

XRD와 Mössbauer 분광법을 이용한 제주 동부지역 송이의 미시적 연구

최 원 준, 고 정 대, 홍 성 락
제주대학교 자연과학대학 물리학과

요 약

제주도 동부지역의 특정위치를 선정하여 그 위치에서 채취한 송이시료를 상온에서 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법을 이용하여 시료에 함유된 광물, 산화철의 종류, 원자가상태와 자기적 성질을 분석하였다. 송이시료는 SiO_2 와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있고, olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite 등의 광물도 포함되어 있음을 확인할 수 있었으며, 또한 제주 동부지역 송이에 포함된 철화합물의 원자가상태는 대부분 Fe^{3+} 임을 알 수 있었다.

I. 서 론

지질학시대에서 제주는 신생대 제3기말 플라이오세(Pliocene)로부터 제4기 플라이스토세(Pleistocene)에 걸쳐 일어난 화산활동에 의해 형성된 섬으로서 동서길이 73 km, 남북길이 31 km, 총면적이 약 1,820 km^2 인 타원형의 지형으로서 해발 1,950 m의 한라산을 주 봉으로 하여 주변에 360여 개의 크고 작은 기생화산들이 분포되어 있다.

제주도에 대한 지질학적 광물학적 연구는 1925년 S. Nakamura 등이 최초로 수행하였고, 최근에는 제주도 화산암, 토양과 토기의 성분에 대한 분석 자료가 발표되었지만[1,2,3] 화산의 분출물 중 송이에 관한 기초적 물성연구는 크게 미흡한 실정이다. 한편 최근의 연구결과에 의하면 제주 화산암 내에는 다량의 철 화합물이 포함되어 있음이 확인되었고 이 성분은 Al 등과 마찬가지로 토양의 성질에 막대한 영향을 준다고 알려져 있다[4]. 따라서 본 연구에서는 동부 제주지역을 중심으로 여러 오름에서 채취한 송이시료에 대한 연구를 수행하였다. 분석방법으로는 SIMS(secondary ion mass spectroscopy), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), XRD(X-ray diffractometry),

XRF(X-ray fluorescence spectrometer)와 Mössbauer 분광법 등이 사용되고 있으나 그 중에서 Mössbauer 분광법은 미량의 철 원자에 대해서도 좋은 반응도를 가져 철의 물리·화학적 상태에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있는 좋은 방법으로 알려져 있으며 화산암, 토양 등의 연구에 국내외에서 널리 활용되고 있다[5,6]. 문헌조사에 의하면 송이에 관한 연구는 Stevens에 의한 지질학적 보고가 있고 국내에서는 제주도 송이를 이용한 합성제올라이트개발에 관한 연구 등이 있으며 송이에 관해 제주시 지역에 대한 본인의 연구 외에 현재까지 위의 기기를 활용한 송이의 물성연구는 확인할 수 없었다[7,8,16]. 따라서 본 연구에서는 동부제주의 특정 오름을 선정하여 지표면 근처의 깊이 약 50 cm 이내에 분포하고 있는 송이를 채취하여 X-선 회절분석법(XRD)을 이용하여 이들에 포함된 구성광물과 화학조성을 확인하고 Mössbauer 분광법으로 부터의 parameter를 분석함으로써 제주도 송이의 물리화학적 특성을 연구하고자 한다.

II. 실험 재료 및 방법

본 실험을 위해 필요한 제주 동부의 특정 4 개 지

역의 송이시료 A(가시네오름), B(성산두산봉), C(묘산오름), D(송당샘이오름)의 위치에서 채취하였으며 시료채취장소는 Fig. 1에 나타내었다. 채취된 시료는 공기 중에서 충분히 건조시킨 후 막자사발에서 약 63 μm 의 체를 통과하도록 고운 분말로 분쇄한 다음 X-선 회절분석용 시료로 사용하였고, Mössbauer 흡수 체는 분말시료를 전자저울로 시료의 양이 10 mg/cm^2 가 되도록 측정 후 유압기로 5000 psi의 압력을 가하여 직경 21 mm, 두께 1 mm의 원판모양으로 만들어 Al foil로 양면을 봉하여 사용하였다. 송이시료의 구성 광물을 조사하기 위하여 사용된 X-선 회절분석기는 Rigaku cooperation의 Rint 2000 series중 model no.2200 전자동 X-선 회절분석기였고, X-선은 Ni 여과장치를 통하여 얻은 파장이 1.542495 Å인 CuK α 선이었다. X-선 회절선 측정은 2 θ 의 범위가 5~50°사이에서 실시하였으며, 측정당시 필라멘트의 전류는 30 mA, 가속전압은 40 kV, X-선의 주사속도는 4°/분으로 하였다.

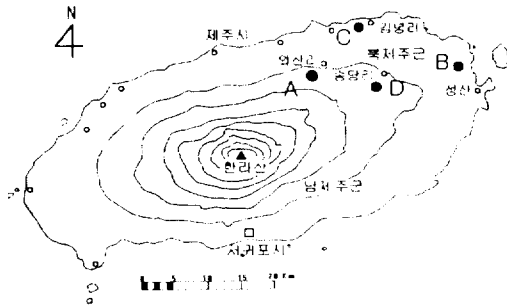


Fig. 1. The site of the scoria samples taken from the eastern part of Jeju island.

본 실험에 사용된 Mössbauer 분광기는 미국 Austin 회사의 S-600으로 등가속도형으로서 전기역학적인 제어장치로 제어되며 측정된 값들은 퍼스널 컴퓨터의 하드디스크에 저장할 수 있도록 하였다. γ -선 원은 Dupont 회사제로 10 mCi Co 57 단일 선원을 사용하였다. 상온에서 Mössbauer 스펙트럼을 측정할 때 γ -선 원과 검출기 사이의 거리는 120 mm로 유지하고 48시간 이상 동안 공명흡수 선을 측정하여 측정계수가 약 $4 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 이 되도록 하였으며 Doppler 속도는 ± 16 m/s가 되도록 조절하였다. 또한 Mössbauer 스펙트럼분석은 Gaussian 과 Lorentzian 함수를 사용한 least square fitting법으로 수행하였다.

III. 결과 및 논의

1. X-선 회절분석

채취한 송이시료의 구성광물을 확인하기 위하여 X-선 회절스펙트럼을 조사하였으며, 각 시료에 포함된 광물을 검출하기 위하여 2 θ 의 측정 범위를 5~50°의 범위로 하였고, 측정된 X-선 회절선 들은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)카드와 비교하여 구성광물을 확인한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 대부분의 강한 회절 피이크들은 quartz(SiO_2)에 의한 것이고 2 θ 가 36.46°, 35.65°, 25.64°부근의 피이크들은 olivine, 13.71°, 29.93°, 35.73°부근의 피이크들은 pyroxene, 32.48°, 35.2°, 53°부근의 피이크들은 ilmenite, 24.21°, 33.15°, 49.47°부근의 피이크들은 hematite, 35.43°, 43.05°부근의 피이크들은 magnetite에 의한 피이크를 나타내고 있다. 따라서 X-선 회절분석에 의하면 송이시료에는 quartz, olivine, pyroxene와 ilmenite 등이 주 광물을 이루고 있음을 알 수 있고 또한 이들 광물 외에 hematite와 magnetite 등의 산화철 광물이 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. 한편 Fig. 2의 X-선 회절스펙트럼에서 송이시료에 포함된 hematite와 magnetite의 피이크가 비교적 약하게 나타났다. 그리고 C시료에서는 hematite와 magnetite는 보이지 않고 있으며 다른 시료에서는 아주 미소하게 식별할 수 있었다. hematite와 magnetite는 전체 함량의 약 10%와 7% 이상일 때에만 X-선 회절스펙트럼에서 피이크가 잘 나타난다고 하며[10] 따라서 송이시료에 포함된 hematite와 magnetite의 함량은 이보다 적은 것으로 추정된다. 또한 이들의 격자 내에서 Al에 의한 철의 동형치환이 발생하면 단위세포 매개변수들을 변화시켜 피이크 위치를 약간 이동시킬 수도 있고 또한 질량흡수계수에도 영향을 미쳐 다른 광물들의 피이크의 위치와 겹쳐져서 피이크 폭이 넓어지기 때문에 X-선 회절로는 식별이 불가능할 수도 있다[11].

송이에 포함된 ferrihydrite는 비결정질이어서 강도가 큰 X-선 회절스펙트럼이 나타나지 않으며 실제로 송이시료에 ferrihydrite가 함유되어 있어도 농도가 높지 않으면 X-선 회절법으로 검출할 수 없으며 이는 X-선 회절법으로 확인할 수 있는 ferrihydrite

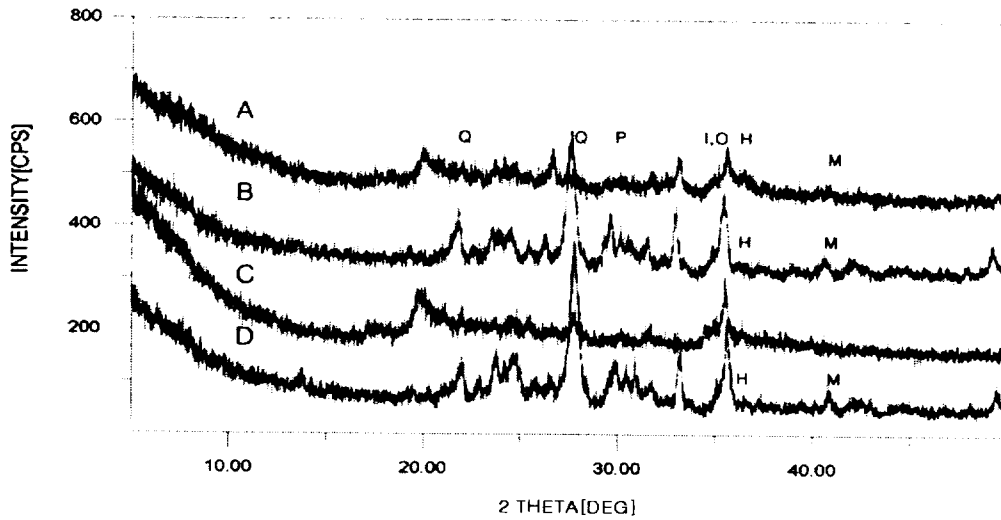


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from the eastern part of Jeju island. (Q) quartz, (H) hematite, (M) magnetite, (O) olivine, (P) pyroxene and (I) ilmenite.

함량은 약 50 g/kg ~ 100 g/kg 이상으로 보고되었다 [12]. 이로부터 4개 시료의 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 50 g/kg ~ 100 g/kg 이하일 것으로 판단된다. 송이시료에 대한 상온에서 측정된 X-선 회절스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었다. 이는 제주시 송이에 관한 연구[13]와 비슷한 결과를 얻었다.

2. Mossbauer 분광분석

제주 동부의 특정 4개 지역 시료 A, B, C, D의 상온(300 K)에서 측정된 Mossbauer 스펙트럼은 Fig. 3과 같고 Mossbauer 스펙트럼에서 Gaussian과 Lorentzian 함수를 이용한 least square fitting법으로 구한 Mossbauer parameter 값들은 table 1에 나타내었다. 4개 지역에서 Mossbauer 스펙트럼의 흡수 선은 중앙에 시료 모두 3쌍의 quadrupole splitting이 중첩되고 있으며 전체적으로 중앙에 있는 1쌍의 이중 선이 강도가 강한 것을 확인할 수 있었다. 또한 시료 A, B, C, D에 포함된 광물의 이성질체 이동 값은 각각 olivine은 1.168 mm/s ~ 1.178 mm/s, pyroxene은 0.527 mm/s ~ 0.585 mm/s, ilmenite은 0.236 mm/s ~ 0.243 mm/s의 값을 가지므로 각 시료별로 거의 비슷한 값으로 분포되어 있다. 또한 6중선에 해당되는 광물인 hematite와 magnetite의 이성질체 이동 값도 표에서 알 수 있듯이 시료

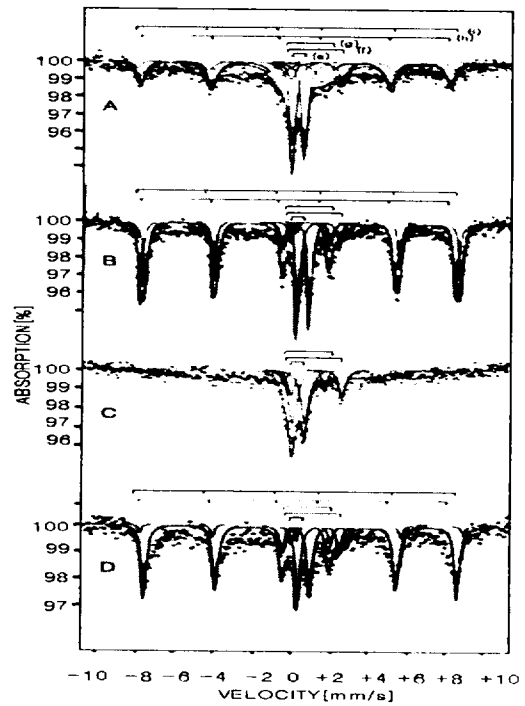


Fig. 3. Mossbauer spectra of the eastern part of Jeju island. (e) ilmenite, (f) olivine, (g) pyroxene, (i) hematite and (h) magnetite.

별로 거의 비슷한 값을 가지고 있다. 또한 이들 송이시료에 비교적 많이 함유된 광물인 ilmenite와

magnetite의 이성질체 이동 값이 0.218 mm/s ~ 0.218 mm/s 범위에 존재하며 이것은 송이시료에 존재하는 철의 원자가 상태는 거의 Fe³⁺ 이온으로 존재하는 것으로 볼 수 있으며 제주화산암의 Mössbauer 스펙트럼분석과 비교하면[5], 화산암시료는 공기와 비교적 접촉이 적으므로 Fe²⁺의 양이 많은 것으로 보고되고 있지만 송이에서는 Fe³⁺의 양이 많이 검출되고 있는데 이는 비교적 공기와 접촉이 많았던 것으로 추정된다. 이 역시 제주도 송이연구[13]와 동일한 결과를 확인할 수 있었다.

송이시료의 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 각 광물의 quadrupole splitting 값들은 이중 선을 가진 광물에 관하여 시료A와 B는 0.634 mm/s ~ 2.692 mm/s, 시료 C와 D는 0.636 mm/s ~ 2.696 mm/s의 범위의 값을 갖는 것으로 보아 채취 장소에 따른 quadrupole splitting 값의 변화가 없는 것을 알 수 있다.

원자핵의 자기쌍극자와 자기장과의 상호작용에 의한 분열이 원인인 초미세자기분열은 일반적으로 Ferri 자성체에서, 강자성체 및 반강자성체의 내부 자기장에 의해 6개의 공명흡수 분열 선이 관측된다. 송이시료에 대한 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 hematite에 대한 초미세자기장 값은 table 1에서 보인 것처럼 C 시료만 제외하고 모든 시료에서 516.923 kOe ~ 519.994 kOe로 계산되어지고 있으며, magnetite에 대한 초미세자기장 값은 역시 500.091 kOe ~ 503.043 kOe로 계산되어지고 있어 시료에 따라 약간의 차이가 있음을 보여주고 있다. 또한 이 값은 Küdig[12]의 결과와 비교하여 보면 이들 육중 선은 hematite와 magnetite에 의한 초미

세자기장 값이라 볼 수 있다. 이들 초미세자기장 값은 순수 hematite와 magnetite의 값 525 kOe와 505 kOe에 비해 작게 나타나고 있는데 이러한 현상은 시료에 함유된 hematite와 magnetite의 초미세자기장 값이 순수 초미세자기장 값 보다 비교적 작게 나타난다고 한 Graham[15]과 Wang등[16]의 결과와도 일치하고 있다. 이처럼 시료에 함유된 hematite와 magnetite의 초미세자기장 값이 순수 hematite와 magnetite값 보다 작게 나타난 이유는 hematite와 magnetite격자에 의한 반자성 양이온의 부분치환으로 인해 발생한 내부자기질서의 붕괴로 인해 초미세자기장 값에 영향을 미쳤기 때문으로 해석된다. 한편 C 시료에서는 다른 시료와 달리 XRD에서 분석되었듯이 hematite와 magnetite성분의 스펙트럼이 검출되지 않고 있다. 이는 C 시료가 비교적 해안가에 위치하고 있으나 오름이 생성 당시의 생성과정이나 이후 풍화과정이 다르기 때문에 나타난 현상이 아닌 가 추측된다. 이에 대해서는 좀더 연구해보아야 하겠다.

Mössbauer 스펙트럼으로부터 송이시료에 존재하는 광물인 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite의 공명흡수 면적을 구하고 각 구성광물에 포함되어 있는 철의 양을 비교하였다. table 1에서 알 수 있듯이 C시료를 제외하고 공명흡수 면적은 주로 ilmenite, magnetite와 hematite에 의한 것으로 볼 수 있으며, C 시료는 ilmenite가 주성분임을 알 수 있다. 이와 같은 사실로부터 이들 송이시료에 포함되어 있는 철산화물은 주로 ilmenite, magnetite와 hematite이 포함되어 있음을 알 수 있다.

Table 1. Mössbauer parameters of scoria samples taken from the eastern part of Jeju island 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.	Hhf	I.S.	Q.S.	Hhf
		mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	kOe	mm/s	mm/s	kOe
A	parameter	1.178	2.692	0.585	2.053	0.243	0.637	0.316	-0.353	519.255	0.225	-0.237	502.328
	area(%)	9.4		0.3		35		12			43.2		
B	parameter	1.168	2.680	0.578	2.044	0.237	0.634	0.310	-0.351	516.923	0.220	-0.236	500.071
	area(%)	2		5.4		21.7		28.8			42.1		
C	parameter	1.175	2.670	0.527	2.152	0.240	0.636						
	area(%)	25.1		11.7		63.2							
D	parameter	1.172	2.696	0.578	2.056	0.236	0.638	0.309	-0.354	519.994	0.218	-0.237	503.043
	area(%)	3.6		5.2		22.3		12.2			56.7		

N. 결론

제주 동부의 특정 지역에서 채취한 송이에 대한 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법을 이용하여 이들에 포함된 광물들의 물리화학적 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다. X-선 회절분석에 의하면 송이에는 SiO_2 와 같은 규산염 광물과 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite등이 주 광물을 이루고 있음을 확인하였다. 또한 치환된 Al의 함량 증가로 X-선 회절선 폭이 넓어지거나 다량의 규산염 광물들의 강한 회절 피이크와 이들 광물의 피이크가 겹쳐서 나타났기 때문에 hematite와 magnetite 등의 산화철 광물의 피이크가 약하게 나타난 것을 볼 수 있었으며 C 시료에서만 hematite와 magnetite 피이크를 볼 수 없었다. 송이의 Mössbauer 스펙트럼으로부터 olivine, pyroxene와 ilmenite에 의한 세 쌍의 quadrupole splitting을 얻었고 육중 선은 C 시료를 제외하고 hematite와 magnetite에 의한 magnetic hyperfine splitting으로 볼 수 있다. 또한 isomer shift 값으로부터 송이 시료에 함유된 철은 거의 Fe^{3+} 상태임을 확인하였고, C시료를 제외한 3개 시료의 공명흡수 면적을 분석한 결과 철은 주로 ilmenite, hematite와 magnetite광물에 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 제주시 송이의 연구 [15]와 일치한다. 한편 C시료에서는 hematite와 magnetite에 관련된 XRD 피이크나 공명흡수 선을 확인할 수 없었는데 이 원인에 대하여서는 좀더 연구해 보아야 할 것이다.

참고문헌

- [1] 강동우, "Mössbauer 효과에 의한 제주지역 찰흙에 함유된 Fe의 자기적 특성 연구", 『제주대학교대학원 박사학위논문』, 1997.
- [2] 북제주군, 제주대학교박물관, "제주고산리 유적", 『제주대학교박물관조사보고』, 제23호, 1998.
- [3] 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
- [4] 이문원, 한국지구과학교육연구회지 6. 49(1985)
- [5] Sung Rak Hong, Jeong Dae Ko and Soon Hee Kim, Ungyong Mulli(kor.phys.soc.) 7(4), 297 (1994)
- [6] Sung Rak Hong, Guy Haley and J. G. Mullen, Hyperfine Interactions 57, 2221(1990)
- [7] Stevens, Pollak, White and Gibson, *Mineral Data Handbook, Univ. North Carolina Pub.* (1983)
- [8] 이시우, 서치호, 화산암체 경량골재의 흡수성 저하에 관한 실험적연구, 대한건축학회 학술 발표논문집, 9(1), 403(1989)
- [9] 감상규, 안병균, 주창식, 이민규, 한국환경과학회지, 10(6), pp.451 ~ 459(2001)
- [10] H. kodama, J.A.Mckeague, R.J.Tremblay, J.R.Gosslin and M.G.Townsend, Can.J. Earth. Sci., 1(14), 1(1977)
- [11] B.D.Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addition-wesley publishing company, pp.281 ~ 292(1978)
- [12] C.W.Childs, N. Matsye and N. Toshinaga, Soil Sci. Plant. Nutr., 2(37), 299(1991)
- [13] 최원준, 고정대, 홍성락, 기초과학연구, 제주대학교 기초과학연구, 16(2), 43(2003)
- [14] Kündig W.H., H.Bömmel, G.Constabis and R.H.Lindquist, phys. Rev. 142, 327(1966)
- [15] Graham R.C., S.B.Weed, L.H.Bowen and S.W.Boul, Clay Minerals 37, 19(1989)
- [16] Wang, Y.Zhou and J.Wu, Hyperfine Interactions 70, 1037(1992)

Microscopic Study on Scoria of the eastern part of Jeju by XRD and Mössbauer Spectroscopy

Won Jun Choi, Jeong Dae Ko and Sung Rak Hong

Department of Physics, Cheju National University

#1, Ara-1 Dong, Jeju-si, 690-756, Korea

Abstract. We are reporting the results of measurements of the X-ray diffractometry and ^{57}Fe Mössbauer spectrum for scoria samples which have been distributed throughout different areas of the eastern part of Jeju Island. We believe that the scoria samples are chiefly made of silicate minerals, like SiO_2 , and they also have olivine, pyroxene, ilmenite, hematite and magnetite. The major Fe fractions of scoria samples are $3+$ charge state.