

Mössbauer Spectroscopy에 의한 제주화산암의 구조적 연구(I)

洪性樂 · 崔致圭*

A Structural Study of Cheju Volcanic Rock
by Mössbauer Spectroscopy

Hong Sung-rak, Choi Chi-kyu

Summary

In this study, the Mössbauer parameters such as isomer shift and quadrupole splitting for powder samples of lava taken from three islands located in the southern part of Seoguiipo are measured at the room temperature.

The analysis of Mössbauer spectra shows that the major iron compounds of Cheju volcanic rock are composed of olivine, pyroxene and ilmenite.

In addition, the spectra have a six line magnetically hyperfine split pattern characteristic of impure hematite.

序 論

제주도는 지형 및 지질학적 특징에 의해서 크게 세부분으로 나눌 수 있다. 첫째는 해안저지대의 편평한 지형(해발 400m 이하의 지역), 둘째는 섬

의 중심부근에 위치한 한라산 덩어리, 셋째는 섬의 여기저기에 산재되어 분포하는 기생화산이다(이문원, 1984; 원종관, 1975). 이와같은 지형적인 특징은 제주도를 형성한 화산활동과 밀접한 관련을 갖고 있으며 그 활동은 크게 용암지대 형성단계, 한라산체 형성단계, 기생화산 형성단계로 구분할 수 있다.

이공대학 부교수 *이공대학 조교수

위의 각 단계는 만들어진 시기와 만들어진 물질이 각각 다르다. 그러나 제주도 화산암은 전반적으로 알칼리암 중에서 Na계열에 속하며, Fe를 포함한 주요 구성 광물로는 olivine [(MgFe)₂SiO₄], phroxene[(Ca, Mg, Fe)₂(SiO₃)₂] 그리고 약간의 ilmenite(FeTiO₃)이며 제주도의 화산암은 소량의 철을 함유하고 있음을 알 수 있었다(이상만, 1966).

본 연구에서는 제주도 부속도서인 서귀포 앞바다에 위치한 3개섬(설섬, 문섬, 범섬)에서 화산암을 채취하여 상온에서 그 화산암 속에 들어 있는 철원자의 전기적 및 자기적 물성을 연구하였고 연구된 값으로부터 제주도 화산암과 부속도서 화산암의 구성성분을 비교하였다.

물질의 물성연구에는 NMR, EPR, NQR, ESCA, Mössbauer spectroscopy 등 여러가지 방법이 이용되고 있으며 본 연구에서는 1958년 Mossbauer에 의해 발견된 Mössbauer spectroscopy(Frauenfelder, 1962; Werthein, 1964)를 이용하였다. 이 방법은 오늘날 물리학, 화학, 생물학, 금속학, 지질학 그리고 천문학등 여러분야에서 가장 중요한 연구 방법중의 하나가 되고 있다(Gibb, 1976). 이 방법은 통하여 화산암속에 포함된 Fe원자핵과 S전자와의 상호작용으로 생기는 철원자핵의 에너지 준위의 shift 즉 isomer shift, 철원자핵의 전기사중극자능률(quadrupole

moment)과 주위 전자들의 전기장 기울기와의 상호작용으로 일어나는 quadrupole splitting 그리고 공명흡수면적을 조사하였다. 이를 위하여서 Lorentzian profile을 최소자승법을 이용한 computer program을 사용하여 실험에서 얻어낸 Mossbauer spectrum을 computer로 분석하여 최적치의 Mossbauer parameter들을 구하였다.

實 験

1. 시료제작

본 실험에서 사용한 시료는 Fig.1에 표시한 설섬, 문섬, 범섬에서 채취한 화산암으로서 제주도 해안선과 떨어진 거리를 수직으로 하여 측정하였을 때 설섬이 0.45km로 가장 가깝고 문섬과 범섬은 1.3km로 동일한 거리에 위치하고 있음을 알았다(조맹수, 1986; 내무부, 1973).

따라서 Mössbauer 공명흡수선을 조사하기 위하여 위 지역에서 공기와 접촉이 비교적 적은 화산암을 채취한 후 막자사발에 넣어 고운분말($\phi = 0.03 \sim 0.05mm$)로 만들어 시료로 사용하였으며 문섬과 설섬의 화산암 분말은 녹색의 빛을 지녔으며

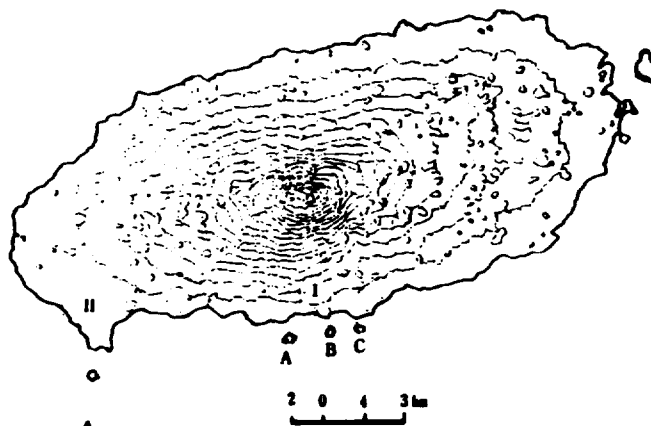


Fig.1 Sampling location of Cheju volcanic rock.

A : Bum-island B : Mun-island C : Sup-island

범섬의 분말은 연회색을 띠고 있었다. 그리고 각 시료는 약 50mg이 되도록 화학 천칭을 이용하여 평량하고 설탕과 혼합한 후 직경 2cm의 pallet로 만든 다음 시료의 산화와 수분의 침입을 막기 위하여 스카치테이프로 봉하여 사용하였다.

2. 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 등가속형 Mössbauer spectrometer(미국 Austin사)로써 속도범위는 0.01mm/sec~60mm/sec이며 실험장치의 개략

도는 Fig. 2에 나타내었다.

Spectrometer는 Motorola 6800 computer로 제어되고 제어된 spectrometer는 drive moter를 구동시켜 원하는 속도로 등가속도 왕복운동시키면 이때 drive moter의 진동자끝에 부착된 γ 선원은 Doppler 효과에 의하여 $\Delta E = \pm V/cE_\gamma$ 만큼의 에너지 shift를 갖게되고 이 가감된 γ 선 에너지가 흡수체의 흡수에너지와 일치할때 공명흡수가 일어난다. 또한 이 doppler에너지가 가감된 γ 선은 흡수체를 투과하여 검출기에 들어와 전기적 신호로 바뀐다. 이러한 전기적 신호는 preamplifier에 의해

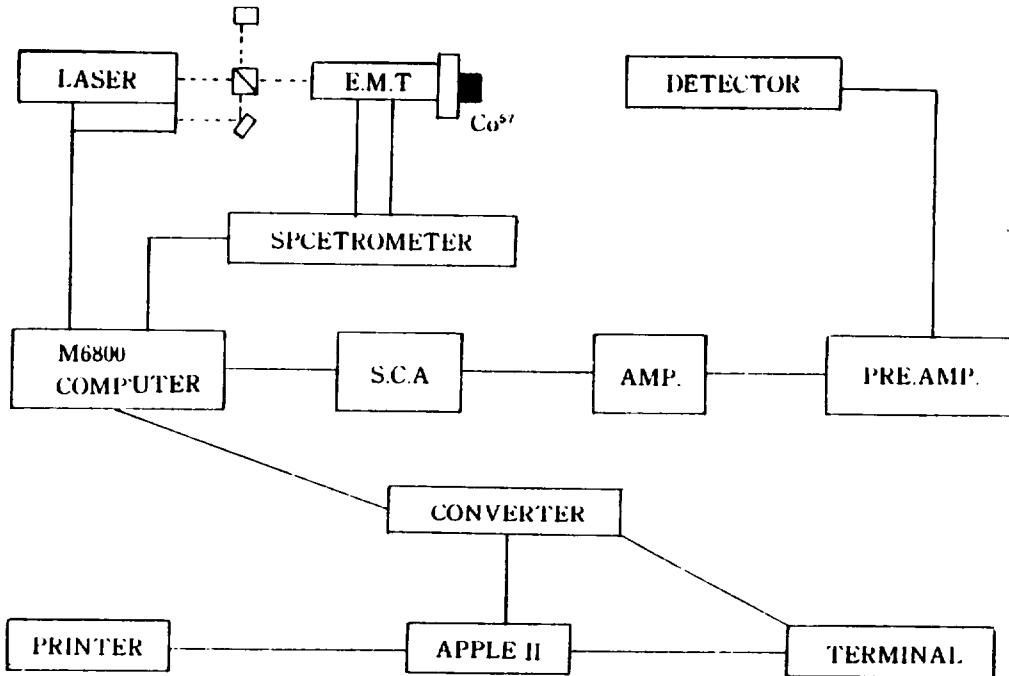


Fig. 2 Block diagram of Mössbauer spectrometer.

중복되어 single channel analyzer에서 14.4eV에 해당하는 energy만을 통과시켜 Motorola 6800 computer의 각 channel에 대응하는 속도의 계수로 측정된다.

γ 선 source의 Doppler 속도는 helium-neon 레이저를 광원으로 하는 Michelson 간섭계를 사용하여 Fe에 대한 상대속도를 정밀하게 측정할 수

있도록 하였다. 따라서 흡수체를 통과한 γ 선 에너지와 γ 선 source의 Doppler속도는 동시에 측정되어 Motorola 6800 computer의 70~1024channel에 누적된다. 그리고 Motorola 6800 computer에 Apple II computer를 연결시켜 누적된 자료는 Apple II computer로 이송시킬 수 있도록 하였다.

3. 실험방법

본 실험에 사용한 γ 선 source는 rodium이 주입된 5mCi의 Co^{57} 을 사용했다. Co^{57} 의 붕괴에 의한 에너지 천이과정은 Fig. 3과 같다. Co^{57} 은 핵 주위의 K각에 있는 S전자를 포획하고 β^- 붕괴하여 Fe^{57} 의 5/2상태로 떨어지는데 3/2상태에서 1/2상태로 천이할 때 14.4keV의 γ 선이 방출된다. 이 14.4keV의 γ 선이 Mossbauer 효과에 이용되는 에너지이다. Fig. 3에서와 같이 3/2상태에서 들뜬 시

간은 $10^{-7}sec$ 이므로 에너지선폭은 Heisenberg의 에너지-시간 불확정성원리 $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ 에서 $\Delta E = \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \approx 4.67 \times 10^{-8}eV$ 가 된다.

γ 선 source와 검출기 사이를 120mm로 하고 약 24시간 동안 공명 흡수선을 측정하고 측정계수가 4×10^5 까지 되도록 하였다. 실험은 먼저 시료내에 존재하는 모든 흡수선을 조사하기 위해서 $\pm 5mm/sec$ 의 Doppler 속도에서 스펙트럼을 측정하였다. 그후 Motorola 6800 computer에 누적된 자료들은 converter를 통하여 Apple II computer로 이송시켜 미니 플로피 디스크에 수록하여 분석하였다.

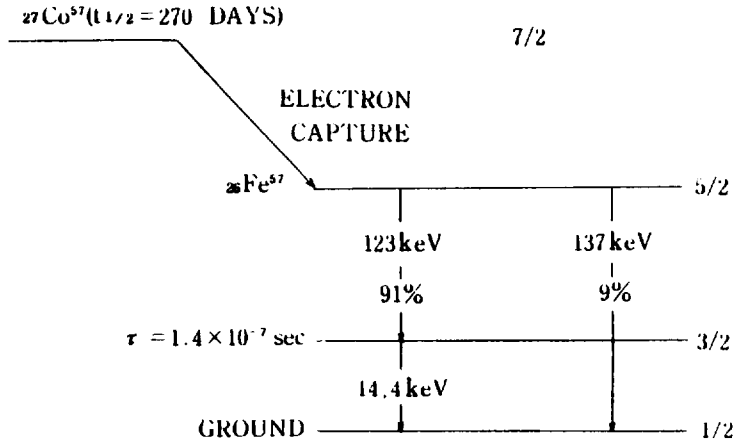


Fig. 3 Decay scheme of Co^{57} .

結 果

1. Mössbauer spectrum

제주도 부속도서인 설섬, 문섬 그리고 범섬에서 채취한 화산암을 가지고 상온에서 Mössbauer spectrum을 조사해본 결과 Fig. 4와 같음을 알았다.

이들 시료의 Mössbauer spectra를 least square method로 Lorentzian curve에 fitting시켰

으며 computer program의 parameter는 공명 흡수선에너지 E, 선폭 Γ , 흡수 peak 점 I_i 및 base line 등을 결정하여 Lorentzian line shape

$$I(E) = \sum_{i=1}^n I_i \frac{(\bar{\Gamma}_i)^2}{(\frac{\Gamma_i}{2})^2 + (E - E_i)^2}$$

에 data를 fitting시켜 E_i , Γ_i 및 I_i 를 구한 다음

$$I.S. = \frac{E_1 + E_2}{2}, \quad Q.S. = E_2 - E_1,$$

$$A = \frac{\pi}{2} I_i \Gamma_i$$

의 식에 대입하여 각 지역의 시료 A, B 및 C에 대한 상온에서의 isomer shift, quadrupole splitting 및 공명흡수면적을 구하여 Table 1에 실었다. 그리고 제주도와 부속도서와의 Mössbauer spectra를 비교 조사하기 위하여 Fig.1에서와 같이 해발저지대 I, II 지역의 Mössbauer spectrum을 Fig.5에 실었고(홍성락, 1986) computer fitting값은 Table2에 실었다.

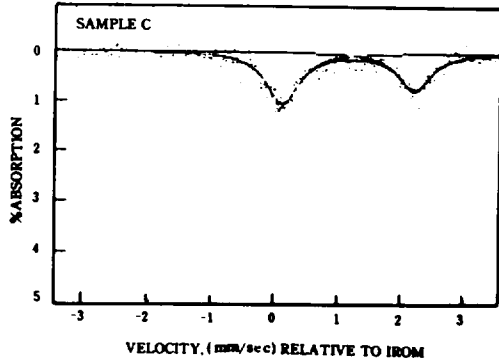
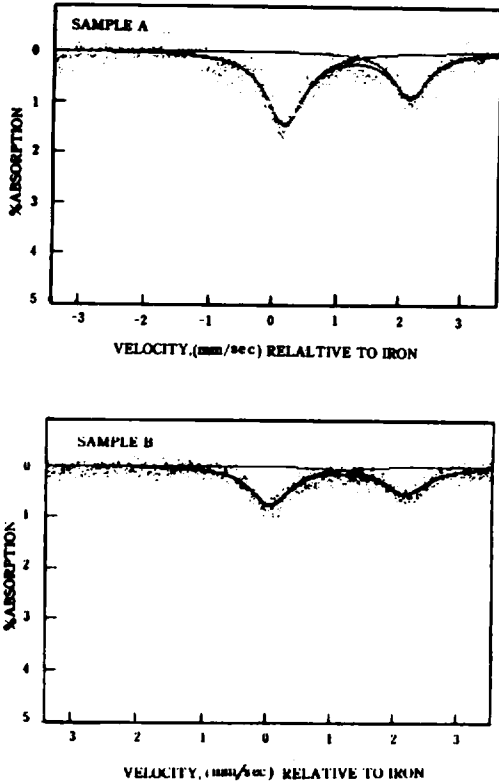


Fig.4 Mössbauer spectra of sample A, B and C at room temperature.

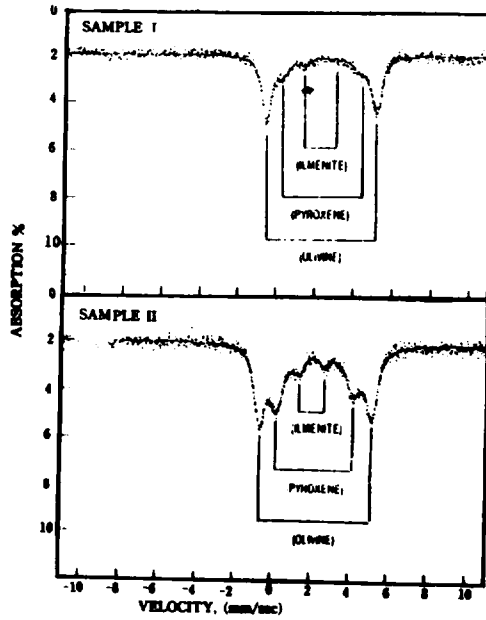


Fig.5 Mössbauer spectra of sample I, II at room temperature.

Table 1. Mössbauer parameters of sample A, B and C at room temperature

SAMPLE	ISOMER SHIFT (mm/sec)	QUADRUPOLE SPLITTING (mm/sec)	ABSORPTION AREA
A	1.136	1.981	0.808
B	1.906	2.117	0.499
C	1.148	2.086	0.565

Table 2. Mössbauer parameters of sample I, II, at room temperature

SAMPLE	ISOMER SHIFT (mm/sec)	QUADRUPOLE SPLITTING (mm/sec)	ABSORPTION AREA
I	1.145	2.842	1.167
II	1.135	2.887	1.513

2. Isomer shift와 Quadrupole splitting

각 시료의 Mössbauer parameter값은 Table에

보인 바와 같다. 시료 채취 지역에 따른 isomer shift값의 변화는 Fig.6에 보인 바와 같이 특별한 변화가 없는 것으로 볼 수 있고 Fig.7에 보인 quadrupole splitting 값은 B가 A, C보다 약간 증가함을 보여주고 있다.

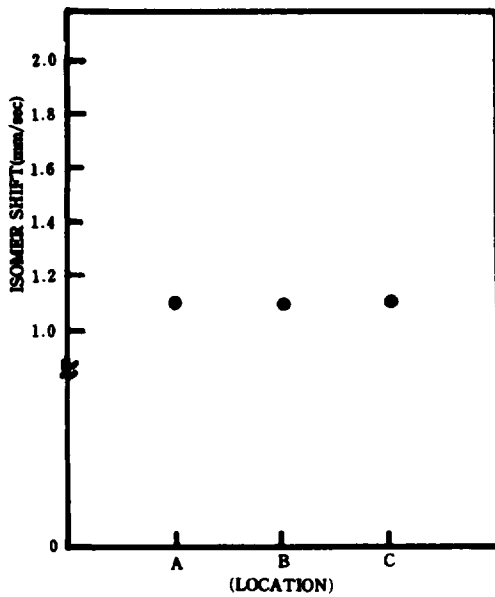


Fig.6 Isomer shift vs. sampling location for three minerals.

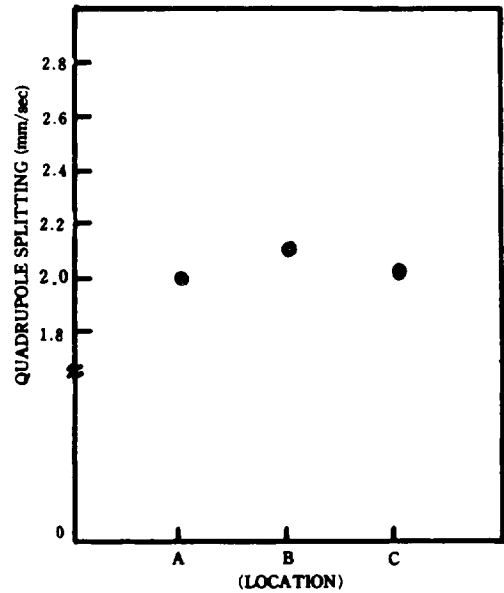


Fig.7 Quadrupole splitting vs. sampling location for three minerals.

論 議

1. Mössbauer spectrum

제주도 화산암은 화성암의 일종으로서 olivine, pyroxene 그리고 feldspar가 주된 광물이며 magnetite, apatite 그리고 소량의 ilmenite가 소량 함유되어 있다. 그러나 본 연구에서 측정된

Mössbauer spectrum은 magnetite에 의한 magnetic hyperfine splitting은 존재치 않았으며 해안저지대의 화산암에 대한 spectrum은 olivine, pyroxene 그리고 ilmenite의 광물에 의한 세쌍의 quadrupole splitting이 중첩되어 있는 형태인 반면 부속도서의 스펙트럼들은 한쌍의 quadrupole splitting만 나타나는데 이것은 olivine, pyroxene 그리고 ilmenite에 의한 공명흡수선의 중첩으로 해석할 수 있었다. 또한 부속도서의 스펙트럼들은 서로 거의 비슷한 모양을 나타내고 있는데 이것은 구성광물이 거의 같음을 알 수 있다.

2. Isomer shift

본 실험에서 조사한 부속도서의 isomer shift값은 1.096~1.148(mm/sec)의 범위로서 거의 비슷함을 알았다. 또한 이것은 시료에 존재하는 철ion의 원자가 상태가 Fe^{3+} ion보다는 Fe^{2+} ion으로 존재하는 것으로 볼 수 있으며 그 이유는 공기와 비교적 접촉이 적은 화산암에 함유된 광물이 거의 동일한 화학구조를 갖고 있음을 의미한다. 또한 이 값들은 해안저지대의 화산암에 포함된 주요광물인 olivine의 값과 비슷함을 확인하였다.

3. Quadrupole splitting

조사한 부속도서의 quadrupole splitting값은 1.981~2.117(mm/sec) 범위의 값을 가진다. 시료 채취지역에 따른 quadrupole splitting 값의 변화는 B가 A, C보다 약간 증가하는데 이것은 지역적인 특징에 기인하는 것으로 보지 않는다. 또한 이 값으로 부터 각 광물의 화학조성이 거의 동일하게 이루어져 있다고 볼 수 있다. 그리고 해안저지대의 quadrupole splitting값과는 약 0.8(mm/sec) 정도의 차이를 보였는데 이것은 부속도서가 Na성분의 해수에 의한 영향으로 볼 수 있다(신영남, 1983).

4. 공명흡수면적

Mössbauer spectrum의 공명흡수면적은 시료에 함유되어 있는 Fe의 양과 관계가 있다. 시료를 채취한 지역의 공명흡수면적은 거의 유사한 값을 보여주고 있으나 해안저지대와는 약 0.7~1.1(mm/sec)의 차이를 나타낸다. 이것은 제주도 화산암에 대한 Mössbauer spectrum의 연구조사(홍성락, 1986)에 의하면 제주도의 화산암은 높은 지역의 olivine일수록 철을 다량 포함한 fayalite가 많이 존재하며 반면에 낮은 지역일수록 Mg를 다량 포함한 forsterite가 많이 존재한다고 한다. 그러므로 본 실험의 시료채취 지역은 해안저지대(해발 400m)의 지역보다 훨씬 낮은 지대이므로 제주도 본토보다 소량의 철을 포함한 olivine으로 주로 구성되어 있다고 할 수 있으므로 본 실험에서 얻은 공명흡수면적은 해안저지대의 값보다 상당히 작음을 알 수 있었다.

結 論

본 연구에서는 제주도 부속도서중 3개 지역에서 채취한 화산암의 Mössbauer spectrum을 측정하여 화산암을 구성하는 주된 광물인 olivine내의 Fe이온의 물성을 조사하였다. 조사된 화산암과 제주도 해안저지대의 화산암의 Mössbauer spectrum을 비교한 결과는 다음과 같다.

1. 제주도 부속도서의 화산암의 Mössbauer spectrum은 주로 olivine에 의한 한쌍의 quadrupole splitting을 나타낸다.

2. 제주도 부속도서를 구성하고 있는 화산암의 isomer shift값과 quadrupole splitting값으로 부터 화산암에 함유된 Fe는 약간의 Fe^{3+} 를 제외하고는 거의 모두가 Fe^{2+} 상태로 존재함을 확인하였다.

3. 제주도 부속도서인 3개 지역의 Mössbauer spectrum의 공명흡수면적 면적은 서로 비슷함을

확인하였다.

4. 제주도 부속도서인 3개 지역의 Mössbauer spectrum을 분석한 결과 이 지역들은 거의 비슷

한 화학성분으로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

參 考 文 獻

- Frauenfelder H. 1962. The Mössbauer effect, W. A. Benjamin, Inc., N. Y.
- Gibb T. C. 1976. Principles of Mössbauer Spectroscopy, Chapman & Hal Ltd., London.
- Green Wood N. N., gibb T. C. 1971. Mössbauer Spectroscopy, Chapman & Hall Ltd., London.
- Werthein G. K. 1964. Mössbauer effect, Academic Press Inc., N. Y.
- 내무부, 1973. 도서지, 대한지방협회.
- 신영남, 1983. Alkali Borate 유리에서의 철이온의 Mössbauer Spectrum에 관한 연구(박사학위논문 동국대학교 대학원)
- 이문원, 손인석, 1984. 제주도는 어떻게 만들어진 섬일까, 도서출판 춘광, p. 53~61.
- 이상만, 1966. Volcanic Rocks in Cheju Island, Jour. Geo. Soc., Vol 2, No. 2, p. 1~7.
- 원종관, 1975. 제주도의 형성과정과 화산활동에 관한 연구, 건국대학교 이학논문 제1집, p. 3~39.
- 조맹수, 1986. 제주도의 섬, 도서출판 조약돌.
- 홍성락, 1986. Mössbauer 효과에 의한 제주도 화산암의 미시적 연구(박사학위논문 동국대학교 대학원)