°, 32.90°에서 나타나고 있다. 36.75°, 35.59°, 25.86°의 피크들은 olivine에 의한 것이며 13.17°, 29.67°, 35.52°, 35.59° 부근의 피크들은 pyroxene에 의한 것이고, 32.46°, 33.12° 부근의 피크들은 ilmenite에 의한 것임을 알 수 있다. 27번 시료에서는 피크들이 broad하여 겹쳐져 있어 여러 광물들에 의한 피크가 겹쳐져 나타나므로 결정질 산화철 중 olivine, pyroxene, ilmenite는 미약하게 확인되고 있다.

한편, 해안 지역의 시료들 중 18(물메)번 시료에서 순수한 SiO₂와 달리 주 피크 위치가 25.95°로 이동되어 나타나고 있음을 볼 수 있으며 피크가 매우 강하게 나타나고 있다.

이로부터 해안 지역(B) 스코리아에는 quartz가 주를 이루며, 19, 20, 21, 22, 27번 시료에서는 magnetite나 hematite 성분을 확인할 수 없었다. 나머지 시료에서는 산화철 성분인 magnetite, hematite를 확인할 수 있었다. 또한 모든 시료에서는 1차광물인 olivine, pyroxene, ilmenite를 확인할 수 있었다. 한편, 28.02°, 27.76° 부근에서 anorite(Ca, Na)(Si, Al)₄에 의한 피크가 나타나는 것으로 보아 실리카 광물도 포함되어 있음을 알 수 있었다.

3) 동부 지역(C) 스코리아

Fig. 12는 동부 지역(C) 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 28, 29번 시료는 35.42° 부근의 magnetite 피크가 확인되고 있다. 29, 30번 시료에서는 hematite의 피크가 다소 이동하여 23.37° , 34.13° , 35.15° 에서 나타나고 있다. 36.31° , 32.68° , 25.04° 의 피크들은 olivine이며, 13.71° , 29.87° , 35.35° , 35.19° 부근의 피크들은 pyroxene이고, 32.49° , 33.68° 부근의 피크들은 ilmenite에 의한 것이다. 30, 31번 시료에서는 magnetite 피크 위치에 다른 결정질 광물의 피크가 겹쳐져 있는 것으로 감람석의 2차 피크로 추정되며 또한 hematite 피크는 확인할 수 없었다.

한편, 28, 30, 31(설오름, 둔지오름, 돛오름)번 시료는 순수한 SiO_2 와 달리 주 피크 위치가 26.10° 로 이동되어 나타나고 있으며, 31번(돛오름)은 anorite의 2차 피크도 뚜렷이 확인할 수 있다. 또한 29번 시료는 피크가 약하게 나타나고 있는데 이는 비정질의 SiO_2 의 영향과 함께 산화철 함량이 적은 이유일 것으로 추정된다.

이로부터 동부 지역(C) 스코리아에는 quartz가 주를 이루며 30, 31번 시료에서는 magnetite나 hematite 성분을 확인할 수 없었으며, 나머지 시료에서는 산화철 성분 magnetite, hematite와 함께 1차광물인 olivine, pyroxene, ilmenite를 확인할 수 있다. 또한 28.02° , 27.76° 부근에서 anorite(Ca, Na)(Si, Al)₄에 의한 피크가 나타나는 것으로 보아 실리카 광물도 포함되어 있음을 알 수 있었다.

4) 전체 지역 스코리아 분석

이상에서 살펴본 바와 같이 제주도 각 지역 소화산에 분포되어 있는 스코리아에 대한 XRD분석 결과 중산간(Aa, Ab), 해안(B), 동부 지역(C) 스코리아에서 hematite와 magnetite가 보이지 않는 일부 시료를 제외하고는 대부분 산화철 성분은 magnetite, hematite와 함께 1차광물인 olivine, pyroxene, ilmenite가 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 일부 시료의 X-선 회절 스펙트럼에서 magnetite, hematite에 의한 피크가 약하게 나타나고 있는 것은 함량이 각각 7%와 10% 이하이므로[53] 피크가 잘 나타나지 않거나, 격자 내에서 Fe이온과 이온 반경이 비슷한 다른 원소들에 의해 동형치환이 발생하여 단위세포 매개변수들을

변화시켜 피크 위치를 약간 이동시키고 질량 흡수계수에도 영향을 미치게 된다. 이러한 요인으로 인해 다른 광물들에 의한 피크 위치가 겹쳐지게 되고 피크 폭이 넓어지기 때문에 X-선 회절로는 식별이 용이하지 못하며, 피크 위치들이 다소 이동되어 나타난다 [54-58]. 따라서 스코리아 내의 철 산화물들은 단일 상의 hematite, magnetite이기 보다는 다양한 치환 요소를 포함한 철 화합물을 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 비정질의 함량이 높아 피크가 거의 나타나지 않는 시료들은 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 인 레차텔리어라이트(SiO_2) 등의 무질서한 구조로 인해 XRD 패턴을 뚜렷이 확인할 수 없으며[59], 이와 같은 효과에 의해 산화철 광물의 피크를 미약하게나마 확인할 수 있는 시료들은 중산간 13번, 해안 27번, 동부 29번 시료들이었다.

한편, 동북부 중산간 3, 6, 8(태역장오리, 봉개 절물오름, 봉개 거친오름)번, 북부 중산간 10, 13(천아오름, 연동 검은오름)번, 해안 18(물메)번, 동부 28, 30, 31(설오름, 둔지오름, 돛오름)번 시료에서 순수한 SiO_2 와 달리 주 피크 위치가 이동되어 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이것은 SiO_2 와 같은 광물이 온도와 압력에 따라 다양한 결정구조 형태를 이룰 수 있음으로 인해 나타난 결과로 여겨진다 [59]. 이밖에도 티탄철석, 황철석 등이 온도에 따라 다양한 형태로 전이한다. 따라서 이와 같이 화학성분은 같으나 결정형이 다른 동질다형의 광물들의 영향에 의해서도 XRD 피크 위치가 다소 이동되어 나타나고 있음을 알 수 있다.

상부맨틀에 대한 모형에 따르면 깊이에 따라 olivine(감람석), spinel(침정석) 및 ilmenite(티탄철석)이 400-600 km 깊이에서 보인다고 보고하고 있다 [60]. 제주도 지역의 여러 소화산들에서 채취된 시료들로부터 ilmenite가 존재함을 확인할 수 있는 데 이로부터 이들 소화산체의 주성분인 스코리아가 상부맨틀에서 생성된 광물들이 빠른 분출시간을 통해 지상으로 나왔음을 알 수 있다.

제주 지역 토양 시료에서 확인되고 있는 goethite는 확인되지 않고 있으며, 화산회토에 많이 포함되어 있다고 알려진 ferrihydrite도 본 스코리아 시료에서는 볼 수 없었다. X-선 회절법으로 확인할 수 있는 ferrihydrite의 함량은 약 50 g/kg ~ 100 g/kg 이상이어야 한다는 것을 고려한다면[61] ferrihydrite의 함량은 50 g/kg 이하일 것으로 해석되며, goethite인 경우 함량이 적어서 검출할 수 없었다. 한편, 고온에서 goethite는 모두 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변화된다 [62, 63]. 따라서 스코

리아 생성환경은 고온에서 형성된 마그마의 활동에 기인하는 것으로 추정된다.

2. X-선 형광 분석

신생대 후기의 화산 활동으로 형성된 제주도의 화산암 내에는 다량의 Fe 화합물이 포함되어 있고, 이 성분은 Al 등과 마찬가지로 토양의 성질에 막대한 영향을 준다. 또한 지표에 노출된 현무암과 함께 스킨리아도 주위 토양의 성격을 좌우한다. 화산쇄설물인 스킨리아는 화성암과 같은 생성이력을 가지므로 기존의 현무암과 같은 경향을 가진 물질일 것으로 짐작된다. 특히 제주 소화산의 생성 시기는 대부분이 3, 4차 분출기인 후기에 속한다. 즉, 대부분의 제주 소화산은 1, 2차 제주의 화산 활동으로 형성된 제주 지형 아래에서 약한 부분을 뚫고 마그마가 지표로 분출되어 형성된 화산체이며 다양한 생성시기를 갖고 있다. 이들 제주 소화산의 주성분인 스킨리아에 대해 지역별 {Aa(동북부 중산간), Ab(북부 중산간), B(해안 지대), C(동부 지역)}로 분류하여 화학조성을 알아보기 위해 X-선 형광 분석을 하였고, 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

1) 동북부 중산간 지역(Aa) 스킨리아

XRF 실험으로부터 얻은 동북부 중산간 지역(Aa) 스킨리아에 대한 성분 분석 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 동북부 중산간 지역 스킨리아 시료의 SiO_2 함량은 28.08 wt% ~ 45.74 wt%이었고, Al_2O_3 함량의 경우 13.88 wt% ~ 21.92 wt%로 나타나고 있다. 총 Fe 화합물은 최저 12.01 wt%에서 최고 18.14 wt%의 분포를 나타내고 있다. 북부 중산간 지역에서 채취한 시료들에 대한 SiO_2 함량을 Fig. 13에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 SiO_2 함량에 따른 분류에 의하면 45% 이하인 1, 6, 8, 9번 시료는 초염기성암이고 나머지 시료는 염기성암으로 분류된다 [64-67]. 특히 8번 시료는 32.28 wt%의 SiO_2 의 함량을 보이는 데 이는 L.O.I의 함량이 다른 시료들에 비해 높은 특성의 결과로 해석된다. 즉, 휘발성 분인 수분 또는 CO_2 와 같은 물질이 많이 함유되었기 때문으로 볼 수 있다.

Table 4. XRF data of scoria samples taken from Jeju.

* Fe₂O₃ : Total Fe

** L.O.I : Loss on Ignition(the difference in wt% between before-burning and after -burning at 950 °C) (Unit : wt%)

Sam ple	SiO ₂ wt%	Al ₂ O ₃ wt%	TiO ₂ wt%	Fe ₂ O ₃ * wt%	MgO wt%	CaO wt%	Na ₂ O wt%	K ₂ O wt%	MnO wt%	P ₂ O ₅ wt%	LOI** wt%	total wt%	gro up
1	39.84	20.60	2.87	14.15	3.32	5.41	2.41	0.81	0.18	0.82	9.59	100.00	Aa
2	45.38	16.06	2.72	13.40	7.37	6.71	2.24	1.55	0.17	0.59	3.82	100.02	Aa
3	46.77	16.15	2.66	13.57	6.32	7.07	2.52	1.07	0.17	0.51	3.22	100.03	Aa
4	46.77	15.13	2.32	12.01	7.60	8.39	2.65	1.28	0.15	0.54	1.70	98.55	Aa
5	47.46	14.77	2.43	12.63	6.71	8.15	3.01	1.37	0.15	0.52	2.14	99.33	Aa
6	28.29	21.92	3.63	18.14	4.85	1.99	0.33	0.73	0.23	0.61	19.26	99.99	Aa
7	45.74	16.09	2.59	12.98	5.84	6.76	2.59	1.27	0.16	0.52	6.45	100.99	Aa
8	28.08	15.43	3.28	17.02	3.84	3.39	-	0.03	0.22	0.47	28.23	100.00	Aa
9	44.27	13.88	2.47	12.55	6.62	7.82	2.74	1.32	0.16	0.38	5.69	97.89	Aa
10	57.54	18.58	0.93	7.94	0.85	3.08	4.75	3.88	0.16	0.32	2.56	100.59	Ab
11	36.11	14.49	2.49	20.08	9.28	5.19	1.31	0.28	0.34	0.41	10.25	100.24	Ab
12	40.29	20.28	3.28	15.53	4.13	5.22	1.54	0.80	0.14	0.53	8.65	100.38	Ab
13	32.49	21.77	3.92	20.19	5.29	0.69	-	0.02	0.25	0.52	14.87	100.00	Ab
14	39.89	13.28	2.70	14.08	4.16	4.20	-	1.24	0.20	0.31	19.94	100.00	Ab
15	46.05	16.09	2.36	12.63	5.69	5.77	2.89	1.98	0.16	0.52	5.87	100.00	Ab
16	41.18	15.74	4.88	17.83	4.61	3.97	1.61	1.16	0.22	0.47	8.33	100.00	Ab
17	44.81	16.88	3.23	14.55	4.79	7.84	2.76	1.17	0.16	0.54	2.11	98.83	B
18	57.53	16.07	2.33	11.09	1.19	0.26	0.57	1.97	0.22	0.07	8.41	99.72	B
19	47.32	15.29	2.78	12.12	6.75	8.79	3.18	1.67	0.16	0.64	1.35	100.06	B
20	46.38	16.04	2.29	12.08	6.02	6.79	2.65	1.47	0.15	0.58	5.21	99.65	B
21	46.23	13.32	2.60	12.30	9.63	8.38	2.80	1.50	0.16	0.49	1.55	98.94	B
22	39.51	14.30	2.78	13.87	9.85	6.26	1.32	0.36	0.18	0.44	12.33	101.21	B
23	49.84	14.86	2.17	11.00	6.54	7.26	3.72	1.95	0.14	0.55	1.96	100.00	B
24	43.88	17.16	3.51	13.59	4.15	9.00	2.63	2.37	0.17	1.26	2.32	100.03	B
25	45.05	16.91	2.27	12.27	6.19	5.01	1.61	1.32	0.17	0.42	9.22	100.44	B
26	47.50	14.29	2.44	12.57	6.14	7.66	2.87	1.18	0.15	0.43	2.61	97.83	B
27	35.75	23.86	3.73	19.16	2.64	0.47	0.08	0.23	0.25	0.20	13.69	100.04	B
28	32.60	17.55	3.24	17.63	9.69	4.65	0.59	0.17	0.21	0.25	11.28	97.87	C
29	44.23	18.87	2.39	13.46	3.95	5.52	3.43	1.13	0.19	0.76	6.10	100.04	C
30	41.21	16.60	2.88	14.05	6.47	4.77	1.37	0.61	0.18	0.43	11.20	99.76	C
31	39.85	15.65	2.76	13.96	8.23	6.21	1.80	0.59	0.19	0.50	11.10	100.84	C

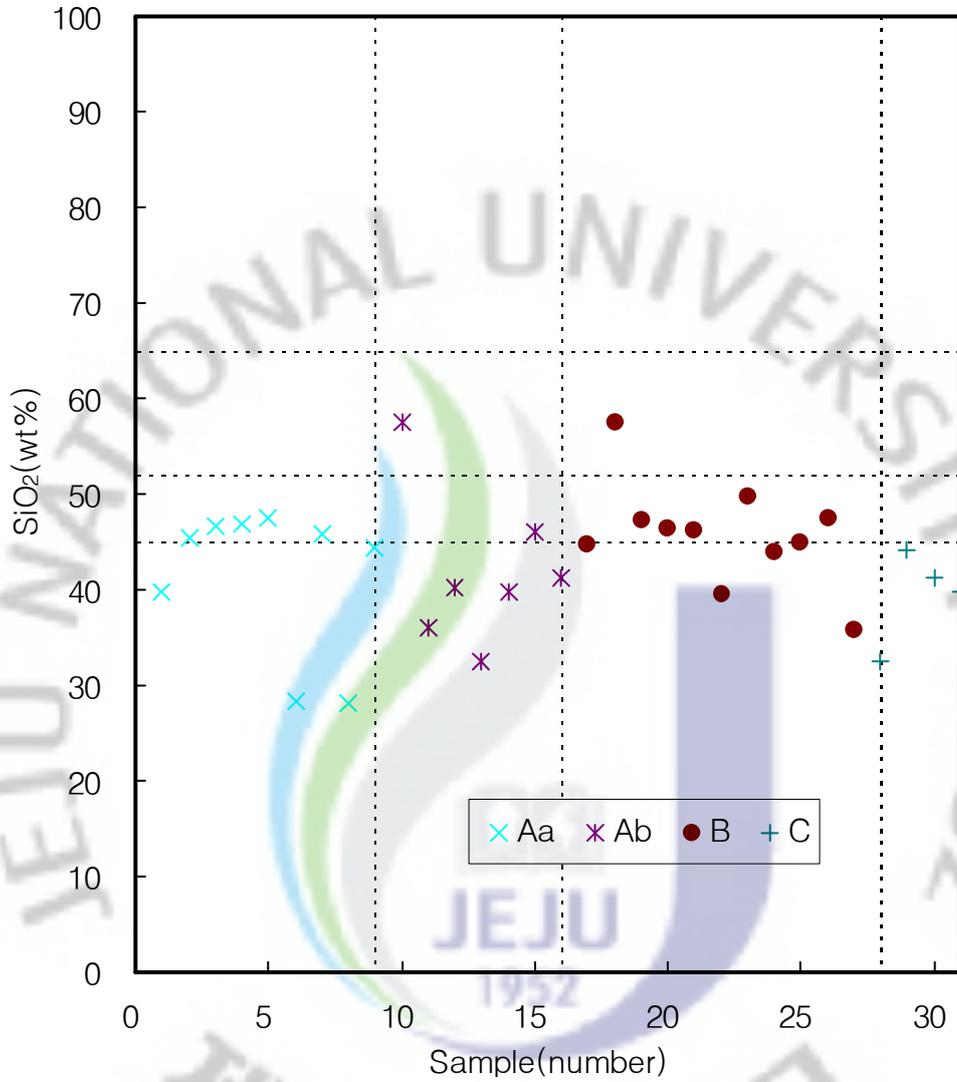


Fig. 13. Plot of SiO₂ vs. scoria samples number taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).

Al_2O_3 함량에 따른 화성암의 분류를 고려했을 때 13.88 wt% ~ 21.92 wt%인 Al_2O_3 의 함량에 비해 $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 함량이 3.06 wt%에서 12.53 wt%로 낮은 값을 가지는 고알루미나질로 분류된다. 화성암에 대한 분석법을 활용한 IUGS(International Union of Geological Sciences)의[68] 화학적 분류에 의하면 Al_2O_3 의 함량이 14.77 wt% ~ 21.92 wt%이고, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 의 함량이 0.03 ~ 4.38 wt%인 동북부 중산간 스코리아는 전형적인 현무암이라는 것을 알 수 있다 [69].

2) 북부 중산간 지역(Ab) 스코리아

Table 4에서 보는 바와 같이 북부 중산간 지역 스코리아 시료의 SiO_2 함량은 32.49 wt% ~ 46.05 wt%이고, Al_2O_3 인 경우 13.28 wt% ~ 21.77 wt%로 나타나고 있으며, 총 Fe화합물은 최저 7.94 wt%에서 최고 20.19 wt%로 분포하고 있다. 북부 중산간 지역에서 채취한 시료들에 대한 SiO_2 함량에 대한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 시료들의 SiO_2 함량은 32.49 wt% ~ 46.05 wt%이다. 이 중 45% 이하인 1, 6, 8, 9번 시료는 초염기성암, 5, 7번 시료는 52% 이상으로 중성암, 그리고 나머지는 염기성암으로 분류된다.

또한 Al_2O_3 함량은 13.28 wt% ~ 21.77 wt%이고, $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 함량이 0.70 wt%에서 11.72 wt%로 낮은 값을 가지는 고알루미나질로 분류된다. 한편, 화산암에 대한 IUGS의 화학적 분류는 Al_2O_3 가 13.28 wt% ~ 21.77 wt%이고, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 가 0.02 wt% ~ 8.64 wt%이므로 북부 중산간 지역 스코리아 역시 전형적인 현무암에 속하고 있음을 알 수 있다 [62].

3) 해안 지역(B) 스코리아

Table 4에서 보는 바와 같이 해안 지역 스코리아 시료의 SiO_2 함량은 35.75 wt% ~ 57.53 wt%로 존재한다. Al_2O_3 의 함량은 13.32 wt% ~ 23.86 wt%로 나타나고 있으며, 총 Fe화합물은 최저 11.00 wt%에서 최고 19.16 wt%로 분포하고 있다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 SiO_2 함량에 따른 분류에 의해 18번 시료는 52% 이상으로 중성암, 17, 22, 24, 27번 시료는 45% 이하로 초염기성암, 그리고 나머지 시료는 염기성암으로 분석할 수 있다 [60].

Al_2O_3 함량은 13.32 wt% ~ 23.82 wt%인 데 반해 $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 함량은 0.78

wt% 에서 14.00 wt%로 낮은 값을 가지므로 해안 지역 스코리아 시료 역시 고알루미나질로 분류할 수 있다. 화산암에 대한 IUGS의 화학적 분류에 의하면 Al_2O_3 가 13.32 wt% ~ 23.82 wt%이고, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 가 0.31 wt% ~ 5.67 wt% 이므로 해안 지대 스코리아 또한 전형적인 현무암에 속한다 [62].

4) 동부 지역(C) 스코리아

Table 4에서 보는 바와 같이 비교적 한라산과 떨어져 있는 동부 지역 스코리아 시료는 SiO_2 함량이 32.60 wt% ~ 44.23 wt%로 나타나고 있다. Al_2O_3 인 경우 15.65 wt% ~ 18.87 wt%로 나타나고 있으며, 총 Fe화합물은 최저 13.96 wt%에서 최고 17.63 wt%로 분포하고 있다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 SiO_2 함량에 따른 분류에 의해 32.60 wt% ~ 44.23 wt%인 초염기성암으로 분류된다.

Al_2O_3 함량은 15.65 wt% ~ 18.87 wt%인 반면, $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 함량이 5.41 wt%에서 10.08 wt%로 낮은 값을 가지는 고알루미나질로 분류된다. 한편, 화산암에 대한 IUGS의 분류에 의하면 Al_2O_3 가 15.65 wt% ~ 18.87 wt%이고, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 가 0.76 wt% ~ 4.56 wt% 이므로 동부 지역 스코리아는 전형적인 현무암에 속한다 [62].

5) 전체적인 스코리아에 대한 분석결과

제주도 각 지역에서 채취한 시료들에 대한 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 함량에 따른 IGUS diagram에 대한 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 B 그룹의 해안 물메(18번)는 SiO_2 의 함량이 57.53 wt%이고, Ab(북부 중산간) 그룹 중 천아오름(10번)은 SiO_2 가 57.54 wt%로 두 지역에서 각각 중성암의 성격을 띠며, XRD 결과에서도 SiO_2 피크가 다른 지역에 비해 강하게 나타난 것으로 보아 동일한 결과를 보이고 있다. 그 외의 대부분의 북부 중산간과 동부 시료들은 염기성 및 초염기성의 성격을 띠는 화성암으로 분류된다. 이것은 제주도의 지표 지질의 대부분이 염기성 마그마이고, 일부 초염기성이라는 일반적인 사실과 대부분이 일치하고 있다. 하지만 지역별로 규소의 함량에 있어서 다소 변화 양상을 보이는 데 이는 이들 소화산체들이 지역별로 다양한 분화 과정을 거치면서 생성되었음을 암시한다.

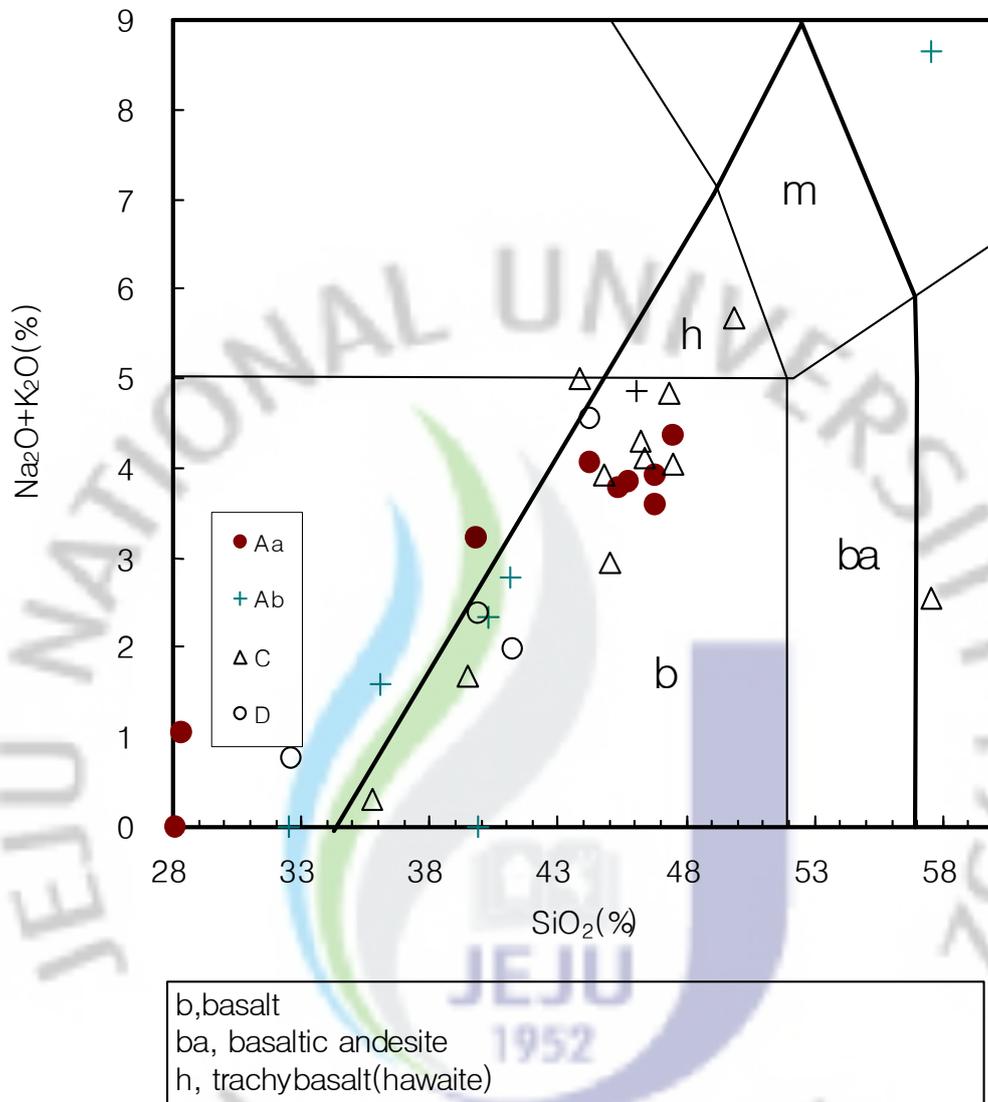


Fig. 14. IGUS diagram of scorias taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).

알카리(A), 철(F), 그리고 마그네슘(M)화합물에 대한 함을 100분율로 표시한 AFM($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}$, FeO^*) 삼각도를 통해 다른 지역의 화성암과 비교해 볼 수 있는 데, 제주 스크리아에 대한 AFM 삼각도는 Fig 15에 표시하였다. 이 제주 스크리아와 Amagi화산 암석과 비교하면 비슷한 경향을 보인다 [70, 71].

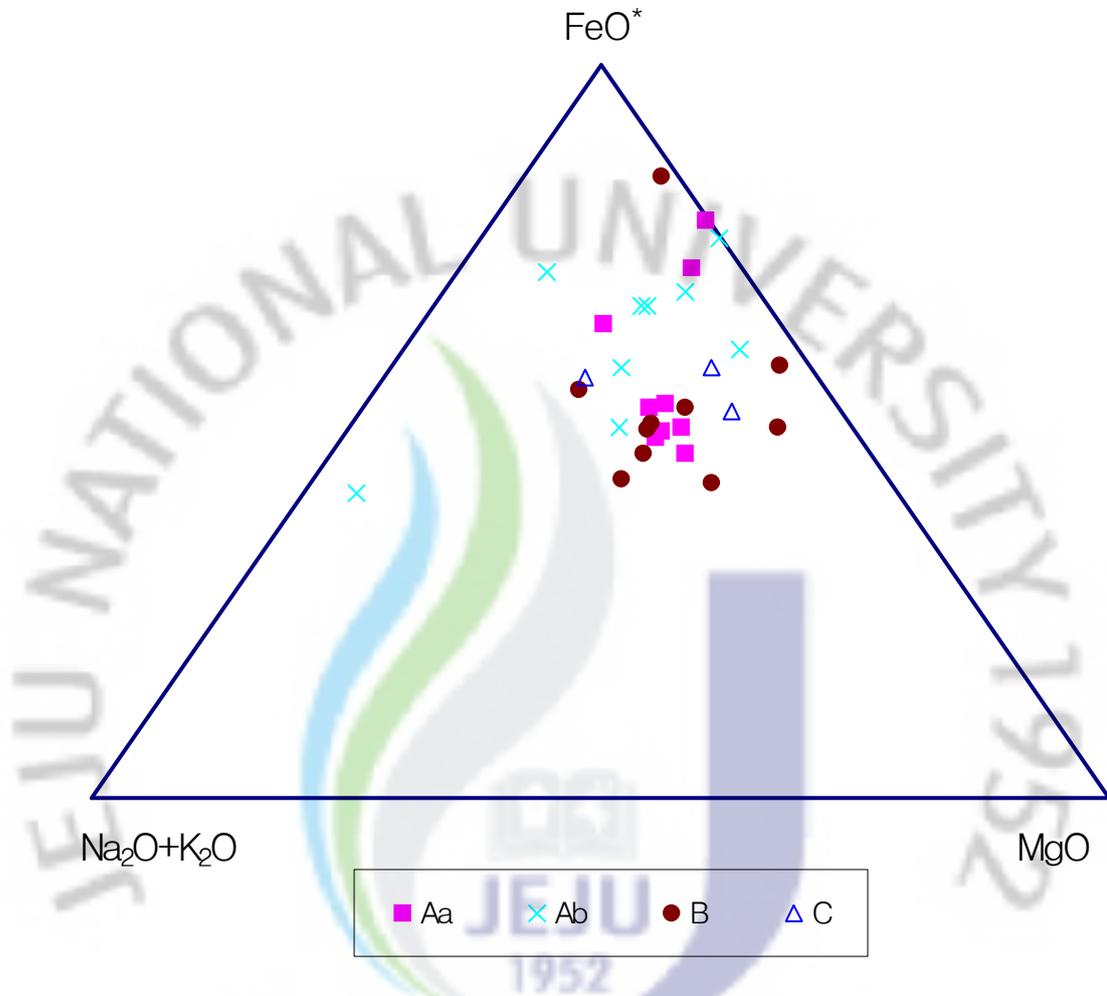


Fig. 15. AFM($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, MgO , FeO^*) triangular diagram of scorias taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C). FeO^* =Total Fe as FeO.

맨틀 기원임을 밝히는 데 유용한 성분 변수로는 Mg수($Mg\# = (Mg / (Mg + Fe^{2+}))$)와 Pb, O, He, Sr, Nd 등의 동위원소 비가 있다. 본 실험에서는 제주도 각 지역에서 채취한 스크리아 시료에 대한 Mg수를 Fig. 16에 나타내었다. 맨틀 암석은

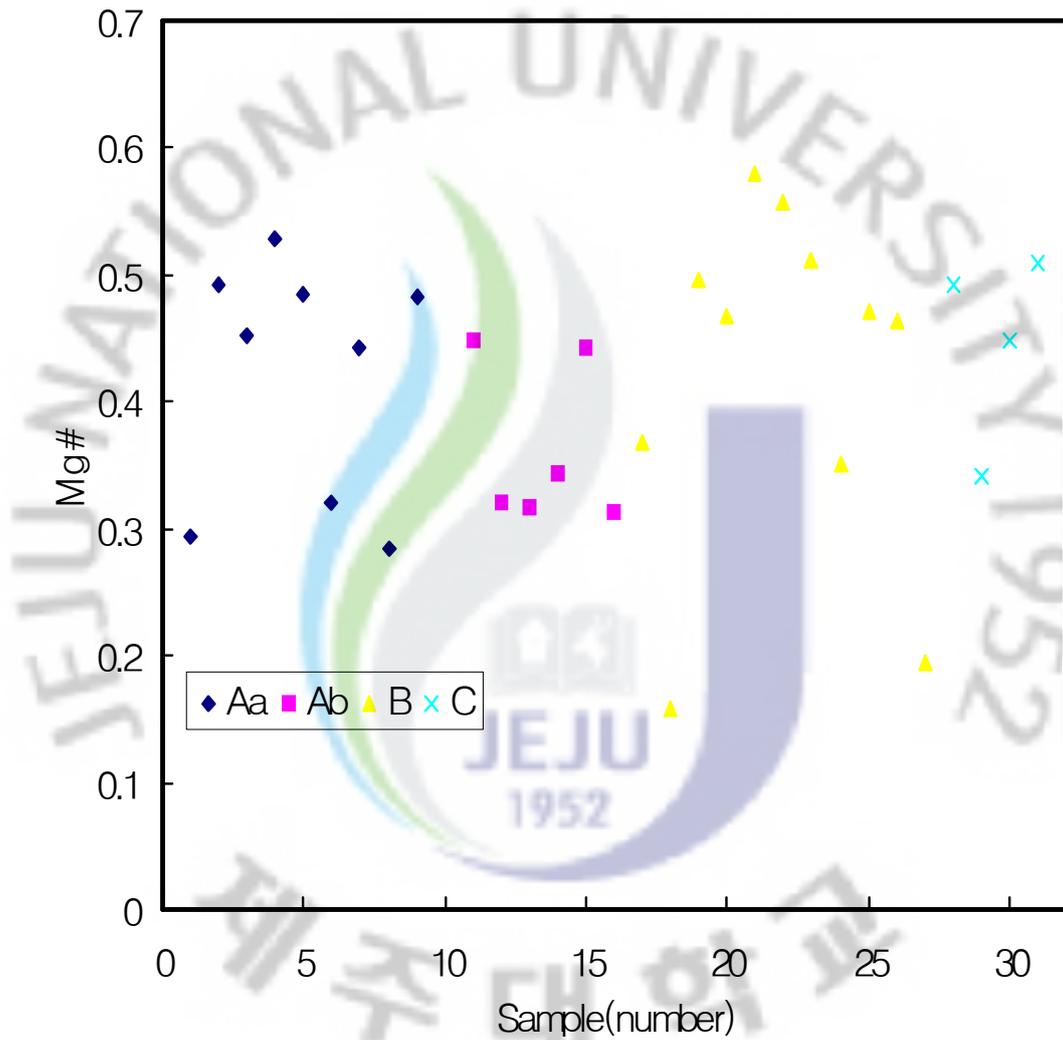


Fig. 16. Plot of $Mg\#[Mg\# = Mg / (Mg + Fe^{2+})]$ vs. scoria samples taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).

전형적으로 0.75 ~ 0.92의 범위에 속하는 Mg수를 띠는 반면, 본 시료들은 0.1~0.6의 낮은 Mg 값을 나타냈다. 따라서 본 스코리아 시료들은 근원 마그마가 일부 분별 작용을 거치거나 다양한 변화를 거친 후 생성되는 현무암질 마그마에서 유래한 것으로 볼 수 있다. 즉, 높은 Mg수를 갖는 마그마인 맨틀 암석이 용융 정도가 아주 좋아 다른 상부 암석과 섞이거나 변질되어 낮은 Mg수를 갖게 된 것이다. 특히 맨틀 암은 일반적으로 초고철질(저실리카)유형이다. 반면 보통 고철질의 특성을 갖는 마그마 성분의 범위는 이런 맨틀 암석으로부터 형성된다. 또한 고철질 마그마는 고온이고 점성이 낮기 때문에 상대적으로 규질 마그마보다 빨리 마그마 자체에 의한 열곡 전하와 유동 작용을 통하여 이동하는 경향이 있다. 이와 같이 맨틀에서 형성된 근원 마그마는 지표에 도달하기 전에 전형적으로 분화 작용(특히 결정-용액 분별)을 통해 서로 다른 성분을 갖는 마그마 간의 혼합 혹은 모암의 동화 작용에 의하여 변화된다고 보고한 바 있다 [72, 73]. 따라서 본 제주 스코리아 시료들은 염기성 또는 초염기성을 나타내는 고철질의 성질을 가진 화성암으로 분류되며, 제주 소화산들은 이와 같은 변화 과정을 거쳐 생성되었음을 짐작할 수 있다. 또한 제주 소화산을 형성한 것으로 짐작되는 육상 열곡은 확장이 일어나는 부분에서 두 개의 단층 사이에 생성된 골짜기이다. 그리고 연약권 내에 열곡(열점)이 존재한다. 한편, 지각을 포함한 약 100km 깊이까지의 단단한 암석을 암석권이라 하며 암석이 유동성을 가지는 지하 약 100~400km 사이를 연약권이라 한다. 이 약권의 맨틀 암석이 가열 혹은 압력 해소에 의하여 부분 용융이 일어나 현무암질 마그마를 생성한다. 그리고 이 깊은 곳에서 맨틀플룸이나 다이어피어에(마그마가 녹아 흐르는 지표로 통하는 통로를 형성하는 마그마 기둥) 용융되며, 현무암질 화산 활동이 발생할 수 있다. 열곡(열점) 화산 활동의 원인이 무엇이든 솔레아이트질 현무암과 알칼리 감람석 현무암이 모두 육상의 열곡을 따라 발달할 수 있다. 따라서 본 시료들에서도 대다수가 알칼리질이었으나 솔레아이트질도 극히 일부 나타나고 있음을 볼 수 있다. 한편, 일본과 같은 화산호 현무암 성분은 다양한 실리카 함량과 Mg수 0.44 ~ 0.70로 구분되며 [74, 75] 알루미늄은 일반적으로 높다. 따라서 본 제주 스코리아 시료들은 Mg수가 0.1~0.6 이며 알루미늄이 높은 결과를 볼 때 화산호 현무암의 성격도 함께 하고 있음을 알 수 있다.

Lee(2004)[76]는 하와이 현무암 분석을 통해서 Fe/Mn의 비율이 $60 \pm 20\%$ 임을 보였고, 상부 맨틀은 약 66%로 추정하였으며, 중앙해령은 그보다 낮다고 보고하였다. 따라서 본 스코리아 시료들에 대한 이 값을 살펴보기 위해서 제주 스코리아에 대한 Fe/Mn 값을 Fig. 17에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 제주 스코리아는 Al_2O_3 에 따른 Fe/Mn 값이 대부분 66% 이상이므로 제주 소화산들이 상부 맨틀 이상에서 생성된 마그마로부터 생성된 것임을 알 수 있다.

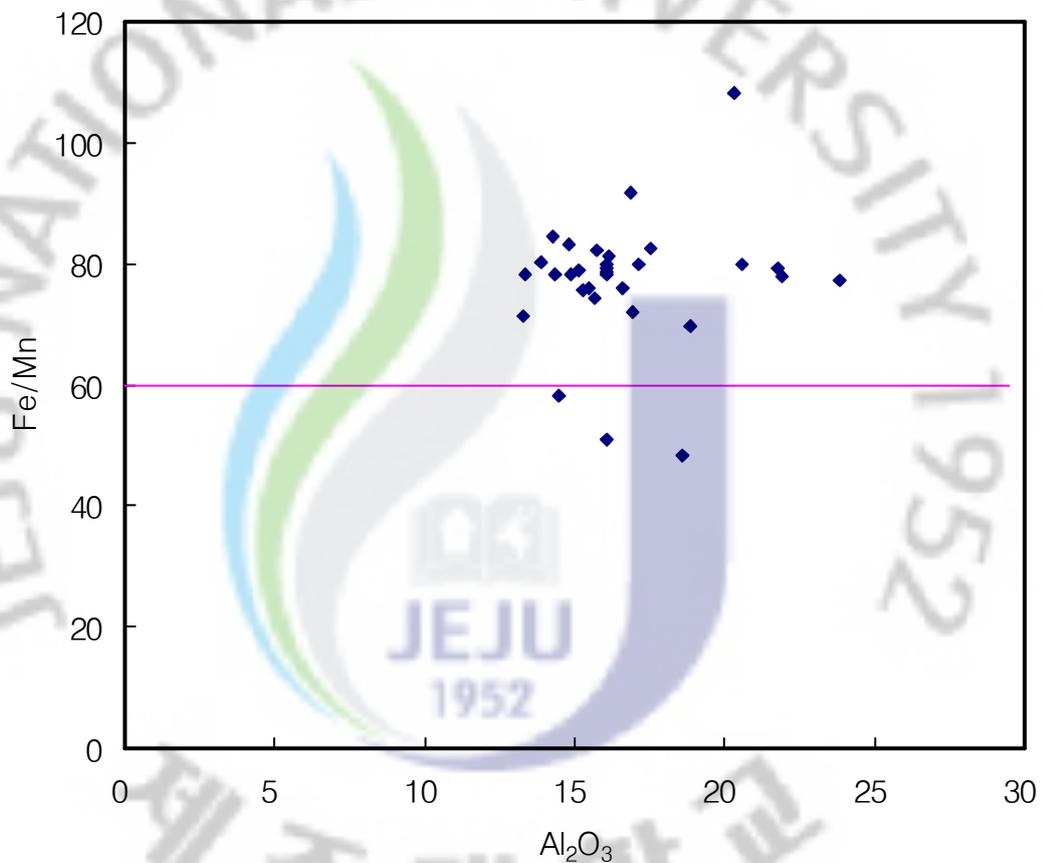


Fig. 17. Plot of Fe/Mn vs. Al_2O_3 for scorias taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).

제주 스코리아에 대한 기타 중요 화합물들의 변화를 MgO의 함량과 비교한 그래프를 Fig. 18에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 MgO를 분화지수로 하

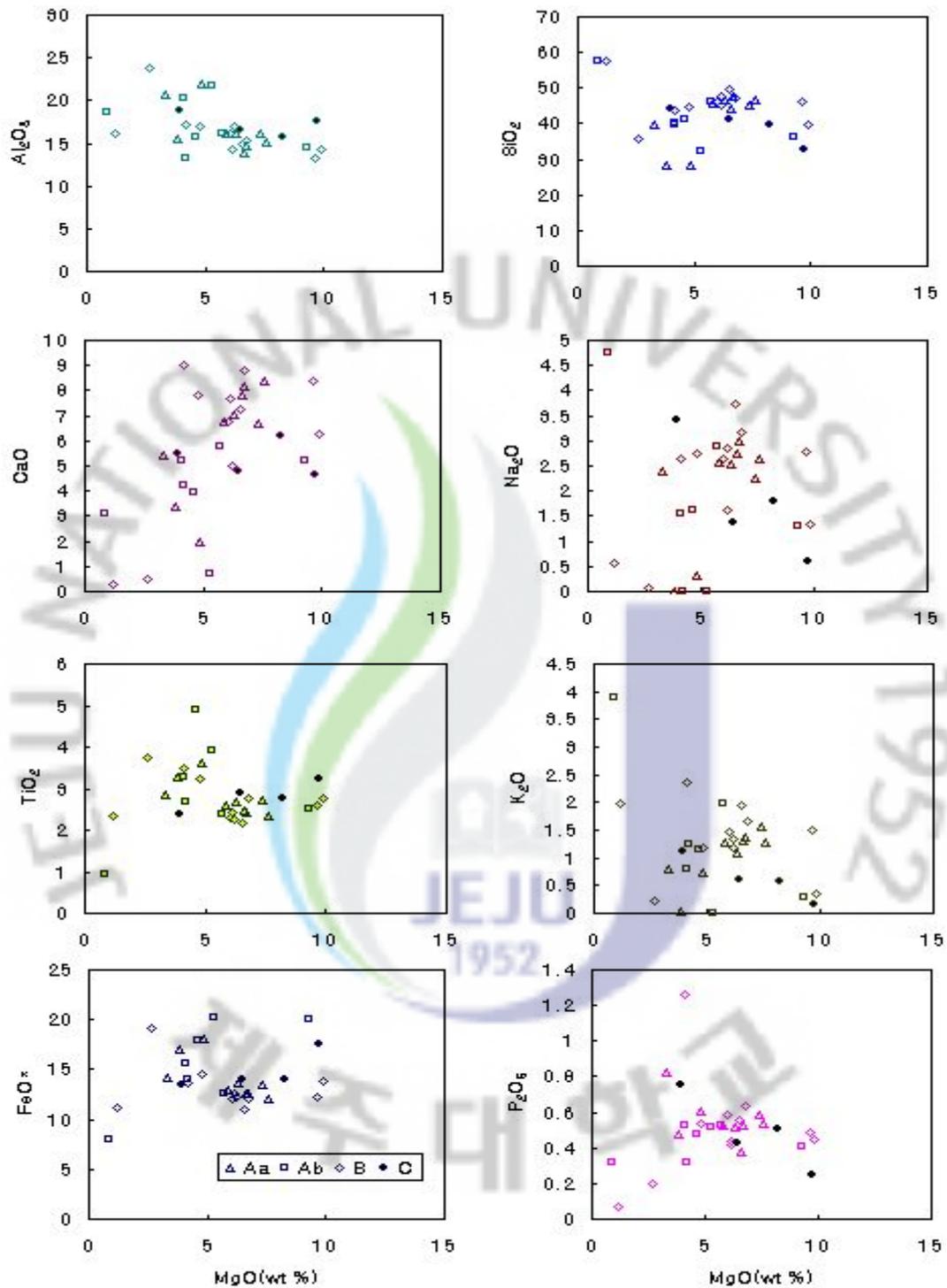


Fig. 18. Plot of major oxide(wt%) vs. MgO(wt%) for scorias taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).

여 넓은 범위의 MgO 성분비를 이룰 뿐 아니라, 각 지역별로 상이한 차이가 있는 것을 알 수 있다. 또한 SiO₂ 및 다른 화합물의 함량의 차이가 중산간(Aa와 Ab)지역은 다른 지역에 비해 한 곳에 몰려 있으므로 성인(만들어지는 방식)이 비슷한 양상을 띠고 있을 것으로 짐작된다. 나머지 지역은 변화가 많으므로 각각 다양한 분화 과정을 통한 화산 활동이 독립적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 특히 일부 다른 문헌의 솔레아이트질과 알칼리질 현무암의 변화 양상을 비교해 볼 때 대부분 알칼리 현무암의 변화 양상을 띠고 있으며, 이러한 결과는 다른 문헌에 보고된 결과와 거의 일치하고 있다 [77]. 따라서 일부 해안가의 경우를 제외하고는 대다수가 알칼리 현무암에 의한 화산 활동을 알 수 있다.

솔레아이트질 시료를 확인하기 위해 실리카 포화면과 비교한 제주 스킨리아의 성분 분포에 대한 그림을 Fig. 19에 나타내었다. 점선의 실리카 포화면의 하단에 1개의 시료만 보인다. 이 시료는 솔레아이트질 화성암의 성격을 띠며, 지역적으로 해안 지역 시료(B)로서 북부 해안에 인접한 물메이다. 제주도에서 일부 화성암만이 솔레아이트질임을 고려해 볼 때 이곳의 화성암을 만든 일부 소화산에 해당함을 알 수 있다. 나머지는 알칼리 화성암을 형성하는 화산체의 주성분인 스킨리아임을 알 수 있으며, 다른 문헌에서도 대부분의 제주 화성암의 성격이 알칼리 계열로 보고되고 있으므로 이에 잘 부합된다.

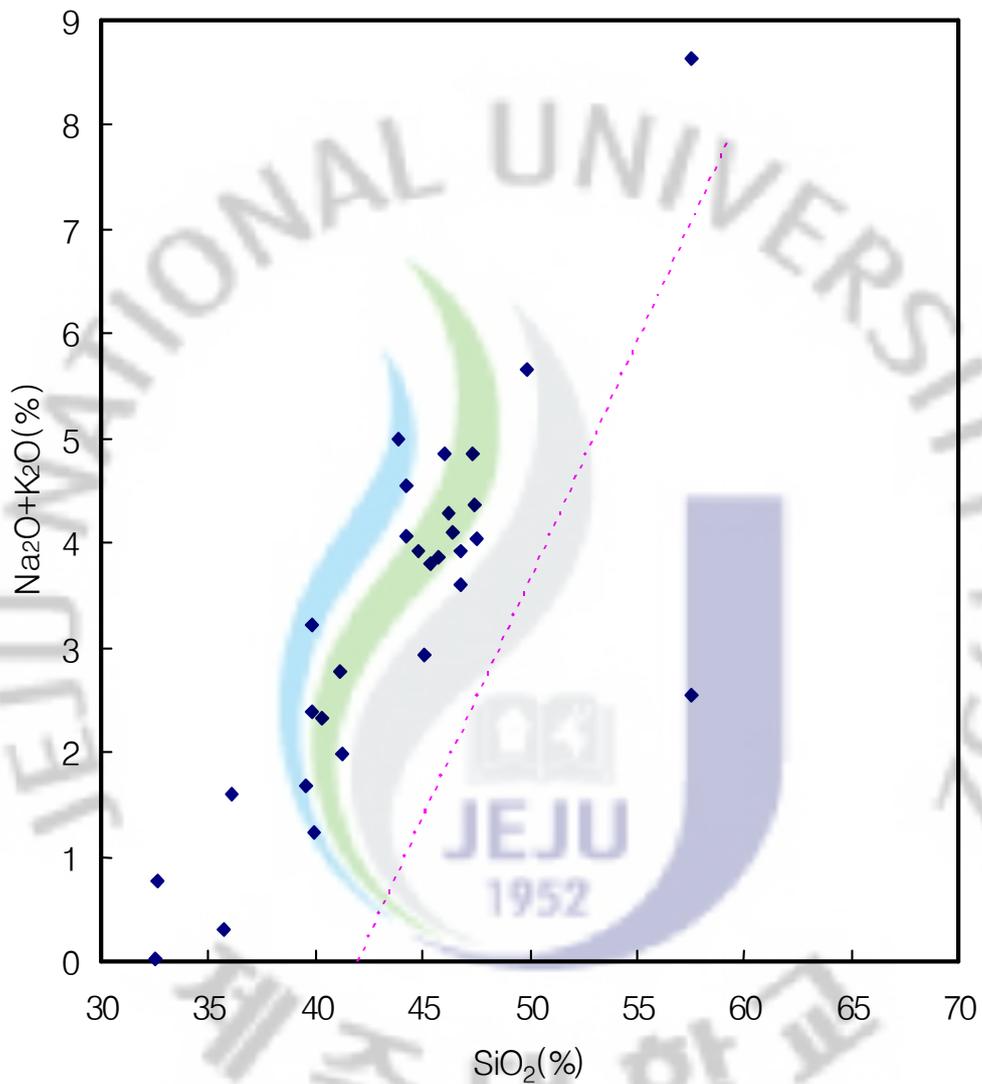


Fig. 19. Plot of alkalis(Na₂O+K₂O, %) vs. SiO₂(%) for scorias taken from Jeju island. East-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).

3. Mössbauer 분광분석

Mössbauer 분광분석은 원자물리학에서 화학·금속 공학에 이르기까지 광범위하게 이용된다. ^{57}Fe 은 천연 상태의 Fe에서 약 2.2%가 존재한다고 하며 따라서 화성암 및 본 제주 스크리아 시료의 Fe를 포함한 철 화합물은 좋은 분석 대상이 될 수 있다.

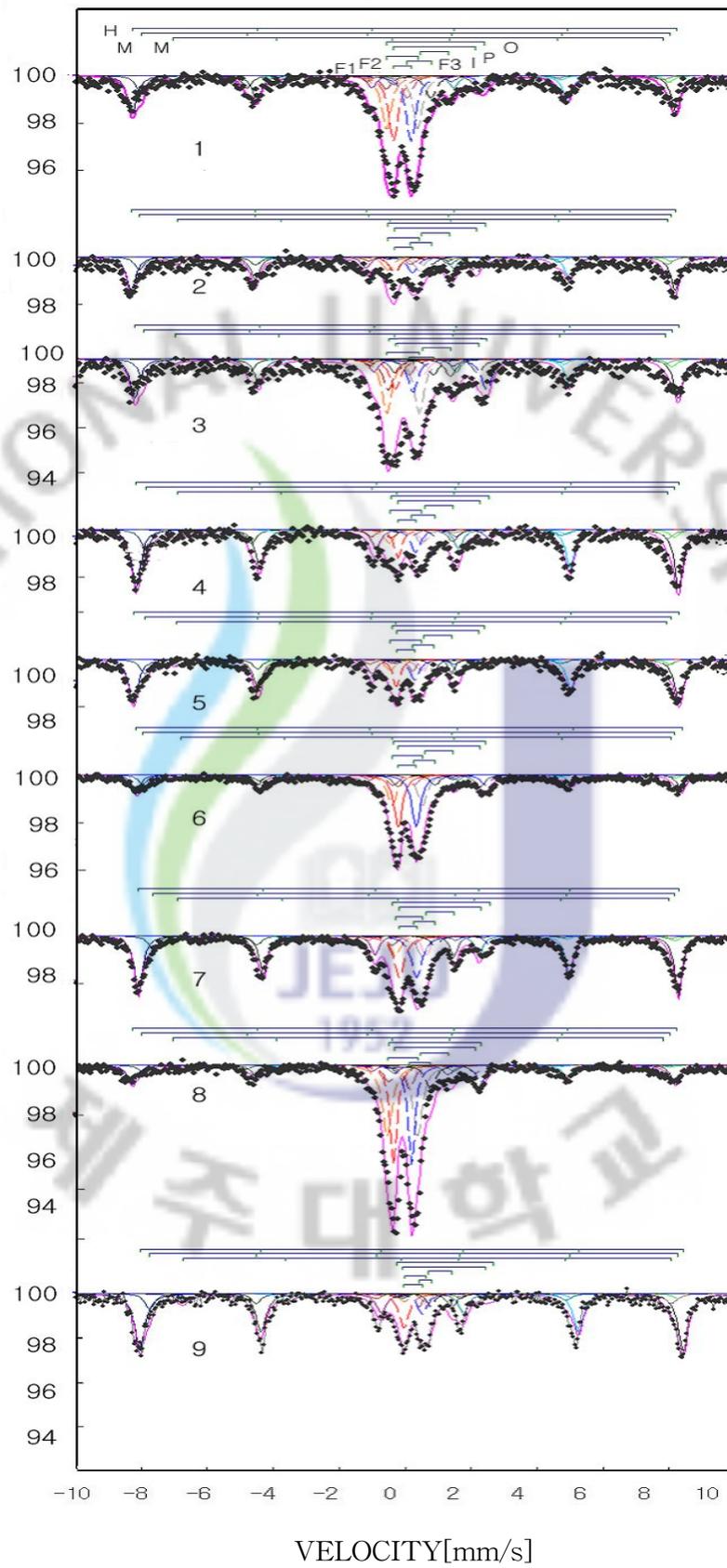
Mössbauer 스펙트럼을 해석하는 데 필요한 파라미터(parameter)들은 I . S.(isomer shift), $Q.S.$ (quadruple splitting), H_{hf} (magnetic hyperfine splitting)이다. Mössbauer 분광분석법을 암석 및 고대 토기류 뿐 아니라, 여러 시료 내의 철 산화물에 적용시켰을 때 이러한 파라미터의 변이는 성분, 담금질(tempering)에 의한 첨가제의 성분, 소성 조건에 의하여 좌우된다(Grangas 등, 1971)고 한다. 따라서 본 실험에서는 시료 내의 철 화합물에 대한 이와 같은 인자들의 성질을 조사하였다.

제주도 여러 지역의 소화산에서 채취된 스크리아 시료에 대해 Mössbauer effect에 의해 나타난 이중선과 육중선을 자세히 분석하기 위해 Lorentzian 함수

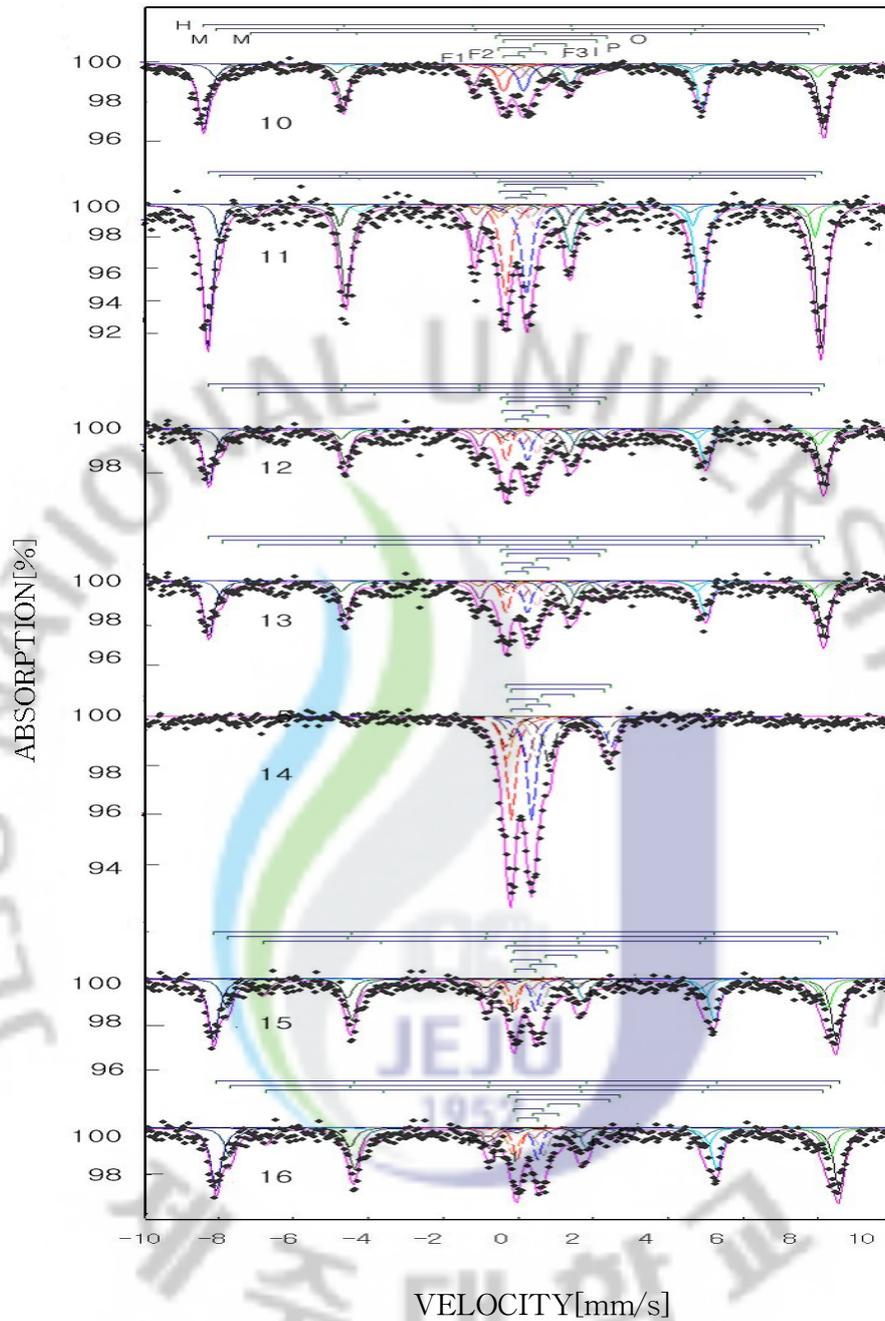
$$y = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{N=6} \frac{A_i \Gamma_i}{(x - V_i)^2 + (\frac{\Gamma_i}{2})^2} \quad (55)$$

를 사용하였고, 최소제곱법을 이용하여 computer fitting을 하였다.

여기서 A_i, Γ_i, V_i 는 i 번째 공명흡수선의 면적, 선폭 및 위치이고, N 은 공명흡수선의 수를 나타낸다. 이 식으로부터 분석한 각각의 제주 스크리아 시료를 상온(300K)에서 측정한 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 20 ~ 21에 나타내었고, Lorentzian function을 이용한 least square fitting technique로 구한 Mössbauer parameter값들은 Table 5 ~ 8에 나타내었다. 이 때 표준편차 값은 0.03 이하였다.

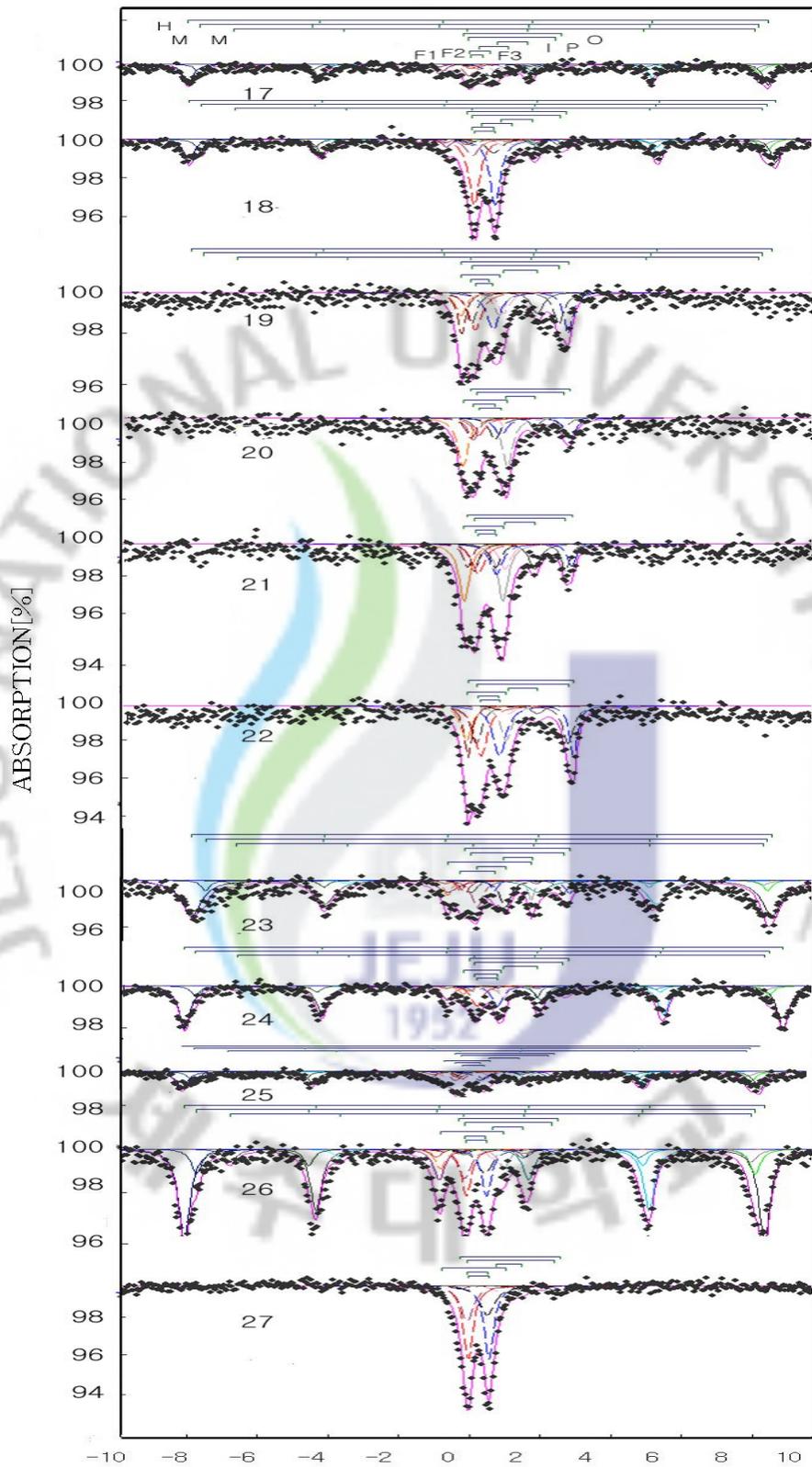


(a) east-northern mid mountain area



(b) northern mid mountain area

Fig. 20. Mössbauer spectra of scoria samples taken from east-northern mid mountain area, northern mid mountain area of Jeju at 300 K. ilmenite(I), olivine(O), pyroxene(P), hematite(H), Fe^{2+} mineral(F_1) and Fe^{3+} minerals(F_2, F_3).



VELOCITY[mm/s]

(a) sea side area

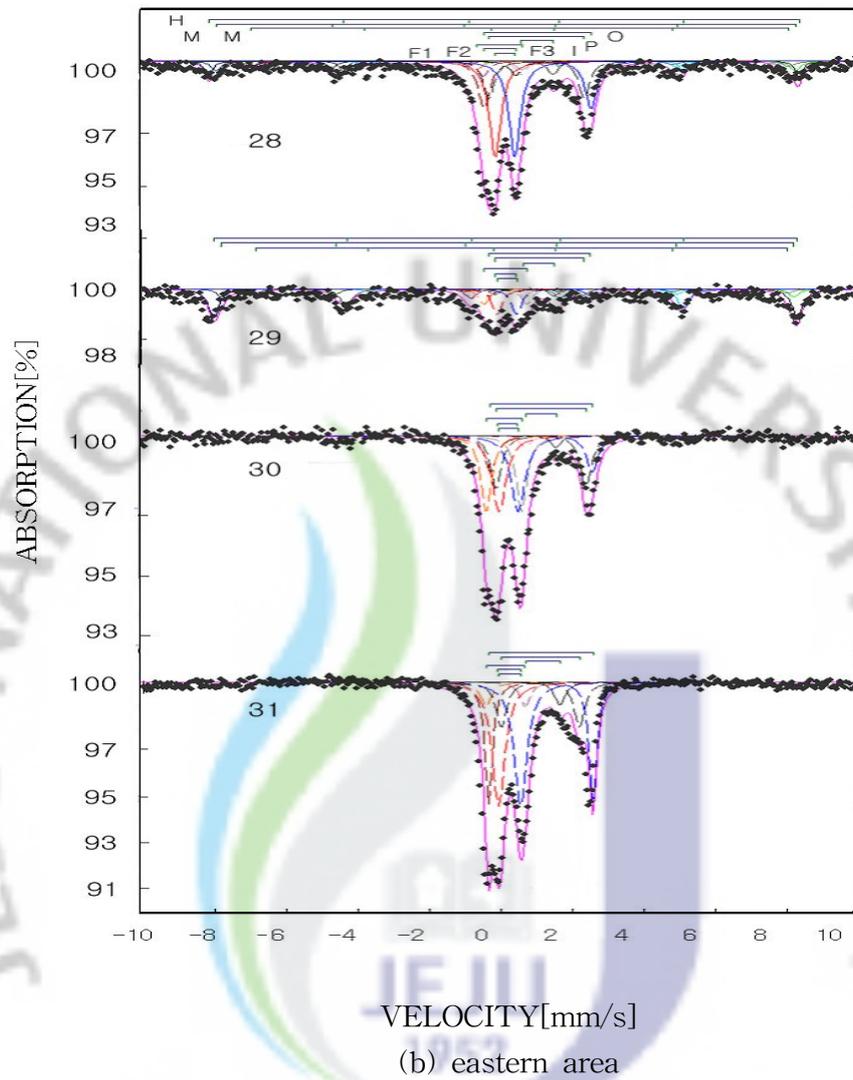


Fig. 21. Mössbauer spectra of scoria samples taken from sea side area and eastern area of Jeju at 300 K. ilmenite(I), olivine(O), pyroxene(P), hematite(H), magnetite(M), Fe^{3+} minerals(F_1, F_3) and Fe^{2+} mineral(F_2).

Table 5. Mössbauer parameters of scoria samples taken from east-northern mid mountain area(Aa) of Jeju at 300 K.

Sample	olivine		pyroxene		illmenite		Fe ²⁺ (F ₁)		Fe ³⁺ (F ₂)		Fe ³⁺ (F ₃)		hematite			magnetite-A*			magnetite-B**		
	doublet		doublet		doublet		doublet		doublet		doublet		I.S.	Q.S.	H _{hf}	I.S.	Q.S.	H _{hf}	I.S.	Q.S.	H _{hf}
	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.									
1	1.16	2.97	1.13	2.48	1.12	0.85	0.66	0.72	0.15	0.95	0.15	0.53	0.34	-0.12	511.58	0.26	0.02	496.82	0.64	0.02	461.20
	5.34		3.66		0.61		8.92		19.26		23.65		24.99			13.57					
2	1.16	2.96	1.13	2.47	1.13	0.85	0.70	0.65	0.16	0.93	0.15	0.54	0.27	-0.14	512.28	0.23	0.00	500.49	0.68	0.04	461.19
	1.40		9.81		5.25		4.96		8.40		9.84		37.71			22.62					
3	1.16	2.97	1.13	2.48	1.12	0.85	0.66	0.73	0.11	0.98	0.15	0.53	0.34	-0.12	511.30	0.26	0.02	496.68	0.64	0.02	461.07
	11.77		5.49		6.62		5.99		18.83		11.51		25.19			14.60					
4	1.16	2.97	1.13	2.48	1.12	0.85	0.66	0.72	0.12	0.97	0.15	0.53	0.30	-0.12	510.61	0.26	0.02	496.85	0.64	0.02	460.95
	4.02		1.17		5.65		3.07		6.03		9.83		46.61			23.61					
5	1.15	2.81	1.13	2.48	1.12	0.85	0.69	0.65	0.15	0.93	0.15	0.55	0.30	-0.12	513.62	0.27	-0.06	494.43	0.64	0.02	461.07
	2.10		2.45		4.92		5.35		6.30		11.55		46.80			20.55					
6	1.15	2.99	1.13	2.47	1.12	0.84	0.70	0.64	0.17	0.92	0.17	0.54	0.30	-0.09	513.39	0.23	0.00	500.46	0.69	0.04	461.07
	7.12		7.91		3.34		6.20		18.25		27.90		18.19			11.08					
7	1.16	2.97	1.13	2.47	1.12	0.84	0.64	0.67	0.18	0.81	0.16	0.52	0.34	-0.12	507.97	0.30	0.03	490.31	0.66	0.02	462.34
	4.13		1.03		3.34		6.20		18.25		27.90		18.19			11.08					
8	1.15	2.81	1.14	2.46	1.13	0.84	0.69	0.65	0.16	0.93	0.16	0.55	0.34	-0.12	511.44	0.26	0.02	496.82	0.64	0.02	461.20
	7.47		3.49		4.20		9.61		28.28		27.66		14.66			4.63					
9	1.17	2.95	1.15	2.53	1.12	0.85	0.57	0.36	0.27	0.66	0.21	0.57	0.30	-0.13	512.84	0.24	0.01	498.09	0.64	0.02	461.07
	1.85		2.16		5.99		5.66		3.70		12.03		50.18			18.43					

Table 6. Mössbauer parameters of scoria samples taken from northern mid mountain area(Ab) of Jeju at 300 K.

Sample	olivine		pyroxene		illmenite		Fe ²⁺ (F ₁)		Fe ³⁺ (F ₂)		Fe ³⁺ (F ₃)		hematite		magnetite-A*			magnetite-B**			
	doublet		doublet		doublet		doublet		doublet		doublet		I.S.	Q.S.	H _{hf}	I.S.	Q.S.	H _{hf}	I.S.	Q.S.	H _{hf}
Aa	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	kOe	mm/s	mm/s	kOe	mm/s	mm/s	kOe
	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s							
10	1.15	2.97	1.13	2.49	1.13	0.84	0.65	0.69	0.17	0.83	0.15	0.54	0.28	-0.12	513.99	0.26	0.01	498.93	0.60	0.07	461.89
parameter area(%)	1.77		2.06		1.66		6.75		5.30		11.66		52.57		18.28						
11	1.15	2.81	1.13	2.49	1.13	0.85	0.67	0.64	0.17	0.83	0.21	0.56	0.28	-0.12	513.85	0.26	0.01	498.79	0.60	0.07	461.77
parameter area(%)	1.54		1.80		3.62		1.97		3.09		16.98		55.07		15.94						
12	1.15	2.81	1.13	2.48	1.12	0.86	0.64	0.68	0.17	0.81	0.15	0.57	0.28	-0.12	512.14	0.26	0.02	496.69	0.64	0.02	461.08
parameter area(%)	4.03		4.70		9.45		7.19		4.43		9.85		39.54		20.80						
13	1.15	2.81	1.13	2.48	1.13	0.85	0.60	0.59	0.17	0.82	0.16	0.54									
parameter area(%)	13.49		9.44		1.26		20.62		18.89		36.29										
14	1.16	2.97	1.13	2.48	1.14	0.83	0.66	0.68	0.20	0.79	0.18	0.54	0.30	-0.11	515.79	0.25	0.02	496.83	0.64	0.02	461.21
parameter area(%)	1.58		1.84		2.95		4.01		9.45		7.71		39.92		32.54						
15	1.16	2.97	1.13	2.48	1.13	0.85	0.65	0.68	0.18	0.80	0.16	0.55	0.28	-0.10	516.52	0.29	0.01	498.93	0.64	0.02	461.19
parameter area(%)	1.11		1.30		3.13		8.50		6.99		11.39		55.55		12.03						
16	1.15	2.81	1.13	2.48	1.12	0.85	0.64	0.68	0.18	0.80	0.15	0.54	0.32	-0.07	505.21	0.26	-0.05	493.98	0.64	0.02	461.19
parameter area(%)	0.90		1.57		5.25		3.39		5.32		16.26		28.47		38.85						

Table 7. Mössbauer parameters of scoria samples taken from sea side area(B) of Jeju at 300 K.

Sample	olivine		pyroxene		illmenite		Fe ³⁺ (F ₁)		Fe ²⁺ (F ₂)		Fe ³⁺ (F ₃)		hematite		magnetite-A*			magnetite-B**			
	doublet		doublet		doublet		doublet		doublet		doublet		I.S.	Q.S.	H _{hf}	I.S.	Q.S.	H _{hf}	I.S.	Q.S.	H _{hf}
	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	kOe	mm/s	mm/s	kOe	mm/s	mm/s	kOe
17 para- meter area(%)	1.15	2.81	1.13	2.47	1.15	0.88	0.21	0.59	0.61	0.83	0.15	0.35	0.29	-0.12	513.53	0.25	-0.02	494.62	0.64	0.01	461.09
	1.79		2.09		8.40		11.86		5.37		4.38		38.85		27.75						
18 para- meter area(%)	1.15	2.81	1.13	2.48	1.15	0.90	0.19	0.60	0.59	0.84	0.24	0.59	0.29	-0.12	513.69	0.25	-0.02	494.69	0.64	0.01	461.19
	3.03		3.54		2.97		10.30		3.03		33.61		22.63		20.83						
19 para- meter area(%)	1.11	3.02	1.06	2.64	1.28	0.96	0.11	0.51	0.62	0.86	0.25	0.50									
	25.59		19.59		18.74		2.04		9.60		24.44										
20 para- meter area(%)	1.15	2.81	1.13	2.49	1.14	0.82	0.11	0.62	0.14	1.26	0.27	0.63									
	15.87		7.72		6.20		16.84		37.20		16.17										
21 para- meter area(%)	1.02	2.97	1.15	2.53	1.13	0.84	0.15	0.57	0.11	1.07	0.21	0.51									
	10.06		11.73		15.56		12.81		30.17		16.67										
22 para- meter area(%)	1.02	2.97	1.15	2.54	1.15	0.82	0.17	0.58	0.13	1.10	0.22	0.52									
	19.04		22.22		4.46		2.43		28.57		23.28										
23 para- meter area(%)	1.04	3.02	1.13	2.49	1.06	0.70	0.11	0.51	0.13	1.10	0.23	0.51	0.28	-0.13	505.34	0.27	0.01	491.55	0.61	0.03	459.58
	5.08		5.93		7.15		6.47		5.08		2.49		36.27		31.52						
24 para- meter area(%)	1.15	2.81	1.13	2.49	1.18	0.94	0.21	0.64	0.10	1.06	0.24	0.58	0.28	-0.12	523.53	0.20	-0.09	501.64	0.66	-0.02	461.05
	2.94		3.43		4.13		0.75		4.41		9.19		52.39		22.77						
25 para- meter area(%)	1.15	2.81	1.13	2.48	1.12	0.85	0.09	0.70	0.08	1.31	0.24	0.62	0.28	-0.12	513.55	0.24	0.00	494.58	0.64	0.02	461.07
	4.61		5.37		2.16		11.73		4.61		9.01		41.09		21.43						
26 para- meter area(%)	1.15	2.81	1.13	2.48	1.12	0.85	0.18	0.59	0.11	1.80	0.23	0.58	0.30	-0.12	513.55	0.24	0.00	494.56	0.64	0.02	461.07
	1.21		1.41		2.27		8.63		4.84		10.35		47.47		23.83						
27 para- meter area(%)	1.13	2.83	1.14	2.46	1.09	0.73	0.20	0.57	0.10	1.83	0.24	0.58									
	2.84		3.31		4.00		39.80		1.42		48.63										

Table 8. Mössbauer parameters of scoria samples taken from eastern area(C) of Jeju at 300 K.

Sample	olivine doublet		pyroxene doublet		illmenite doublet		Fe ³⁺ (F ₁) doublet		Fe ²⁺ (F ₂) doublet		Fe ³⁺ (F ₃) doublet		hematite			magnetite-A*			magnetite-B**		
	<i>I.S.</i>	<i>Q.S.</i>	<i>I.S.</i>	<i>Q.S.</i>	<i>I.S.</i>	<i>Q.S.</i>	<i>I.S.</i>	<i>Q.S.</i>	<i>I.S.</i>	<i>Q.S.</i>	<i>I.S.</i>	<i>Q.S.</i>	<i>I.S.</i>	<i>Q.S.</i>	<i>H_{hf}</i>	<i>I.S.</i>	<i>Q.S.</i>	<i>H_{hf}</i>	<i>I.S.</i>	<i>Q.S.</i>	<i>H_{hf}</i>
Aa	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	kOe	mm/s	mm/s	kOe	mm/s	mm/s	kOe
28 para- meter area(%)	1.13	2.96	1.10	2.64	1.11	0.87	0.08	0.90	0.11	1.15	0.22	0.54	0.33	-0.13	506.68	0.26	0.02	496.83	0.64	0.02	461.20
	18.28		13.03		4.76		5.46		3.05		36.71		7.65			11.07					
29 para- meter area(%)	1.15	2.81	1.13	2.48	1.12	0.84	0.20	0.58	0.19	1.19	0.23	0.54	0.33	-0.13	506.58	0.26	0.02	496.71	0.64	0.02	461.09
	5.09		3.96		4.77		2.59		10.17		16.59		39.33			17.51					
30 para- meter area(%)	1.15	2.81	1.13	2.48	1.12	0.85	0.21	0.55	0.11	1.02	0.24	0.53									
	14.37		18.86		4.21		0.46		26.95		35.15										
31 para- meter area(%)	1.11	2.93	1.10	2.19	1.17	0.95	0.22	0.65	0.12	1.09	0.23	0.62									
	26.04		13.89		6.97		0.19		7.44		45.48										

1) 동북부 중산간 지역(Aa) 스코리아

Fig. 20(a)는 동북부 중산간 지역(Aa)에서 채취한 스코리아에 대한 Mössbauer 스펙트럼을 나타내고 있으며, 이에 따른 Mössbauer parameter값을 Table 5에 나타내었다. Fig. 20(a)에서 나타난 바와 같이 동북부 중산간 지역에서 채취한 스코리아는 모두 6개의 이중선과 3개의 6중선으로 분석되었다. 각각의 시료들에서 얻은 3개의 6중선들 중 3개의 6중선과 1개의 이중선은 hematite와 magnetite에 의한 공명흡수선으로 분석되었으며[78, 79], 이 결과는 XRD 분석결과와 잘 일치하고 있다. 이들 중 hematite인 경우 단일 6중선으로 분석되었으며, 이 6중선 hematite의 $I.S.$ 값은 $0.27 \sim 0.34$ mm/s이었고, $Q.S.$ 값은 $-0.10 \sim -0.14$ mm/s이었으며, H_{hf} (초미세 자기장)값은 $507.97 \sim 513.62$ kOe 이었다. 이로부터 철의 원자가 상태는 Fe^{3+} 임을 알 수 있었다 [80].

나머지 2개의 6중선은 magnetite에 의한 사면체 A 자리[tetrahedral site, Fe^{3+}]와 팔면체 B 자리[octahedral site, (Fe^{2+} , Fe^{3+})]의 값으로 분석되었다 [81]. A 자리의 $I.S.$ 값은 0.24 mm/s \sim 0.30 mm/s, $Q.S.$ 값은 -0.06 mm/s \sim 0.03 mm/s이었고, H_{hf} 값은 490.31 kOe \sim 500.49 kOe이었으며, B 자리의 $I.S.$ 값은 0.64 mm/s \sim 0.69 mm/s, $Q.S.$ 값은 0.02 mm/s \sim 0.04 mm/s, 그리고 H_{hf} 값은 $461.07 \sim 462.34$ kOe로 분석되었다. 따라서 A 자리는 Fe^{3+} 인 반면, B 자리의 철 원자는 전자의 비국소화가 일어남에 따라 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 두 원자가 상태가 뚜렷이 구분되지 않고 공존하는 전형적인 magnetite에 의한 공명흡수선임을 알 수 있었다.

다른 6개의 이중선 중 3개는 각각 $I.S.$ 값이 1.15 mm/s \sim 1.16 mm/s이고 $Q.S.$ 값은 2.96 mm/s \sim 2.99 mm/s인 olivine과, $I.S.$ 값이 1.13 mm/s \sim 1.15 mm/s이고 $Q.S.$ 값이 2.47 mm/s \sim 2.53 mm/s인 pyroxene, 그리고 $I.S.$ 값이 1.12 mm/s \sim 1.13 mm/s, $Q.S.$ 값은 0.84 mm/s \sim 0.85 mm/s인 ilmenite로 분석되었다. 이것은 이전의 결과들과 잘 일치하고 있으며, 이 값들로부터 철의 원자가 상태는 Fe^{2+} 임을 알 수 있었다 [82].

이외의 2중선들은 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 실리카 철 화합물들에 대한 결과로 볼 수 있으며, 이들은 화성암 내의 다양한 철 화합물인 점토광물로 추정된다. 즉, magnetite 나 hematite 등의 광물은 화성암 내에서 다양한 광물질인 점토광물로 존재할 수

있으며 이에 따른 결과로 해석된다. XRD 회절 실험에서는 명확히 찾을 수 없었던 것은 이들 광물질이 hematite나 magnetite의 격자상수와 비슷하여 회절피크들이 겹쳐져서 나타나며 피크 위치가 다소 이동되어 나타나기 때문에 다양한 광물이 존재하는 화성암 내에서 이들 광물에 대한 단일상을 추정하기 어려운 이유로 볼 수 있다. 따라서 Mössbauer 분광법으로 분석된 점토광물로 추정되는 나머지 이중선들 중 *I.S.* 값이 0.57 mm/s ~ 0.70 mm/s 그리고 *Q.S.* 값은 0.36 mm/s ~ 0.70 mm/s인 $Fe^{2+}(F_1)$ 를 볼 수 있으며, F_2, F_3 의 *I.S.* 값은 0.20 mm/s ~ 0.70 mm/s, *Q.S.* 값은 0.66 mm/s ~ 0.98 mm/s로 Fe^{3+} 로 분석할 수 있다 [83, 84].

한편, 일반적으로 hematite는 950°C 이상의 고온에서 ilmenite와 완전 고용체를 이루는 것으로 알려져 있다. 즉, hematite와 ilmenite는 온도에 따른 고체상이 변하는 용리(exsolution)작용에 의해 변화할 수 있다 [85]. 따라서 채취된 소화산들은 XRD 분석결과와 동일한 결과를 나타내는 시료들에서 ilmenite가 나타나는 것으로 보아 비교적 고온에서 형성된 상부 맨틀로부터 분출되었음을 추정할 수 있다. 해구에서 대륙 쪽으로 약 100~400km 떨어진 곳에 화산 활동으로 만들어진 섬들이 호를 이룬 것을 호상열도라 하며, 일본은 호상열도에 속한다. 제주는 이 호상열도와 연결되는 다리에 위치하고 있으며, 열점운동에 의해 생성되었다. 포획암에 대한 연구는 제주가 일부 초염기성암으로 이루어져 있음을 제시하였다 [86]. 이 사실과 연관지어 살펴보면 이들 소화산들은 비교적 깊은 곳에서 형성된 마그마의 분출에 의해 형성되었음을 짐작할 수 있다. 따라서 소화산을 형성한 마그마는 백악기말 제 3기 초의 화산 활동을 통해 형성되어 지표에 노출된 현무암보다 더 깊은 곳에서 형성된 마그마에 의한 활동인 것을 알 수 있다.

Fig 20(a)와 Table 5 결과에서 나타났듯이 Mössbauer 공명흡수선으로부터 구한 철 화합물의 함량비를 살펴보면 다음과 같다. hematite 함량은 약 34.07%이었고 magnetite의 함량은 15.66%이었으며, olivine은 5.02%, pyroxene은 4.18%, ilmenite는 4.86%이었다. 나머지 $Fe^{2+}(F_1)$ 은 6.03%, $Fe^{3+}(F_2, F_3)$ 광물들은 각각 13.10%, 17.13%를 이루고 있는 것으로 분석된다. 따라서 제주 동북부 중산간 스코리아 시료 내의 철 산화물들은 일부 Fe^{2+} 인 olivine, ilmenite, pyroxene들과 함께, *I.S.* 값이 0.15 mm/s ~ 0.35 mm/s인 주성분 Fe^{3+} 철 화합물의 성분이 평균 79.96%로 포함되어 있음을 알 수 있으며, 이들 동북부 중산간 스코리아 내의 철

원자의 주 원자가 상태가 Fe^{3+} 임을 알 수 있다.

2) 북부 중산간 지역(Ab) 스코리아

Fig 20(b)는 북부 중산간 지역(Ab)에서 채취한 스코리아에 대한 Mössbauer 스펙트럼을 나타내고 있으며, 이에 대한 Mössbauer parameter값을 Table 6에 나타내었다. 이들 결과를 통해 알 수 있듯이, 이 중 13번 시료는 6개의 이중선으로 분석되었고, 10, 11, 12, 14, 15, 16번 시료인 경우 6개의 이중선과 3개의 6중선으로 분석되었다.

각각의 시료들에서 얻은 3개의 6중선들 중 이전 연구 결과로부터 XRD 분석과 비교한 결과 10, 11, 12, 14, 15, 16번 시료인 경우 3개의 6중선과 1개의 이중선은 hematite와 [78] magnetite에 의한 [79] 공명흡수선으로 분석되었다. 이들 중 13번 시료에서는 XRD 분석과 동일하게 6중선의 hematite와 magnetite에 의한 공명흡수선이 나타나지 않았다. hematite의 *I.S.* 값은 0.28 ~ 0.32 mm/s이었고, *Q.S.* 값은 -0.07 ~ -0.12 mm/s이었으며, H_{hf} (초미세 자기장)값은 505.21 kOe ~ 516.52 kOe이었다 [80]. 10, 11, 12, 14, 15, 16번 시료에만 보이는 나머지 2개의 6중선은 magnetite에 의한 사면체 A 자리와 팔면체 B 자리의 값으로 분석되었다 [81]. A 자리의 *I.S.* 값은 0.25 mm/s ~ 0.29 mm/s, *Q.S.* 값은 -0.05 mm/s ~ 0.02 mm/s이었고, H_{hf} 값은 496.69 kOe ~ 498.93 kOe이었으며, B 자리의 *I.S.* 값은 0.60 mm/s ~ 0.64 mm/s, *Q.S.* 값은 0.02 mm/s ~ 0.07 mm/s, 그리고 H_{hf} 값은 461.08 ~ 461.89 kOe로 분석되었다.

다른 6개의 이중선 중 3개는 각각 *I.S.* 값이 1.15 mm/s ~ 1.16 mm/s이고, *Q.S.* 값은 2.81 mm/s ~ 2.97 mm/s인 olivine, *I.S.* 값이 1.13 mm/s 이고, *Q.S.* 값이 2.48 mm/s ~ 2.49 mm/s인 pyroxene 그리고 *I.S.* 값이 1.12 mm/s ~ 1.14 mm/s, *Q.S.* 값이 0.83 mm/s ~ 0.85 mm/s인 ilmenite로 이전의 결과들과 일치하고 있으며, 이 값들로부터 철의 원자가 상태는 Fe^{2+} 임을 알 수 있었다 [82]. 나머지 3개의 2중선은 XRD 분석에서 찾을 수 없었던 또 다른 산화철 또는 점토광물에 관한 값으로 *I.S.* 값이 0.60 mm/s ~ 0.65 mm/s, *Q.S.* 값은 0.59 mm/s ~ 0.69 mm/s 인 Fe^{2+} 와 *I.S.* 값이 0.15 mm/s ~ 0.21 mm/s, *Q.S.* 값은 0.54 mm/s ~ 0.83 mm/s 인 Fe^{3+} 인 광물을 확인할 수 있었다 [83, 84].

Fig 20(b)와 Table 6에서 나타났듯이 Mössbauer 공명흡수선으로부터 구한 철 화합물의 함량 비를 살펴보면, hematite 함량은 약 45.19%이었고, magnetite의 함량은 13번 시료를 제외하고 23.07%이었으며, olivine은 3.49%, pyroxene은 3.24%, ilmenite는 3.90%이었다. 나머지 $Fe^{2+}(F_1)$ 와 $Fe^{3+}(F_2, F_3)$ 산화철 광물들은 각각 7.49%, 7.64%, 15.74%를 이루고 있다.

따라서 제주 북부 중산간도 동북부 시료와 유사하게 스코리아 시료 내의 철 산화물들은 일부 Fe^{2+} 인 olivine, ilmenite, pyroxene, Fe^{2+} (clay mineral) 외에 총 Fe^{3+} 철 화합물의 성분이 평균 91.64% 포함되어 있어 북부 중산간 스코리아 내 철 원자의 주 원자가 상태가 Fe^{3+} 임을 알 수 있다.

3) 해안 지역(B) 스코리아

Fig 21(a)는 해안 지역(B)에서 채취한 시료들에 대한 Mössbauer 스펙트럼을 나타내고 있으며, 이에 대한 Mössbauer parameter 값을 Table 7에 나타내었다. 해안 지역 시료 중 19, 20, 21, 22, 27번 시료는 6개의 이중선으로 분석되었고, 17, 18, 23, 24, 25, 26번 시료인 경우 6개의 이중선과 3개의 6중선으로 분석되었다.

각각의 시료들에서 얻은 3개의 6중선들 중 XRD 분석과 비교한 결과 17, 18, 23, 24, 25, 26번 시료인 경우 3개의 6중선은 hematite와[78] magnetite에[79] 의한 공명흡수선으로 분석되었다. 19, 20, 21, 22, 27번 시료에서는 XRD 분석결과와 동일하게 6중선의 hematite와 magnetite에 의한 공명흡수선이 나타나지 않았다. hematite의 *I.S.* 값은 0.28 ~ 0.30 mm/s이었고, *Q.S.* 값은 -0.12 ~ -0.13 mm/s이었으며, H_{hf} 값은 505.34 kOe ~ 523.53 kOe이었다.

17, 18, 23, 24, 25, 26번 시료에만 보이는 나머지 2개의 6중선은 magnetite에 의한 사면체 A 자리와 팔면체 B 자리의 값으로 분석되었다 [81]. A 자리의 *I.S.* 값은 0.20 mm/s ~ 0.27 mm/s, *Q.S.* 값은 -0.09 mm/s ~ 0.02 mm/s이었고, H_{hf} 값은 491.55 kOe ~ 501.64 kOe이었으며, B 자리의 *I.S.* 값은 0.61 mm/s ~ 0.68 mm/s, *Q.S.* 값은 -0.02 mm/s ~ 0.03 mm/s, 그리고 H_{hf} 값은 461.19 ~ 459.58 kOe로 분석되었다.

다른 6개의 이중선 중 3개는 각각 *I.S.* 값이 1.02 mm/s ~ 1.15 mm/s이고,

Q.S. 값은 2.81 mm/s ~ 3.02 mm/s인 olivine, I.S. 값이 1.06 mm/s ~ 1.15 mm/s이고, Q.S. 값이 2.46 mm/s ~ 2.64 mm/s인 pyroxene, 그리고 I.S. 값이 1.06 mm/s ~ 1.28 mm/s, Q.S. 값은 0.70 mm/s ~ 0.96 mm/s인 ilmenite로 이전의 결과들과 잘 일치하고 있으며, 이 값들로부터 철의 원자가 상태는 Fe²⁺임을 알 수 있었다 [82]. 나머지 3개의 2중선은 17~20번 시료에서는 I.S. 값이 0.59 mm/s ~ 0.62 mm/s, Q.S. 값은 0.83 mm/s ~ 1.26 mm/s인 점토광물로 추정되며, 나머지 시료에서는 Fe²⁺인 점토광물의 I.S. 값이 0.08 mm/s ~ 0.11 mm/s, Q.S. 값은 1.06 mm/s ~ 1.83 mm/s로 분포하고 있다. 한편, 이 Fe²⁺ 이외의 이중선은 I.S. 값이 0.09 mm/s ~ 0.27 mm/s, Q.S. 값은 0.35 mm/s ~ 0.70 mm/s인 Fe³⁺ 점토광물로 볼 수 있었다 [83, 84].

Fig 21(a)와 Table 7에 나타났듯이 Mössbauer 공명흡수선으로부터 구한 철 화합물의 함량 비를 살펴보면, hematite 함량은 약 23.49%이었고, magnetite의 함량은 19, 20, 21, 22, 27번 시료를 제외하고 약 14.29%이었으며, olivine은 15.94%, pyroxene은 7.85%, ilmenite는 6.91%이었다. 이외에 나머지 Fe²⁺의 성분은 12.21%, Fe³⁺성분의 함유 비율값은 각각 11.24%, 18.29%를 나타내었다.

따라서 제주 해안 스크리아 시료 내의 철 산화물들은 일부 Fe²⁺인 olivine, ilmenite, pyroxene들과 함께 I.S. 값이 0.22 mm/s ~ 0.30 mm/s인 주성분 Fe³⁺ 철 화합물 비율이 67.31%로 이루어져 있음을 알 수 있다. 그러나 일부 지역 6중선이 나타나지 않는 시료 가운데 서부 끝자락에 위치한 19(어도), 20(저지), 21(녹남봉), 22(수월봉)번 시료 내의 평균 Fe³⁺의 함량은 29.42%인 반면, Fe²⁺의 함량은 70.58%이다. 이것은 이곳 소화산이 다른 지역에 비해 1, 2 분출기의 지역으로 분류되는 지형의 특성에 따른 결과로 보여지며, 따라서 이들 4개 지역의 스크리아 내의 철의 주 원자가 상태는 Fe²⁺임을 알 수 있다.

4) 동부 지역(C) 스크리아

Fig 21(b)는 동부 지역(C)에서 채취한 시료들에 대한 Mössbauer 스펙트럼을 나타내고 있으며, 이에 대한 Mössbauer parameter값을 Table 8에 나타내었다. 이 중 30, 31번 시료는 6개의 이중선으로 분석되었고, 28, 29번 시료인 경우 6개의 이중선과 3개의 6중선으로 분석되었다.

각각의 시료들에서 얻은 3개의 6중선들 중 이전 연구 결과로부터 XRD 분석과 비교한 결과 3개의 6중선은 hematite와 magnetite에 의한 공명흡수선으로 분석되었다 [78, 79]. 이들 중 hematite인 경우 단일 6중선과 중앙에 나타난 1개의 이중선으로 분석되었으며, 30, 31번 시료에서는 6중선의 hematite와 magnetite에 의한 공명흡수선이 나타나지 않았으며 이것은 XRD분석과 잘 일치한다.

28, 29번 시료는 hematite의 $I.S.$ 값은 0.33 mm/s이었고, $Q.S.$ 값은 -0.13 mm/s이었으며, H_{hf} 값은 506.58 kOe ~ 506.68 kOe로 서로 일치하였다.

28, 29번 시료에만 보이는 나머지 2개의 6중선은 magnetite에 의한 사면체 A 자리와 팔면체 B 자리의 값으로 분석되었다 [81]. A 자리의 $I.S.$ 값은 0.26 mm/s, $Q.S.$ 값은 0.02 mm/s이었고, H_{hf} 값은 496.71 kOe ~ 496.83 kOe이었으며, B 자리의 $I.S.$ 값은 0.64 mm/s, $Q.S.$ 값은 0.02 mm/s, 그리고 H_{hf} 값은 461.09 ~ 461.20 kOe로 분석되었다.

다른 6개의 이중선 중 3개는 각각 $I.S.$ 값이 1.11 mm/s ~ 1.15 mm/s이고, $Q.S.$ 값은 2.81 mm/s ~ 2.96 mm/s인 olivine, $I.S.$ 값이 1.10 mm/s ~ 1.13 mm/s이고, $Q.S.$ 값이 2.19 mm/s ~ 2.64 mm/s인 pyroxene, 그리고 $I.S.$ 값이 1.11 mm/s ~ 1.17 mm/s, $Q.S.$ 값은 0.84 mm/s ~ 0.5 mm/s인 ilmenite로 이전의 결과들과 잘 일치하고 있으며, 이 값들로부터 철의 원자가 상태는 Fe^{2+} 임을 알 수 있었다 [82]. 나머지 Fe^{2+} 이중선의 $I.S.$ 값이 0.11 mm/s ~ 0.19 mm/s, $Q.S.$ 값은 1.02 mm/s ~ 1.19 mm/s인 Fe^{2+} 점토광물로 분포하고 있다. 한편, 나머지 이중선은 $I.S.$ 값이 0.08 mm/s ~ 0.24 mm/s, $Q.S.$ 값은 0.53 mm/s ~ 0.90 mm/s인 Fe^{3+} 점토광물을 확인할 수 있었다 [83, 84].

Fig 21(b)와 Table 8에서 나타났듯이 Mössbauer 공명흡수선으로부터 구한 철 화합물의 함량 비를 살펴보면, hematite, magnetite의 함량은 31, 32번 시료를 제외하고 각각 약 23.49%, 14.29% 이었고, olivine은 15.94%, pyroxene은 12.43%, ilmenite는 5.18%이었다. 나머지 $Fe^{2+}(F_2)$, $Fe^{3+}(F_1, F_3)$ 의 함량은 11.90%, 2.18%, 33.48%를 이루고 있다.

따라서 이들 동부지역의 스코리아 시료 중 28, 29번 시료의 주성분인 적철석 계열의 산화철에 대한 $I.S.$ 값의 범위는 0.22 mm/s ~ 0.33 mm/s로 Fe^{3+} 철 화합물 평균함량은 73.44%였으며 이로부터 동부지역 스코리아의 대부분은 Fe^{3+} 상태

로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 한편, 30(둔지오름), 31(뚝오름)번 시료에서는 6중선 hematite와 magnetite가 보이지 않고 있다. 또한 해안지역(B) 시료 중 서쪽 끝자락에 위치한 시료들과 마찬가지로 Fe^{2+} 철 화합물 함량이 평균 64.40 ~ 54.40%로 Fe^{3+} 철 화합물 보다 많이 포함되어 있다.

5) 전체 스코리아 시료들에 대한 검토

이상의 결과에서 북부 및 동북부 중산간(Aa, Ab) 지역에서 13번 시료를 제외한 Mössbauer 스펙트럼에 자성을 띤 hematite와 magnetite가 모두 확인되었으며, 이는 완만한 경사를 이루는 동부 지역(C)과 해안 지역(B) 소화산들과 비교하여 경사가 가파른 지역에 위치한 중산간 소화산 시료의 Mössbauer 스펙트럼이 뚜렷이 구분됨을 볼 수 있었다. 이와 같은 스펙트럼의 차이는 마그마 분출시 시료의 생성 환경이나 마그마 분화 조건 등이 원인으로 추정된다. 다른 문헌에서도 제주도 여러 지역의 스코리아의 생성 시기와 환경 등이 다른 지역에 비해 중산간 지역이 다르다고 언급하고 있다 [41]. 한편, 13번 시료는 같은 북부 지역에 있으면서도 스펙트럼의 차이를 보이는 데 이것은 수중 분화의 증거일 것으로 추측된다.

중산간 시료에서 분석된 시료들의 *I.S.* 값을 비교했을 때 서로 비슷한 값을 가지면 성격이 비슷한 근원 마그마일 것으로 짐작할 수 있으며, 이는 기존의 연구에서 열점 분화 활동에 의한 제주 소화산체의 생성에 대한 논의를 통해 확인해 볼 수 있다 [87-89]. 즉, 마그마의 Bowen 반응계에 의한 분화과정에 의하면 감람석, 휘석, 각섬석, 흑운모, 정장석, 석영 순으로 이루어지며, 따라서 감람석, 휘석과 같은 1차광물이 초기 마그마의 성분을 대변한다고 할 수 있다. 이들 광물의 성격을 비교해 보면 소화산들의 생성에 관여한 마그마에 대하여 이해할 수 있다. 따라서 본 시료들에 포함된 이들 1차 광물에 대한 Mössbauer 분석 값을 Fig. 22, 23, 24에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 1차광물 olivine의 *I.S.* 값은 1.12~1.15 mm/s, *Q.S.* 값은 2.49~2.86이고, pyroxene의 *I.S.* 값은 1.13 mm/s, *Q.S.* 값은 2.21~2.49 mm/s이며, ilmenite의 *I.S.* 값은 1.10~1.13 mm/s, *Q.S.* 값은 0.81~0.87 mm/s 이다. 이들 *I.S.*, *Q.S.* 값의 변화가 거의 비슷함을 알 수 있으며, 이와 같은 결과를 통해 중산간 소화산들이 비슷한 마그마 통로인 챔버에서

생성된 소화산체들임을 짐작할 수 있다. 또한 다른 문헌에서 언급한 바처럼 지구 내부의 동일한 지점의 열점활동에 의하여 형성된 제주 소화산들임을 대변하는 물리적 근거자료가 된다 [41].

한편, 해안 지대(B) 시료 중 19, 20, 21, 22번 시료는 비교적 제주도 서쪽 지역에 위치한 소화산에서 채취된 것이며, 나머지 시료와 지역적으로 구분된다. 따라서 19, 20, 21, 22, 27번 시료에서는 6중선의 hematite와 magnetite에 의한 공명흡수선이 나타나지 않았다. 이처럼 6중선이 나타나지 않는 시료는 대부분 해안 지

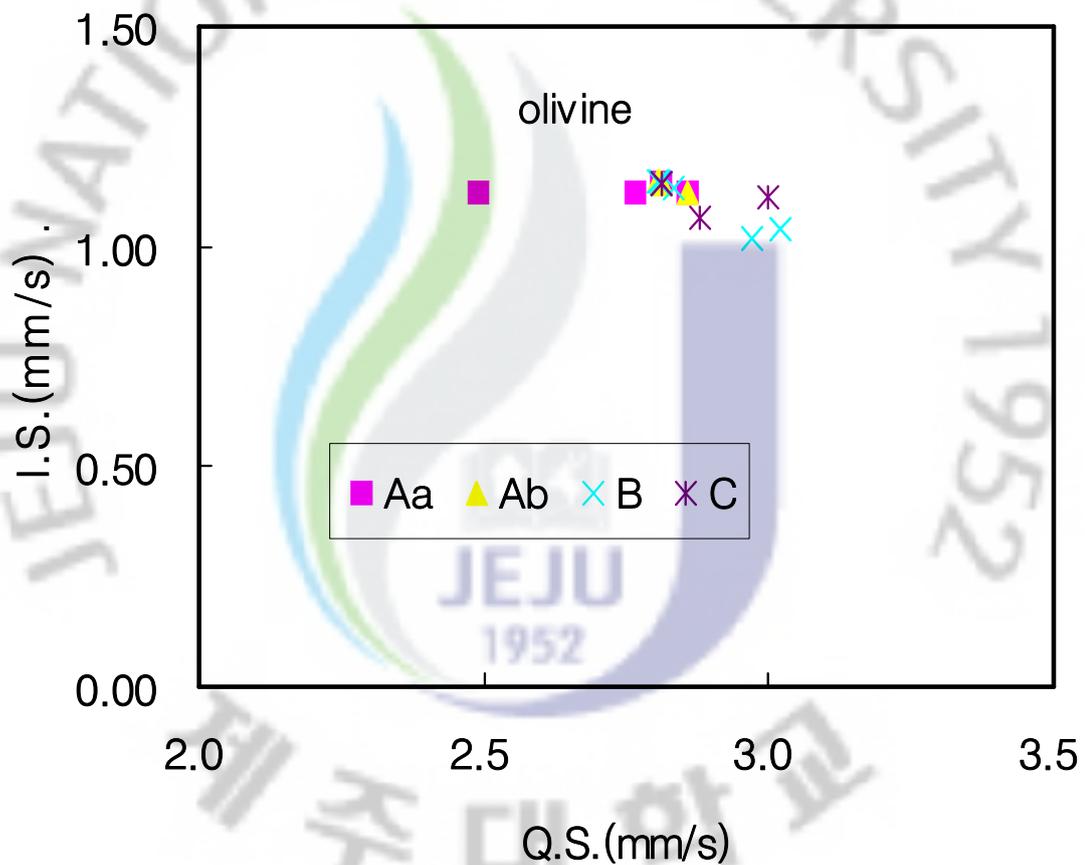


Fig. 22. Mössbauer parameters[isomer shift(*I.S.*) vs. quadrupole splitting(*Q.S.*)] for olivine in scoria samples. east-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).

대에 있으며 기존의 연구에 의하면 대부분 이들 지역은 수중 화산 활동의 결과

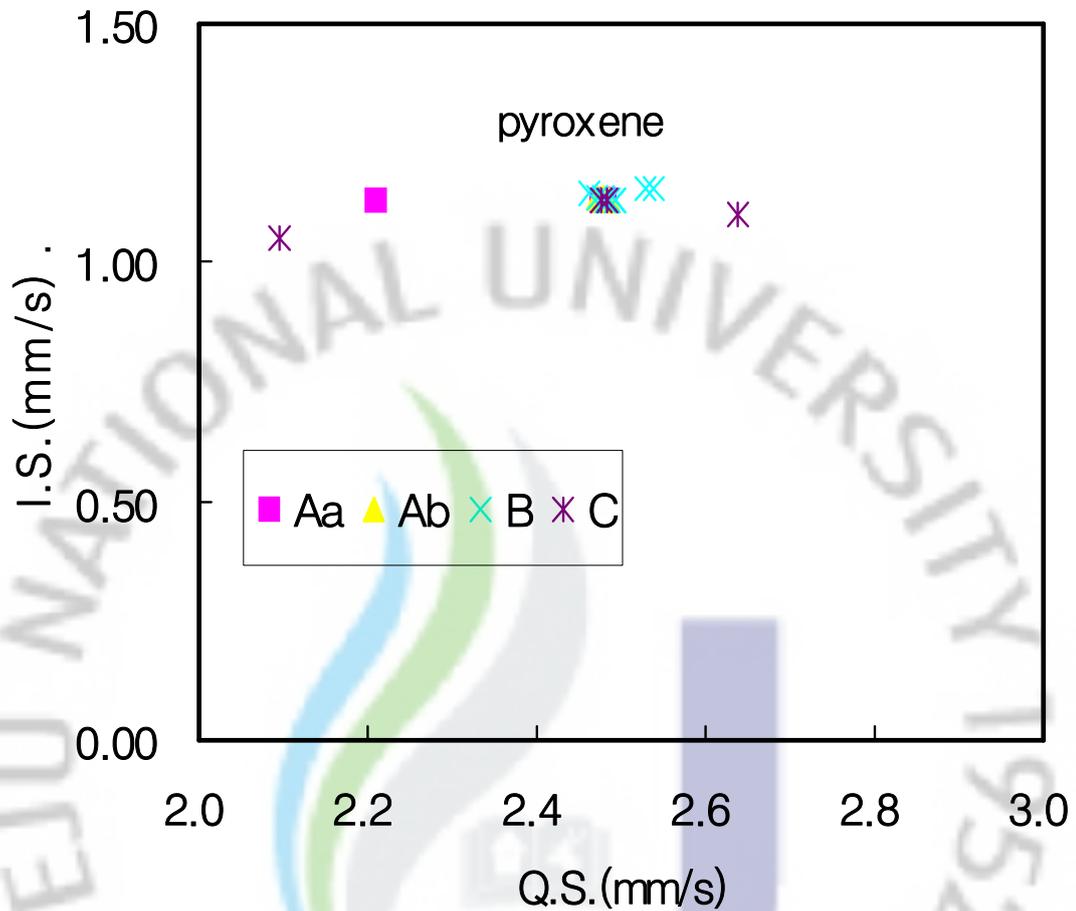


Fig. 23. Mössbauer parameters[isomer shift(*I.S.*) vs. quadrupole splitting(*Q.S.*)] for pyroxene in scoria samples. east-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).

로 형성된 소화산들로 보고 있으며, 이는 생성 이력의 차이에 의한 결과로 여겨진다. 특히 23번(수월봉) 시료는 응회환을 가진 수중 분화 형태의 화산이라고 알려져 있다. 반면 24, 25, 26번 시료는 6중선의 자성 성분이 보이는 데 이는 해안가 지역이라도 모두 수중 화산이라고 볼 수 없으며, 특히 24번 시료(송악산)인 경우 이중 분화에 의한 소화산으로 분류되며, 2번째 분화 시 육상 분화에 의해 스크리아가 생성되었음이 보고되었으며, 이에 따른 결과로 해석된다. 그리고 나

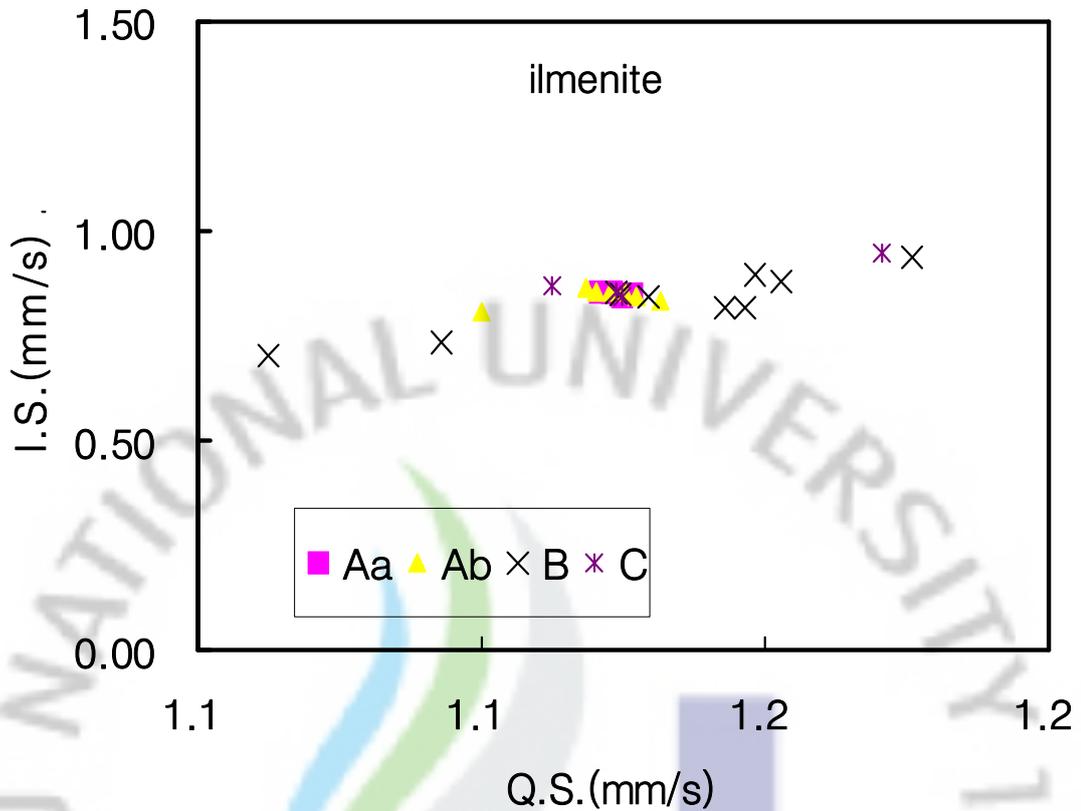


Fig. 24. Mössbauer parameters[isomer shift(*I.S.*) vs. quadrupole splitting(*Q.S.*)] for ilmenite in scoria samples. east-northern mid mountain area(Aa), northern mid mountain area(Ab), sea side area(B), eastern area(C).

머지는 해안가에 있으면서 수중 분화 형태를 띠고 있음을 짐작할 수 있다. 동북부 중산간(Ab)과 동부(C) 지역 소화산인 13, 30, 31번 시료에서도 이중선만을 확인할 수 있는 데 이 또한 수중 분화 형태의 소화산체로 볼 수 있다.

모든 시료 내에 존재하고 있는 철 산화물들에 대한 Mössbauer 스펙트럼의 면적비를 통해 제주 스크리아 내의 총 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 를 비교한 양을 Fig. 25에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Fe^{3+} 의 함량은 중산간 지역과 동부 지역의 경우 평균 Fe^{3+} 의 양이 동북부 중산간(Aa)은 79.96%, 북부 중산간(Ab)은 79.96%, 동부(C)는 73.44%, 그리고 해안 지역(B)은 67.31%로 나타나고 있어 고지대로부터 해안 지역으로 이를 수록 Fe^{2+} 의 함량이 높아짐을 알 수 있다. 그리고 이들

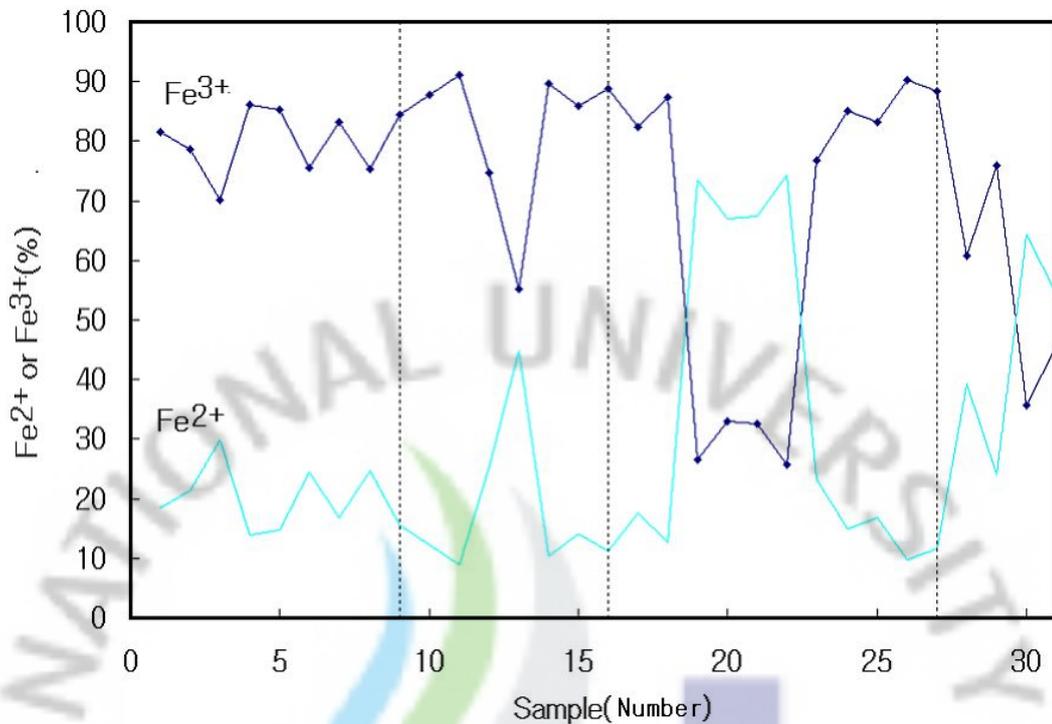


Fig. 25. Mössbauer parameter[Fe³⁺ and Fe²⁺ area(%)] vs. samples number for scoria samples.

Fe³⁺의 I.S. 범위는 중산간 지역은 0.19 mm/s ~ 0.35 mm/s, 해안가 지역은 0.22 mm/s ~ 0.30 mm/s, 그리고 동부 지역은 0.22 mm/s ~ 0.33 mm/s로 분포하고 있다. 따라서 본 제주 전역의 대부분의 스크리아 시료에 포함된 철의 주 원자가 상태는 몇몇 시료를 제외하고는 대부분 Fe³⁺ 상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 지하 내부 암석으로 존재했던 화산암에 비해 본 시료들의 대부분의 생성 조건이 화산 분출에 의한 화산쇄설암으로 지표면에서 간헐적 분출에 의해 공기 중에서 생성되었기 때문이라 해석된다 [88, 89].

한편, 서부지역 끝자락에 위치한 19, 20, 21, 22번 시료와 동부 일부지역 30, 31번 시료는 6중선이 보이지 않고 있을 뿐 아니라 Fe³⁺의 함량에서도 다른 지역과 특이한 성질을 가진다, 즉 이들 해안 지역의 서부 끝자락에 위치한 4(어도오름, 저지오름, 녹남봉, 수월오름) 소화산에서는 Fe²⁺의 함량이 평균 70.58%이며, 동부 2(둔지오름, 돛오름) 소화산은 Fe²⁺의 함량이 평균 59.37%로 주 철 원자가 상태

가 다른 지역과 다르다. 이는 이 지역이 다른 문헌에서 제주 화산활동에서 제1, 2 분출기에 이루어진 현무암 및 조면암으로 이루어진 지역으로 분류되고 있기 때문이다 [1]. 따라서 이들 특정지역의 소화산들은 이와 같은 지형의 특성에 기인하는 결과로 여겨진다.



V. 결 론

제주 동북부 및 북부 중산간, 해안, 동부 지역 소화산(오름)에서 채취한 스코리아 시료들에 대한 철 화합물들의 물리적 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

X-선 회절 분석을 통해 채취된 제주 스코리아 시료들은 SiO_2 , anorite와 같은 규산염 광물과 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite 등의 광물이 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 한편, 함량이 적거나 동형치환, 다형광물 그리고 비정질 광물의 효과로 인하여 피크가 약하거나 위치가 다소 이동되어 일부 시료인 봉개 검은오름, 소수산, 송당촛오름 시료는 산화철을 미약하게 확인할 수 있었다. 따라서 스코리아 내의 철 화합물은 hematite 및 magnetite와 같은 단일 광물의 조성을 나타내기 보다는 다양한 점토광물 형태로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 또한 봉개 검은오름, 어도오름, 저지오름, 녹남봉, 수월봉, 소산봉 둔지, 뚝오름 시료에서는 hematite나 magnetite를 확인할 수 없었다.

XRF 분석을 통해 일부 SiO_2 함량이 57.54%, 57.53%인 중성암을 제외하고는 대부분 SiO_2 가 28.08% ~ 49.84%인 염기성암 또는 초염기성암으로 분류되며, 전체 Fe화합물의 함량이 7.94 wt%에서 20.19 wt%로 분포되는 고철질 광물임을 알 수 있었다. 또한 중산간 지역의 MgO 분화지수와 비교한 중요 화합물의 변화가 다른 지역에 비해 비슷한 양상을 띠므로 중산간 지역 소화산들이 비슷한 성격을 띠고 있었다.

IGUS분류에 의한 분석을 통해 제주 스코리아들은 전역이 대부분 현무암의 성격을 띠고 있으며, 특히 중산간 소화산들이 아주 비슷한 특성을 띠고 있음을 알 수 있었다. 즉 대부분의 스코리아는 고알루미나질 그리고 알카리 계열이며, 일부 해안 시료인 물메에서는 솔레아이트질도 확인되었다. Al_2O_3 에 따른 Fe/Mn의 비율 값이 대부분 66% 이상이고, Mg수는 0.10~0.70인 현무암의 성격을 띠므로, 제주 스코리아는 상부 맨틀 이상에서 생성된 마그마의 작용에 의해서 생성된 것임을 알 수 있다.

Mössbauer 스펙트럼으로부터 olivine, pyroxene, ilmenite 그리고 다른 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 의 점토광물인 철 화합물에 의한 이중선들과 일부 시료들을 제외하고는 hematite와 magnetite에 의한 6중선을 볼 수 없었으며 이는 XRD결과와 일치하였다.

Mössbauer 스펙트럼에 의한 총 면적비를 분석한 결과 중산간, 동부, 해안 지역의 총 철 화합물에 대한 평균 Fe^{3+} 의 함량이 동북부 중산간(Aa)은 79.96%, 북부 중산간(Ab)은 79.96%, 동부(C)는 73.44%, 해안(B)은 67.31%로 나타나고 있어 해안지대로 갈수록 Fe^{2+} 의 비율이 커짐을 알 수 있었다.

한편, 제주 화산활동에서 제1, 2기의 화산활동의 지형으로 분류되는 지역에 해당하는 소화산들에 나타나는 olivine, pyroxene, ilmenite을 포함하는 Fe^{2+} 화합물의 총 면적비를 살펴보면 Fe^{2+} 면적비가 높다. 즉, 서부지역 끝자락에 위치한 어도오름, 저지오름, 녹남봉, 수월봉들은 Fe^{2+} 의 함량이 평균 70.58%, 그리고 동부지역 둔지, 돛오름에서는 Fe^{2+} 의 함량이 평균 59.37%로 이루어져 있어 주 철 원자가 상태가 Fe^{2+} 임을 보였다. 반면에 나머지 스킨리아에 대한 Mössbauer 면적비는 Fe^{3+} 비율이 높고 이들 Fe^{3+} 의 *I.S.* 값 범위는 0.19 mm/s ~ 0.35 mm/s 값을 나타내므로 나머지 중산간, 해안, 동부지역 스킨리아 시료의 철 화합물들의 산화 상태는 대부분 Fe^{3+} 상태임을 확인하였다. 또한 이들 스킨리아들은 제주 화산암에 많이 포함된 Fe^{2+} 화합물 olivine, pyroxene, ilmenite도 적은 양이지만 다양한 비율로 포함되어 있음을 알 수 있었다. 이는 대부분의 스킨리아들은 Fe^{2+} 인 지하 내부 암석으로 존재했던 2분출기의 화산암과 형성 시기가 비슷한 일부 소화산 시료와 달리 중산간과 동부 시료들 대부분의 스킨리아의 생성 시기가 3, 4분출기의 화산 분출에 의한 화산쇄설물로 지표면에서 간헐적 분출에 의해 공기 중에서 생성되었기 때문이라 해석된다.

Mössbauer 분석에 의하면 6중선이 나타나지 않는 해안 지대의 일부 시료, 동부 그리고 북부 중산간 일부 시료인 봉개 검은오름, 어도오름, 저지오름, 녹남봉, 수월봉, 소산봉 둔지, 돛오름 시료는 수중 분화 성격을 띤 소화산으로 추측된다. 따라서 Mössbauer 분광법을 통해 자성을 띤 6중선의 유무가 수중 분화 또는 육상 분화 소화산체인 제주 오름들의 구분 방법이 될 수 있을 것이다.

XRF 분석에서도 다른 지역에 비해 비슷한 성격을 띤 동북부 중산간 소화산

의 스킨리아 모두에서 6중선의 hematite와 magnetite가 나타남을 알 수 있고 1차 광물 olivine, pyroxene, ilmenite의 *I.S.*, *Q.S.* 값을 비교했을 때 비슷한 값을 가지는 것을 볼 수 있다. 이들 광물에 대한 Mössbauer 분석에 의해, olivine의 *I.S.* 값은 1.15~1.17 mm/s 그리고 *Q.S.* 값은 2.81~2.99 mm/s이었다. 또한 pyroxene의 *I.S.* 값은 1.13~1.15 mm/s 그리고 *Q.S.* 값은 2.46~2.53 mm/s이며, ilmenite의 *I.S.* 값은 1.12~1.13 mm/s 그리고 *Q.S.* 값은 0.84~0.87 mm/s로 분석되었다. 따라서 이들 중산간 소화산들은 비슷하거나 같은 근원 마그마에서 분출한 소화산들로 추정할 수 있고, 이것은 열점 분화 활동에 의한 제주 소화산체의 생성에 대해 중요한 자료가 될 수 있음을 알려준다. 북부 중산간 소화산의 스킨리아에서도 대부분 비슷한 특징을 확인할 수 있었다. 따라서 Mössbauer 분광법을 통한 1차광물의 비교를 통해 제주 소화산체인 오름의 생성 원인 및 마그마의 성격을 알아볼 수 있는 방법으로 활용할 수 있다.

Abstact

A Study on the Physical Properties of Pyroclastic Materials in Jeju

Won-Jun Choi

Department of Physics, Graduate School
Cheju National University
Jeju-City, 690-756, Korea

Supervised by professor Jeong-Dae Ko

Jeju is a volcanic island created through four different major volcanic eruptions since 1,200,000 years ago. Jeju has the top of Halla Mountain at its center and 360 small volcanoes, so-called small volcano(Orum) distributed over the whole Jeju island from mid-mountain(mid-Mt.) side to the seashore.

Main element of the small volcanoes is scoria that contains the iron originated from the Earth's interior. Therefore, if we perform a careful study on the chemical composition and spectral Spectroscopy features of scoria iron compounds, we could figure out not only when the small volcanoes were created but also how different environment affect the forming of them.

In this dissertation, scoria samples were taken from three different region of

Jeju: the Northern and Eastern mid-Mt. area(A), the eastern area(B), the sea-side area(C).

The chemical compositions in a sample can be identified by X-ray diffraction technique (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and Mössbauer spectroscopy make it possible to investigate the state of the iron atoms in a sample and their magnetic properties too.

(1) The results of X-ray diffraction (XRD) reveals that all sample include SiO₂ and a small amount of iron oxide.

(2) X-ray fluorescence (XRF) analysis shows that the total amount of iron compounds varies from 7.94 wt% to 20.19 wt% depending on the region where they were taken.

(3) X-ray diffraction and the Mössbauer spectra analysis lead us to conjecture that some small volcanoes in regions B and C were formed under the sea without being exposed to the air, and volcanoes in region A were created from the same hotspot under the ground.

XRD analysis show much of the mineral silica are included, such as SiO₂, and anorite. So rather than a single type hematite and magnetite is a form of a variety of clay minerals. So, the compounds are the status of some of the iron atoms Fe²⁺ in olivine, pyroxene and ilmenite, Fe³⁺ in hematite and magnetite. Clay minerals are Fe²⁺ and Fe³⁺. This reasoning, including the iron and clay mineral characteristics that appear in the Fe²⁺, Fe³⁺ in the double-line with the results and will be detected by Mössbauer spectroscopy.

By the Mössbauer spectrum, look at the average levels of Fe³⁺. The northeastern part of mid-Mt.(Aa) of 79.96%, northern mid-Mt.(Ab) of 79.96%, eastern(C) is 73.44%, sea-side(B) appears to have 67.31%. So as getting to the sea-side of Jeju island, the ratio of Fe²⁺ is growing.

The most of scoria samples Mössbauer spectrum area of Fe³⁺ is more than Fe²⁺. According to these samples' the I.S. value of 0.19~0.35 mm/s, most of samples iron state is Fe³⁺. In addition, they have some of Fe²⁺ compounds

ilmenite, pyroxene, olivine also contains a small percentage.

The reason, most of the sample, compared to the Jeju basalt 2st time is different. The most of samples generation time is 3st and 4st season in Jeju volcanic activity and was created out of the air by the eruption intermittently.

Meanwhile, the ratio of Fe^{2+} is more than Fe^{3+} in some of Jeju small volcano is classified as 1st and 2st of activity in Jeju volcanic activity. These are adoorum, jejiorum, nocknambong, suwalbong located in the end of western and dunjiorum, dotorum in the eastern of Jeju island. The average levels of Fe^{2+} was 70.58% in located on the western tips, and the average levels of Fe^{2+} was 59.37% in located eastern.

There are guessed by underwater eruption samples, bongge gumunorum, adoorum, gujiorum, nocknambong, suealbong, sosunsanbog and dotorum in the sea-side, mid-Mt., and some of eastern area of Jeju island. These samples not shown the magnetic 6 lines by Mössbauer spectrum. And through this method, water and land forms can be formed to separate the small volcano(Orum).

As estimated by the study, the existing generation of these mid-Mt. small volcanos was by the volcanic activity of Earth's interior is the same Hotspot. This reason was checked by Mössbauer spectroscopy, also. In other words, all the northeastern part of samples are similar to XRF analysis, and hematite and magnetite appears in Mössbauer spectrum. Meanwhile, Mössbauer analysis of the case, according to the I.S. value of the primary mineral pyroxene of I.S. value of 1.15~1.17 mm/s, Q.S. value of 2.81~2.99 mm/s, and olivine of I.S. value of 1.15~1.17 mm/s, Q.S. value of 2.46~2.53 mm/s, and ilmenite of I.S. value of 1.12~1.13 mm/s, Q.S. value of 0.84~0.87 mm/s, so they can see the value that is almost identical. Therefore, the existing generation of these small volcano, as estimated by the study, the same Jeju differentiated magma from the volcano, and the Earth's interior hotspot is a good workout by the physical evidence to show that the volcanic activity.

참 고 문 헌

- [1] 권동희, *한국의 지형*(한울아카데미, 과주, 2006), pp. 200~252.
- [2] 제주사정립추진위원회, *제주 역사와 문화*(세광인쇄공사, 서울, 1998), pp. 11~45.
- [3] K. Yang, Jour. Petrol. Soc. Korea **13**(1), 34 (2004).
- [4] The Geological Society of Korean, *Korean Geological Features*(Sigma Press, Seoul, 2002), pp. 293~295.
- [5] I. S. Son, Lithostratigraphy and chronostratigraphy of Jeju volcanic island, Korea(JeJu Nat. Univ., Jeju, 1997). pp. 1~10.
- [6] S. Yoon, W. H. Hyun, C. Y. Jung, Journal of Geological Society of Korea, **41**(4), 481 (2005).
- [7] 길영우, 제주도 동북사면에 분포하는 화산암류의 화산층서 및 암석학적연구 (강원대학교 대학원 석사학위논문, 1995). pp. 90~91.
- [8] D. I. Oh, Ph. D. thesis(Cheju National Univ., Jeju, 2004), pp. 12~18.
- [9] J. S. Youn, Bull. Mar. Res. Inst. **19**, 25 (1995).
- [10] R. V. Fisher, J. Volcanol. Geotherm. Res **6**, 305 (1979).
- [11] S. Nakamura, The Globe(chikyū), **4**, 325 (1925).
- [12] 원구, 조선 지질조사보고, **10**(1), 1 (1931).
- [13] 김봉균, 지질학회지 **5**, 103 (1969).
- [14] 김봉균, 서귀포층의 층서 및 고생물학적 연구, 손치무 교수 송수 기념 논문집, 1972, pp. 169~187.
- [15] 김상후, 대한 지리학회지 **1**, 2 (1959).
- [16] 박승필, 제주도연구 **3**, 373 (1986).
- [17] 이상만, 지질학회지 **2**, 1 (1966).
- [18] 원종관, 제주도의 형성 과정과 화산 활동에 관한 연구(건국대학교, 이학 논문 제1집, 1975), pp. 7~48.

- [19] 원종관, 지질학회지 **12**, 207 (1976).
- [20] M. W. Lee, Report of Tohoku Univ. Series **3**, 1 (1982).
- [21] 윤선, 지질학회지 **12**, 207 (1970).
- [22] 윤상규 · 한대석 · 이동녕, 제주도 남부 지역의 제4기 지질조사 연구(한국 동력자원 연구소, KR-86-2(B)-2, 1986), pp. 1~63.
- [23] 이동녕 · 윤상규 · 김주룡 · 김윤중, 제주도 제4기 지질조사 연구(한국 동력자원 연구소, KR-87-29, 1988), pp. 223~278.
- [24] S. K. Kam, S. S. Hyun and M. G. Lee, J. Kor. Soc. Environ. Eng. **24**, 57 (2002).
- [25] S. W. Lee and S. H. Suh, J. Arch. Inst. Korean **9**, 403 (1989).
- [26] 현경희, 제주도 스크리아콘의 사면형태와 발달(제주대학교 석사학위논문, 2000). pp. 1~10.
- [27] S. H. Choi, J. I. Lee, C. H. Park, and J. Moutte, The Island Arc. **11**, 221 (2002).
- [28] 강동우, Mössbauer 효과에 의한 제주 지역 찰흙에 함유된 Fe의 자기적 특성 연구(제주대학교 박사학위논문, 1998). pp. 1~10.
- [29] 윤태건, Mössbauer 방법에 의한 선사시대 토기에 대한 연구(제주대학교 박사학위논문, 2000). pp. 1~10.
- [30] W. J. Choi and J. D. Ko, Sae Mulli **55**, 477 (2007).
- [31] W. J. Choi and J. D. Ko, J. Kor. Mag. Soc. **17**, 1 (2007).
- [32] E. Murad, Hyperfine Interactions **111**, 251 (1998).
- [33] J. G. Stevens, A. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, and Z. Li, Hyperfine Interactions **117**, 71 (1998).
- [34] J. M. R. Genin, G. Bourrie, F. Trolard, M. Abdelmoula, A. Jaffrezic, P. Refait, V. Maitre, B. Humbert and A. Herbillon, Environ. Sci. Technol. **32**, 1058 (1998).
- [35] E. De Grave, S. G. Eeckhout and C. A. McCammon, Hyperfine Interactions **122**, 21 (1999).
- [36] V. Rusanov, R. G. Gilson, A. Lougear and A. X. Trauwein, Hyperfine

- Interactions **128**, 353 (2000).
- [37] S. G. Marchetti, R. Spretz, M. A. Ulla and E. A. Lombardo, *Hyperfine Interactions* **128**, 453 (2000).
- [38] 제주발전연구원, *제주오름의 보존과 관리방안*(나우, 제주, 2000). pp. 6~27.
- [39] H. Sigurdsson, B. F. Houghton, S. R. McNutt, H. Rymer and J. Stix, *Encyclopedia of Volcanoes*(Academic Press, San Diego, 2000), pp. 683~685.
- [40] 원종관, *제주도에 분포하는 화산구의 구조 해석에 관한 연구*(건국대학, 1975)
- [41] 손인석, *제주도에 분포하는 기생화산의 유형분류에 관한 연구*(석사학위논문, 고려대학교 교육대학원, 1980)
- [42] 김우관 · 전영권, *지리학 연구*, 제8호(경북대학교 사회과학대학 지리학과, 1987), pp. 47~68.
- [43] 윤정수, *전계서*(1995), pp. 25~38.
- [44] S. C. Porter, *Geological Society of America Bulletin* **83**, 3607 (1972).
- [45] M. Settle, *American Journal of Science* **279**, 1089 (1979).
- [46] C. A. Wood, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 387 (1980).
- [47] P. Gutlich, *Mössbauer spectroscopy in chemistry*(Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1975), pp. 53~58.
- [48] G. K. Wertheim, *Mössbauer Effect : Principles and Applications* (Academic Press, New York and London. 1971), pp. 72~83.
- [49] T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer spectroscopy*(chapman and hall ltd., London, 1976), p.41.
- [50] 민병기, *Al을 치환한 Garnet의 결정학적 및 자기적 성질에 관한 연구*(석사학위논문, 국민대학교, 2001), pp. 38-39.
- [51] 구양모 · 신남수, *X-선 과학과 그 응용*(아진, 서울, 2000), pp. 119~161.
- [52] L.G. Berry, B. Mason, *Mineralogy, concepts, descriptions, determinations* (Freeman, San Francisco, 1959), pp. 162~548.

- [53] H. Kodama, J. A. Mckeague, R. J. Tremblay, J. R. Gosslin and M. G. Townsend, *Can. J. Earth Sci.* **14**, 1 (1977).
- [54] 서일환 · 김문집, *기초결정학과*(청문각, 서울, 1995), pp. 76~79.
- [55] 한봉희, *X선 회절*(반도출판사, 1994), pp. 172~472.
- [56] 김문집 · 서일환, *X-선 회절분석*(반도출판사, 서울, 1993), pp. 104~217.
- [57] 박정현, *세라미스트를 위한 결정화학*(반도출판사, 서울, 1990), pp. 196~205.
- [58] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*(Addition-Wesley, 1978), pp. 281~292.
- [59] 김수진, *광물학 원론*(우성문화사, 서울, 1994), p. 264
- [60] 이대성 · 이문원, *지구화학원론*(교문사, 서울, 1984), p. 59.
- [61] C. W. Childs, N. Matsye and N. Toshinaga, *Soil Sci. Plant. Nutr.* **2**, 299 (1991).
- [62] 문희수, *점토광물학*(민음사, 서울, 1996), pp. 52~259.
- [63] 한상목, *세라믹스 원론*(반도출판사, 서울, 1997), pp. 32~141.
- [64] 윤지선, *암의 역학*(구미서관, 서울, 1995), pp. 12~21.
- [65] H. Blatt, G. Middleton and R. Murray, *Origin of sedimentary rocks 2d ed.*(Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1980), p. 299.
- [66] A. N. Strahler, *Physical Geography 4th ed.*(Wiley, New York, 1975), p. 369.
- [67] Y. Tatsumi, H. Shukuno, M. Yoshikawa, Q. Chang, K. Sato and M. W. Lee J. *Petrology* **46**, 523 (2005).
- [68] Y. W. Kil, H. J. Shin and B. K. Ko, *Jour. Korean Earth Science Society* **28**(3), 324(2007).
- [69] J. G. Gung and J. M. Lee, *The Study of Igneous Rocks*(Sigma Press, Seoul, 2000), pp. 64~69.
- [70] 김용준, *화성 암석학*(전남대학교 출판부, 전남, 1998), p. 77.
- [71] 이민성, *화성암성인론*(민음사, 서울, 1988), pp. 122.
- [72] G. M. Friedman and J. E. Sanders, *Principles of sedimentology*(Wiley, New York, 1978), pp. 138~139.

- [73] 문건주, *광상성인론*(민음사, 서울, 1999), pp. 143~145.
- [74] 백인성, *국제 지층구분지침서*(민음사, 서울, 1994), pp. 152~153.
- [75] F. Dobran., *Volcanic processes : mechanisms in material transport*(Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001), pp. 412~413.
- [76] C. T. A. Lee, *Science* **306**, 64 (2004).
- [77] J. B. Park and S. T. Kwon, *Jour. Petrol. Soc. Korea* **5**, 66 (1996).
- [78] V. G. Bhide, *Mössbauer Effect and Its Application*(Tata Mcgraw-Hill, New Deli, 1973), pp. 273~274.
- [79] C. S. Lee and C. Y. Lee, *J. Kor. Mag. Soc.* **7**, 232 (1997).
- [80] M. Liu, H. Li, L. Xiao, W. Yu, Y. Lu and Z. Zhao, M. Liu et al, *Journal of magnetism and magnetic materials* **294**, 294 (2005).
- [81] G. J. Long, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*(Plenum Press, New Work, 1993), pp. 132~153.
- [82] S. R. Hong, *Hyperfine Interactions* **57**, 222 (1990).
- [83] G. M. da Costa, E. G. da Silva and M. F. de J. Filho, *Hyperfine Interactions* **67**, 501 (1991).
- [84] J. J. Fripiat. *Advanced techniques for clay mineral analysis*(elsevier scientific publick company amsterdam, 1982), pp.123~128.
- [85] 한라산 생태문화연구소, *한라산의 지형지질*(각, 제주, 2006), pp. 15~25.
- [86] D. Perkins, *Mineralogy, 2nd ed.*(Prentice Hall, N.J., 2002), p. 309.
- [87] S. K. Hwang, M. W. Lee, C. K. Won, K. S. Woo, K. C. Lee, *Jour. Petrol. Soc. Korea* **12**(4), 184 (2003).
- [88] 김이덕 외, *활용지구화학*(서울대학교출판부, 서울, 1993), p. 168.
- [89] Y. S. Zhang, Y. H. Kim and K. C. Song, *Kor. J. Soil Sci.* **35**, 145 (2002).

감사의 글

논문을 무사히 마치고 그간의 시간을 돌이켜 보니 무척 아쉬운 시간 뿐 아니라, 여러 즐거웠던 시간들과 함께 여기까지 무사히 올 수 있도록 도와주신 모든 분들에 대한 감사함이 가장 크게 다가옵니다.

우선 매우 부족한 제 논문을 끝까지 지도해주신 고정대 교수님께 무어라 감사의 마음을 전할지 모르겠습니다. 가까운 곳에서 언제나 제 용기를 북돋아 주시고 논문에 대한 조언도 해주신 최치규 교수님과 여러모로 도움주시고 논문에 대한 좋은 지적도 많이 해주신 김두철 교수님, 현동걸 교수님, 그리고 먼 곳에서 오셔서 논문을 정성껏 봐주신 윤인섭 교수님께도 감사한 마음 이루 말할 수 없습니다. 대학원 생활 동안 관심과 지도를 해주시던 유영훈 교수님과 김용주 교수님, 그리고 현남규 교수님께도 감사의 마음을 전합니다. 최근에 뵈게 되어 도움을 주신 우종관 교수님께도 감사함을 전합니다. 또한 강영봉 교수님, 강동식 교수님, 김세현 교수님께도 감사함을 전합니다. 지금은 고인이 되셨지만 류재연 교수님과 오상식 교수님 그리고 강정우 교수님께도 감사함을 전합니다. 학과에 있는 조교 선생님 그리고 같은 대학원에서 수학한 강동우 선생님, 윤태건 선생님을 비롯하여 수업과 연구 그리고 기타 다양한 면에서 수많은 좋은 인연을 맺었던 선후배들 모두에게도 감사의 마음을 전합니다. 특히 조언을 주신 이상철 교수님과 이창준 선생님께도 감사함을 전합니다. 지금은 은퇴하셨지만 대학원 초기 저를 지도해 주셨던 홍성락 교수님과 은사님이신 사모님께도 감사함을 전합니다.

이 자리에 있기까지 또 다른 곳에서 나와 한 몸처럼 같이 하는 가족 화순, 수경, 성빈 모두에게 감사함을 전합니다. 또한 저의 승원을 옆에서 말없이 지켜봐 주시던 외삼촌을 비롯한 여러 친지분들께도 감사의 마음을 전합니다. 더욱이 언제나 크나큰 바위처럼 또는 큰 버팀목과 같은 존재인 어머니님과 아버지님, 장모님과 장인어른께도 감사함을 전합니다.

