

# Mössbauer Spectroscopy에 의한 제주 화산암의 구조적 연구(Ⅱ)

高正大\*, 洪性樂\*\*

A Structural Study of Cheju Volcanic Rock by Mössbauer Spectroscopy

Ko Jeong-dae\*, Hong Sung-rak\*\*

## Summary

Mössbauer parameters of Cheju volcanic rock with increasing altitude are measured at the room temperature. The values of isomer shift and quadrupole splitting shows sthat samples is composed to be in  $Fe^{+2}$  ionic state. The values of absorption area are increased as altitude is heightened.

## 序 論

한반도 남서부에 위치하는 제주도는 지금으로부터 약 100만년전인 제3기말 선신세(pliocene)로부터 제4기 홍적세(pleistocene)까지 수차례에 걸친 화산활동에 의해 지각하부나 맨틀(mantle) 상부에 있는 암석이 고온고압하에서 용융되어 지표로 분출된 섬이다(韓等, 1987). 이 섬의 면적은 약  $40 \times 80 km^2$ 인 타원형으로 한라산을 중심으로

대칭의 지각구조를 가지고 있으며 섬의 중심부에는 높이 약 1950m의 순상화산체가 있다(李와孫, 1984).

제주도의 지질 형성과정은 초기에 해저에서 시작하여 해면 위로 편평하고 낮은 용암지대를 형성하였으며 그후 한라산체를 형성한 후 섬의 여기저기에 산재되어 기생화산을 이루었다(元, 1975).

이 섬의 주요 구성암은 화강암의 기저상에 알칼리 현무암, 하와이아이트(Hawaiite), 무지에라이트(Mugearite), 조면암등이 분포되어 있으며

\* 자연과학대학 전임강사

\*\* 자연과학대학 교수

현무암질 용회암들과 소규모의 퇴적암들이 국부적으로 분포되어 있다.

제주도에 관한 지질학적, 광물학적 연구는 Nakamura(1925)에 의해 최초로 수행되었고 Hara-guchi(1931)는 제주도에 대해 지질계통을 제시하고 지질도를 작성하였다.

그후 많은 학자들에 의해 연구가 이루어졌고(李, 1966) 특히 최근에 Lee(1984)는 제주도의 암석기재학적, 지구화학적 연구로 제주도 화산암에 대한 전반적인 성분을 자세히 조사분석한 결과로부터 제주도 화산암에는 소량의 철을 함유하고 있음을 알 수 있었다.

최근 지질학에 대한 Mössbauer spectroscopy의 응용(Frauenfelder, 1962; Werthein, 1964)이 활발해지면서 화산암 내에 존재하는 철의 원자가 상태를 밝힌 연구가 진행되었다(洪, 1986).

이에 본 연구는 제주도 화산암에 대해 한라산을 중심으로 고도별로 채취하고 Mössbauer spectroscopy를 이용하여 화산암에 함유되어 있는 Fe이온에 대한 Mössbauer parameter값을 측정하여 기존 연구의 값들과 비교 분석하였다.

## 材料 및 方法

본 실험에서 사용한 시료는 한라산 북쪽 저지대에서부터 고도별(200m, 400m, 600m, 900m, 1100m)로 채취한 것으로 비교적 대기와의 접촉이 적은 화산암을 채취한 후 분쇄하여 고운분말( $\phi = 0.03 \sim 0.05\text{mm}$ )로 만들어 시료로서 사용하였다.

각 시료의 Mössbauer spectrum을 측정하기 위해 시료 약 200mg을 직경 30mm 인환형 sample holder에 고르게 분포시켜 산화방지 및 수분의 침투를 막기 위해 스카치테이프를 봉하여 흡수체로 사용하였다.

실험에 사용한 Mössbauer spectrometer(s-60-0)는 동가속도형으로 Motorola 6800 computer로 제어하게 되어 있으며  $\gamma$ 선원은 palladium에 dope 시킨  $10\text{mCi Co}^{57}$ 을 사용하였다.

Motorola 6800 computer에 의해 제어된 spectrometer는 drive motor를 구동시켜 원하는 속도를 등가속도로 왕복운동시키며 이때 drive motor의 진동자 끝에 부착된  $\gamma$ 선원은 Doppler 효과에 의해 에너지를 얻게되고 이 Doppler 에너지가 가감된  $\gamma$ 선이 흡수체를 투과하여 검출기에 들어와 전기적 신호로 바뀐다. 검출기는 Xe-CO<sub>2</sub> 혼합기체를 사용한 비례계수기로서 1850V의 전위를 부가하였다. 이러한 전기적 신호는 preamplifier에 의해 증폭되어 SCA(single channel analyzer)에서 14.4keV에 해당하는 energy만을 통과시켜 Motorola 6800 computer의 각 channel에 대응하는 속도의 계수로 측정된다.  $\gamma$ 선원의 Doppler 속도는 He-Ne laser를 광원으로 하는 Michelson 간섭계를 사용하여 Fe에 대한 상대속도를 정밀하게 측정할 수 있고 흡수체를 통과한  $\gamma$ 선 에너지와  $\gamma$ 선원의 doppler 속도는 동시에 측정되어 Motorola 6800 computer의 70~1024 channel에 기록된다. 측정이 끝난 data는 converter를 통해 Apple II computer에 연결하여 floppy diskette에 기록하고 분석하였다. 이 실험장치에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

## 結果 및 考察

본 실험에서는 각 시료에 대해 약 24시간동안 공명흡수선을 측정하여, 계수가  $4 \times 10^5$ 까지 되도록 했고 먼저  $\pm 12\text{mm/sec}$ 의 Doppler 속도에서 시료에 모든 흡수선을 확인한 후 Doppler 속도를  $\pm 5\text{mm/sec}$ 로 감소시켜 관측된 흡수선을 세밀히 측정하였다.

제주도 한라산 북쪽 저지대에서부터 1100m 고도까지 채취한 화산암의 Mössbauer spectra는 Fig. 2~Fig. 6에 나타난 바와 같다.

이들 spectrum은 모두 quadrupole splitting에 의한 공명흡수선을 나타내며 magnetite에 의한 magnetic hyperfine splitting은 흡수율이 매우 작게 나타난 관계로 분석하지 못하였다.

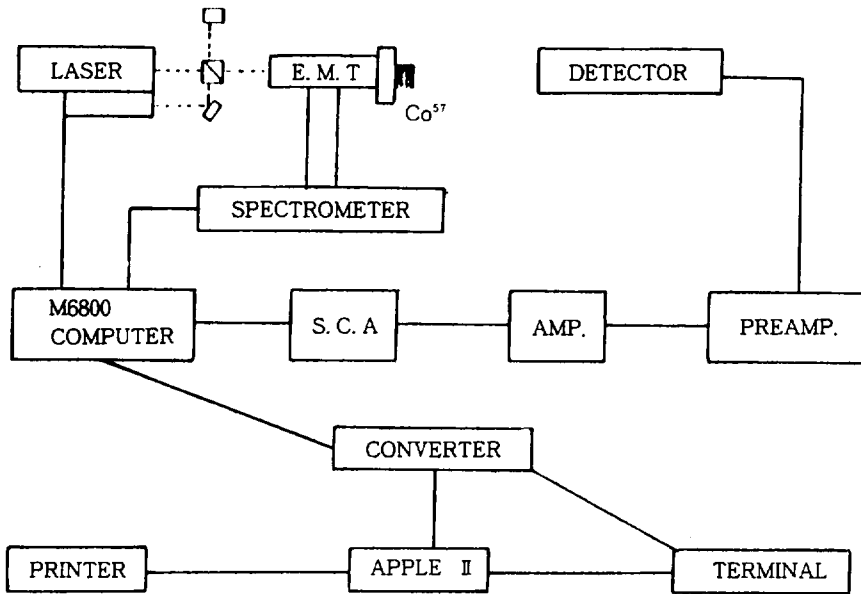


Fig. 1. Block diagram of Mössbauer spectrometer.

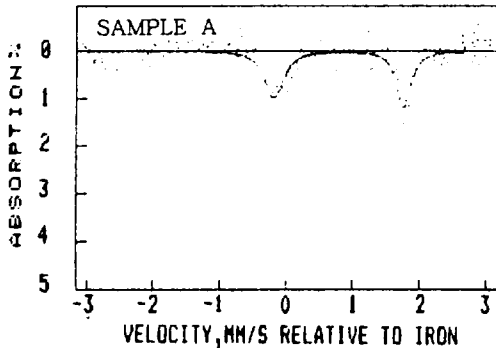


Fig. 2. Mössbauer spectrum of Cheju volcanic rock at 210m height (sample A).

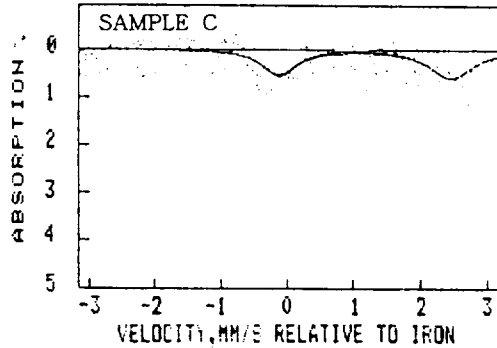


Fig. 4. Mössbauer spectrum of Cheju volcanic rock at 600m height (sample C).

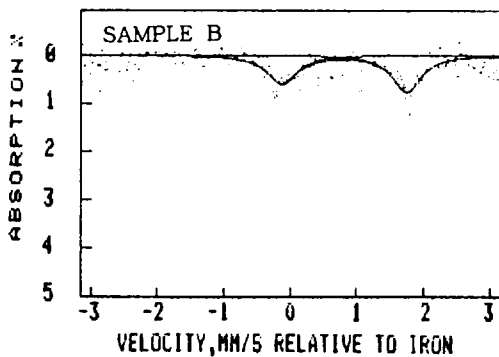


Fig. 3. Mössbauer spectrum of Cheju volcanic rock at 400m height (sample B).

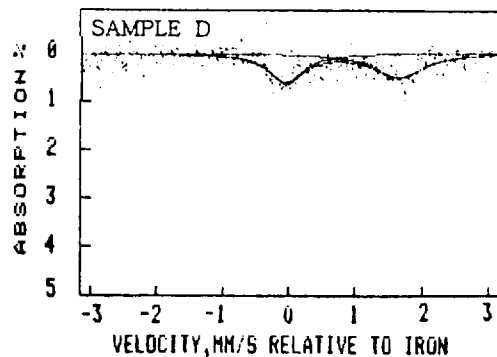


Fig. 5. Mössbauer spectrum of Cheju volcanic rock at 600m height (sample D).

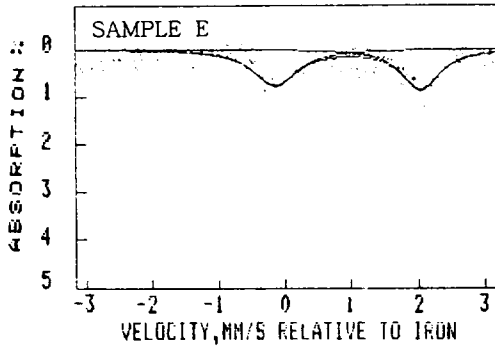


Fig. 6. Mössbauer spectrum of Cheju volcanic rock at 600m height (sample E).

이들 시료의 Mössbauer spectra를 least square method를 써서 Lorentzian curve에 fitting시켜 공명흡수점 에너지 E, 선포  $\Gamma$ , 흡수 peak 점 I 및 baseline을 결정한 다음 각 시료에 대한 상온에서의 isomer shift, quadrupole splitting 및 공명흡수면적을 구하여 Table 1에 나타내었다.

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

Sample	Isomer Shift (mm/sec)	Quadrupole Splitting (mm/sec)	Absorption area
A	0.789	1.948	0.345
B	0.808	1.874	0.384
C	0.954	2.182	0.399
D	0.825	1.697	0.431
E	0.956	2.178	0.633

제주도 화산암은 화성암의 일종으로서 olivine, pyroxene 그리고 feldspar가 주된 광물이며 magnetite, apatite 그리고 소량의 ilmenite가 합

유되어 있다. 본 연구에서 측정된 시료들은 주로 olivine, pyroxene, ilmenite에 의한 공명흡수선의 중첩으로 이루어진 한쌍의 quadrupole splitting만 나타남을 알 수 있다. (Herzenberg, 1970, Waslch and Ellis, 1973) 또한 각 spectrum 들은 거의 비슷한 모양을 나타내고 있는데 이것은 구성광물이 거의 같음을 알 수 있다.

이 시료들의 isomer shift값은 0.789~0.956mm/sec의 범위로서 이 시료에 존재하는 Fe ion의 원자가 상태가 Fe<sup>3+</sup> ion보다는 Fe<sup>2+</sup> ion으로 존재하는 것을 볼 수 있으며 이것은 공기와 비교적 접촉이 작은 화산암에 함유된 광물이 거의 동일한 화학구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 또한 시료 채취 지역에 따른 isomer shift값의 변화는 Fig. 7에 보인 바와 같이 특별한 변화가 없는 것으로 볼 수 있고 이 값들은 화산암의 주요 구성광물의 하나인 olivine의 값과 비슷함을 확인하였다.

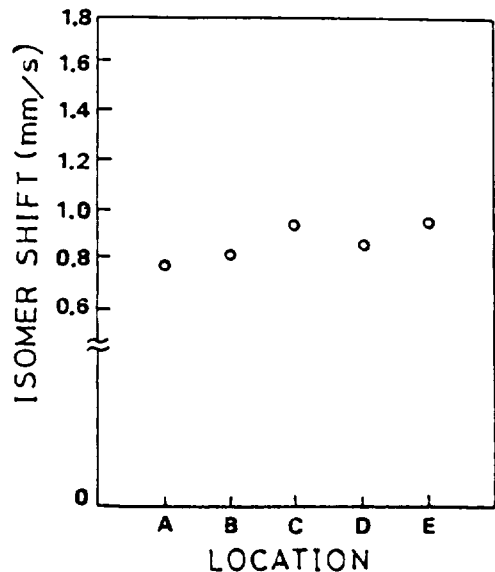


Fig. 7. Isomer shift vs. sample location for altitude.

한편 각 시료들의 quadrupole splitting 값은 1.697~2.178mm/sec 범위의 값을 가진다. 이 역시 Fig. 8에 나타난 바와 같이 거의 변화가 없음

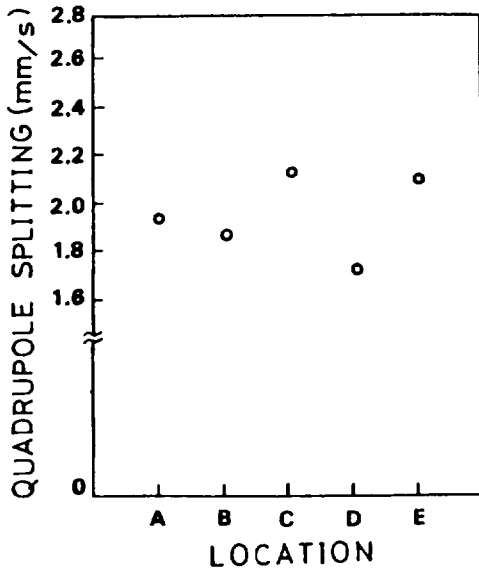


Fig. 8. Quadrupole splitting vs sample location for altitude.

을 보여준다. quadrupole splitting 값은 전기장 기울기의 영향을 크게 받으며 몇몇 특정구조에서의 전기장 기울기는 구성체(특히 결정체)내의 산소의 편이도인 oxygen parameter 값과 관계가 있는 것으로 보아 이 결과 역시 산소의 편이도에 의한 약간의 차이가 있음을 나타내고 있는데 좀 더 면밀한 구조분석의 연구과제가 요구된다.

Mössbauer spectrum의 공명흡수면적은 시료에 함유되어 있는 Fe의 양과 관계가 있다(Hafner, 1975). 채취한 시료들의 공명흡수면적은 고도가 높아짐에 따라 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 제주도 화산암에 대한 Mössbauer spectra의 연구결과(洪, 1986)에 의하면 제주도 화산암

은 높은 지역의 olivine 일수록 철을 다량 포함한 fayalite가 많이 존재하며 반면 낮은 지역 일수록 Mg를 다량 포함한 forsterite가 많이 존재한다는 결과와 잘 일치되고 있다. 단지 해안저지대의 지역에 대한 Mössbauer spectra 연구결과(洪과 崔, 1988)에 따른 공명흡수면적값과 비교하여 약간 작은 값을 보이고 있는데 이것은 좀 더 연구해 보아야 할 과제라 생각된다.

또한 시료의 선평은 Fe 원자 주위에 있는 다른 원자들의 불규칙한 분포와 들뜬 상태에 있는 Fe 이온의 국소 전기장과의 미세한 상호작용이 균일하지 않은 관계로 대체적으로 broad하다는 것을 알 수 있었다(Bender and Schroeder, 1979).

## 摘 要

본 연구에서는 제주도 한라산 북쪽 고지대(1100m)로부터 저지대(200m)까지 존재하는 화산암을 채취하여 Mössbauer spectrum을 측정하고 화산암을 구성하는 주된 광물인 olivine내의 Fe이온의 물성을 조사하였다.

고도별로 채취한 제주도 화산암의 Mössbauer spectrum은 주로 olivine에 의한 한쌍의 quadrupole splitting을 나타낸다. 이들 화산암의 isomer shift 값과 quadrupole splitting 값으로부터 화산암에 함유된 Fe는 주로  $Fe^{2+}$ 상태로 존재함을 알 수 있었다.

또한 고도별로 채취한 제주도 화산암의 Mössbauer spectrum의 공명흡수면적은 고도가 높을수록 증가함을 알 수 있었다.

## 參 考 文 獻

Bender O and Schroeder K. 1979. Theory of Mössbauer Line Broadening due to Diffusion of Mössbauer Atoms via Vacancies,

*Phys. Rev. B*, 19; 3399-3413.

Frauenfelder H. 1962. The Mössbauer Effect, W. A. Benjamin, Inc., N. Y.

- Hafner S.S. 1975. in Mössbauer Spectroscopy, Gonser U. ed., Springer Verlag Berlin Heidelberg New York.
- 한상준, 윤준일, 박병권, 1987. 제주도 신앙리층의 연안 퇴적 환경, 한국해양학회지 제22권 1호 p. 2
- Herzenberg C. L 1970. in Mössbauer Effect Methodology, Gruverman I.J. ed., Plenum Press, New York
- 홍성락, 1986. Mössbauer 효과에 의한 제주도 화산암의 미시적 연구(박사학위논문 동국대학교)
- 홍성락과 최치규, 1988. Mössbauer spectroscopy에 의한 제주도 화산암의 구조적 연구(I), 제주대학교 논문집 제27집, 47-54.
- 원종관, 1975. 제주도의 형성과정과 화산활동에 관한 연구, 건국대학교 이학논문 제1집 p. 3~39.
- 이문원과 손인석, 1984. 제주도는 어떻게 만들어진 섬일까, 도서출판 촌팡, p. 53~61.
- 이상만, 1966. Volcanic rocks in Cheju Island, J. Geo. Soc., 2: kp. 1~7.
- Walch P. F and Ellis D. E 1973. Covalency versus Overlap Distortion in the Mössbauer Isomer Shift, Phys. Rev. B, 7: 903-907
- Werthein G. K, 1964. Mossbaure Effect, Academic Press Inc. N.Y.