

Mössbauer 분광법과 X-선 회절법을 이용한 제주도 화산암의 연구

홍성락*

1. 서론

Co^{57} 동위원소의 γ -선 공명 흡수현상을 이용한 Mössbauer 효과에 대한 연구 (T.Komatsu et al, 1980 ; G.J.Baldha et al, 1994 ; S.C. Bhangava et al, 1980 ; L.K.Leung et al, 1985)는 소량의 Fe 원자에 대해서도 좋은 감응도를 가지고 있으며 분해능도 우수하므로 제주도 화산암과 같은 암석연구에 국내외적으로 널리 활용되고 있다.

최근들어 L.Zhang 과 C.Lim 등은 Pyroxene 광물내에 존재하는 Fe 이온의 local structure에 대해 Mössbauer spectroscopy를 이용하여 규명하였고 (L.Zhang et al,1992;C.Lim et al,1993), J.Stanek 과 H.Annersten등도 각각 olivine에 내포되어 있는 Fe^{2+} 과 Mg^{2+} , Fe^{2+} 과 Ni^{2+} 의 cation ordering 에 대해 Mössbauer spectroscopy를 이용하여 그결과를 보고하였으며(J.Stanek et al, 1986;H.Annersten et al,1986) 그 밖에 spinel ilherzolite(C.Böttger, 1994), stanrolite(Moacir I. da Costa Jr, 1994), grunerite(M.S.Ellid, 1994), treoctahedral mica(D.G.Rancourt et al, 1992)등 수많은 광물에 대한 구조적 연구를 위해 Mössbauer spectroscopy를 이용한 연구보고가 있었다. 특히 광물속에 함유되어 있는 여러 가지 형태의 화합물에 대한 구조학적 연구가 계속되어 왔고 이에 따른 분석기술도 다양화, 세밀화되었다. H.E.Jamieson 등은 spinel 과 olivine 사이에 존재하는 Mg^{2+} 와 Fe^{2+} 의 분포형성에 대해 연구하였으며(H.E. Jamieson et al, 1994) B.A.wechsler등은 ilmenite의 결정 구조에 대해 발표한 바 있다. 또한 여러형태의 광물에 대한 다각적연구가 최근에 급속한 진전을 보

* 제주대학교 자연과학대학 물리학과 교수

이고있다(T.Armbryster, 1993; W.A.Dollase et al,1993).

제주도에 대한 지질학적, 광물학적 연구는 1925년 S.Nakamura등이 최초로 수행하였고 최근 제주도 화산암에 대한 암석학적, 지구화학적 연구(M.W.Lee, 1983)가 이루어져 이 지역 환경에 대한 연구에 관심을 모으고 있으나 이 광물들의 내부적 구조 및 기초적 물성연구는 크게 미흡한 실정이다. 근래에 발표된 연구논문에 의하면 제주도 화산암내에는 다량의 철화합물이 포함되어 있음이 확인되었고, 이성분은 Al등과 마찬가지로 토양의 성질에 막대한 영향을준다(이문원,1985). 뿐만아니라 화산암 내부에 포함된 Fe 이온의 원자가 상태는 화산이 분출되어 응결되는 과정에 적지 않은 정보를 내포하고 있어 화산암에서 지구 내부 물질인 마그마에 이르기까지 자료를 제공하게 되므로 화산암 내부의 철 원자나 이온에 대한 구조적 연구는 흥미있는 과제가 아닐 수 없다.

문헌조사에 의하면 홍등은 Mössbauer spectroscopy을 이용하여 제주도 화산암의 물리화학적 연구를 수행 하였다(Sung Rak Hong, 1990). 따라서 본 연구에서는 제주도 지표면에서 지하 150m까지 깊이 별로 화산암을 채취하여 Mössbauer spectroscopy와 XRD를 이용하여 제주도 화산암에 포함된 원소의 성분분석과 Mössbauer 스펙트럼으로부터 이성질체이동, 사중극자분열 등과 같은 Mössbauer parameter를 분석하므로써 제주도 화산암의 물리화학적인 특성을 규명하고자 한다.

II. 실험

1. 시료제작

제주지역의 화산암시료는 하귀근처의 동귀, 애월 과 한림사이의 귀덕, 고산 근처의 영락지역에서 지하 50m부터 150m 까지 깊이별로 채취하였다.(농업기반공사 제주지사의 도움을 받음)

채취된 화산암시료는 막자사발로 100mesh 정도의 분말로 만들어 X-선회절과 Mössbauer 스펙트럼 측정용시료로 사용하였다. 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼을 측정하기 위하여 직경 15mm, 두께 0.7mm의 구리로 만든 원판형 홀더에 화산암 분말을 넣고 세로판 테이프로 밀착시킨 후 Mössbauer 흡수체로 사용하였다.

2. 실험방법

1) Mössbauer 분광분석

본 실험에서 사용한 Mössbauer분광기(미국 Austin사의 S-600)는 등가속도 형으로서 Controller로 제어되며 측정된 data들은 personal computer의 hard disk 에 저장할 수 있도록하였다.

Mössbauer스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer spectrometer로 측정하였으며, γ -선원은 Dufont 회사제로 rhodium 에 dope시킨 실은 상태의 ^{109}mCo 단일 선원을 사용하여 측정하였다. Mössbauer 스펙트럼을 측정할 때 source 와 detector 사이의 거리는 120mm로 유지하였고 Doppler 속도는 $\pm 16\text{mm/sec}$ 가 되도록 조절하였다.

또한 Mössbauer 스펙트럼분석은 Lorentzian function을 사용한 least square fitting 방법으로 수행하였다.

2) X-선 회절분석

본 연구에 사용된 X-선 회절분석기는 Rigaku Cooperation 의 Rint 2000 Series중 Model No.2200 전자동 X-선 diffraction 이었고, X-선은 Ni filter를 통과하여 얻은 파장이 1.542495 \AA 인 $\text{CuK}\alpha$ 선이었다. X-선 회절선 측정은 2θ 의 범위가 $5\sim 50^\circ$ 사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20mA, 가속전압은 30KV이고 X-선의 Scan speed 는 $0.01^\circ/\text{분}$ 으로 하였다.

III. 결과 및 분석

제주도 서부 지역의 특정지역에서 채취한 화산암에 포함된 주요 구성 광물들을 확인하기 위해 Mössbauer 분광 분석에 사용된 시료는 영락지구의 지하 69m(Sample A), 지하 50m(Sample E) 귀덕지구의 지하 68m(Sample C), 지하 51m(Sample D) 동귀 지구의 지하51m(Sample B), 지하 150m(Sample F)에서 채취한 시료이며, 이들에 대한 상온에서의 Mössbauer 스펙트럼은 Fig.1 과 같은 결과를 얻었다. 스펙트럼에 나타난 흡수선은 시료의 채취지역과 깊이에 관계없이 중앙에 모두 3쌍의 quadrupole splitting 이 중첩되어 있는 형태와 함께 Sample C,D,F 에서는 magnetic hyperfine splitting에 의한 흡수선도 나타나 있

는 것을 볼 수 있다.

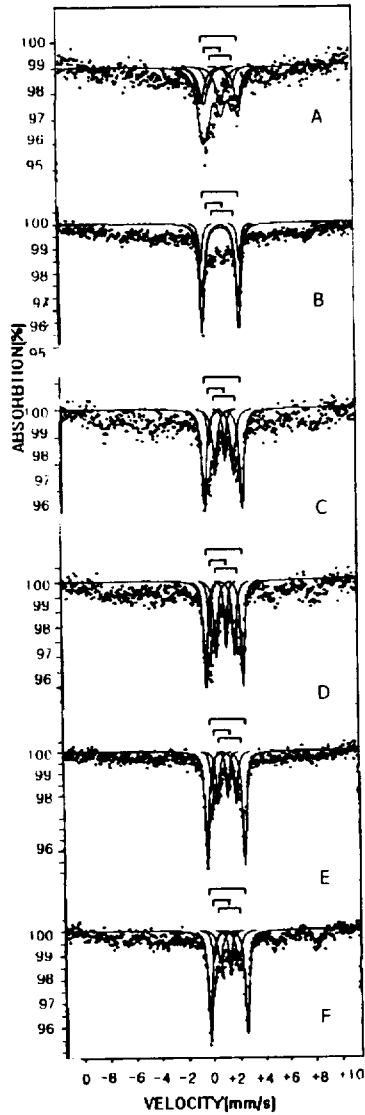


Fig 1. Mössbauer spectra for volcanic rock samples taken from Jeju Island

여기서 제주도 화산암의 한 성분인 FeO는 독립된 형태로 존재하는 것이 아니라 화합물을 구성하는 요소로 작용된다고 생각되어진다. 또한 Fe₂O₃의 함량이 적기 때문에 Fe 또는 Fe₂O₃에 의한 magnetic hyperfine splitting에 의한 흡수선은 미세하게 나타남을 알 수 있다. 이러한 Mössbauer 스펙트럼은 C.L.Herzenberg가 조사한 화산암에 대한 Mössbauer 스펙트럼과 유사한 형태임을 알 수 있다(C.L.Herzenberg et al, 1971). 실제 화산암을 이루는 광물로는 조암광물인 quartz, pyroxene, olivine, feldspar와 소량의 magnetite, hematite, apatite로 분류할 수 있다.

C.L.Herzenberg가 조사한 스펙트럼과 비교해보면 제주도 화산암에 대한 Mössbauer 스펙트럼에서 3 쌍의 quadrupole splitting은 각각 감람석(olivine), 휘석(pyroxene)과 티탄철광(ilmenite)에 의한 것으로 분석할 수 있다. 이것으로 보아 제주도 화산암의 구성광물 가운데에는 감람석, 휘석과 티탄철광이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있다. 감람석은 조암 규산염 광물로서 화학조성은 (Mg, Fe)SiO₄ 이고 Mg가 많은 것은 고토감람석(Forsterite)이라하며 Fe가 많이 포함되어 있는 것을 철감람석(fayalite)이라 한다. 휘석은 조암 규산염 광물의 일종으로 화학조성은 M^{II}₂(SiO₃)₂ 로 표현되며 여기서 M^{II}는 Fe^{II}, Mg, Ca이다. 그리고 대부분의 화산암에 함유되어 있는 티탄철광의 화학조성은 FeTiO₃이며, Fe대신 Mg가 함유되는 경우도 있다. 따라서 화산암을 구성하는 광물 가운데 ⁵⁷Fe 동위원소로 나타내어질 수 있는, 즉 Fe가 포함되는 광물로서 감람석, 휘석, 티탄철광들이 주류를 이루고 있으며 이것은 이전 결과와 잘 일치한다. 특히 휘석인 경우 제주도에 많이 분포되어 있는 현무암의 주성분 광물임을 고려하면 위의 결과가 잘 일치함을 알 수 있다. table 1에 의하면 이 세 성분의 광물에 대한 isomer shift값은 감람석의 경우 1.078~1.101mm/s, 휘석은 1.146~1.176mm/s, 티탄철광은 0.539~0.616mm/s의 값을 가진다. 이로부터 제주도 화산암에 존재하는 철의 원자가 상태는 거의 Fe²⁺임을 알 수 있다.

Table 1. Mössbauer parameters for volcanic rock samples taken from Jeju Island at 300K.

Sample		Fe+2 doublet (olivine)		Fe+3 doublet (ilmenite)		Fe+2doublet (pyroxene)	
		I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.
		mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s
A	Parameter	1.099	2.892	0.539	1.306	1.146	1.773
	Area(%)	37.75		42.86		19.39	
B	Parameter	1.101	2.887	0.612	1.255	1.171	1.441
	Area(%)	61.64		14.74		23.61	
C	Parameter	1.078	2.934	0.616	1.245	1.176	1.432
	Area(%)	51.57		15.06		33.37	
D	Parameter	1.097	2.897	0.612	1.255	1.171	1.441
	Area(%)	44.50		20.96		34.54	
E	Parameter	1.078	2.934	0.616	1.245	1.176	1.432
	Area(%)	58.32		16.97		24.71	
F	Parameter	1.099	2.892	0.609	1.259	1.169	1.446
	Area(%)	57.84		17.71		24.45	

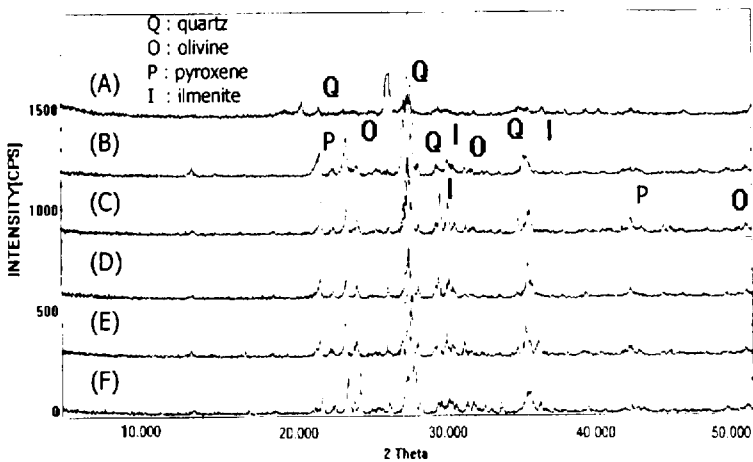


Fig 2. X-ray diffraction patterns for volcanic rock samples taken from Jeju Island.

제주도 화산암의 구성광물인 감람석, 휘석과 티탄철광의 quadrupole splitting 값은 각각 2.887~2.934mm/s, 1.432~1.773mm/s, 1.245~1.306mm/s로써 깊이에 따른 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 quadrupole splitting 값은 ^{57}Fe 핵 주위의 전기장 기울기에 의한 영향이 크게 작용되며, 이 전기장 기울기는 핵 주위의 전하나 이온 분포에 많은 영향을 받게 된다.

따라서 제주도 화산암의 채취지역 및 깊이에 따른 quadrupole splitting 값의 변화가 없다는 것은 각 구성광물의 화학조성이 거의 동일하게 이루어져 있다고 볼 수 있다.

Mössbauer 스펙트럼의 공명 흡수면적은 화산암시료에 함유되어 있는 Fe 양과 관계가 있다. 따라서 각 지역의 화산암에 존재하는 olivine, pyroxene 그리고 ilmenite의 공명흡수 면적을 계산하면 각각의 구성광물에 함유되어 있는 Fe 양을 비교할 수 있다. table 1에 보인바와 같이 공명흡수 면적은 주로 olivine 과 pyroxene에 의한 것으로 볼 수 있으며, 이것은 화산암에 함유되어 있는 Fe 가 주로 olivine 과 pyroxene에 포함되어 있음을 나타낸다. 또한 공명흡수 면적은 시료의 채취지역 및 깊이에 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

제주도의 3개 지역에서 채취한 6개의 화산암시료에 함유된 구성광물을 추적하기 위하여 X-선 회절선을 조사하였다.

Fig.2는 제주지역의 화산암시료에 대한 상온의 X-선회절선을 나타낸 것이며 측정된 X-선 회절선들은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard)카드와 비교하여 구성광물을 확인하였다. 화산암시료에 대한 결정구조는 2θ 를 $5^\circ \sim 50^\circ$ 범위에서 조사하였으며 Fig.2에 나타난 대부분의 강한 회절피이크들은 quartz(SiO_2)에 의한 피이크를 나타내고 2θ 가 36.46° , 35.65° , 32.26° 부근의 피이크는 olivine에 의한 피이크를, 13.71° , 29.93° , 35.73° 부근의 피이크는 pyroxene에 의한 피이크를, 32.48° , 35.2° , 53.0° 부근의 피이크는 ilmenite에 의한 피이크를 나타내고 있다. 이로부터 제주지역의 화산암에는 quartz, olivine, pyroxene, ilmenite 등의 광물이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있다. 화산암시료에는 산화철 광물이 함유되어 있지만 이를 확인할 수 있는 뚜렷한 회절 피이크가 나타나지 않는 것은 산화철광물들의 격자구조에서 Al 이온과 같은 불순물이 Fe 이온과 다량치환되어 회절피이크의 위치가 이동하여 quartz, olivine, pyroxene, ilmenite 등에 의한 강한 회절피이크 위치와 겹쳐져 피이크폭이 넓어졌기 때문이거나 혹은 이들시료에 함유된 결정질 산화철의 함량이 매

우 적기 때문으로 생각된다.

IV. 결 론

제주도 서부의 특정지역에서 깊이에 따라 채취한 화산암에 대해 XRD를 이용하여 구성 광물을 분석하고 Mössbauer 스펙트럼을 측정하여 화산암을 구성하는 광물내의 Fe 이온에 대한 물성을 조사한 결과는 다음과 같다.

화산암의 Mössbauer 스펙트럼 으로부터 olivine, pyroxene, ilmenite에 의한 세 쌍의 quadropole splitting을 얻었고, 이성질체 이동 값으로부터 각 광물에 함유된 Fe는 약간의 Fe³⁺를 제외하고는 거의 모두 Fe²⁺상태임을 확인하였다. 또한 화산암시료들의 공명흡수면적을 비교해본 결과 Fe는 주로 olivine과 결합되어 있으며 Fe의 양은 깊이에 따라 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 화산암에 대한 X-선 회절실험 결과에 의하면 화산암에는 quartz, olivine, pyroxene, ilmenite등이 주성분을 이루고 있으며 hematite와 magnetite와 같은 산화철 광물의 정점이 약하거나 관측하기 어려운 것은 결정질 산화철 광물의 격자구조에 Al 이온과 같은 불순물이 Fe 이온과 다량치환 되어 각 정점의 2θ가 약간 이동되어 SiO₂등의 강한 회절 정점과 겹쳐져 회절선폭이 넓어졌기 때문이다.

참 고 문 헌

- B. A. wechsler and C. T. Prewitt, American Mineralogist., 69, 176(1984).
 C.L.Herzberg and D.L.Riely, Phys. Earth Planet Interiors 4,204(1971).
 C. Lim, Lo Zhang and S.S. Hafner, Americann Mineralogist., 78, 8(1993).
 C. Bötter, Hyperfine Interactions., 91(1994).
 D. G. Rancourt. M. Z. Dang and A. E. Lalonde, American Mineralogist., 77, 34(1992).
 G. J. Balधा and R. G. Kulkarni, Solid state commun., 49, 169(1994).
 H. Annersten, T. Ericsson and A. Filippidis, American Mineralogist., 67, 1212(1986).
 H. E. Jamieson and P. L. Roeder, American Mineralogist., 69, 176(1994).
 J. Stanek, S. S. Hafner and J. A. Sawicki, American Mineralogist., 78, 8(1986).
 L. K. Leung, E. J. Evans and A. H. Morrish, Phys. Rev. B8, 29(1985).
 L. Zhang and S. S. Hafner, American Mineralogist., 77, 462 (1992).
 이문원, 한국지구과학 교육연구회지., 6, 49(1985).

- Moacir I. da Costa Jr, *Hyperfine Interactions.*, 83(1994).
- M. S. Ellid, *Hyperfine Interactions.*, 83(1994).
- M. W. Lee, *Petrology and geochemistry of jeju volcanic Island, Korea, Series III(The Science Reports of the Tohoku University, Japan).*, vol. 14, P.177(1983).
- S. C. Bhangava and N. Zeman, *Phys. Rev.* B21, 1717(1980).
- Sung Rak Hong, Gug Haley and J.G. Mullen, *Hyperfine Interactions.*, 57(1990).
- T. Komatsu and N. Soga, *J. Appl. Phys.* 51, 601(1980).
- T. Armbryster, *American Mineralogist.*, 78, 260(1993).
- W. A. Dollase and C. R. Ross II, *American Mineralogist.*, 78, 627(1993).