

제주 송이의 Mössbauer 효과

최 원 준 · 고 정 대 · 홍 성 락
제주대학교 자연과학대학 물리학과

요 약

제주 송이시료에 포함된 철 화합물에 대한 상온에서의 미시적 분석을 위해 X-선 형광법과 X-선 회절법 그리고 Mössbauer 분광법을 이용하였다. X-선 형광법과 X-선 회절법에 의하면 송이시료는 SiO₂와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있고, SiO₂의 함량이 55 wt%이하로 염기성 또는 초염기성인 제주화산암이 송이의 모재임을 추정 할 수 있었다. 또한 Mössbauer 분광법으로 분석한 송이시료에는 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite 등의 산화철광물이 포함되어 있음을 확인 할 수 있었으며, 송이시료의 철의 원자가상태는 일부분의 Fe²⁺를 제외하고는 대부분 Fe³⁺임을 확인할 수 있었다.

1. 서 론

제주도는 화산활동의 결과로 형성된 섬으로 한반도의 지질시대에 있어서 화산활동이 활발한 신생대 3기에서 4기에 걸쳐 형성된 것으로 보고되고 있으며, 지질학적으로 영남통으로 알려져 있다. 문헌조사에 의하면 제주지역의 서귀포지층은 유문암 및 안산암질 현무암이 주류를 이루고 있으며, 화석의 분석에 의해서도 제주지역은 제4기 플라이스토세의 주 화산활동 결과로 이루어진 섬으로 추정되며 그 후로 지표 물질들이 풍화와 변성작용에 의해 지각의 성분이 변화되어 왔음을 짐작할 수 있다[1]. 이 당시 형성된 제주화산암들은 제주의 고 환경을 추측할 수 있는 좋은 실험대상이 된다[2]. 한편 화산활동의 또 다른 산물인 화산분출물들로 이루어진 기생화산들이 한라산을 주 봉으로 주위에 다수 산재해있어 제주의 독특한 지형을 이

룬다. 이들 기생화산은 오름이라 불리며 최근 관광 자원으로서도 많은 관심이 되고 있다. 오름의 형성은 마그마 분출시 다공질의 화산사와 같은 분출물 들이 모여 이루어 졌으며, 송이가 주 구성 광물로 포함되어 있다.

제주도에 대한 지질학적 광물학적 연구는 1925년 S. Nakamura 등이 최초로 수행하였으며, 최근에 제주도 화산암, 토양과 토기의 성분 등에 대한 Mössbauer 분석 자료가 발표되었다[3,4,5]. 송이의 일반적인 물리적 성질에 의하면 다량의 원적외선이 방출되며 다공질이어서 물 흡수력이 좋고 흡착성질이 좋아 화장품의 재료로서 쓰이고도 하고, 환경 필터인 흡착재료 및 건축자재로서도 각광을 받고 있다. 이런 송이들은 비교적 다른 화산암에 비해 철화합물의 함유량이 많지만 이 철화합물의 연구에 있어서 미시적 접근이 가능한 Mössbauer 분광법에 의한 물성연구는 미흡한 실정이다[2,6,7]. 따라서

암석 분석에서 뿐만 아니라 지질학과 지구과학에서 토양이나 광물의 화학조성분석에 쓰이는 측정법인 X선 형광분석 자료와 함께 Mössbauer 분광법과 XRD방법을 이용하여 철 산화물에 대한 더욱 정밀한 분석을 하고 이를 통해 송이의 물성을 좀더 명확하게 규명 코져 한다.

II. 실험 재료 및 방법

본 실험의 재료는 제주시의는 4 개 오름의 송이로 A(윗세오름), B(연동민오름), C(노루생이오름), D(삼의양오름)에서 채취하였다. X-선 형광분석은 서울대학교 기초과학 교육연구공동기기에 시험·분석 의뢰하였고 시료의 분석조건은 40 KV, 30 mA, 시편은 시료 0.6 g 과 용제(Li₂B₄O₇, lithium tetraborate) 6 g 을 혼합하여 제작 후 검량선을 측정하였다. LOI(loss of ignition)은 상온과 950 °C의 온도에서 시료의 무게를 측정하여 감소율에 대한 백분율이다. X-선 회절 분석용 시료로 이용하기위해 시료는

공기 중에서 충분히 건조시켜 63 μm이하가 되도록 분말로 분쇄한 후 시료로 사용하였고, X-선 회절선($\lambda=1.542495 \text{ \AA}$ 인 CuK α 선) 측정은 2 θ 의 범위가 5~50°사이에서 실시하였으며, 측정 시 조건은 30 mA, 40 kV 이고 주사 속도는 4°/분으로 하였다.

Mössbauer 흡수체인 시료는 전자저울로 시료의 양이 10 mg/cm² 가 되도록 측정후 유압기로 5000 psi의 압력을 가하여 직경 21 mm, 두께 1 mm 의 원판모양으로 만들어 Al foil로 양면을 봉하여 사용하였다. 본 실험에 사용된 Mössbauer 분광기는 미국 Austin 회사의 S-600 이고 γ -선 원은 Dupont 회사제로 6 μm 두께의 rhodium에 dope된 10 mCi Co⁵⁷ 단일 선원을 사용하였으며, 상온에서 γ -선 원과 검출기 사이의 거리는 120 mm 로 유지하고 48시간이상 동안 공명흡수선을 측정하여 측정계수가 약 4×10⁵ ~ 5×10⁵ 이 되도록 하였으며 Doppler 속도는 ±16 m/s 가 되도록 조절하였다. 스펙트럼분석은 Gaussian 과 Lorentzian 함수를 사용한 최소자승법으로 수행하였다.

Table 1. XRF of scoria samples taken from Jeju city at 300 K.

sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	LOI	total
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
A	39.84	20.60	2.87	14.15	3.32	5.41	2.41	0.81	0.18	0.82	9.59	100
B	39.89	13.28	2.70	14.08	4.16	4.20	-	1.24	0.20	0.31	19.94	100
C	40.29	20.28	3.28	15.53	4.13	5.22	1.54	0.80	0.14	0.53	8.27	100
D	46.05	16.09	2.36	12.63	5.69	5.77	2.89	1.98	0.16	0.52	5.87	100

III. 결과 및 논의

1. X-선 형광분석

송이시료의 화학조성에 관한 X-선 형광분석의 결과는 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 의하면 송이시료의 주 구성성분의 함량으로 최고 46.05 wt% 에서 최저 39.84 wt% 의 SiO₂을 포함 하고 있으며 철 산화물 Fe₂O₃인 경우 최고 15.53 wt% 에서 최저 12.63 wt% 로 나타나고 있다. 이로써 Fe₂O₃ 및 Al 및 TiO₂의 함양에 있어서 일반적으로 알려진 맨틀에서의 함량에 비해 많이 함유되어 있음을 알 수 있다. 시료들의 SiO₂ 함량이 D는 46 wt% 이하로서 염기성, 나머지 A,B,C 시료는 45 wt%이하의 초염기성의 화성암의 성질을 이루며 다른 문헌의 송이처럼 55 wt%이하로 염기성 또는 초염기성 성질을 띠고 있다[7]. 이로부터, 제주 현무암이 4개 시료의 주 모재임을 [2] 알 수 있다. 한편 지구내부의 맨틀지역으로부터 지표로 분출시 생성되는 마그마 산출물인 화산암들의 일반적인 조성도 이와 비슷하므로, 송이 또한 마그마 분출당시 급격히 식으면서 생성된 물질임을 알 수 있고, 지각 내부의 산성암인 심성암에 비해서도 SiO₂의 함량이 적다[8]. SiO₂의 함량에 있어서 D 시료인 경우 다른 샘플보다 많은 이유는 비교적 천천히 식으면서 규소 분화가 덜 이루어진 것이며, A,B,C 시료는 마그마 분출시 정출 과정에서 지각에서 화산불출물이 급속히 식어 공기가 빠져나가고 규소분화가 급속히 되어 비교적 함량이 적어진 것으로 추정된다[8], 시료 B는 다른 시료들에 비하여 LOI량이 높은 이유는 도심에 가까이 위치하고 있어서 기타 물질이 많이 함유된 원인일 것으로 추정된다.

송이의 색은 대부분 붉은색에서 흑갈색을 띠며 이는 시료에 Fe₂O₃ 및 MgO가 비교적 많이

함유되어 있기 때문이다.

2. X-선 회절분석

채취한 송이시료에 대하여 X-선 회절선을 조사하였으며 이 결과로부터 측정된 X-선 회절선들은 JC PDS(joint committee on power diffraction) 카드와 비교하여 구성광물을 확인한 결과는 Fig. 1에 나타냈다.

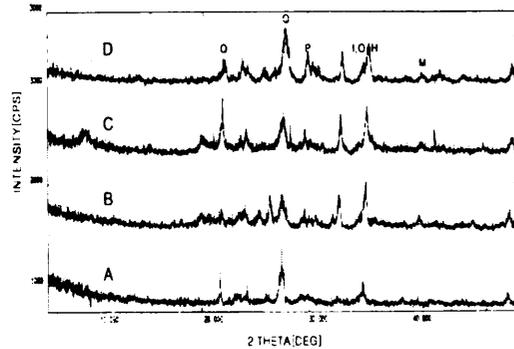


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of scoria amples taken from Jeju City.

(Q) quartz, (H) hematite, (M) magnetite, (O) olivine, (P) pyroxene and (I) ilmenite.

Fig. 1의 주 피크를 이루는 대부분의 강한 회절 피크들은 quartz(SiO₂)에 의한 것이다. 이로써 X-선 형광분석에서처럼 quartz(SiO₂)의 함량이 높게 나타난 것과 일치한다. 또한 2θ가 36.46°, 35.65°, 25.64° 부근의 피크들은 olivine, 13.71°, 29.93°, 35.73° 부근의 피크들은 pyroxene, 32.48°, 35.2°, 53° 부근의 피크들은 ilmenite, 24.21°, 33.15°, 49.47° 부근의 피크들은 hematite, 35.43° 와 43.05° 부근의 피크들은 magnetite에 의한 피크를 나타내고 있다. 송이시료에는 quartz, olivine, pyroxene와 ilmenite 등의 광물과 hematite와 magnetite 등의 산화철 광물이 포함되어 있음을 확인할 수 있다.

한편 A시료의 X-선 회절선에서 송이시료에

포함된 hematite와 magnetite의 피크가 비교적 약하게 나타나고 이것은 함량이 약 10 %와 7 % 이하여서 피크가 잘 나타나지 않은 것으로 추정된다[9]. 또한 격자 내에서 Al과 Fe이온은 이온반경이 비슷하기 때문에 동형치환이 발생하여 단위세포 매개변수들을 변화시켜 피크 위치를 약간 이동시키거나 또한 질량흡수계수에도 영향을 미치며, 다른 광물들의 피크의 위치가 겹쳐져서 피크 폭이 넓어지기 때문에 X-선 회절로는 식별이 어렵다[10]. 이로 인해 B, C, D 시료인 경우 피크의 폭이 넓어져 있고 또한 피크 위치가 다소 이동되어서 나타나고 있다.

제주 화산암과 토양에 많이 포함된 ferrihydrite는 송이인 경우 비결정질로서 강도가 큰 X-선 회절스펙트럼이 나타나지 않았으며, 이는 농도가 높지 않아 X-선 회절법으로 검출할 수 없었기 때문으로 4개 시료의 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 50 g/kg ~ 100 g/kg 이하일 것이다 [11].

3. Mössbauer 분광분석

4개 지역의 송이 시료 A, B, C, D의 상온(300 K)에서 측정한 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 2과 같고 Mössbauer 스펙트럼에서 Gaussian과 Lorentzian 함수를 이용한 least square fitting법으로 구한 Mössbauer parameter 값들은 Table 2에 나타내었다. 4개 지역에서 Mössbauer 스펙트럼의 흡수선은 중앙에 시료 모두 3쌍의 quadrupole splitting이 중첩되어 나타나고 있으며 중앙에 있는 1쌍의 이중선의 강도가 강한 특성을 보이고 있다. 이것은 ilmenite로 추정된다. 또한 시료 A, B, C, D에 포함된 광물의 이성질체 이동 값은 각각 olivine은 1.166 mm/s ~ 1.169 mm/s, pyroxene은 0.580 mm/s ~ 0.583 mm/s, ilmenite은 0.241 mm/s ~ 0.247 mm/s 의 값을 가지므로 각 시료별로 거의 비슷한 값을 갖는다.

또한 Table 2에 의하면 육중선에 해당되는 광물인 hematite와 magnetite의 이성질체 이동 값도 시료별로 거의 비슷한 값을 가지고 있다. 이들 송이 시료에 비교적 많이 함유된 광물인 ilmenite의 이성질체 이동 값이 0.240 ~ 0.583 mm/s 범위에 있다. 이것은 중앙의 강한 이중선의 피크가 Fe^{3+} 이온상태임을 알 수 있다.

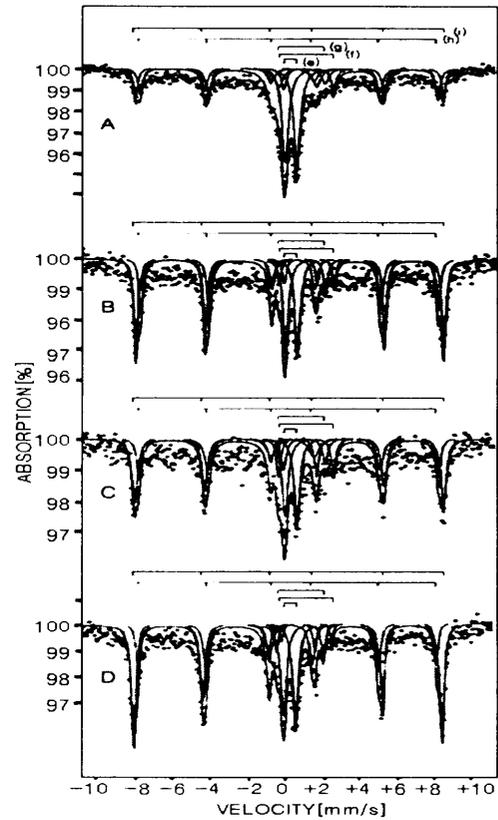


Fig. 2. Mössbauer spectra of the scoria samples taken from Jeju city. (e) ilmenite, (f) olivine, (g) pyroxene, (i) hematite and (h) magnetite.

송이시료의 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 각 광물의 quadrupole splitting 값 들은 시료 A와 B는 0.632 mm/s ~ 2.670 mm/s, 시료 C와 D는 0.627 mm/s ~ 2.661 mm/s의 범위의 값을 갖는 것으로 보아 채취 장소에 따른 quadrupole

splitting 값의 변화가 큰 변화는 없는 것을 알 수 있다.

한편 6중선의 원인이 되는 원자핵의 자기쌍극자와 자기장과의 상호작용에 의한 분열에 의한 2쌍의 육중선의 Mössbauer 스펙트럼은 각각 hematite와 magnetite에 대한 초미세자기장 값으로[12] Table 2에서 보인 것처럼 모든 시료에서 나타나고 있다. hematite의 초미세 자기장 값은 515.064 kOe ~ 510.207 kOe로 계산되어지고 있으며, magnetite에 대한 초미세자기장 값은 495.590 kOe ~ 498.689 kOe로 계산되어지고 있어 시료에 따라서 약간의 차이가 있음을 보여주고 있다. 또한 이들 값은 순수 hematite와 magnetite의 값 525 kOe와 505 kOe에 비해 작게 나타나고 있으며 이것은 hematite와 magnetite 격자에 의한 반자성 양이온의 부분치환으로 인해 발생한 내부자기질서의 붕괴로 인해 초미세자기장 값에 영향을 미쳤기 때문으로 Graham[13]과 Wang[14]의 결과와 일치하고 있다.

Mössbauer 스펙트럼으로부터 송이시료에 존재하는 광물인 olivine, pyroxene, ilmenite,

hematite와 magnetite의 공명흡수 면적을 구하고 각 구성광물에 포함되어 있는 철의 양을 비교 하면 철산화물간의 함유 비율을 추정할 수 있다. Table 2에서 알 수 있듯이 4개 시료의 주된 공명흡수 면적은 ilmenite, magnetite와 hematite에 의한 것으로 볼 수 있으며, 이들은 화산활동을 통해 생성되는 제주화산암의 일반적인 구성물이다. 이와 같은 사실로부터 송이시료에 포함되어 있는 철산화물은 주로 ilmenite, magnetite와 hematite에 포함되어 있음을 알 수 있다. ilmenite와 hematite는 산화광물로 분류되고 이들의 면적비의 시료별 차이를 이용하면, 만약 모든시료가 동일한 성분의 제주내부의 마그마에서 적출되었다고 가정한다면 A,B,C시료에 비해 D시료의 송이가 좀더 공기에 접촉이 잦아 산화과정을 통해 이들 함량이 많아졌음을 추정할 수 있다. 또한 ilmenite, magnetite, hematite의 각각의 isomer shift값에 의해 송이시료에 존재하는 철의 원자가 상태는 대부분이 Fe³⁺ 이온 상태임을 알 수 있다. 이는 또한 제주 화산암 시료[15]에 비해 Fe³⁺의 양이 많은 것으로 송이

Table 2. Mössbauer parameters of scoria samples taken from Jeju city at 300 K.

sam- ple		olivine		pyroxene		ilmenite		hematite			magnetite		
		I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	I.S.	Q.S.	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	kOe	mm/s	mm/s	kOe
A	para- meter	1.169	2.670	0.580	2.037	0.241	0.632	0.314	-0.350	515.064	0.224	-0.235	498.273
	area(%)	6.89		8.74		39.53		21.43			23.41		
B	para- meter	1.168	2.670	0.580	2.037	0.241	0.632	0.314	-0.350	515.345	0.224	-0.236	498.245
	area(%)	4.69		4.46		23.28		39.45			28.12		
C	para- meter	1.167	2.661	0.580	2.029	0.242	0.631	0.315	-0.350	513.398	0.225	-0.237	498.689
	area(%)	8.20		7.84		21.33		34.72			27.41		
D	para- meter	1.166	2.643	0.583	2.016	0.247	0.627	0.320	-0.346	510.207	0.230	-0.236	495.590
	area(%)	2.41		3.97		23.30		44.60			25.72		

가 비교적 공기와 접촉이 많았던 것을 알 수 있다.

한편 X선형광분석에서 알 수 있듯이 TiO₂성분이 비교적 일반적으로 알려진 맨틀 성분 보다 다소 많이 함유되어 있으며[8]. Mossbauer 분석에 의해 Ti를 포함하는 광물 ilmenite 성분의 함량이 총 철화합물 성분들 중에도 23-39 % 범위에서 나타나고 있기 때문에 Ti 성분이 철과 결합한 형태로 많이 포함되어 있음을 알 수 있다.

N. 결 론

4개 지역에서 채취한 송이에 대한 X-선 형광법 과 X-선 회절법 그리고 Mössbauer 분광법을 이용하여 이들 시료 내에 포함된 광물들의 물리화학적 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

X선 형광분석을 통해 SiO₂의 함량이 55 %이하로 초염기성 또는 염기성 화성암의 성질을 띠며 또한 Fe₂O₃ 및 Al 및 TiO₂의 함양에 있어서도 일반적인 맨틀의 함량에 비해 많이 함유되어 있으며 이는 제주화산암과 송이가 비슷한 특징을 가지고 있으며 따라서 제주 화산암이 송이의 모체임을 알 수 있다. 한편 위치에 따라 SiO₂의 함량의 차이는 마그마 분출과정에서의 규소분화 과정의 미소한 차이에 의한 것으로 여겨진다. 한편 X-선 회절 분석에 의하면 송이에는 SiO₂와 같은 규산염 광물의 주 피크를 확인할 수 있으며 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite등이 산화철 광물을 이루고 있음을 확인할 수 있다. 또한 샘플내에서 hematite와 magnetite 등의 산화철 광물의 피크는 약하게 나타나거나 피크가 다소 이동하여 나타난 것은 치환된 Al의 함량 증가로 X-선 회절선 폭이 넓어지거나, 다량의 규

산염 광물들의 강한 회절 피크와 이들 광물의 피크가 겹쳐서 나타났기 때문으로 여겨진다. 또한 송이의 Mössbauer스펙트럼으로부터 철 함유 광물질인 olivine, pyroxene와 ilmenite에 의한 quadrupole splitting을 얻었고 육중선은 hematite와 magnetite에 의한 magnetic hyperfine splitting으로 볼 수 있었다. 이들은 화산활동을 통해 생성되는 제주화산암의 일반적인 구성물이다. 4개 시료의 공명흡수 면적을 분석한 결과 철은 주로 ilmenite, hematite와 magnetite 광물에 포함되어 있었으며, isomer shift 값과 주 구성 산화철 광물의 Mössbauer스펙트럼면적 비로 부터 송이 시료에 함유된 철산화물들은 거의 Fe³⁺ 상태임으로 분석됐다. Ti는 ilmenite에 포함된 철산화물로 많이 함유되어 있다.

참 고 문 헌

- [1] 대한지질학회, 한국의 지질, 시그마프레스 (2002), pp. 293~295.
- [2] 홍성락, 고정대, 최원준, 한국자기학회지, 13 (6), 226(2003).
- [3] 강동우, "Mössbauer 효과에 의한 제주지역 찰흙에 함유된 Fe의 자기적 특성 연구", 『제주대학교대학원 박사학위논문』, 1997.
- [4] 북제주군, 제주대학교박물관, "제주고산리 유적", 『제주대학교박물관조사보고』 제23호, 1998.
- [5] M. W. Lee, Petrology and Geochemistry of Jeju Volcanic Ialsnd, Korea, Series III(The Science Reports of the Tohoku University, Japan), Vol 14, p.177.

- [6] Stevens, Pollak, White and Gibson, Mineral Data Handbook, Univ. North Carolina Pub. (1983).
- [7] 이시우, 서치호, 대한건축학회지, 9(1), 403 (1989).
- [8] 김영은, 광물학원론, 경성출판사(1993), pp. 421~453.
- [9] H. kodama, J.A.Mckeague, R.J.Tremblay, J.R. Gosslin and M.G.Townsend, Can.J. Earth. Sci., 1(14), 1(1977).
- [10] B.D.Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addition-wesley publishing company, pp.28 1~292(1978).
- [11] C.W.Childs, N. Matsye and N. Toshinaga, Soil Sci. Plant. Nutr., 2(37), 299(1991).
- [12] Kündig W.H., H.Bömmel, G.Constabis and R.H.Lindquist, phys. Rev. 142, 327(1966).
- [13] Graham R.C., S.B.Weed, L.H.Bowen and S.W. Boul, Clay Minerals 37, 19(1989).
- [14] Wang, Y.Zhou and J.Wu, Hyperfine Interactions 70, 1037(1992).
- [15] Sung Rak Hong, Jeong Dae Ko and Soon Hee Kim, Ungyong Mulli(kor.phys.soc.) 7(4), 297(1994).