

# Mössbauer 분광법에 의한 제주도 송이의 물리적 특성 연구

최원준 · 고정대 · 홍성락

## A Study on physical properties of Cheju Scoria by Mössbauer Spectroscopy

Won Jun Choi, Jeong Dae Ko, Sung-Rak Hong

### ABSTRACT

The Cheju island was formed by central eruptions when the volcano became active.

Its shape is an ellipse which measured  $40 \times 80 \text{ km}^2$  and is characterized by a symmetrical form whose peak is Mt. Hanla(1950m).

In this study we are reporting the results of measurements of the x-ray diffraction and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum for the samples of scorias which has been distributed throughout different areas on Cheju island.

The Mössbauer parameters such as isomer shift, quadrupole splitting and magnetic hyperfine splitting for the samples, are calculated at room temperature and at 18K.

The analysis of Mössbauer spectra shows that the major iron compounds of Cheju island are composed of olivine, pyroxene, ilmenite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### I. 서론

제주도 화산재의 일종인 송이(scoria)는 화산이 폭발하였을 때 분출된 여러 물질들 중에서 다공질(porous)의 화산암(volcanic rock), 화산사(volcanic sand) 그리고 화산회(volcanic

ash)등이 혼합하여 이루어진 화산성토(volcanic soil)로 알려져 있다.<sup>(1)</sup>

제주도는 동서 방향으로 장축 73km, 남북방향으로 단축 31km로 타원형 화산의 특성을 가지고 있고, 동서방면이 3~5 도의 완경사이며 남북방면은 5-7 도의 급경사를 이루고 있다. 년

강수량이 1400-1700mm 로 우리 나라 최대의 강수량을 가지면서도 화산회(volcanic ash)토질의 특성으로 대부분 하천이 건천을 이루고 있다. 제주도 지형중 특색 있는 것은 화산활동 후의 산물인 360 여 개나 되는 기생화산으로 이루어져있고, 기생화산은 35-300m정도의 높이를 갖는 원형 층으로 이루어져 제주도 장축 방향으로 산재되어 있으며, 이것은 중심화산의 활동이 정지된 후 주변 봉오리의 틈을 따라 분출된 측화산(parasitic volcano)이다. 기생화산을 지질학적으로 분류하면 현무합추(tuff cone)와 분석구(cinder cone)로 대별되며 기생화산은 대부분 분석구이다. 이런 분석구는 대부분 화산탄, 화산재, 화산사를 포함하며 분석구를 형성하고 있는 화산쇄설물이 송이다.(2,3)

제주도에는 이 성분들이 많이 존재하며 송이 벽돌이나 도로 포장용으로 쓰여지고 있다. 송이에 관한 연구로 Stern, Nasher 와 White등의(10) 지질학적 보고가 있으며, 그 외 국내에는 송이 벽돌에 관한 연구 보고가 있고(5), 골재 재료로 사용하기 위한 송이의 연구결과 등이 있다.(4)

제주도는 화성암으로 이루어져있는 토양으로 화산회토, 적황색토, 사구를 가지며 이중 화산회토가 대부분이다.(14) 문헌 조사에 의하면 이 회토의 기원인 송이에 관한 물리학적 성질에 대한 연구가 거의 되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 제주도내 4 개 지역의 송이를 채취하고 x-선 회절을 통하여 송이가 이루고있는 광물의 구조 및 성분을 조사하며, Mössbauer 분광실험을 통해 상온과 18K에서의 Mössbauer parameter 값들의 변화 등을 구하고 이에 따른 결과를 x-선 회절 분석 data와 비교하여 송이의 물리적 특성을 연구 조사하였다.

## II. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 그림 1 에 나타낸

바와 같이 제주도의 4개 특정 지역인 어도봉(A), 송악산(B), 둔지봉(C) 그리고 망오름(D)에서 채취하였다. 이 채취된 송이 시료를 막자 사발에서 100 mesh 정도의 분말로 만들어 Mössbauer 분석과, x-선 회절분석의 시료로 사용하였으며, 저온실험을 위해서 직경 2mm, 두께 1mm 정도의 pellet을 만들어 사용하였다. 외향적 특성은 표 1 에 표시하였다.

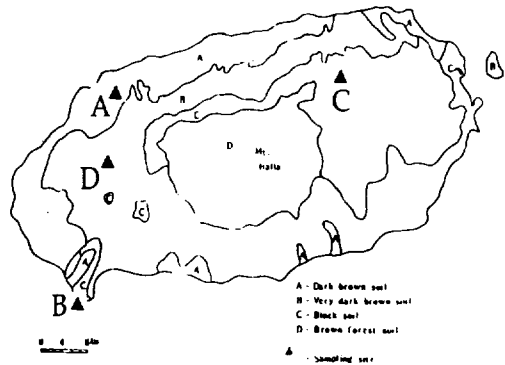


Fig. 1 Sampling locations of Cheju scoria

Table 1 The color of scorias in four particular regions of Cheju island

	A 지역	B 지역	C 지역	D 지역
색깔	적색	갈색	적색	노란색
지역명	어도 오름	송악 오름	둔지 오름	망오름

각 시료의 구조 및 성분을 조사하기 위해 이용한 x-선원은 흑연 monochromator을 사용하여 Ni-filter를 통하여 얻은  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )이다. XRD측정은  $2\theta$ 의 범위가  $10^\circ \sim 70^\circ$  사이에서 실시하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 30mA, 가속 전압은 40kV이고 x-선의 scan speed는 3.0 deg/min로 하였다.

또한 상온에서의 Mössbauer spectrum 을 측정하기 위해 소량의 시료를 비닐종이에 얇게 펴서 구리로 만든 고리(직경 19mm)를 holder로 이용하여 고정시킨 후 실험하였다.

저온에서의 Mössbauer spectrum은 dewar 내의 구리로 된 sample holder에 전도도를 높이기 위해 알루미늄호일 위에 시료를 얇게 펴서 다시 알루미늄호일로 포갠 후  $10^{-5}$  Torr의 진공도에서 실험이 수행되었다. 이때 진동의 영향을 줄이기 위해 시료가 들어있는 부분의 저온 dewar를 광학테이블위에 고정 시켰다.

Mössbauer spectrum을 측정할 때 source와 detector사이의 거리를 120mm로 유지하였고 Doppler속도는  $\pm 10$ mm/sec 가 되도록 조절하였다.

본 연구에 사용된 Mössbauer 분광계(미국 Austin사의 S-600형)는 등가속도형으로서 Motorola 6800 컴퓨터로 제어되며, 측정된 data들은 컴퓨터의 Hard disk에 저장할 수 있도록 하였고 작동원리는 다음과 같다. 먼저 Motorola 6800 컴퓨터에서 나오는 6MHz의 flyback mode의 전기적 신호가 분광계를 작동시키면 분광계는 조정된 Doppler속도에 맞는 전기적 신호로 선형구동모터(K3)를 등가속도로 구동시키게 된다. 그러면 구동모터의 진동자 끝에 부착된  $\text{Co}^{57}$   $\gamma$ -선원에서 방출되는  $\gamma$ -선은 Doppler효과에 의하여  $\Delta E = \pm v/cE\gamma$  만큼의 에너지 편의를 갖게 되고 이 가감된  $\gamma$ -선에너지가 흡수체의 흡수에너지와 일치할 때 공명 흡수가 일어난다. 또한 Doppler energy를 얻은  $\gamma$ -선은 흡수체를 통과한 후 1850V의 고전압을 걸어준 검출기에서 전기적 신호로 바뀐다. 신호는 Pre-Amplifier (csp-400A)와 Linear Amplifier에 의해 증폭된 후 Linear Gate (ASA LG-200A)에서 14.4keV에 해당되는 에너지만 통과시켜 Motorola 6800컴퓨터의 Channel에 대응하는 속도의 계수로 측정된다. 이때 사용한  $\gamma$ -선원은 Dupont사 제품으로

6 $\mu\text{m}$  두께의 rhodium에 electrodeposit시킨 10mCi  $\text{Co}^{57}$ 동위원소이다.

선형구동모터의 등가속도 운동에 의한  $\gamma$ -선원의 Doppler속도는 속도측정장치를 사용하여 자연철의 공명흡수선의 위치에 대한 상대속도로 직접 측정하였다. 여기서 광원인 He-Ne 기체 레이저에서 나온 빛은 두개의 프리즘으로 구성된 광선분할기 (beam splitter)에 의해 분리되어 각각 고정거울 (stationary mirror)과  $\gamma$ -선원이 부착된 이동거울 (moving mirror)로 진행한 후 반사되어 다시 광선분할기를 통과하여 45° 거울에 모여 광검출기(photo-detector)로 입사되는 빛의 세기가 주기적으로 변하게 된다. 이것을 일정한 시간동안 측정하여 Motorola 6800컴퓨터에 누적시켜 Doppler 속도를 구하게 된다.

또한 실험에서 사용한 저온 장치는 APD 회사 제품으로 CS-202 dispex에 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud 를 결합한 것으로 이 dispex는 He gas를 순환시키는 compressor에 의해 작동되어지며 vacuum shroud 내의 gas transfer heat exchanger 에 의하여 시료 부분의 온도를 떨어뜨리게 된다. 이때 외부의 복사열을 차단하기 위하여 radiation shield를 사용하였다. 작동하는 도중 발생하는 진동을 차단하기 위해 CS-202 dispex와 vacuum shroud 사이에 금형을 뜬 고무 재질의 원통형 주름 보자기인 vibration isolation bellows를 부착하였고 compressor의 진동이 직접 전달되지 않도록 dispex를 비롯하여 시료와 연결된 장치의 대부분을 광학테이블에 놓았으며 철기둥(지름20cm 높이 150cm)과 철판(두께5cm 넓이25cm 길이 165cm)으로 된 구조물에 상부 dispex mounting flange 를 나사를 이용 고정시키고 이것과 분리되게 하부인 vacuum shroud mounting flange를 광학

테이블 위에 놓인 고정계를 이용 고정시켰다. 또한 compressor 와 진공펌프 모터 (vacuum pump motor) 는 이들로부터 나오는 진동을 차단하기 위해 모래상자 위에 올려놓았다.

저온장치의 온도 조절기는 같은 회사 제품의 ADP-F 를 사용하였으며 사용온도영역은 4K 에서 400K 까지이다. 온도측정은 온도조절기 내에 있는 silicon diode를 이용 측정하였다.

### III. 결과 및 논의

#### 1. X-선 회절 분석

4 개 지역의 시료 A(어도봉), B(송악산), C(둔지봉) 그리고 D(망오름)를 상온에서의 X-선회절을 측정한 결과 그림 2에서 나타난 바와 같은 회절선을 얻었으며, Peak 별  $2\theta$ , d, I/I<sub>0</sub>의 값을 표 2 에 표시하였다. 비록 모든 광물에 관한 peak비교가 어려우나, 이 회절선으로부터 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standard) card 와 비교하여  $2\theta$  값이  $27.8^\circ$ ,  $26.2^\circ$ ,  $27.5^\circ$  인 pyroxene,  $32.8^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $24.3^\circ$  인 hematite,  $85.5^\circ$ ,  $58.9^\circ$ ,  $32.2^\circ$  인 olivine,  $32.4^\circ$ ,  $35.3^\circ$ ,  $52.3^\circ$  인 ilmenite,  $34.8^\circ$ ,  $50.5^\circ$ ,  $21.8^\circ$  인 magnetite 그리고  $16.0^\circ$ ,  $21.8^\circ$ ,  $22.6^\circ$  인 quartz 를 찾고, 이와 같이 나머지 광물들에 관한 회절선의  $2\theta$ , d 값, peak 세기에 대한 면적비를 통해 분석하면 표 3 에 나타난 바와 같은 광물들이 존재함을 확인하였으며, 실제 각 광물별 피크 위치는 표 4에 나타났다. 이로부터 송이는 quartz 나 silica 광물들이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있었다. tetragonal구조의 quartz인 경우 A,B,C 그리고 D 지역에서 채취된 송이에 모두 포함되어 있었고, hexagonal구조의 quartz 는 A 와

B 지역, monoclinic구조는 B 지역에서만 보이고 있다. 더욱이 철 성분을 가지고 있는 pyroxene(1), hematite(2), olivine(3), magnetite(4) 그리고 ilmenite(5)의 광물을 확인할 수 있었으며, 이중 A, B, C 지역에서 hematite(2)가 확인되었고, A 지역은 hematite(2)와 ilmenite(5), B 지역은 magnetite(4), C 지역은 pyroxene(1)와 magnetite(4), D 지역은 hematite(2)에 대한 회절선이 나타나지 않았다(5).

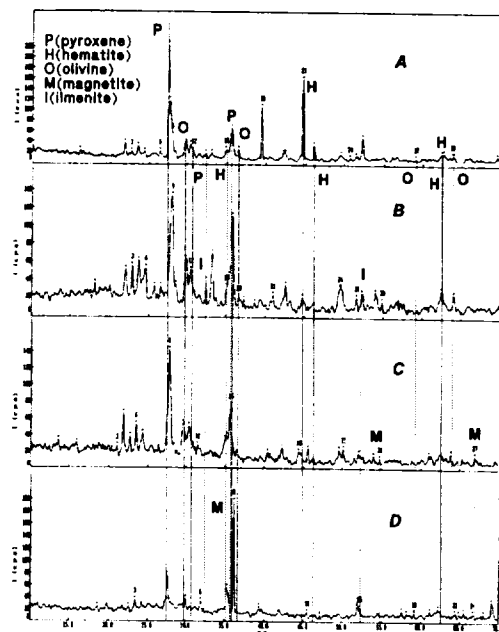


Fig. 2 XRD spectra in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island

#### 2. Mössbauer 분광분석

Mössbauer 실험에 의하면 각 지역별로 채취된 송이에 대한 18K와 상온에서의 Mössbauer spectra 는 그림 3에서 보인다

**Table. 2** XRD spectra data in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island

No.	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )	d (Å)	I(%)	h/k/l	Phase
1	24.3000	3.7277	23	23 0 1700	21
2	21.7000	4.0800	38	100 0 1500	22
3	22.6200	3.8234	29	34 0 1700	23
4	23.4400	3.7077	32	17 0 1600	24
5	24.2600	3.5920	21	34 0 1700	25
6	25.2200	3.4950	22	40 1700 24	26
7	27.2100	3.2628	228	1000 0 1400	27
8	27.5700	3.2228	138	076 0 1500	28
9	27.8700	3.1881	110	110 0 1700	29
10	28.0600	3.1634	47	145 0 1700	30
11	30.1700	2.9577	39	87 2200 31	31
12	30.5100	2.9214	26	43 0 1700	32
13	32.1200	2.7643	19	38 0 1700	33
14	32.6000	2.7200	40	38 0 1700	34
15	34.7500	2.5794	25	38 0 1700	35
16	35.0000	2.5625	58	222 2000	36
17	36.3000	2.4600	27	50 2100	37
18	38.2000	2.2996	197	004 0 1900	38
19	42.0200	2.1479	20	43 0 1900	39
20	42.3000	2.1309	21	41 0 2100	40

A

No.	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )	d (Å)	I(%)	h/k/l	Phase
1	14.9700	5.9660	36	132 0 1300	21
2	22.0400	4.0360	52	200 0 1200	22
3	22.8400	3.9060	56	100 0 1200	23
4	23.6200	3.7820	62	200 0 1000	24
5	24.4400	3.6640	68	142 0 1100	25
6	24.2600	3.6860	54	250 0 1200	26
7	25.2200	3.5680	28	110 0 1100	27
8	26.5300	3.3560	34	125 0 1000	28
9	27.0000	3.3000	135	000 0 0000	29
10	28.0000	3.1500	36	100 0 1100	30
11	28.7000	3.0800	85	265 0 0000	31
12	30.0000	2.9000	52	110 0 1100	32
13	31.0000	2.7600	41	250 0 1000	33
14	31.2000	2.7400	71	500 0 0700	34
15	35.0000	2.5500	34	144 0 1400	35
16	35.7000	2.5000	47	270 0 0000	36
17	36.0000	2.4750	112	005 0 1200	37
18	36.5000	2.4300	82	87 0 2400	38
19	37.0000	2.4000	39	98 0 1800	39
20	38.5000	2.2800	16	48 0 1800	40

B

No.	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )	d (Å)	I(%)	h/k/l	Phase
1	11.5200	7.8427	34	01 0 1000	21
2	15.0000	6.0000	21	0 0 0000	22
3	21.0000	4.2857	27	10 0 1400	23
4	21.8000	4.1718	67	302 0 1000	24
5	22.0000	4.1500	29	157 0 1700	25
6	22.4000	4.0762	24	261 0 1200	26
7	24.7700	3.6641	43	157 0 1200	27
8	27.0000	3.3000	59	225 0 0000	28
9	27.6100	3.2500	143	000 0 1000	29
10	28.0000	3.3000	55	242 0 1000	30
11	30.0000	2.9000	52	100 0 1100	31
12	31.0000	2.7600	29	70 0 1000	32
13	34.0000	2.5714	37	0 0 1000	33
14	35.0000	2.5500	41	104 0 1000	34
15	35.0000	2.5700	77	000 0 1000	35
16	40.0000	2.2500	23	0 0 1000	36
17	42.0000	2.1429	27	100 0 1700	37
18	44.0000	2.0455	22	70 0 1700	38
19	45.0000	1.9923	26	100 0 1500	39
20	46.0000	1.9519	21	70 0 1400	40

C

No.	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )	d (Å)	I(%)	h/k/l	Phase
1	11.9700	7.5164	25	05 0 1700	21
2	15.0000	6.0000	25	05 0 1700	22
3	22.4100	4.0171	26	08 0 1600	23
4	23.5700	3.7290	20	293 0 1700	24
5	19.9700	4.5000	30	00 0 1700	25
6	21.9200	4.0622	34	70 0 1700	26
7	25.2000	3.5900	57	00 0 1700	27
8	25.2000	3.5900	20	00 0 1700	28
9	30.1700	2.9577	127	1000 0 1000	29
10	30.1700	2.9577	26	100 0 1000	30
11	41.0000	2.1569	27	30 0 1700	31
12	41.0000	2.1569	16	30 0 1700	32
13	47.0000	1.9130	22	34 0 1600	33
14	51.0000	1.7903	38	122 0 0000	34
15	52.0000	1.7619	24	30 0 1600	35
16	53.1000	1.7312	19	50 0 1400	36
17	54.1000	1.7047	15	34 0 1600	37
18	55.1000	1.6811	16	30 0 1700	38
19	61.0000	1.5541	19	30 0 1700	39
20	62.2000	1.5200	21	0 0 0000	40

D

와 같다. 그림 3에서 점으로 표시된 것은 실험data이며 실선은 컴퓨터를 이용하여 최소자승법으로 구한 fitting 곡선이다. 상온과 18K에서 나타난 Mössbauer spectra를 지역별로 비교해보면 A, B, C 지역에서 뚜렷한 6중선의 spectrum과 함께 2, 3 개의 이중선 들을 볼 수 있고 D 지역에서는 3개의 이중선을 확인할 수 있다. 이들에 대한 I.S.(isomer

shift), Q.S.(quadrupole splitting),  $H_{eff}$  (magnetic hyperfine splitting) 및 면적비는 표 5에 표시하였다.

그림 3과 표 5를 보면 A 지역의 송이에 나타난 중앙의 두 개의 이중선의 I.S. 값이 각각 1.158mm/sec, 0.356mm/sec 을 가지므로 XRD분석에서 얻은 data 와 비교분석할 때  $Fe^{+2}$ 와  $Fe^{+3}$ 의 성분을 가진 olivine 와 pyroxene의 산화물 값과 일치하며 이것은 Long 이(6,7,8) 제시한 결과와도 일치한다. 한편 6중선의 I.S. 값이 0.515mm/sec 이고  $H_{eff}$  가 510.173 kOe 이므로  $Fe_2O_3$ 에 대한 값과 일치하고 있다. 18K 일 때는 뚜렷한 6중선 피크의 증가를 볼 수 있으며 I.S. = 0.707mm/sec, Q.S.=0.160mm/sec 그리고  $H_{eff}$ =536.540kOe 이므로  $Fe^{+3}$ 의 존재를 확인할 수 있다.

B 지역의 송이에서는 한 개의 6중선이  $Fe_2O_3$  이며, 이는 상온에서 I.S. 값이 0.553mm/sec 이며, Q.S. 값이 -0.136mm/sec 이고,  $H_{eff}$  값이 503.279 kOe 이다. 이 성분은 18K 에서 I.S. = 0.707mm/sec, Q.S. = 0.072 mm/sec 그리고  $H_{eff}$  = 535.151kOe 로 변화됨을 알 수 있다. Merrill(9)에 밝힌바와 같이 산화과정에서 철 산화물이  $Fe^{+2}$  에서  $Fe^{+3}$ 로 존재하고 있음을 제시하였고 이로부터 중앙에 위치한 3개의 이중선 들은 산화의 영향으로  $Fe^{+3}$ 로 존재하고 있음을 알 수 있다. 즉 상온에서 I.S. = 0.922mm/sec 와 Q.S. = 3.66mm/sec 인 olivine, I.S. = 0.343mm/sec 와 Q.S. = 0.788mm/sec 인 pyroxene, I.S.= 0.583 mm/sec 와 Q.S. = 0.890mm/sec인 ilmenite 를 확인할 수 있다. 18K 에서는 I.S. = 0.918mm/sec 와 Q.S. = 3.652mm/sec 인 olivine, I.S.= 0.253mm/sec 와 Q.S. = 0.778mm/sec 인 pyroxene, I.S.= 0.487mm/sec 와 Q.S. = 0.921mm/sec

**Table 3** The various mineral of scoria in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island

광물번호	추정	광물종류	A	B	C	D
1	pyroxene	(K,Ca,Na)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	○	○		○
2	hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	○	○	○	
3	olivine	(Fe,Mg)(Al,CrFe,Ti) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	○	○	○	○
4	magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			○	
5	ilmenite	(Mg,Fe)(TiFe)O <sub>3</sub>		○	○	○
6	quartz	SiO <sub>2(hex)</sub>	○	○		
7	quartz	SiO <sub>2(tet)</sub>	○	○	○	○
8	silica	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	○		○	○
9	silica	Na,K-Al-O-Si <sub>112</sub> H <sub>2</sub> O	○			
10	quartz	SiO <sub>2(mono)</sub>		○		
11	silica	NaSi <sub>3</sub> O <sub>8(tric)</sub>		○	○	
12	silica	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8(tet)</sub>			○	

**Table 4** Peak position of XRD spectrum about various mineral of scoria in four particular regions(A, B, C,D) of Cheju island

	A region Peak No.	B region Peak No.	C region Peak No.	D region Peak No.
sample 1 (pyroxene)	9.6,9.8,5.12,6.13.1 5,17,19,22	9.8,11,12,12.5,2. 7,13,15,18,22,23. 23		4.5,6,7,9,11,12,12. 12
sample 2 (hematite)	14,16.5,27,23,21,29 .31	14,16,5,29,24,21. 31,32	13,15,7,24,21,18,2 5,26	
sample 3 (olivine)	16,27,11,21,30	17,30,12,21,1.3	15,24,11,18,2,26	9,16,5,11,1,21
sample 4 (magnetite)			15,24,26,11,17,23	
sample 5 (ilmenite)		13,16,28,29,31,32	12,15,12,12,25,27. 16,20	6,8,15,20,21
sample 6 (quartz)	1,2,3,4	1,2,3,4		
sample 7 (quartz)	11,27,29,18,30,32	7,9,26,10	6,9,12,14,13,7,10, 11,7,21,22,25,12,1 3,16,19,27	12,19,12,10,20,2,9, 6,5,13,9,11,16,13
sample 8 (silica)	9,9,2,7,5,6	9,9,2,8,9,8	9,8,4,8,7,8	5,4,2,4,1,1,3,5,5,6
sample 9 (silica)	7,11,5,6,16,17,18,2 1,22,23,32,25,26			
sample 10 (quartz)		8,7,11,13,20,27		
sample 11 (silica)	8,9,2,4,9,5	9,13,5,5	9,9,6,10,7,11,4,9, 7,6,11,6	
sample 12 (silica)			11,18,26,25	

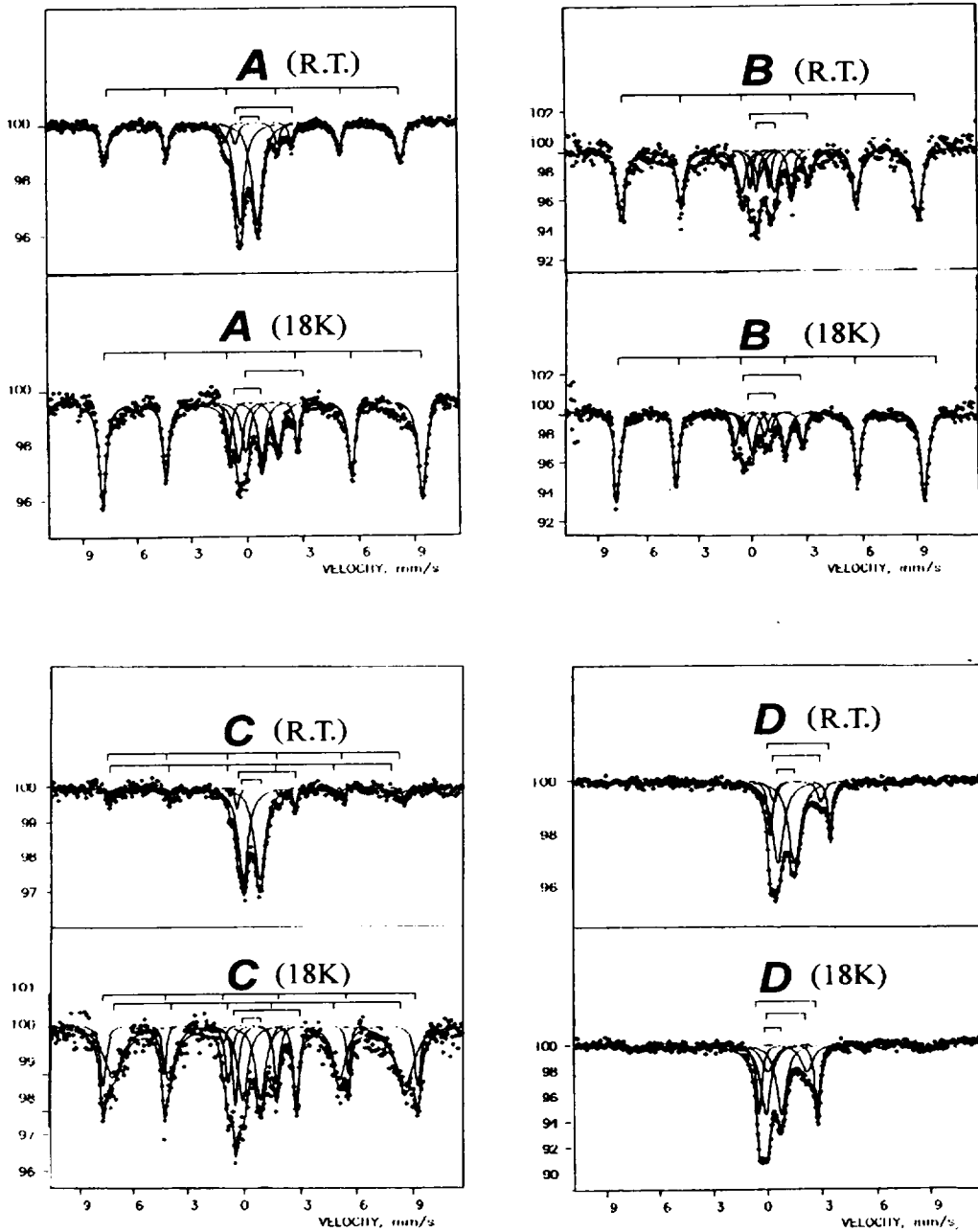


Fig. 3 Mössbauer spectra in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at room temperature and at 18K

인 ilmenite 를 확인할 수 있다.(6.7.8)

C 지역의 송이에서는 두 개의 6중선 중 하나는  $Fe_2O_3$  이며, 상온에서 I.S.=0.575mm/sec, Q.S.=-0.195mm/sec 그리고  $H_{eff} = 506.091$  kOe 이고, 18K 에서 I.S. = 0.590mm/sec, Q.S. = 0.535mm/sec 그리고  $H_{eff} = 534.900$  kOe 로 변화됨을 알 수 있다. 한편 또 다른 하나의 6중선은 A와 B 지역 송이에서 보이지 않는  $Fe_3O_4$  의 것으로 분석되었다. 이 성분은 상온에서 I.S. = 0.493mm/sec, Q.S. = 0.022mm/sec 그리고  $H_{eff} = 484.973$ kOe 이고 18K 에서 I.S. = 0.610mm/sec, Q.S. = 0.241mm/sec 그리고  $H_{eff} = 494.000$ kOe 로 변화된 것을 알 수 있다. 한편 중앙에 있는 2개의 이중선은 앞에서 언급된바와 같이  $Fe^{+2}$  와  $Fe^{+3}$  로 존재하고 있음을 알 수 있고, 상온에서 I.S. = 1.177 mm/sec 와 Q.S. = 3.260mm/sec 인 것은 이미 언급된 olivine 이며, 18K에서 I.S. = 1.113mm/sec 와 Q.S. = 3.15mm/sec 로 변화됨을 확인할 수 있다. 나머지 이중선은 상온에서 I.S. = 0.312mm/sec 와 Q.S. = 0.896mm/sec 이므로  $Fe^{+3}$ 로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이 성분은 18K 에서 I.S. = 0.389mm/sec 와 Q.S. = 0.931mm/sec 로 변화됨을 확인할 수 있다.

D 지역의 송이는 6중선이 전혀 나타나지 않으므로 XRD분석 결과에서도 나타나바와 같이  $Fe_2O_3$  나  $Fe_3O_4$  이 없으며 이것은 산화가 덜 된 것으로 추측된다. 반면 중앙의 3개의 이중선 들도 산화의 영향으로  $Fe^{+2}$  나  $Fe^{+3}$  로 존재하고 있음을 알 수 있고, 이들이 앞에서 보인 대로 A 와 B 지역에 나타나바와 같이 상온에서 I.S. = 0.1.137mm/sec 와 Q.S. = 3.680mm/sec 인 olivine, I.S. = 0.975mm/sec 와 Q.S. = 2.458mm/sec 인 pyroxene 그리고 I.S. = 0.400mm/sec 와 Q.S. = 0.882mm/sec 인 ilmenite 를

확인할 수 있다.

표 5에 관한 그래프 중에서 그림 4 에서 알 수 있듯이 상온에서 각 지역별 송이내의 광물들의 I.S. 값의 변화가 지역별로 비슷하게 나타나는 것으로 보아 이는 같은 광물임을 암시하며, C와 D 지역 I.S. 값의 약간의 변화는 철의 원자가 상태가  $Fe^{+3}$ 으로 산화 되어있음

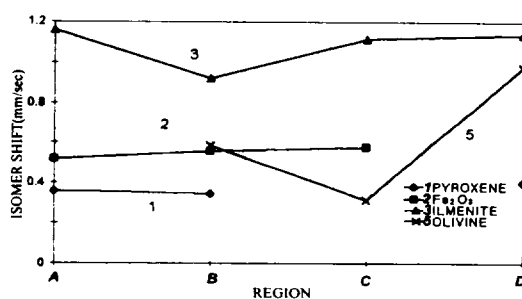


Fig. 4 I.S. of scoria mineral in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at room temperature

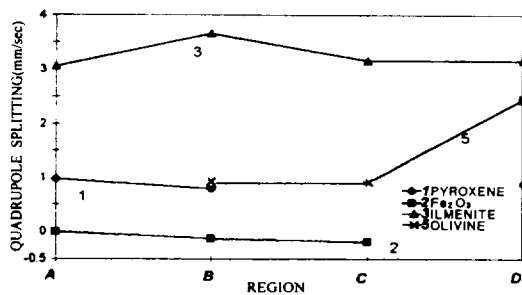


Fig. 5 Q.S. of scoria mineral in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at room temperature

을 알 수 있다. 또한 그림 5 에서 역시 18K 에서 Mössbauer parameter값이 거의 변화가 없다. 그림 6 와 그림 7 에서도 역시 같은



**Table 5** Mössbauer parameters, area of scoria mineral in four particular regions (A, B, C, D) of Cheju island at room temperature and at 18K

region	temperature	sample No.	I.S.(mm/sec)	Q.S.(mm/sec)	H <sub>eff</sub> (kOe)	Area (%)
A	R.T.	1	0.352	0.925	-	22.44
		2	0.515	-0.010	510.173	33.81
		3	1.158	3.051	-	8.01
	18K	1	0.352	0.925	-	22.44
		2	0.707	0.160	536.540	67.62
		3	0.532	0.925	-	22.44
B	R.T.	1	0.343	0.788	-	27.30
		2	0.555	-0.136	503.279	61.88
		3	0.922	3.660	-	10.48
		5	0.583	0.890	-	0.34
	18K	1	0.253	0.778	-	6.22
		2	0.707	0.072	535.151	72.43
		3	0.918	3.652	-	10.97
		5	0.487	0.921	-	10.38
C	R.T.	2	0.575	-0.195	506.091	7.80
		3	1.113	3.150	-	6.40
		4	0.493	0.022	484.973	13.05
		5	0.312	0.896	-	72.75
	18K	2	0.59	0.535	534.900	16.90
		3	1.175	3.260	-	10.52
		4	0.610	0.214	494.716	54.72
		5	0.389	0.931	-	18.31
D	R.T.	1	0.978	2.458	-	19.85
		3	1.137	3.680	-	19.02
		5	0.400	0.882	-	70.13
	18K	1	1.128	2.156	-	23.54
		3	3.236	3.236	-	26.76
		5	0.350	0.868	-	49.70

변화를 보이고 있으나 각 지역별로 상온에 비해 18K에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 I.S. 값이 커지고, pyroxene 와 ilmenite 의 I.S. 값도 상온에서 보다 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 저온에서 electronic dipole interaction 이 커진 결과이다. 그림 5, 그림 6 에서도 역시 저온에서의 I.S. 값이 상온에서 보다 다소 증가된 것을 알 수 있다.

그림 8 에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 Q.S. 값이 지역별로 일정하며, 또한 저온에서의 값이 상온

보다 크다는 것을 확인할 수 있었고 이 값은 이미 보고된 연구결과와도 일치한다.<sup>(10)</sup>

그림 9 에서는 상온에서 철산화물의 면적비에 대한 함유비율을 나타내었다. 여기서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 면적비율이 각 지역별로 10% 이내로 비슷함을 볼 수 있고, 이는 다른 화학적 분석 연구결과와 비슷하다.<sup>(5)</sup> 또한 저온에서 다른 구성물에 비해 면적비율이 높아지는 것은 electronic dipole interaction 이 온도에 반비례하기 때문이다.<sup>(6,7,8)</sup> 더욱이 각 지

역별로 철 산화물들간 면적비가 차이가 나며, 이는 제주도의 자연적인 기후 특성에 의한 산화 정도의 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.

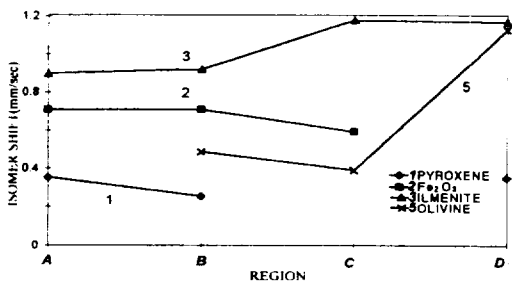


Fig. 6 I.S. of scoria mineral in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at 18K.

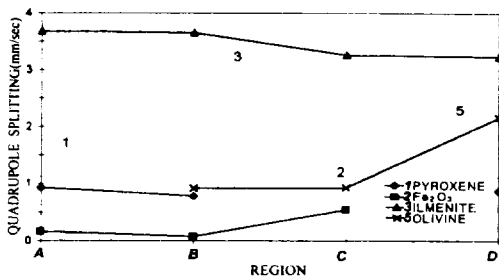


Fig. 7 Q.S. of scoria mineral in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at 18K.

A, B, C 지역은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 포함한 비슷한 산화물들로 이루어졌고 D 지역은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 가 나타나지 않음을 알 수 있으며, C지역에서 만 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 가 나타남을 확인할 수 있다.

그림 9 와 그림 10 에서 보면 상온과 비교해 저온에서 pyroxene, ilmenite 그리고 olivine의 면적비 변화가 심한데 이는 철산화물 사이의 이온 치환과 복합 구조 변형에 의

한 서로의 상호작용 때문으로 설명되어진다. A, B 그리고 C 지역에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 는 저온에서 magnet dipole interaction 이 커져 면적비가 커지며 나머지 광물들은 철 이외의 이온 (Al, Mg)과 치환하여 면적비가 줄어드는 것으로 판단되어진다. (6, 7, 8) 특히 C 지역에서는 저온에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 magnet dipole interaction이 커지기 때문에 면적비가 함께 커짐을 알 수 있다. (11, 12)

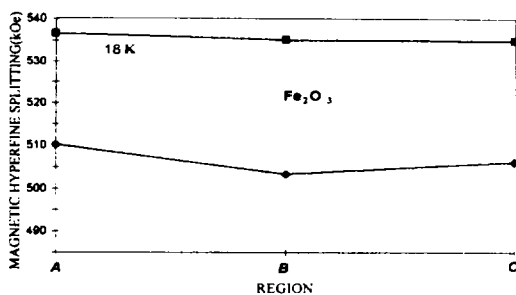


Fig. 8 H<sub>eff.</sub> of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at room temperature and at 18K.

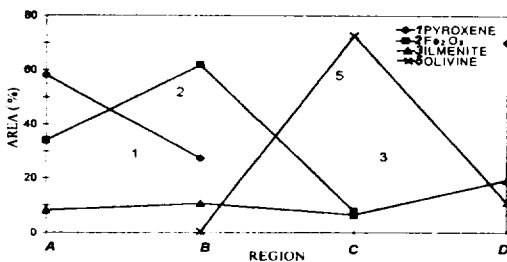


Fig. 9 Area of scoria mineral in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at room temperature.

이와같이 각 지역별 송이에 관한 XRD분석결

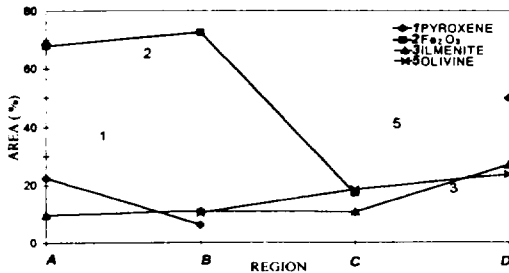


Fig. 10 Area of scoria mineral in four particular regions(A, B, C, D) of Cheju island at 18K.

과 주로 규소 화합물을 확인할 수 있었고, 또한 철 산화물이 있음을 확인할 수 있다. 하지만 정확한 철의 성분을 알기 위해 Mössbauer 분광분석을 이용할 때 나타나는 결과인 I.S. Q.S. 값에 의해 olivine, ilmenite 그리고 pyroxene 로 유추할 수 있으며 이미 보고된 연구결과와 잘 일치한다.<sup>(13,14,15)</sup> 이 결과와 다른 점은 뚜렷한 자기 성분의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 에 대한 명확한 스펙트럼이 나타났고, 이는 화산암에 비해 더 산화가 진행되었음을 알 수 있다.<sup>(16)</sup> 이들 송이의 Mössbauer 스펙트럼에서 보이는 6중선은 문의<sup>(5)</sup> 연구 결과에서 나타난 스펙트럼 분석과도 비슷하므로, 산화되는 과정에서 철 산화물의 변화에 의해 생성되었음을 알 수 있으며, 이는 화산암이 화산회토로의 변화하는 과정에서 발생한다는 일반적인 근거와도 일치하고 있다.<sup>(17)</sup> 또한 철 산화물의 I.S.와 Q.S. 값이 +3가로 존재하는 것으로 보아 위 사실을 확인할 수 있다. 더욱이 지상에 노출되었기 때문에 산화가 잘되어서 iron 원자가 상태가 +2가, +3가로 변화되어 나타나는 것으로 추측된다.<sup>(18)</sup> 이것들의 원자가 상태의 변화는 FeO 산화물들의 수소염기성 치환에 의해 구조변화가 되어 지는 것으로 추측되어진다.<sup>(19)</sup> D 지역 송이에서

는 전혀 6중선의 자기성분이 나타나지 않는다는 다른 지역에 비해 비교적 산화가 덜된 상태로 볼 수 있다.<sup>(6,7,8)</sup>

한편 송이는 이와 같은 철 산화물이 적어야 건축자재로 만들 때 온도변화에 따른 소성정도(plasticity)와 응집정도(cohesion)를 높일 수 있으며, 제주송이는 앞에서 분석 결과에서 보이듯이 철 산화물을 확인할 수 있으므로 다른 광물과의 적당한 배합으로 비교적 단단한 응집을 필요로 하는 건축자재로 활용할 수 있다.<sup>(20,4)</sup>

#### IV. 결 론

제주도 특정지역의 화산 쇄설물인 송이의 철 산화물에 관한 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. XRD분석에 의하여 A, B, C 그리고 D 지역 송이의 광물조성은 주로 규산 화합물로 SiO<sub>2</sub>, CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.Na, K-Al-O-Si<sub>11</sub>2 H<sub>2</sub>O, NaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(tric) 그리고 KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(tet) 가 존재함을 확인할 수 있었고, 철 산화물은 (K, Ca, Na)(Al, Mg, Fe)<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Fe, Mg)(Al, CrFe, Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (Mg, Fe)(TiFe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로 구성되어 있음을 확인하였다.

2. XRD분석 결과를 기초로 한 철 산화물의 종류는 Mössbauer 분석에 의하면 olivine, pyroxene 그리고 ilmenite 임을 추정할 수 있었다.

3. A, B 그리고 C 지역 송이에서는 자기성분을 가진 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 관찰할 수 있었고, D 지역에서는 이를 관찰할 수 없었으며, C 지역에서만 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 가 관찰되었다.

4. 상온에서 송이의 철 화합물의 I.S. 값의 변화는 비교적 비슷하였고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 는 H<sub>eff</sub> 가 530~535kOe 로 이론치와 일치하였다.

5. 상온에 비해 18K에서는  $Fe_2O_3$  와  $Fe_3O_4$  의 I.S. 값의 변화는 증가함을 알 수 있었으며, 면적비 변화는 상온에 비해 18K에서 olivine, pyroxene 그리고 ilmenite 는 감소하였고  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  의 면적비값은 증가됨을 볼 수 있었다.

### V. 참고문헌

- [1] 권동희, 박희두, 1991, 토양지리학, 교학 연구사, pp.133~147.
- [2] Je Bong Han, 1985, An Experimental Study on Concrete by Substituting Cheju-do "Song-I" for Fine Aggregate, Chosun Univ. Grad. School of Industry.
- [3] 鈴木降分, 1975, 화산지형론, pp.241~246.
- [4] Bou Young Kim, 1987, A Study on Mechanic Characteristics of The Lightweight Brick Made of Cheju-do Song-I, Dankook Univ. Dep. of Archit. Grad. School.
- [5] 문용식, 1983, 흡속의 철의상태에 관한 피스바우어효과연구, 동국대학교대학원.
- [6] Gray J. Long, 1984, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry vol.1.
- [7] Gray J. Long, 1984, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry vol.2.
- [8] Gray J. Long, 1984, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry vol.3.
- [9] Merrill, 1987, Earth, Merrill Pub., pp.33~46.
- [10] Stevens, Pollak, White and Gibson, 1983, Mineral Data Handbook, Univ. North Carolina Pub.
- [11] Kittel, C. 1989, Introduction to Solid State Physics. ( John Wiley & Sons, Inc., New York )
- [12] Jackson, J. 1975, Classical Electrodynamics, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., N. Y.
- [13] Sung Rak Hong, 1990, Hyperfine Interactions, 57, 2221.
- [14] 홍성락, 1986, Mössbauer 효과에 의한 제주도 화산암의 미시적 연구, 동국대학교 대학원.
- [15] 홍성락, 고정대 and 김순희, 1994, Mössbauer 분광법을 이용한 제주 화산암의 미시적 연구와 그 응용, Korean Applied Physics, 7, pp.296~304.
- [16] 이민성, 1988, 화성암성인론, 민음사, pp.36~86.
- [17] 민희수, 1996, 점토광물학, 민음사, pp.95~130.
- [18] Jacobs, I. S. 1960, J. Phys. Chem. Solids, 15, 54.
- [19] W. D. Kingery, H. K. Bowen and P. R. Uhlmann, 1995, 세라믹스원론, 양조출판사, pp.69~97.
- [20] Yong Deok Kim, 1993, Effect on Yield and Quality of Forcing Culture Strawberry by Supply Methods of Nutrient Solution with Scoria as a Solid Medium Culture, Cheju Nat'l. Univ. Phys. Grad. School.