

울릉도 해안지역 화산암의 철 화합물에 관한 연구

윤인섭*

강원대학교 방송영상학과, 강원 삼척시 중앙로1, 245-711

김선배 · 김형상

동국대학교 물리학과, 서울시 중구 필동 26, 100-715

(2010년 4월 13일 받음, 2010년 4월 30일 최종수정본 받음, 2010년 4월 30일 게재확정)

울릉도의 해안지역에서 채취한 화산암 시료에 대하여 X-선 회절분석 실험, X-선 형광 분광 분석 및 Mössbauer 분광 분석으로 물리적 특성을 조사하여 화산암의 화학적 조성과 시료 내에 존재하는 Fe의 원자가 상태와 자기적 성질을 연구하였다. X-선 형광 분광 분석의 결과로부터 울릉도 해안지역의 화산암은 지역에 따라 적철석인 hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)를 포함한 총 철 화합물의 양이 10.6 w%에서 14.5 w%인 전형적인 염기성암인 것을 알 수 있었다. Mössbauer 분광 분석 결과로부터 울릉도 해안지역의 모든 시료에서 hematite에 의한 6중선의 공명 흡수선과 다양한 clay mineral에 포함된 Fe^{3+} 에 의한 2중선의 공명흡수선이 나타나고 있으며, pyroxene($(\text{Ca,Fe,Mg})_2(\text{SiO}_4)_2$)과 ilmenite(FeTiO_3) 그리고 olivine($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) 들에 포함되어 있는 Fe^{2+} 에 의한 2중선의 공명흡수선들도 나타나고 있음을 알 수 있었다. 또한 모든 시료들에서 철 화합물들이 주로 Fe^{3+} 의 산화철 형태로 존재하므로 울릉도 해안지역의 염기성 화산암들은 육상형성 화산암임을 알 수 있다.

주제어 : 울릉도 화산암, XRD, XRF, Mössbauer 효과, 철 화합물

I. 서 론

울릉도는 거대한 해저 화산체 일부가 해수면 위로 드러난 섬으로, 제주도와는 달리 전반적으로 침식이 많이 진행되어 기복이 심한 지형이다[1]. 화산활동을 거치면서 조면암과 안산암으로 형성된 종상화산으로서, 형성 시기는 신생대 3기말로 추정된다. 최고봉인 성인봉(984 m)의 북부에는 상하 2단의 칼데라 분지가 있고, 하단의 나리분지는 이 섬에서 가장 평탄한 곳이다. 이곳에는 알봉(611 m)이라는 중앙 분화구가 있고, 성인봉은 외륜산에 해당하여 울릉도가 이중화산암을 잘 알려져 있으며, 화산섬으로서의 마지막 화산 활동은 9300~6300년 전까지 일어난 것으로 알려져 있다[2].

울릉도의 화산체 대부분을 이루는 해수면 아래에 대해서 잘 알려져 있지 않다. 해수면 위에 드러난 부분을 조사해 보면, 집괴암층이 섬의 둘레를 따라 해안가와 계곡의 저지대에 분포되어 있고 그 위에 조면암질 용암층이 급경사를 이루고 있다. 상부에는 후기의 조면암질 미 고결 분출물 층이 산 정상 주위를 중심으로 넓은 지역을 이루고 있다. 또한 조면암질의 용암과 그 위에 조면암질 분출물의 생성 이후에 일어난 함몰에 의해 섬의 중앙에 놓인 성인봉의 북쪽에 나리분지 칼데라가 형성되고, 칼데라 안에서 일어난 화산활동으로 보아 울릉도의 마지막 화산활동으로 알려져 있다.

화산암 등에 대한 지구물리학 연구에 있어서 SIMS (secondary ion mass spectroscopy), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), XRD(X-ray diffractometry), XRF(X-ray fluorescence spectroscopy)와 Mössbauer 분광법에 의한 물리 화학적 방법이 사용되고 있다. 이 중에서도 Mössbauer 분광법은 미량의 철 원자에 대해서도 다른 실험 방법에 비해 높은 분해능을 가지며 암석내의 철의 원자가 상태 및 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 비율 등 물리적, 화학적 상태에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있다. 그러나 Mössbauer 분광법에 의한 울릉도 화산암 내의 철 화합물에 대한 연구는 미약한 수준이다. 또한 울릉도 화산암에 대한 분광학적 방법을 사용한 물리적 특성에 관한 기초 연구는 거의 없는 실정이다[3-8].

본 연구에서는 울릉도 화산암의 물리화학적 특성을 조사하기 위해 울릉도 해안지역의 화산암을 시료로 사용하여, 시료 내 구성 요소에 대한 정성적 및 정량적 분석을 위하여 X-선 회절 분석과 X-선 형광 분석을 수행하였으며, Mössbauer 분광 분석을 통하여 시료에 포함된 철의 원자가 상태, 배위구조 및 자기적 특성을 연구하였다.

II. 시료채취 및 실험

Fig. 1에서와 같이 울릉도의 지형을 고려하여 북면과 서면의 해안도로 지역의 절개지에서 해안 침식에 의한 지층의 암석들을 채취하였다. 본 연구에 사용된 시료들은 울릉군 북면

*Tel: (033) 570-6852, E-mail: isyoon@kangwon.ac.kr

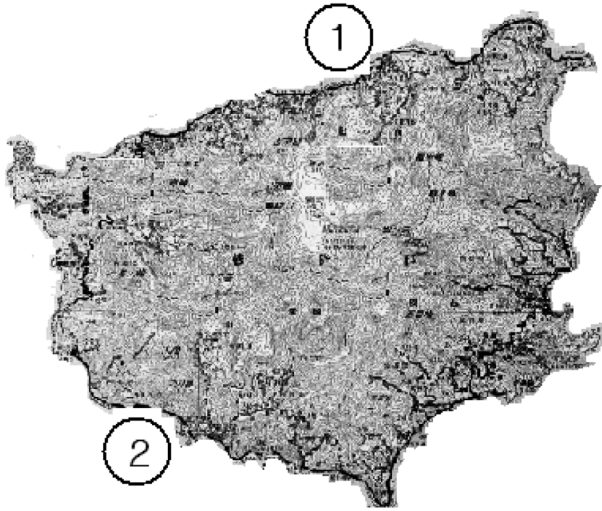


Fig. 1. The site of sample groups for Ulleung island.

Table I. The names and groups of samples in Ulleung island.

Group	Sample name	Region	Properties
U1	U11	북면 추산리 풍혈지역 해안도로	염기성암
U1	U12	북면 추산리 풍혈지역 해안도로	염기성암
U4	U41	서면 남사리 사태감 터널 해안도로	염기성암
U4	U42	서면 남사리 사태감 터널 해안도로	염기성암

(where Properties are from data of XRF measurement).

추산리 풍혈지역의 해안도로에서 채취한 2개의 시료(U11, U12)와 울릉군 서면 남사리 사태감 터널 해안도로에서 채취한 2개의 시료(U21, U22)이며, 채취 지역과 각 지역에서 채취한 암석의 성질은 Table I에 나타내었다.

울릉도 지역에서 채취한 시료들의 성분을 조사하기 위해 시료들을 증류수로 깨끗하게 세척하여 충분히 건조한 다음, 막자사발에서 분말을 만들어 100 mesh 망으로 일정 크기 이하의 분말로 만들어 X-선 회절 분석 실험, X-선 형광 분석 실험의 시료로 사용하였다. Mössbauer 분광 분석을 위한 흡수체로 사용한 시료는 면밀도는 10 mg/cm²로 평량한 후, 유압기로 5000 psi의 압력으로 직경 15 mm, 두께 0.7 mm의 disk 형으로 만들었다.

본 연구에 사용된 X-선 회절 분석기(XRD)는 Rigaku 사의 Rint 2000 Series 중 model No. 2200 자동 X-선 회절 분석기였고, X-선은 Ni 필터장치를 통과하여 얻은 1.542495 Å 인 Cu-K α 선이었다. 측정 시 2 θ 의 범위는 5°~50°이며 스캔 속도는 0.01°/min으로 실시하였으며, 측정 조건은 필라멘트의 전류가 20 mA, 가속 전압은 30 kV이었다. X-선 형광 분광계(XRF)는 Rigaku 사의 모델 XRF(Zsx 100e)이다. 전압조건은 40 kV, 30 mA이고, Rh 타겟이 사용되었다. 유리시편은

950 °C의 온도에서 연소시킨 시료를 0.6 g과 용제(Li₂B₃O₇, lithium tetraborate) 6 g을 혼합하여 제작하였다. 분석을 위해 이용된 표준물질은 미국 지질연구소에서 제작한 국제 공인 물질 12개와 상용으로 시판되는 MBH 분석용 표준물질 12개이며 이 시료들의 화학 조성의 범위가 한정되어 있으므로 그 범위를 확장시키기 위해 표준물질 및 표준시약을 사용하였다. 시료 내의 철 화합물의 원자가 상태 및 자기적 특성을 조사하기 위해 사용한 Mössbauer spectrometer는 Austin사에서 제작한 S-600이며, Mössbauer spectrum 측정에 사용된 선원은 Rh에 확산시켜 넣은 10 mCi Co⁵⁷이었다. source와 detector 사이의 거리를 120 mm로 유지하였고, 최대 Doppler 속도는 ± 12 mm/sec가 되도록 조절하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-선 회절 분석

울릉도 지역에서 채취한 암석의 결정질 구성광물을 알아보기 위하여 2 θ 가 5°~50° 범위에서 X-선 회절 스펙트럼을 조사하였다. 일반적으로 산화철 광물들은 2 θ 가 20°~42° 사이에서 회절선들이 대부분 나타난다. 측정된 X-선 회절선은 JCPDS(Joint Commit on Power Diffractions) card와 비교하여 Hanawalt 법으로 구성광물을 확인하였다[9].

Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 시료에서 화학조성식이 (Na,K)(Si₃Al)O₈인 장석과 화학조성식이 SiO₂인 quartz에 의한 회절선이 많이 관측되었다. 또한 화학조성식이 α -Fe₂O₃인 hematite와 같은 산화철 광물에 의한 강한 회절선들도 조사되었다.

북면 추산리 풍혈지역의 해안도로 지역의 U11시료의 X-선 회절 분석 실험 결과는 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 화학조성식이 Na(Si₃Al)O₈인 albite와 화학조성식이 K(Si₃Al)O₈인 sanidine인 장석군에 의한 강한 회절선이 30.68°에서 나타났다. 휘석인 pyroxene의 화학식은 (Ca,Fe,Mg)₂(SiO₄)₂이며, 이것의 회절선은 13.6°에서 나타났다. 적철석인 hematite(α -Fe₂O₃)는 24.67°, 33.08°에서 회절선이 조사되었다. 이밖에 티탄철석인 ilmenite(FeTiO₃)와 감람석인 olivine((Mg,Fe)₂SiO₄)들의 회절선들도 나타났다. 또한 U12시료에서는 (Na,K)(Si₃Al)O₈인 장석에 의한 회절선과 Ca(Fe,Mg)(CO₃)₂인 철백운석에 의한 회절선들이 회절각이 30.7°인 곳에서 관측되었다. 적철석인 hematite(α -Fe₂O₃)에 의한 회절선은 회절각이 24.4°, 33.1°인 곳에서 나타났으며, 석영, 휘석, 티탄철석의 회절선들도 관측되었다.

서면 사태감 터널 해안도로 지역의 X-선 실험결과 U21 시료는 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 화학조성식이 (Na,K)(Si₃Al)O₈인 장석이 주로 관찰되었으며, 화학조성식이 SiO₂인 quartz에

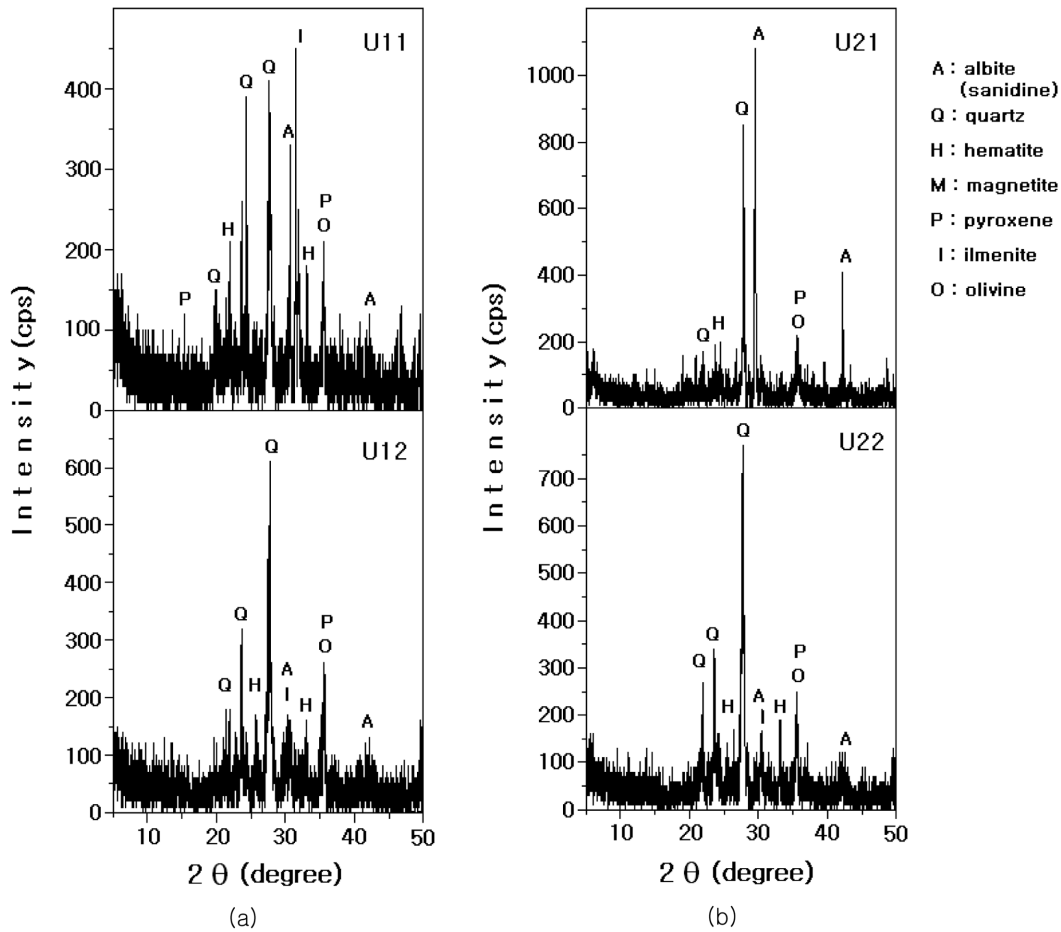


Fig. 2. (a) X-ray diffraction patterns of samples (U11, U12) taken from seaside road of Chusanri, Bukmeun (b) X-ray diffraction patterns of samples (U21, U22) taken from seaside road of Sataegam tunnel Namseori, Seomnuen. Albaitte (sanidine) (A), quartz (Q), hematite (H), olivine (O), pyroxene (P) and ilmenite (I).

의한 회절선은 20.9°, 26.6°에서 나타났다. 또한 hematite(α -Fe₂O₃)에 의한 회절선도 나타났다. U22 시료에서는 화학조성식이 (Na,K)(Si₃Al)O₈인 장석이 주로 관찰되었다.

2. X선 형광 분석

울릉도 해안지역의 염기성암 화산암들에 대한 X선 형광분석 결과는 Table II와 같이 나타났다. 울릉도 해안지역의 염기성암 화산석의 SiO₂ 중량 비는 45 wt%~52 wt%으로 나타나고 있다. 총 Fe 화합물의 중량 비는 10.6 wt%~14.5 wt%의

범위였다.

제주도 화산암과 중량 비를 비교하면, 제주도 화산암에서는 SiO₂는 28.08 wt%~49.84 wt%의 범위로 염기성암과 초염기성암으로 분류되었다. 총 Fe 화합물 중량비도 7.94 wt%~20.19 wt%의 범위로 울릉도 화산암에 비하여 고철질 광물임을 보이고 있다[10]. X선 형광분석 결과로부터 울릉도 화산암은 제주도 화산암에 비하여 상대적으로 많은 SiO₂ 중량 비와 적은 Fe 화합물을 보이고 있으며, 울릉도 화산암은 분석 결과 알칼리 장석군이 많은 화산암의 특성을 보여주고 있다.

Table II. XRF data of volcanic rocks samples taken from seaside area of Ulleung island.

Group	Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	L.O.I	Total
U1	U12	49.2	20.3	2.78	14.5	1.60	5.71	2.34	1.61	0.46	0.10	0.49	99.09
U1	U13	49.3	19.0	3.60	10.6	1.37	7.57	2.89	3.86	0.12	1.10	0.49	99.9
U4	U41	49.8	18.0	2.67	12.3	4.74	5.33	2.33	3.26	0.39	0.82	0.30	99.94
U4	U42	49.9	18.8	2.67	12.3	1.87	4.64	4.29	3.62	0.69	1.03	0.43	100.24

Fe₂O₃: Total Fe, L.O.I: Loss on Ignition (unit: wt%)

이 장석의 대표적인 중량 비를 조사하면 SiO₂ 64.74 wt%, Al₂O₃ 18.35 wt%, K₂O 16.91 wt%로 구성되어 있다[11-14].

3. Mössbauer 분광 분석

Mössbauer 분광분석은 화합물, 금속, 혈액 속의 Fe의 원자가 상태와 배위구조를 조사하기 위해 광범위하게 이용된다. 따라서 울릉도 화산암 시료의 Fe를 포함한 철 화합물의 분석에는 좋은 분석 방법이 될 수 있다. 울릉도 해안 지역에서 채취된 시료들의 Mössbauer 스펙트럼에 나타나는 공명 흡수선들은 Lorentzian 함수를 사용하여 최소제곱법으로 computer fitting을 하였다. Mössbauer spectrum의 공명흡수 면적이 Fe 이온의 양에 비례한다는 사실을 고려하여 magnetic hyperfine splitting에 의해 나타난 6개의 공명 흡수선들은 중앙에서부터 외곽으로의 면적비가 1 : 2 : 3이 되도록 fitting하였다.

Fig. 3에서는 북면 추산리 풍혈지역의 해안도로 지역에서 채취한 2개의 시료 U11과 U12에 대한 Mössbauer spectra를 보여주고 있으며, Fig. 4에서는 서면 남서리 사태감 터널 해안도로 지역에서 채취한 2개의 시료 U21과 U22에 대한

Mössbauer spectra를 보여주고 있다. 이들 Mössbauer 스펙트럼등을 분석하여 구한 Mössbauer parameter 값들을 Table III에 나타내었다. U11, U12 그리고 U13 시료는 1개의 6중선(S1)과 2개의 2중선(D1, D2)으로 분석하였으며 U22시료는 1개의 6중선과 1개의 2중선으로 분석하였다.

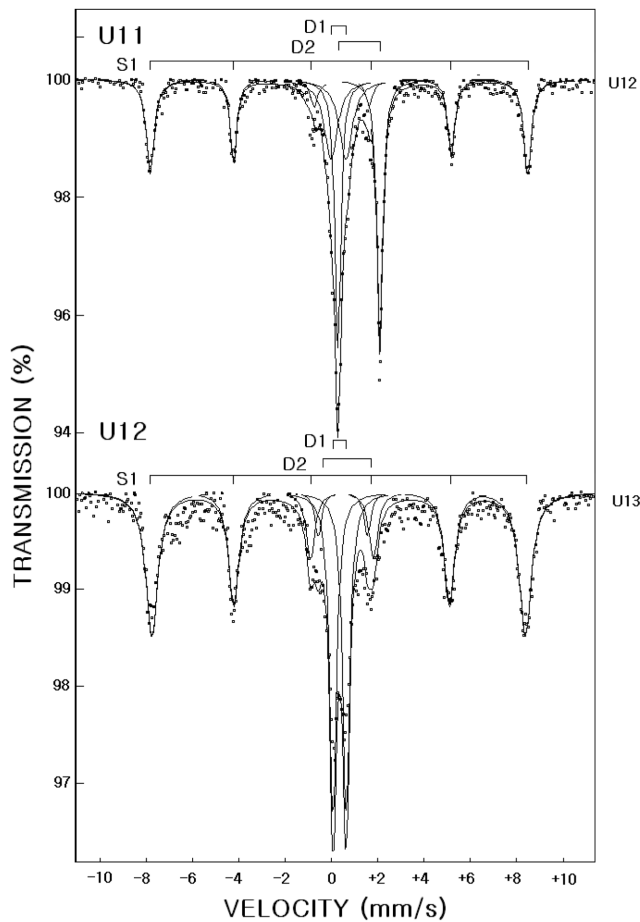


Fig. 3. The Mössbauer spectra of samples (U11, U12) taken from the seaside road of Chusanri, Bukmeun.

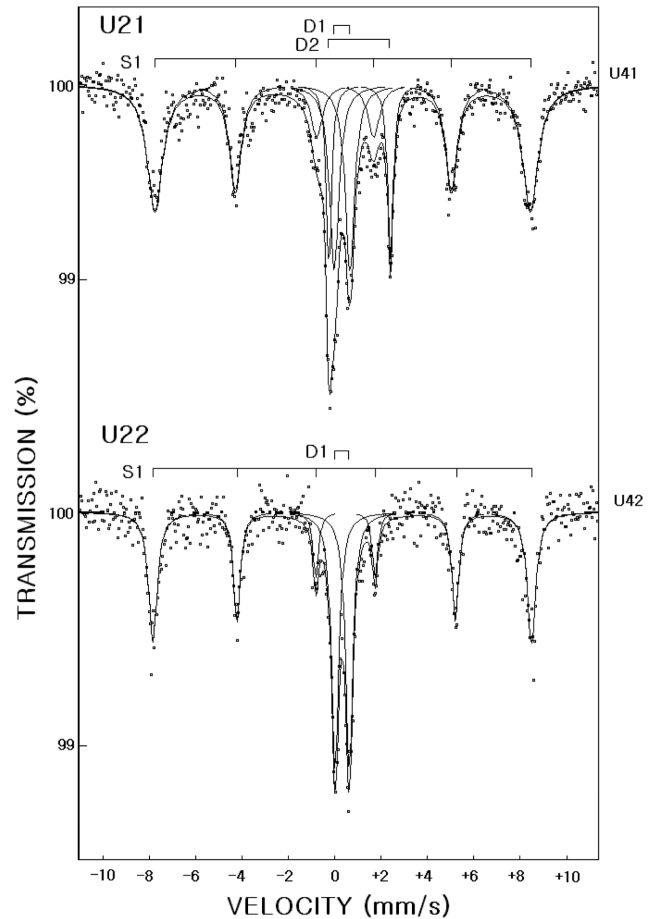


Fig. 4. The Mössbauer spectra of samples (U21, U22) taken from the seaside road of Sataegam tunnel Namseori, Seomuem.

Table III. Mössbauer parameters of samples taken from seaside road of Ulleung island.

Sample	Site	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H _f (kOe)	Area (%)
U11	S1	0.383	0.127	506.1	40.7
	D1	0.347	0.602	-	20.6
	D2	1.227	1.806	-	38.7
U12	S1	0.373	0.137	501.0	57.3
	D1	0.355	0.552	-	37.1
	D2	0.691	2.091	-	5.6
U21	S1	0.375	0.071	503.1	58.7
	D1	0.289	0.673	-	22.5
	D2	0.986	2.549	-	18.8
U22	S1	0.398	0.155	507.5	54.3
	D1	0.313	0.625	-	45.7

모든 시료들에서 6중선의 *I.S.* 값들은 0.373 mm/sec~0.398 mm/sec이었고, *Q.S.* 값은 0.0741 mm/sec~0.155 mm/sec이었으며, *H_f* 값은 501.0 kOe~506.1 kOe이었다. 이와 같은 결과로부터 6중선을 나타내는 철의 원자가 상태는 Fe³⁺이며[15], hematite의한 공명흡수선임을 알 수 있다. 또한 이 결과는 X-선 회절분석 결과와도 일치한다.

모든 시료들에서 나타나고 있는 2중선 D1의 *I.S.* 값들은 0.289 mm/sec~0.355 mm/sec이며, *Q.S.* 값들은 0.552 mm/sec~0.673 mm/sec이다. 이로부터 이와 같은 2중선들은 화산암에 존재하는 다양한 clay mineral들에 존재하는 Fe³⁺에 의한 공명흡수선으로 볼 수 있다[16].

시료 U11, U12 및 U21에서 나타나고 있는 2중선 D2는 *I.S.* 값들이 0.691 mm/sec~1.227 mm/sec이며, *Q.S.* 값들은 1.806 mm/sec~2.549 mm/sec이다. 따라서 이들은 Fe²⁺에 의해 나타나는 공명흡수선임을 알 수 있으며, XRD와 XRF 분석에서 나타난 바와 같이 시료내의 olivine과 pyroxene에 포함되어 있는 철 원자에 의한 것임을 알 수 있다. 그리고 Table III에 나타난 바와 같이 공명흡수면적이 대부분이 Fe³⁺에 의해 나타나므로, 울릉도 해안지역의 염기성 화산암들은 지표면에서 간헐적 분출에 의해 공기 중에서 생성되어 철 화합물 대부분이 산화철 형태로 존재하는 육상형성 화산암임을 알 수 있다[16].

VI. 결 론

울릉도 북면의 해안도로와 서면의 해안도로에서 채취한 화산암 시료를 대상으로 X-선 회절 분석, X-선 형광 분석 및 Mössbauer 분광 분석으로 물리적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

X-선 회절 분석으로부터 울릉도 해안지역의 모든 시료는 알칼리 장석 계열의 광물들이 주 광물로 구성되어 있으며, 이러한 알칼리 장석군에는 화학조성식이 Na(Si₃Al)O₈인 저온형 장석인 albite와 화학조성식이 K(Si₃Al)O₈인 고온형 장석인 sanidine이 있다. 또한 주요 광물 이외에도 화학조성식이 (Ca,Fe,Mg)₂(SiO₄)₂인 휘석과 티탄철석인 ilmenite (FeTiO₃)와 감람석인 olivine(Mg,Fe)₂SiO₄들과 적철석인 hematite(α-Fe₂O₃)도 포함되어 있음을 알 수 있다.

X-선 형광분광분석으로부터 울릉도 해안지역의 염기성암들의 SiO₂ 중량 비는 45 wt%~52 wt%으로 나타나고 있다. 총 Fe 화합물의 중량 비는 10.6 wt%~14.5 wt%의 범위에 있음을

알 수 있었으며, 울릉도 화산암은 제주도 화산암에 비하여 상대적으로 많은 SiO₂ 중량 비와 상대적으로 적은 양의 Fe 화합물을 포함하고 있으며, 울릉도 화산암은 알칼리 장석군이 많은 화산암의 특성을 보여주고 있음을 알 수 있다.

Mössbauer 분광 분석 결과로부터 울릉도 해안지역의 모든 시료에서 hematite(α-Fe₂O₃)에 의한 6중선의 공명 흡수선이 나타나고 있으며, 다양한 clay mineral에 포함된 Fe³⁺에 의한 2중선이 나타난다. 또한 U22를 제외한 시료들에서 (Ca,Fe,Mg)₂(SiO₄)₂인 휘석과 티탄철석인 ilmenite(FeTiO₃)와 감람석인 olivine(Mg,Fe)₂SiO₄ 들에 포함되어 있는 Fe²⁺에 의한 공명흡수선들도 나타나고 있다. 모든 시료들에서 철화합물의 대부분이 Fe³⁺의 산화철 형태로 존재하므로 울릉도 해안지역의 염기성 화산암들은 육상형성 화산암임을 알 수 있다.

참고문헌

- [1] 권동희, 한국의 지형, 한울 아카데미 (2006) p. 214.
- [2] 김주환, 지형학, 동국대학교 출판부 (2002) p. 474.
- [3] E. Murad, Hyperfine Interactions **111**, 251 (1998).
- [4] J. G. Stevens, A. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, and Z. Li, Hyperfine Interactions **117**, 71 (1998).
- [5] J. M. R. Genin, G. Bourrie, F. Trolard, M. Abdelmoula, A. Jaffrezic, P. Refait, V. Maitre, B. Humbert, and A. Herbillon, Environ. Sci. Technol. **32**, 1058 (1998).
- [6] E. De Grave, S. G. Eeckhout, and C. A. McCammon, Hyperfine Interactions **122**, 21 (1999).
- [7] V. Rusanov, R. G. Gilson, A. Lougear, and A. X. Trauwein, Hyperfine Interactions **128**, 353 (2000).
- [8] S. G. Marchetti, R. Spretz, M. A. Ulla, and E. A. Lombardo, Hyperfine Interactions **128**, 453 (2000).
- [9] L. G. Berry and B. Mason, Mineralogy (Concepts, Descriptions, Determinations), Freeman, San Francisco (1959) pp. 162~548.
- [10] W. J. Choi and J. D. Ko, J. Kor. Mag. Soc. **19**, 227 (2009).
- [11] 윤지선. 암의 역학, 구미서관, 서울 (1955) pp. 12~21.
- [12] H. Blatt, G. Middleton, and R. Murrery, Origin of Sedimentary Rocks 2d ed, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1980) p. 299.
- [13] A. N. Strahler, Physical Geography 4th ed. Wiley, New York (1975) p. 369.
- [14] Y. Tatsumi, H. Shukuno, M. Yoshikawa, Q. Chang, K. Sato, and M. W. Lee, J. Petrology **46**, 523 (2005).
- [15] M. Liu, H. Li, L. Xiao, W. Yu, Y. Lu, Z. Zhao, M. Liu, et al., J. Magn. Magn. Mater. **294**, 292 (2005).
- [16] W. J. Choi and J. D. Ko, J. Kor. Mag. Soc. **18**, 168 (2008).

A Study on Iron Compounds of Volcanic Rock in the Seaside Area of Ulleung Island

In Seop Yoon*

Department of Broadcasting Visual Technology, Kangwon University, Samcheok 245-711, Korea

Sun Bae Kim and Hyungsang Kim

Department of Physics, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received 13 April 2010, Received in final form 30 April 2010, Accepted 30 April 2010)

Fe compounds of volcanic rock samples distributed in the seaside area of Ulleung island were investigated by means of X-ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and Mössbauer spectroscopy. We found that samples were typical basic rock which had the total amount of iron compounds including hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) varies from 10.6 w% to 14.5 w% depending on the different regions by XRF. The Mössbauer spectra of the samples were consisted of one sextet due to hematite and doublets due to Fe^{3+} in various clay mineral and Fe^{2+} in pyroxene ($(\text{Ca,Fe,Mg})_2(\text{SiO}_4)_2$), ilmenite (FeTiO_3) and olivine ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$). The balance state of Fe ions of all samples was chiefly Fe^{3+} , so we could find that the volcanic rocks distributed in the seaside area of Ulleung island were made in inland.

Keywords : volcanic rocks, XRD, XRF, Mössbauer spectrum, iron compound