

제주도 북서부지역송이의 미시적 연구

최원준* · 고정대 · 홍성락

제주대학교 물리학과

제주시 아라1동 1번지

제주특정 지역 오름에서 채취한 송이의 화학조성, 산화철의 원자가상태와 자기적 성질을 조사하였다. X-선 형광법의 결과 SiO_2 와 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있고, SiO_2 의 함량이 55% 이하로 염기성 제주화산암이 모재임을 추정 할 수 있었다. 송이 샘플은 화성암분류에 의하면 고알루미나형이며 알카리 화성쇄설물로 분류할 수 있고 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량은 약 73.1 wt %이다. Mössbauer분광법을 통해서 산화철광물은 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite 등이 포함되어 있으며 원자가상태는 대부분 Fe^{3+} 임을 알 수 있었다.

주제어 : 송이, XRF, Mössbauer

I. 서 론

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

산분출물들로 이루어진 기생화산들이 한라산을 주 봉으로 하여 주위에 다수 산재해있어 제주의 독특한 지형을 이룬다. 이들 기생화산은 오름이라 불리며 최근 관광 자원으로서도 많은 관심을 불러 모으고 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 수행하였으나, 최근에 제주도 화산암, 토양과 토기의 성분에 대한 Mössbauer 분석 자료가 발표되었다[4,5,6]. 최근 송이는 골재로서 각광을 받고 있고 또한 화분상토의 좋은 재료가 되며, 친환경 재료로써 흡착재료의 원료가 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 철화합물의 연구

*Tel : (064) 754-3511, Email : physics@cheju.ac.kr

에 대한 미시적인 접근이 가능한 Mössbauer분광법과 더불어 [7,8] 암석 분석에서 뿐만 아니라 지질학과 지구과학에서 토양이나 광물의 화학조성분석에 쓰이는 측정법인 X선형광분석 자료를 이용하여 송이에 포함된 철산화물에 대한 더욱 정밀한 분석을 하고자한다.

II. 실험 재료 및 방법

본 실험의 재료는 제주 특정 지역의 송이 시료들로 A(윗세오름), B(연동민오름), C(송악오름) 그리고 D(금악오름)에서 채취하였으며. 장소는 Fig. 1에 나타내었다. 채취된 시료는 공기 중에서 충분히 건조시켜 63 μm 이하가 되도록 분말로 분쇄하였다. X-선 형광분석은 Shimadzu XRF-1700 Sequential 분광계를 이용하였으며 이 때 시료의 분석조건은 40 kV, 30 mA, 시편은 시료 0.6 g과 용제 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, lithium tetraborate) 6g을 혼합하여 제작 후 검량선을 측정하였다. LOI(loss of ignition)은 상온과 950 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 시료의 무게를 측정하여 얻은 감소율에 대한 백분율이다.

본 실험에 사용된 Mössbauer 분광기는 미국 Austin 회사의 S-600이고 γ -선원은 Dupont 회사제로 10 mCi Co^{57} 단일 선원을 사용하였다. 상온에서 시료 측정시 γ -선원과 검출기 사이의 거리는 120 mm 로 유지하고 48시간이상 동안 공명흡수선을 측정하여 측정계수가 약 $4 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 이 되도록 하였으며 Doppler 속도는 ± 16 m/s가 되도록 조절하였다. 스펙트럼분석은 Lorentzian 함수를 사용한 최소자승법으로 수행하였다.

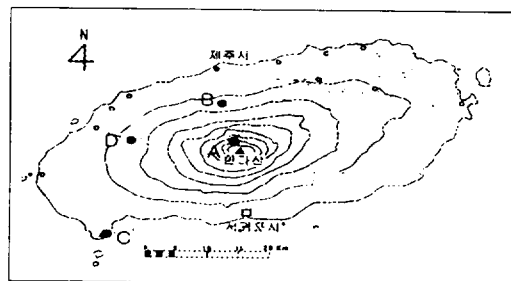


Fig. 1. The site of the scoria samples taken from the northwest part of Jeju island.

III. 결과 및 논의

1. Mössbauer 분광분석

본 연구에 사용된 송이 시료 A, B, C, D에 대해 상온(300 K)에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 2와 같고, Mössbauer 스펙트럼에서 최소자승법으로 구한 Mössbauer parameter 값들은 Table 1에 나타내었다. 4개 지역에서 Mössbauer 스펙트럼의 흡수선은 시료 A,B에서는 3쌍의 C 시료에서는 2쌍 D 시료에서는 1쌍의 quadrupole splitting이 중첩되고 있으며 전체적으로 중앙에 있는 1쌍의 이중선의 강도가 강한 것을 확인할 수 있었다. 또한 시료A, B, C, D에 포함된 광물의 이성질체 이동값은 각각 olivine은 1.169 mm/s~1.029 mm/s, pyroxene은 0.580 mm/s, ilmenite은 0.241 mm/s~0.263 mm/s의 값을 가지므로 각 시료별로 거의 비슷한 값을 갖는다. 또한 Table 1에 의하면 6중선에 해당되는 광물인 hematite와 magnetite의 이성질체 이동값도 시료별로 거의 비슷한 값을 가지고 있다.

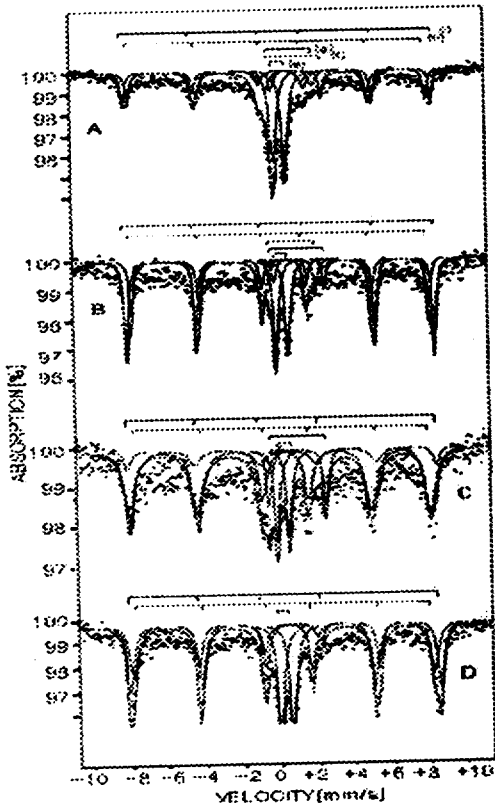


Fig. 2. Mössbauer spectra of the scoria samples taken from Jeju Island. (e) ilmenite, (f) olivine, (g) pyroxene, (i) hematite and (h) magnetite.

이중선을 가지는 철산화물 중 송이시료에 비교적 많이 함유된 광물인 ilmenite의 이성질체 이동값이 0.240~0.583 mm/s 범위이며 이로부터 송이시료에 존재하는 철의 원자가 상태는 거의 Fe³⁺이온상태임을 알 수 있다[9].

제주화산암의 Mössbauer스펙트럼분석과 비교하면[10], 화산암시료는 공기와 비교적 접촉이 적으므로 Fe²⁺의 양이 많은 것을 알 수 있지만, 송이시료가 Fe³⁺의 양이 많은 것은 송이가 화산암에 비해 비교적 공기에 의한 외부 접촉이 많았던 것으로 추정된다. 또한 Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 각 광물의 quadrupole splitting 값들은 시료A와 B는 0.632 mm/s, 시료 C와 D는 0.632 mm/s~2.659 mm/s 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 분열선이 관측된다. 송이시료에 대한

Table 1. Mössbauer parameters of scoria samples taken from Jeju Island at 300 K.

sam-ple		olivine		pyroxene		ilmenite		hematite		magnetite			
		I.S. mm/s	Q.S. mm/s	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	Hf kOe	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	Hf kOe
A	parameter	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	parameter	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	parameter	1.029	3.032			0.263	0.645	0.326	-0.251	513.618	0.227	-0.262	499.854
	area(%)	9.83				16.95		14.67		58.55			
D	parameter					0.259	0.653	0.315	-0.274	515.067	0.227	-0.262	499.584
	area(%)					27.81		30.93		41.25			

Mössbauer 스펙트럼에서 얻은 hematite에 대한 초미세자기장 값은 Table 1에서 보인 것처럼 모든 시료에서 513.618 kOe~515.062 kOe로 계산되어지고 있으며, magnetite에 대한 초미세자기장 값은 역시 498.245 kOe~499.854 kOe로 계산되어지고 있어 시료에 따라 약간의 차이가 있음을 보여주고 있다. 또한 Küdig[11]의 결과와 비교하여 보면 이들 육중선은 hematite와 magnetite에 의한 초미세자기장 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 값보다 비교적 작게 나타난다고 한다. [12,13]. 즉 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 볼 수 있다.

Mössbauer 스펙트럼으로부터 송이시료에 존재하는 광물인 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite의 공명흡수면적을 구하고 각 구성광물에 포함되어 있는 철의 양을 비교 하였다. Table 1에서 알 수 있듯이 4개 시료의 공명흡수 면적은 대부분 ilmenite, magnetite와 hematite에 의한 것으로 볼 수 있으며, 이와 같은 사실로부터 송이시료에 포함되어 있는 철산화물은 주로 ilmenite, magnetite와 hematite에 포함되어 있음을 알 수 있다.

2. X-선 형광분석

제주도 지역 송이시료의 화학조성에 관한 X-선형광분석의 결과는 Table 2에 나타나었다. Table 2에 의하면 송이시료의 SiO₂는 최고 39.89 wt % 에서 최저 49.84 wt % 로 나타나고 있고 Al₂O₃인 경우 최고 20.60 wt % 에서 최저 13.28 wt %로 나타나고 있으며 Fe₂O₃인 경우 최고 14.15 wt %에서 최저 11.0 wt %로 나타나고 있다.

이들 시료들은 실리카함량으로 구분할 수 있는데 즉 SiO₂ 함량이 D는 49.84 wt %로 염기성, 나머지 시료는 45 wt % 이하이므로 초염기성을 띠고 있다. 지구내부의 맨틀에서 생성된 마그마가 지상으로 분출시 생성된 화산분출물의 대부분이 염기성이거나 초염기성을 띠고 있으며 따라서 송이는 맨틀상부의 물질에 기인할 것으로 볼 수 있다. 또한 송이는 산성암인 심성암에 비해 SiO₂가 적은 비율을 띠고 있어, 이 원인 또한 화산분출 당시 지표에서 급격히 식으면서 규소분화가 심성암에 비해 급격히 되었기 때문이다. 따라서 점성도 또한 낮아져 세립질의 현무암의 성질을 가지게 된다. 한편 다른 연구에서 제주화산암의 조성비를 보면 염기성인 것을 볼 때 제주 현무암과 구성성분이 비슷할 것임을 유추할 수 있다[3].

화성암의 분류에 의한 알루미나 포화도도 송이를 분류하면 시료들의 평균 Al₂O₃가 약 16.1 % 그리고 (CaO+Na₂O+K₂O)가 약 8.1 %로 Al₂O₃ > (CaO+Na₂O+K₂O)가 된다. 이것은 송이가 고알루미나질임을 알 수 있다. 또 다른 방법으로 알카리 라임지수에 의하면 SiO₂의 함량이 51 % 이하임으로 알카리 화성암으로 분류할 수 있다. 따라서 구성성

Table 2. XRF of scoria samples taken from Jeju Island.

sample	SiO ₂ wt%	Al ₂ O ₃ wt%	TiO ₂ wt%	Fe ₂ O ₃ wt%	MgO wt%	CaO wt%	Na ₂ O wt%	K ₂ O wt%	MnO wt%	P ₂ O ₅ wt%	LOI wt%	total 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	49.84	14.86	2.17	11.00	6.54	7.26	3.72	1.95	0.14	0.55	1.96	100
D	41.18	15.74	4.88	17.83	4.61	3.97	1.61	1.16	0.22	0.47	8.33	100

분은 알카리장석/(알카리장석+사장석)의 중량비가 10%이내일 것으로 추정된다[14,15].

송이를 포함하고 있는 분석구인 화산체 폭발의 원인이 가스 폭발이면 마그마성이라 부르며 마그마 외부에서 유입된 물의 팽창에 의한 것이면 프리아틱이라 부른다. 본 시료들은 Mössbauer 분석결과에 의하면 산화도가 큰 3가의 철이 2가 철에 비해 많이 함유되어 있으므로 물과 비교적 접촉이 적은 마그마성 분출에 의한 결과로 추정되며, 송이를 포함한 분석구는 일반적으로 스트롬볼리안 화산활동에 의해 형성된 화산체라 알려져 있다[14]. 본 시료를 채취한 화산체의 높이는 수 100m 이하이고 기저면의 직경은 약 2km 이하이며 일반적으로 고철질 마그마가 스트롬볼리식 분화에 형성된 것임을 알 수 있으며 주성분인 송이는 수 Cm정도의 다공질일 뿐 아니라 빈약한 성층구조를 보이고 있다. 또한 송이를 화성쇄설분출물로써 입자들의 크기와 형태에 따라 분류하면 본 시료 입자의 크기가 대부분 1/16mm~2mm 사이의 값을 가지므로 송이는 화산력으로 분류할 수 있다.[14,17]

시료들의 SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃의 함량을 계산해보면 약 73.1 wt%에 달하며 불순물의 농도가 비교적 적으므로 안정된 화학조성을 나타낸다. 또한 본 연구에 사용된 시료들에

대한 색을 살펴보면 A, B, D 시료는 적갈색을 띠고 있으며 C시료는 암회색을 띠고 있다. 각 시료들의 색을 기준으로 적갈색은 67.3 ~ 74.6% 암회색은 75.7 wt%를 보이고 있어 적갈색화산암재가 약간 높은 비율을 가진다. 한편 시료들에 대한 색별로 화학 조성 비율 보면 SiO₂함량에서는 적갈색은 39.9 ~ 41.2 wt% 암회색 49.8 wt%를 보이고 있어 암회색 화산암재가 함량이 비교적 높은 편이고 지역적으로 볼 때 C 샘플이 가장 높다. CaO의 값은 적갈색은 약 4.0 wt% ~ 5.4 wt%, 암회색은 7.3 wt%를 보이고 있어 암회색 화산암재가 약간 높은 비율을 가진다. MgO의 값은 적갈색은 약 3.3 wt% ~ 4.6 wt% 암회색은 6.5 wt%를 보이고 있어 암회색화산암재가 약간 높은 비율을 가진다. Al₂O₃의 값은 적갈색은 약 20.6 wt% ~ 16.4 wt% 암회색은 14.9 wt%를 보이고 있어 적갈색화산암재가 약간 높은 비율을 나타내고 있으며 가진다. TiO₂의 함량변화는 적갈색은 약 2.9 wt% ~ 4.9 wt%, 암회색은 2.2 wt%를 보이고 있어 적갈색 화산암재가 약간 높은 비율을 가진다.

IV. 결 론

제주 지역에서 채취한 송이에 대한 X-선 형광법 그리고 Mössbauer 분광법을 이용하여 이들에 포함된 철산화물들의 물리화학적 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다. X선 형광법에 의하면 SiO₂와 같은 주요 광물과 일부 미량 원소를 파악할 수 있었으며 Mössbauer 분석에 의하면 송이에는 SiO₂와 같은 규산염 광물 외에 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite등의 철화합물이 주를 이루고 있음을 확인할 수 있다. 그리고 이들 송이에 포함된 철화합물의 원자가 상태는 대부분 Fe³⁺가를 띠고 있다. X-선 형광분석에 의하면 송이는 염기성 또는 초염기성 화성암성분을 띠고 있으며, 화성암의 분류에 의한 알루미늄 포화도에 의하면 고알루미늄질임을 알 수 있다 또한 알카리 라임지수에 의해서는 알카리 화성암으로 분류할 수 있다. 송이는 화성쇄설 분출물로서 입자 크기 대부분 1/16 mm ~ 2 mm 사이의 값을 가지므로 화산력이라 할 수 있다. 본 시료들에서 SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃의 함량이 약 73.1 wt %에 달하며 불순물의 농도가 적어 안정된 화학조성을 나타낸다.

참 고 문 헌

[1] 대한지질학회, *한국의 지질*(시그마프레스, 서울, 2002), pp. 293~295.
 [2] Im-Seok Son, *Lithostratigraphy and Chronostratigraphy of Cheju volcanic Island, Korea.*, (Cheju Nat. Univ., Jeju, 1997), p.142

[3] 홍성락, 고정대, 최원준, 한국자기학회지, 13(6), 226(2003).
 [4] 강동우, *Mössbauer 효과에 의한 제주지역 찰흙에 함유된 Fe의 자기적 특성 연구*, (제주대학교 대학원, Ph.D Thesis, 1997).
 [5] 북제주군, 제주대학교 박물관, “제주 고산리 유적”, 『제주대학교박물관조사보고』 제23호, 1998.
 [6] 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.*
 [7] Stevens, Pollak, White and Gibson, *Mineral Data Handbook*, (Univ. North Carolina Pub., 1983).
 [8] 이시우, 서치호, 대한건축학회지, 9(1), 403(1989).
 [9] 옥항남, *피스바우어분광학*(민음사, 서울), pp.85~108.
 [10] Sung Rak Hong, Jeong Dae Ko and Soon Hee Kim, *응용 물리*, 7(4), 297(1994).
 [11] Kündig W. H., H. Bömmel, G. Constabaris and R. H. Lindquist, *Phys. Rev.* 142, 327(1966).
 [12] Graham R. C., S. B. Weed, L. H. Bowen and S. W. Boul, *Clay Minerals* 37, 19(1989).
 [13] Wang, Y.Zhou and J.Wu, *Hyperfine Interactions* 70, 1037(1992).
 [14] 김용준, *화성암석학*(전남대학교 출판부, 1998), pp.56~60.
 [15] 정지곤, *화성암석학*(시그마프레스, 서

- 을, 2000), pp.134~147. [17] 김영은, 광물학원론(경성출판사, 서울, 1993), pp. 431~453.
- [16] Inst.Jeung-Su Youn, Bufl. Mar. Res., Cheju Nat. Univ., 19, 25(1995).

Microscopic Study on Scoria in Northwest Jeju Island

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*

We are reporting the results of measurements of the X-ray fluorescence spectrometer, X-ray diffractometry and ^{57}Fe Mössbauer spectrum for scoria samples which have been distributed throughout different areas in Jeju. We believe that the scoria samples are chiefly made of silicate minerals, like SiO_2 . It's quantity are below 55 % so that is made form basic volcanic Jeju-lava. Scoria samples are peraluminous and alkalic ,pyroclast according to igneous rocks classification. And the quantity of $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ is about 73.1 wt%. They also have olivine, pyroxene, ilmenite, hematite and magnetite. The major Fe fractions of scoria samples are 3+ charge state.

Key words : scoria, XRF, Mössbauer