

제주 중산간지역 스코리아의 철 화합물에 관한 연구

최원준 · 고정대 *

제주대학교 물리학과, 제주시 아라1동 1번지, 690-756

(2007년 9월 12일 받음, 2007년 10월 11일 최종수정본 받음)

제주도 중북부 산간 지대 일원에 형성된 오름에서 채취한 스코리아의 화학적 조성, 산화철의 원자가상태와 자기적 성질을 조사하였다. X-선 형광분석으로부터 철 합유량은 12.01~13.57 wt% 이었고, X-선 회절법을 이용하여 SiO_2 와 같은 규산염 외에 소량의 철산화물을 확인할 수 있었다. Mössbauer 분광법을 통해 광물 내의 철 성분들이 어떤 형태를 이루는지 확인하였다. 측정한 시료들로부터 olivine인 규산염과 pyroxene, ilmenite와 같은 상자성 철산화물 및 상온에서 반강자성 및 강자성 물질인 hematite와 magnetite 산화철 광물을 확인하였다. 철 화합물의 원자가 상태는 일부 Fe^{2+} 인 olivine, pyroxene 그리고 ilmenite 와 Fe^{3+} 인 hematite, magnetite 등을 포함하고 있으며 주성분으로 볼 수 있는 hematite의 총 면적비는 평균 51.77 wt% 이었고 스코리아 내에 존재하는 철의 주 원자가 상태는 대부분 Fe^{3+} 임을 알 수 있었다.

주제어 : 스코리아, XRD, XRF, Mössbauer 효과, 철 화합물

I. 서 론

화산활동의 결과로 형성된 제주도는 제4기 플라이스토세의 주 화산활동 결과로 이루어진 섬으로써 그 후로도 지표 물질들이 풍화작용에 의해 지각의 성분이 변화되어 왔다[1]. 화산활동의 또 다른 산물로 화산 분출물들로 이루어진 기생화산들이 한라산을 중심으로 하여 주위에 368개 산재해있어 제주의 독특한 지형을 형성하고 있다. 이들 기생화산을 오름이라 하며 최근 지질학적 연구 대상으로써 많은 관심을 불러 모으고 있다. 이 기생화산의 형성 원인에 따라 스코리아구(분석구), 용회구, 용회환 등으로 나눌 수 있는데 350여개에 해당하는 기생화산들이 대부분 스코리아구로 알려져 있다[2]. 스코리아구는 고침질의 마그마가 수백 미터 상공으로 뿐어 올려지는 분화에 의해 용암류와 화산쇄설물이 교대로 중력이동을 하여 30도 전후의 직선적 단면을 만들게 된다.

기생화산의 주성분을 구성하고 있는 스코리아는 마그마 분출시 다공질의 화산사와 같은 분출물들이 모여 이루어져 있다. 스코리아는 산업용 타일 등의 건축자재 등[3]으로 널리 쓰이고 있을 뿐 아니라 친환경 흡착재료의 원료가 되고 있기도 하며, 최근에는 원적외선 효과로 인한 피부 미용 재료로도 각광을 받고 있다.

제주도에 대한 지질학적 광물학적 연구는 1925년 S. Nakamura 등이 최초로 수행되었으며 최근에 제주도 화산암, 토양과 토기의 성분에 대한 분석 자료가 발표되었다[4-6].

Mössbauer 분광법은 다른 연구방법에 비해 미소량의 철에

대해서도 감도가 좋아 광물학 및 지질학 연구에 널리 연구되고 있다[7-9]. 이외에도 X-선 회절법, X-선 형광법[10] 그리고 라만 분광법[11] 등을 통해서 서로 상호 보완적으로 연구가 가능하다. 따라서 본 연구는 스코리아에 포함된 철화합물의 연구에 대한 미시적인 접근을 위해 X-선 회절법, X-선 형광법 및 Mössbauer분광법을 이용하여 스코리아에 포함된 철 산화물에 대한 물리, 화학적 특성을 분석하고자 한다.

II. 실험 재료 및 방법

본 논문의 스코리아 시료는 제주 중산간 특정 4개 지역인 A(견월오름), B(봉개 민오름), C(태역장오리), D(물장오리)에서 채취하였으며 채취장소는 Fig. 1에 나타내었다. 채취된 시료는 공기 중에서 충분히 건조시켜 63 μm 이하가 되도록 분말로 분쇄한 후 X-선 회절분석 및 X-선 형광분석용 시료로

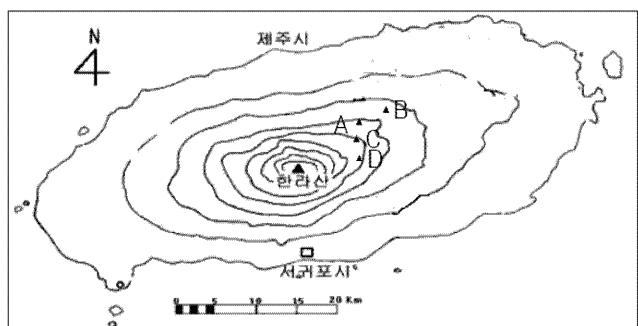


Fig. 1. The site of the scoria samples taken from Jeju.

*Tel: (064) 754-3514, E-mail: jdko@cheju.ac.kr

이용하고, Mössbauer 흡수체로 사용하기 위한 분말 시료는 시료의 양이 10 mg/cm^2 가 되도록 정밀한 측정한 후 유압기로 5000 psi의 압력을 가하여 직경 21 mm, 두께 1 mm의 원판 모양으로 만들고 Al foil로 양면을 봉하여 사용하였다.

X-선 형광분석(XRF)에 사용된 X-선 형광 분석기는 Shimadzu사의 XRF-1700이었으며 40 kV, 30 mA의 조건 하에서 측정하였다. 이 때 사용된 시편은 시료 0.6 g과 용제 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, lithium tetraborate) 6 g을 혼합한 형태로 측정하였다.

본 실험에서 사용한 X-선 회절기는 Rigaku사의 model D/ MAX2200H 이었으며 X-선 회절선을 측정하기 위해 사용된 선원은 Ni filter를 사용하여 얻은 파장이 1.5425 Å인 $\text{CuK}\alpha$ 선 이었다. 측정시 2θ의 범위는 $5\text{--}50^\circ$ 사이에서 수행하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 30 mA이었고 가속 전압은 40 kV 이었으며 주사 속도는 4°/분으로 하였다.

본 실험에 사용된 Mössbauer 분광기는 미국 Austin 회사의 S-600이었고 γ 선원은 Dupont 사 제품으로 10 mCi Co^{57} 단일 선원을 사용하였다. 시료 측정시 γ 선원과 검출기 사이의 거리는 120 mm로 유지하였고 48시간 이상 동안 공명 흡수선을 측정하여 측정계수가 약 $4 \times 10^5\text{--}5 \times 10^5$ 이 되도록 하였으며 Doppler 속도는 $\pm 16 \text{ m/s}$ 가 되도록 조절하였다.

III. 결과 및 논의

1. X-선 형광 분석

제주도 4개 오름 지역에서 채취한 스코리아 시료에 대한 X-선 형광 분석의 결과를 Table I에 나타내었다. Table I에 나타낸 바와 같이 스코리아 시료의 SiO_2 함량은 44.27 wt%~46.77 wt% 이었고, Al_2O_3 인 경우 13.88 wt%~16.15 wt%로 나타나고 있으며 총 $\text{Fe}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 는 최저 12.01 wt%에서 최고 13.57 wt%로 분포하고 있다. 이로부터 시료들은 전형적인 현무암의 성분과 같다는 것을 알 수 있다. SiO_2 함량에 따른 분류에 의하면 시료들의 SiO_2 함량은 44.27 wt%~46.77 wt%로 염기성암으로 분석할 수 있다. 제주도의 화산 폭발로 인한 마그마가 지상으로 분출할 때 생성된 화산쇄설암의 대부분이 염기성암으로 알려져 있으며 스코리아도 화산쇄설암이

라는 사실을 고려할 때 동일한 물리적 형성과정을 반영한 조직을 갖는 것으로 분석할 수 있다[12].

Al_2O_3 함량에 따른 화성암의 분류를 고려했을 때 13.88 wt%~16.15 wt%를 가지는 Al_2O_3 의 함량에 비해 $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 함량이 10.42 wt%에서 12.32 wt%로 작은 값을 가지는 고알루미나질로 분류할 수 있다. 한편 화산암에 대한 IUGS의 화학적 분류에 의하면 Al_2O_3 가 44.27~46.77 %이고 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 는 3.59~4.06 %의 값을 가지므로 전형적인 현무암이라는 것을 알 수 있으며 제주의 스코리아가 현무암질 용암에 의해 형성되었다는 사실과 잘 일치하고 있다[13].

2. X-선 회절 분석

스코리아 시료에 대한 X-선 회절 측정 결과를 JCPDS (joint committee on power diffraction)카드와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 모든 시료에서 21.05° , 26.86° 부근의 강한 회절 피크들은 quartz(SiO_2)에 의한 것임을 알 수 있고 36.46° , 35.67° , 25.64° 부근의 피크들은 olivine(감람석), 13.71° , 29.86° , 35.49° , 35.67° 부근의 피크들은 pyroxene(휘석), 32.48° , 33.42° 부근의 피크들은 ilmenite(티탄철석), 24.24° , 33.15° , 35.61° , 49.48° 부근의 피크들은 hematite(적철석), 35.42° 부근의 피크는 magnetite(자철석)에 의한 피크를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 결과로

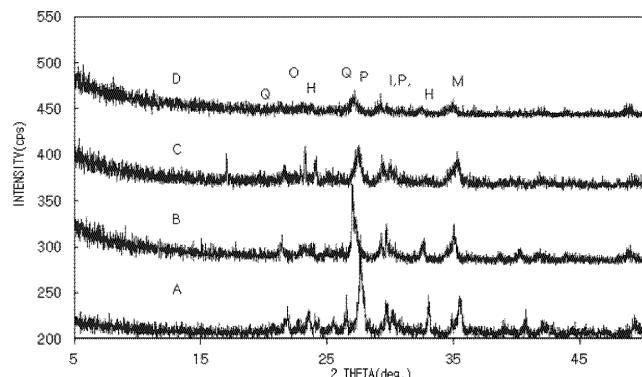


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from Jeju. quartz (Q), hematite (H), magnetite (M), olivine (O), pyroxene (P) and ilmenite (I).

Table I. XRF data of scoria samples taken from Jeju.

Sample	SiO_2 wt%	Al_2O_3 wt%	TiO_2 wt%	Fe_2O_3 wt%	MgO wt%	CaO wt%	Na_2O wt%	K_2O wt%	MnO wt%	P_2O_5 wt%	LOI wt%	Total wt%
A	44.76	15.48	2.53	12.33	6.11	6.41	2.77	1.23	0.16	0.51	7.15	99.46
B	44.27	13.88	2.47	12.55	6.62	7.82	2.74	1.32	0.16	0.38	5.69	97.89
C	46.77	16.15	2.66	13.57	6.32	7.07	2.52	1.07	0.17	0.51	3.22	100.03
D	46.77	15.13	2.32	12.01	7.60	8.39	2.65	1.28	0.15	0.54	1.70	98.55

LOI: Loss on ignition

부터 측정 시료들은 현무암에 포함된 전형적인 광물들로 분포하고 있음을 알 수 있었다.

한편 A시료의 X-선 회절 스펙트럼에서는 스코리아 시료에 포함된 hematite와 magnetite의 피크가 약하게 검출되며, 이것은 함량이 각각 10%와 7% 이하이므로 피크가 잘 나타나지 않은 것으로 추정된다[14]. 또한 격자 내에서 Al과 Fe³⁺온은 이온반경이 비슷하기 때문에 동형치환이 발생하여 단위 세포 매개변수들을 변화시킨다. 따라서 피크 위치를 약간 이동시키거나 또한 질량흡수계수에도 영향을 미쳐 다른 광물들의 피크의 위치에 겹쳐짐으로 인해 피크 폭이 넓어지기 때문에 X-선 회절로는 식별이 용이하지 못한 점이 있다. 이처럼 B, C, D 시료인 경우 피크의 폭이 넓어져 있고 피크 위치가 다소 이동되어 나타나고 있기 때문에 정확한 분석을 하기 어렵다[15].

화산회토에 많이 포함되어 있다고 알려진 ferrihydrite는 본 스코리아 시료에서는 볼 수 없었다. X-선 회절법으로 확인할 수 있는 ferrihydrite의 함량은 약 50 g/kg~100 g/kg 이상이어야 한다는 것을 고려한다면[16] ferrihydrite의 함량은 50 g/kg 이하일 것으로 추정된다. 또한 제주 지역 토양 시료에서 확인되고 있는 goethite(FeOOH) 역시 확인되지 않았으며 이외에 사장석 및 조암광물로 사방휘석, 단사휘석 등이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

3. Mössbauer 분광 분석

스코리아 시료에 대해 상온(300 K)에서 측정한 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 3과 같다. 이 스펙트럼으로부터 Lorentzian 함수를 써서 least square fitting법으로 구한 Mössbauer parameter 값들은 Table II에 나타내었으며 이때 표준편차 값은 0.03 이하 이었다.

모든 시료들은 중앙에 6개의 이중선과 3개의 6중선으로 분석되었다. 이전 연구 결과로부터 XRD 분석과 비교한 결과 3개의 6중선과 1개의 이중선은 hematite[17]와 magnetite[18]로 추정되었다. 이들 중 hematite인 경우 단일 6중선과 중앙에 나타난 1개의 이중선으로 분석되었는데, 6중선의 I. S. 값은 0.33 mm/s~0.34 mm/s 이었고 Q. S. 값은 -0.10 mm/s~-0.13 mm/s 이었으며 H_{hf} (초미세 자기장)값은 506.58 kOe~512.14 kOe이었다. 1개의 이중선이 나타난 원인은 일부 hematite가 100 Å 이하의 크기에서는 초상자성 효과로 인해 초미세자기장이 사라진 것으로 해석되며, I. S. 값은 0.15 mm/s~0.32 mm/s, Q. S. 값은 0.53 mm/s~0.57 mm/s 이었다. 이로부터 철의 원자가 상태는 Fe³⁺를 띠고 있음을 알 수 있었다.

나머지 2개의 6중선은 magnetite에 의한 사면체 A 자리[tetrahedral site]와 팔면체 B 자리[octahedral site]의 값으로 분석되었다[19]. A 자리의 I. S. 값은 0.26 mm/s, Q. S. 값

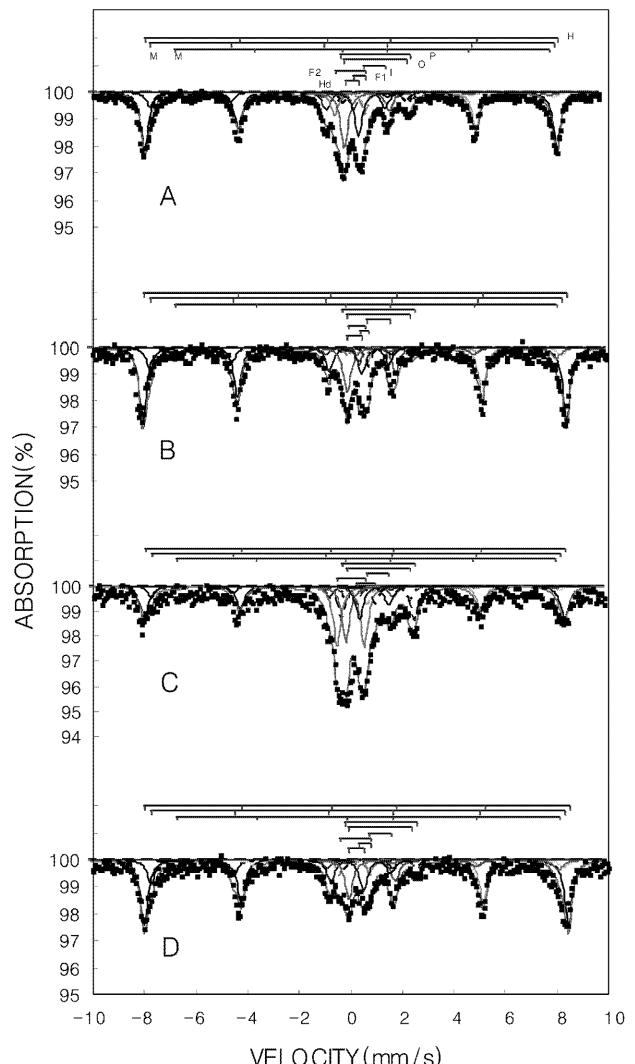


Fig. 3. Mössbauer spectra of the scoria samples taken from Jeju. ilmenite (I), olivine (O), pyroxene (P), hematite (H), hematite doublet (Hd), magnetite (M) and Fe³⁺ minerals (F₁, F₂).

은 0.02 mm/s이었고 H_{hf} 값은 496.68 kOe~496.71 kOe 이었으며, B 자리의 I. S. 값은 0.64 mm/s, Q. S. 값은 0.02 mm/s 그리고 H_{hf} 값은 461.09 kOe로 분석되었다. 따라서 A 자리의 Fe³⁺인 반면, B 자리의 철 원자는 전자의 비극소화가 일어남에 따라 Fe²⁺와 Fe³⁺의 두 원자가 상태가 뚜렷이 구분되지 않고 공존하는 전형적인 magnetite임을 알 수 있었다.

다른 6개의 이중선 중 3개는 각각 I. S. 값이 1.12 mm/s~1.15 mm/s이고 Q. S. 값이 2.81 mm/s~2.86 mm/s인 olivine, I. S. 값이 1.13 mm/s이고 Q. S. 값이 2.48 mm/s인 pyroxene, 그리고 I. S. 값이 1.12 mm/s, Q. S. 값이 0.84 mm/s~0.85 mm/s인 ilmenite로써 이전의 결과들과 잘 일치하고 있다[20]. 이 값들로부터 철의 원자가 상태는 Fe²⁺임을 알 수 있었다. 나머지

Table II. Mössbauer parameters of volcanic rock taken from Jeju at 300 K.

Sample	olivine doublet		pyroxene doublet		illmenite doublet		Fe ³⁺ (F ₁) doublet		Fe ³⁺ (F ₂) doublet		hematite doublet		hematite		magnetite-A*				magnetite-B**			
	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	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	H _{hf} kOe	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	H _{hf} kOe	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	H _{hf} kOe			
A parameter area(%)	1.15 4.09	2.81 4.77	1.13 6.03	2.48 3.72	1.12 0.53	0.84 0.45	0.53 0.45	0.45 0.14	0.14 0.18	0.65 0.35	-0.10 510.05	510.05 0.30	0.02 0.02	490.45 490.45	0.67 0.67	0.02 0.02	462.48 11.71					
B parameter area(%)	1.12 1.80	2.86 2.09	1.13 5.89	2.48 5.49	1.12 0.57	0.85 0.36	0.57 0.27	0.36 0.66	0.27 0.21	0.57 0.33	-0.10 512.14	512.14 0.26	0.02 0.02	496.69 496.69	0.64 0.64	0.02 0.02	461.07 20.80					
C parameter area(%)	1.12 12.59	2.86 5.87	1.13 7.08	2.48 7.05	1.12 0.66	0.85 0.73	0.66 0.06	0.73 1.07	0.06 0.15	0.53 0.34	-0.12 511.30	511.30 0.26	0.02 0.02	496.68 496.68	0.64 0.64	0.02 0.02	461.07 7.81					
D parameter area(%)	1.15 3.82	2.81 1.11	1.13 5.37	2.48 1.22	1.12 0.52	0.85 0.45	0.52 0.14	0.45 1.19	0.14 0.21	0.56 0.34	-0.12 511.31	511.31 0.26	0.02 0.02	496.71 496.71	0.64 0.64	0.02 0.02	461.09 22.44					

*: magnetite [tetratrahedral site, Fe³⁺]**: magnetite [octahedral site, (Fe²⁻, Fe³⁻)]

2개의 2중선은 XRD 분석에서 찾을 수 없었던 또 다른 산화철에 관한 값으로 I. S. 값이 0.52 mm/s~0.66 mm/s, Q. S. 값은 0.36 mm/s~0.73 mm/s 이므로 I. S. 값으로부터 Fe³⁺임을 알 수 있었으나 정확한 광물의 형태는 알 수 없었으며 이 것은 보충 실험을 통한 차후 연구 과제이다.

한편 Table II에서 Mössbauer data의 면적비를 통해 철산화물의 함량비를 비교하여 보면 hematite 함량은 평균 51.77 %이고 magnetite의 함량은 15.84 %이며 olivine은 5.57 %, pyroxene은 3.48 %, ilmenite는 6.09 %였으며 나머지 Fe³⁺(F₁, F₂) 산화철 광물들은 각각 4.37 %, 9.56 %를 이루고 있다. 따라서 스코리아에 포함된 철화합물의 대부분은 적철석 계열의 산화철 형태로 존재함을 알 수 있었다.

제주 화산암의 철화합물들은 대부분 규산염 계열의 철산화물들로 원자가 상태가 Fe³⁺인 olivine, ilmenite, pyroxene 들인데 비해 본 스코리아 시료들에서는 이들의 함량이 비교적 적은 반면 주성분인 적철석 계열의 산화철에 대한 I. S. 값의 범위는 0.33 mm/s~0.34 mm/s로 대부분 Fe³⁺ 상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 지하 내부 암석으로 존재했던 화산암에 비해 본 시료들의 생성조건이 화산 분출에 의한 화산 쇄설암으로써 지표면에서 간헐적 분출에 의해 공기 중에서 생성되었기 때문이라 해석되어진다[21].

IV. 결 론

제주 4개 오름 지역에서 채취한 스코리아 시료들에 대한 철산화물들의 물리 화학적 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

XRF 분석을 통해 고알루미나질 화성암과 전형적인 현무암으로 분류할 수 있었으며 총 Fe의 함량이 12.01 wt%에서 13.57 wt%로 분포되어 있는 고철질 광물임을 알 수 있었다. X-선 회절 분석을 통하여 채취된 시료들은 SiO₂와 같은 규산염 광물과 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite 등의 광물이 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

시료들에 대한 Mössbauer스펙트럼으로부터 olivine, pyroxene, ilmenite 그리고 다른 Fe³⁺의 철산화물에 의한 2중선들과, hematite와 magnetite에 의한 6중선임을 알 수 있었으며, 중앙에 있는 1개의 2중선은 hematite의 입자 크기 효과에 의한 초상자성 이중선으로 추정되었다. 이를 성분들의 Mössbauer 면적비를 비교하여 대부분 6중선과 초상자성 2중선에 의한 hematite임을 알 수 있었으며 이들의 I. S. 값으로부터 본 시료들에 함유된 철산화물들은 대부분 Fe³⁺ 상태임을 확인하였다. 나머지 성분들은 Fe³⁺인 magnetite, Fe²⁺인 ilmenite, pyroxene, olivine 그리고 다른 Fe³⁺인 산화철 형태를 포함하고 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] 대한지질학회, 한국의 지질, 시그마프레스, 서울 (2002) pp. 293-295.
- [2] 오동원, 송이(Scoria)의 강도특성 및 CBR에 관한 연구, 제주대학교, 박사학위논문 (2004) pp. 12-18.
- [3] 이시우, 서치호, 대한건축학회지, 9(1), 403 (1989).
- [4] S. H. Choi, J. I. Lee, C.-H. Park, and J. Moutte, The Island Arc., 11(4), 221 (2002).
- [5] 북제주군, 제주대학교 박물관, 제주고산리 유적, 제주대학교 박물관 조사보고, 제23호 (1998).

- [6] S.-Y. Hamm, J.-Y. Cheong, S. Jang, C.-Y. Jung, and B.-S. Kim, *Journal of Hydrology*, **310**, 111 (2005).
- [7] E. Murad, *Hyperfine Interactions*, **111**, 251 (1998).
- [8] J. G. Stevens, A. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, and Z. Li, *Hyperfine Interactions*, **117**, 71 (1998).
- [9] J.-M. R. Genin, G. Bourrie, F. Trolard, M. Abdelmoula, A. Jafrezic, P. Refait, V. Maitre, B. Humbert, and A. Herbillon, *Environ. Sci. Technol.*, **32**(8), 1058 (1998).
- [10] V. Rusanov, R. G. Gilson, A. Lougear, and A. X. Trauwein, *Hyperfine Interactions*, **128**, 353 (2000).
- [11] S. G. Marchetti, R. Spretz, M. A. Ulla, and E. A. Lombardo, *Hyperfine Interactions*, **128**, 453 (2000).
- [12] Y. Tatsumi, H. Shukuno, M. Yoshikawa, Q. Chang, K. Sato, and M. W. Lee, *J. Petrology*, **46**(3), 523 (2005).
- [13] 정지근, 이종만, 화성암석학, 시그마프레스 (2000) pp. 64-69.
- [14] H. Kodama, J. A. McKeague, R. J. Tremblay, J. R. Gosselin, and M. G. Townsend, *Can. J. Earth. Sci.*, **14**(1), 1 (1977).
- [15] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley publishing company (1978) pp. 281-292.
- [16] C. W. Childs, N. Matsye, and N. Toshinaga, *Soil Sci. Plant. Nutr.*, **2**(37), 299 (1991).
- [17] V. G. Bhade, *Mössbauer effect and its application*, Tata McGraw-Hill pub. New Delhi (1973) pp. 273-274.
- [18] 이충섭, 이찬영, 한국자기화학회지, **7**(5), 232 (1997).
- [19] G. J. Long, *Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science*, Plenum Press, New York (1993) pp. 132-153.
- [20] S. R. Hong, *Hyperfine Interactions*, **57**, 2221 (1990).
- [21] 장용선, 김유학, 송관철, 김선관, 한국토양비료학회지, **35**(3), 145 (2002).

A Study on Iron Compounds of Scoria in Mid Mountain Area of Jeju

Won Jun Choi and Jeong Dae Ko*

Department of Physics, Cheju National University, #1, Ara-1 Dong, Jeju-si 690-756, Korea

(Received 12 September 2007, in final form 11 October 2007)

It have been investigated the measured results of the XRF, the X-ray diffractometry and ^{57}Fe Mössbauer spectrum for scoria samples which are distributed throughout different areas in Mid-mountain Area of Jeju island. We consider that the scoria samples are chiefly made of silicate minerals, like SiO_2 , others silicate minerals and iron oxides minerals. We study that it's materiel is consisted of olivine, pyroxene, ilmenite, hematite and magnetite. Iron compounds in that are Fe^{2+} of olivine, pyroxene, ilmenite and Fe^{3+} of hematite, magnetite *et al.* The major Fe fractions of the scoria samples are 51.77 wt%, so Fe fractions of the scoria samples are almost 3+ charge state with a little of the 2+ charge state.

Keywords : scoria, XRD, XRF, Mössbauer, iron compound