

A Study on the Iron Compounds of Cinder Cones' Scoria in the Southern Area of Halla Mt., Jeju Island

Jeong Dae Ko and Won Jun Choi*

Research Institute for Basic Sciences, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

(Received 3 November 2016, Received in final form 21 November 2016, Accepted 22 November 2016)

This study reviewed mineral composition on Scoria samples of this area, atomic value state of oxidized steel, and magnetic property in order to look into characteristics of scoria that was distributed in southern area of mountainous areas, Halla Mt. of Jeju Island. By XRD analysis, mineral composition was confirmed, and characteristics of iron compounds existed in samples were investigated through Mössbauer spectroscopy. Composing minerals could be learnt as feldspar basalt from XRD analysis because composing minerals were composed of quartz and feldspar anorite mainly, and iron compounds were made up with olivine, pyroxene, ilmenite, hematite, and magnetite. By Mössbauer spectroscopy analysis on these iron compounds, it consisted of hematite and magnetite which showed hyperfine magnetic field of sextet mostly, and also doublet by olivine, pyroxene, ilmenite could be seen as appearing together. As a result of comparing with samples of Jeju western area having been announced in previous research, I.S. and Q.S. values of olivine, Fe^{2+} , were 1.22 mm/s and 3.09~3.13 mm/s respectively, and a fact could be known that Fe^{2+} olivine having similar structure each other was contained, and the ratio of Fe^{3+}/Fe_{tot} was 85.90~92.82 %. From these findings, it was able to be presumed that they belonged to samples having been formed on the land at the same period of time. As a result of investigating area ratio of tetrahedron (A site) and octahedron (B site) regarding magnetite in samples, it was turned out to be 0.22~0.55 less than 2.

Keywords : Jeju Island, scoria, XRD, Mössbauer effect, Iron compound

제주도 한라산 남부 지역 분석구 스코리아의 철 화합물에 관한 연구

고정대 · 최원준*

제주대학교 기초과학연구소, 제주 제주시 제주대학교로102, 63243

(2016년 11월 3일 받음, 2016년 11월 21일 최종수정본 받음, 2016년 11월 22일 게재확정)

제주도 한라산 중산간지대 남부 지역에 분포하는 스코리아의 특성을 알아보기 위하여 이 지역 스코리아 시료들에 대한 광물 조성과 산화철의 원자가 상태 그리고 자기적 성질을 고찰하였다. XRD 분석으로부터 조성 광물을 확인하였으며, Mössbauer 분광법을 통해 시료 내에 존재하는 철 화합물 특성을 조사하였다. XRD 분석으로부터 구성 광물들은 석영 및 장석 anorite가 주 성분을 이루는 장석 현무암임을 알 수 있었으며, 철 화합물로는 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite, magnetite 등으로 구성되어 있음을 알았다. 이들 철 화합물에 관한 Mössbauer 분광 분석으로부터 한라산 남부 지역에 분포하고 있는 스코리아는 대부분 6중선의 초미세자기장을 나타내는 hematite와 magnetite로 구성되어 있고, olivine, pyroxene, ilmenite에 의한 2중선들도 함께 나타내고 있음을 볼 수 있었다. 이전 연구에서 발표했던 제주 서부 지역의 시료들과 비교한 결과, Fe^{2+} 인 olivine의 I.S.와 Q.S. 값은 각각 1.22 mm/s와 3.09~3.13 mm/s로써 서로 비슷한 구조의 Fe^{2+} olivine이 함유되어 있음을 알았고, Fe^{3+}/Fe_{tot} 의 비율은 85.90~92.82%이었다. 이 결과로부터 서로 같은 시기에 육상 형성된 시료들임을 추정할 수 있었다. 시료 내의 magnetite에 대한 사면체 (A site) 면적 비와 팔면체 (B site) 면적 비(B/A)를 조사한 결과, 2보다 작은 0.22~0.55로 나타났다.

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

I. 서 론

제주도는 한라산(해발 1,950 m)을 중심으로 북동동-남서서 방향의 장축(74 km)과 이에 수직인 방향의 단축(32 km)을 갖는 타원형의 화산섬으로 신생대 제4기 동안의 화산활동에 의해 형성되었으며, 순상화산의 지형으로 그 면적은 약 1,847 km²에 달한다[1, 2].

제주도의 형성은 대륙붕 위에서의 화산 분출을 시작으로 초기 단계에서는 주로 수성 화산활동이었으며, 점차 성장하여 육성 화산활동으로 분석구를 만들고 현무암 용암을 분출하였다. 이러한 현무암 용암의 암석 기재적 특징은 점성이 작은 감람석 침상 장식현무암이 틈새 분화로 분출되어 해안저지대 용암대지를 형성하였고, 후기 단계로 갈수록 중심 분출 형으로 변화하여 한라산을 중심으로 화산 활동이 진행되는 동안 암석 기재적 특징을 달리하면서 마그마의 분출이 진행되어 왔다. 특히 제주도의 한라산 형성 단계에 들어가는 후기 단계에서 사장석 반정의 함량이 증가함에 따라 사장석 반정을 가진 장식현무암이 대량 분출하였다. 이들 장식 조면현무암에 관한 연구에[3] 의하면 장석이 풍부한 현무암을 장식현무암이라 하며 이러한 장식현무암은 제주도 내에서 한라산을 중심으로 남쪽으로는 범정동 조면 현무암, 보리악 조면현무암, 한라산 조면현무암, 시오름 조면현무암, 북쪽으로는 신안동 현무암, 교래리 현무암, 태홀리 현무암에서 풍부하게 산출되고 있다. 이처럼 장식현무암은 한라산을 중심으로 남북방향으로 많이 분포하고, 제주도 한라산 남부에 위치한 분석구들 중 시오름과 그 인근에 노출되어 있다. 그러나 이들의 특성을 알아 볼 수 있는 이들 분석구의 주성분 스코리아에 관한 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 X-선 회절법(XRD) 그리고 Mössbauer 분광법을 통해 이들 스코리아 시료 내의 철 화합물에 관하여 고찰하였다[4-7].

II. 실험 재료 및 방법

본 연구를 위한 스코리아 시료들은 A(어점이악: 33° 19' 30"N, 126° 29' 04"E), B(시오름: 33° 18' 43"N, 126° 31' 06"E), C(미악: 33° 18' 01"N, 126° 33' 31"E), D(고근: 33° 26' 67"N, 126° 51' 32"E), E(각시바위: 33° 27' 74"N, 126° 52' 62"E) 등의 5곳에서 채취되었으며, 이 위치에 대한 지도를 Fig. 1에 나타내었다[8]. 채취된 시료는 공기 중에서 충분히 건조시켜 60 μm 이하가 되도록 분말로 분쇄한 후, X-선 회절 분석 시료로 이용하였고, Mössbauer 흡수체로 사용하기 위한 분말 시료는 시료의 양이 10 mg/cm²가 되도록 평량한 후, 유압기로 10 MPa의 압력을 가하여 가장 흡수율이 좋은 직경 21 mm, 두께 0.5 mm의 원판 모양으로 제작하였다.

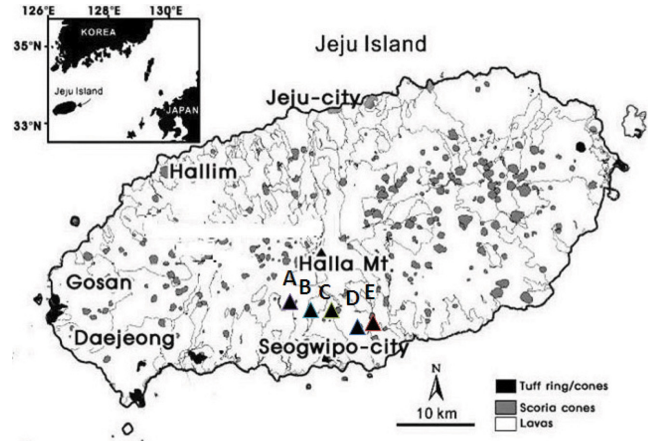


Fig. 1. (Color online) The site of the scoria samples taken from the Cinder Cones' Scoria in the Southern Area of Halla Mt., Jeju Island.

X-선 회절을 위한 측정은 파장이 1.5425 Å인 CuK α 선을 이용하였고 2 θ 의 범위는 5~50°, 전류는 30 mA, 가속 전압은 40 kV, 주사 속도는 10°/분으로 했다. Mössbauer 분광 실험을 위해 RITVERC GmbH사의 30 mCi Co⁵⁷ 단일 γ 선원을 사용하였고 흡수체와 검출기 사이의 거리는 160 mm로 유지하였으며, 이 때 측정 오차를 줄이기 위하여 계수가 약 5 × 10⁵ 이상이 되도록 하였고, Doppler 속도는 ± 16 mm/s가 되도록 조절하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-선 회절 분석

스코리아 시료에 대한 X-선 회절 측정 결과를 JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction) 카드와 비교하여 Fig. 3에 나타냈다.

이 그림에서 보는 바와 같이 모든 시료들에서는 hematite [적철석, H, α -Fe₂O₃]에 의한 피크들이 33.15°(d = 2.7 Å), 35.74°(d = 2.51 Å), 54.23°(d = 1.69 Å)[JCPDS 190664]에서 확인되었다. 일반적으로 hematite와 고용체를 이루는 ilmenite [티탄철석, I, FeTiO₃]에 의한 피크들은 32.17°(d = 2.78 Å), 34.88°(d = 2.57 Å), 62.72°(d = 1.74 Å)[JCPDS 190629]에서 확인되었으며, magnetite [자철석, M, Fe₃O₄]에 의한 피크들은 35.45°(d = 2.53 Å)[JCPDS 65339]에서 확인되었다. Hematite (적철석, H)와 magnetite에 의한 피크들 중, 부 피크들은 olivine의 피크들과 겹쳐져서 명확히 구분하기 어려우며 이것은 Al과 Fe 이온의 이온 반경이 비슷하여 생긴 동형치환 등의 결과로 해석할 수 있다[9].

화산암에서 흔히 발견되는 철 산화물인 olivine과 pyroxene에 관한 회절선들도 확인되었다. Olivine[감람석, O, (Mg,Fe)₂SiO₄]에 의한 피크들은 32.17°(d = 2.78 Å), 35.45°(d = 2.53 Å),

36.31°(d = 2.74 Å)[JCPDS 710795]에서 확인되었고, pyroxene [휘석, P, CaMgSi₂O₆]에 의한 피크들은 29.86°(d = 2.99 Å), 35.45°(d = 2.53 Å), 35.74°(d = 2.51 Å)[JCPDS 820460]에서 확인되었다. 휘석은 삼성분계를 이루며 다양한 화학 조성이 존재하는데, 본 논문에서는 단사휘석의 한 종류인 diposide (투휘석, CaMgSi₂O₆) 회절선이 모든 시료에서 확인되었다. 이 광물에 관한 피크들은 29.85°(d = 2.99 Å), 30.89°(d = 2.89 Å), 35.48°(d = 2.53 Å) [JCSJ 100738]에서 확인되었다. 또한 albite[Al, (Na,Ca)AlSi₃O₈]를 확인할 수 있다. 이들의 피크들은 23.71°(d = 3.75 Å), 27.77°(d = 3.21 Å), 28.04°(d = 3.18 Å) [JCPDS 100393]에서 확인되었다. 이 외에도 비철 화합물들은 quartz[석영, SiO₂] 그리고 장석이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Quartz에 의한 피크들은 26.64°(d = 3.34 Å), 20.86°(d = 4.25 Å)[JCPDS 461045]에서 확인되었다. 장석(feldspar) 계열 광물로는 anorite[An, Ca(Al₂Si₃O₈)]에 의한 강한 회절선들이 27.76°(3.21 Å) 28.02°(3.18 Å)[JCPDS 820460]에서 확인되었다. 이로부터 본 시료들은 주로 장석 현무암의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

한편, illite, kaolinite 등의 점토 광물들이 나타나지 않는 것으로 보아 풍화 변질이 비교적 급격히 진행되지 못한 것으로 추정된다.

3. Mössbauer 분광 분석

스코리아 시료들을 상온(290K)에서 측정한 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 2과 같다. 이 스펙트럼을 Lorentzian 함수를 써서 least square fitting 방법으로 구한 Mössbauer parameter 값들을 Table I에 나타내었다.

Fig. 2의 스펙트럼을 XRD와 비교한 결과, 모든 시료들에서 hematite에 의한 1개의 6중선과 magnetite에 의한 2개의 6중

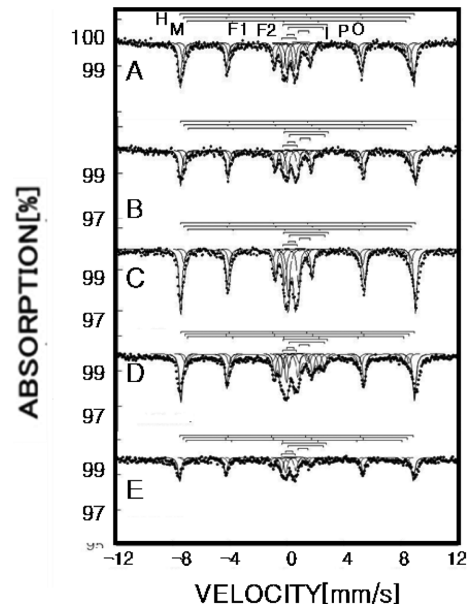


Fig. 3. Mössbauer spectra of the scoria samples taken from the Cinder Cones' Scoria in the Southern Area of Halla Mt., Jeju Island. hematite (H), magnetite-A (M1), magnetite-B (M2), ilmenite (I), olivine (O), pyroxene (P), mineral (F₁), mineral (F₂).

선을 가진 스펙트럼이 확인되었다. 나머지 2중선들은 olivine, pyroxene, ilmenite 등의 5개의 2중선들로 분석되었다.

Table I에 나타낸 바와 같이 3개의 6중선들 중 하나는 hematite에 의한 isomer shift(I. S.) 값이며, 각각 0.50 mm/s ~ 0.51 mm/s이었으며 이로부터 철의 원자가 상태는 Fe³⁺에 의한 것임을 알았다. 이와 더불어 quadrupole splitting(Q. S.) 값은 0.35 mm/s~0.36 mm/s로 나타났으며, magnetic hyperfine field(H_{hf}) 값은 510.06 kOe~512.70 kOe의 분포를 보이고 있다[10]. Magnetite는 사면체(A site)와 팔면체(B site)에 각각

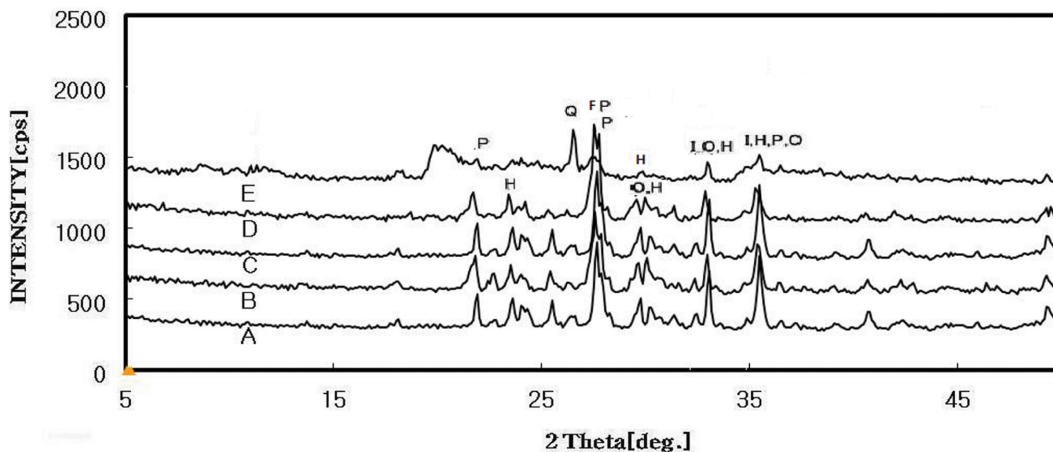


Fig. 2. (Color online) X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from the Cinder Cones' Scoria in the Southern Area of Halla Mt., Jeju Island. Olivine (O), pyroxene (P), ilmenite (i), hematite (H), magnetite (M), Feldspar (F).

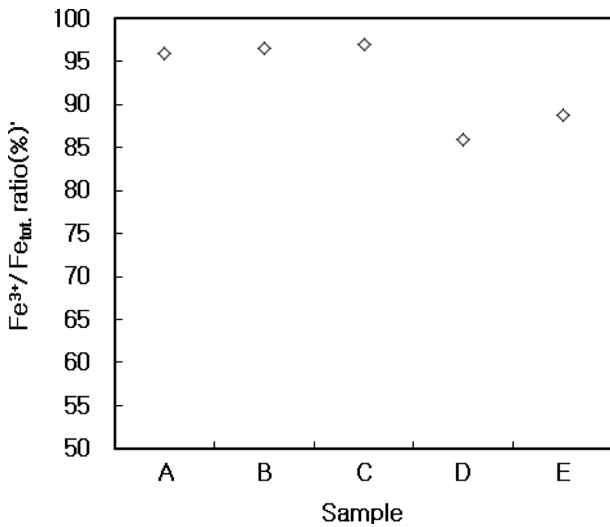


Fig. 4. Fe³⁺/Fe_{tot} ratio (%) of the scoria samples taken from the Cinder Cones' Scoria in the Southern Area of Halla Mt., Jeju Island.

92.82 %로 분석되었다. 이 결과는 기존의 제주도 서부 지역 스크리아 성분들 보다 비교적 높은 값을 나타내며, 함량 비의 차이가 거의 없다. 이와 같은 결과들은 기존 연구된 지역 시료와 달리 이 지역의 시료들은 비슷한 시기에 유사한 분화 과정을 통해 생성되었음을 확인할 수 있다.

IV. 결 론

제주도 한라산 남쪽 시오름 주변 분포하는 분석구 스크리아 시료들의 물리 화학적 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

X-선 회절 분석에 의하면 구성광물들은 석영 및 장석계열의 anorite가 주 구성 물질이며, 철 화합물로는 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite, magnetite 등의 광물이 확인되었고, 점토광물은 확인되지 않았다. 따라서 이곳의 스크리아 시료들 내에는 주로 석영 및 장석과 함께 철 화합물도 다양하게 포함되어 있지만 풍화 변질이 급격히 진행되지 않았음을 알 수 있다.

시료 내에 포함되어 있는 철 화합물에 대한 Mössbauer 스펙트럼 분석에 의하면 6중선의 hematite와 magnetite의 면적 비는 각각 26.05~31.79 %와 34.53~44.91 %이며 magnetite와 hematite를 합한 면적 비율이 63.19~71.96 %이므로 Fe³⁺ 성분이 철 화합물의 주 구성 성분임을 알 수 있다. 이외에도 olivine, pyroxene, ilmenite에 의한 Fe²⁺ 철 화합물과 그리고 실리카 광물로 추정되는 Fe³⁺ 철 화합물들도 포함되어 있는 것으로 분석되었다. 본 시료들 내의 magnetite를 살펴보면 사면체(A site) 면적비와 팔면체(B site) 면적 비 B/A은 0.22~0.55로 분석되었고, 이 값은 2보다 작아 상온에서 명확히 구

분되지 않은 maghematite에 의한 면적과 중첩된 것으로 추정된다. Fe²⁺인 olivine의 I. S., Q. S. 값은 각각 1.22 mm/s와 3.09~3.13 mm/s로 비슷한 구조의 Fe²⁺ olivine이 포함되어 있음을 알 수 있다. 이것은 이들 분석구들은 후기분석구로서 제주 서부 지역의 분석구들과 형성시기가 비슷함을 알 수 있다. 한편, 시료들의 Fe³⁺/Fe_{tot} 값은 85.90~92.82 %로 분석되었으며, 기존의 서부 지역 스크리아 성분들 보다 비교적 높고 함량 비의 범위 또한 좁다. 이와 같은 결과들은 기존 연구된 지역 시료들과 달리, 이 지역 시료들은 비슷한 시기에 유사한 분화 과정을 통해 생성되었음을 비교 확인 하였다.

감사의 글

이 논문은 2015년 제주대학교 혁신지원사업에 의하여 연구되었음.

References

- [1] J. S. Koh, S. H. Yun, G. B. Hyeon, M. W. Lee, and Y. W. Gil, Jour. Petrol. Soc. Korea **14**, 45 (2005).
- [2] K. H. Park, J. S. Ahn, W. S. Kee, and W. B. Park, Guidebook for a Geological Tour of Jeju Island, KIGAM and JDI, Daejeon (2013) p. 15.
- [3] N. H. Yea, S. H. Yun, and J. S. Koh, J. Petrol. Soc. Korea **21**, 309 (2012).
- [4] E. Murad, Hyp. Inter. **117**, 39 (1998).
- [5] J. G. Stevens, A. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, and Z. Li, Hyp. Inter. **117**, 71 (1998).
- [6] 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)
- [7] E. De Grave, S. G. Eeckhout, and C. A. McCammon, Hyp. Inter. **122**, 21 (1999).
- [8] Y. K. Sohn and K. H. Park, J. Volcanol. Geotherm. Res. **141**, 157 (2005).
- [9] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addition-Wesley (1978) pp. 281~292.
- [10] V. G. Bhide, Mössbauer Effect and its Application, Tata Mcgraw-Hill, New Deli (1973) pp. 273~274.
- [11] C. S. Lee and C. Y. Lee, J. Korean Magn. Soc. **7**, 232 (1997).
- [12] S. Steinthorsson, Ö. Helgason, M. B. Madsen, C. B. Koch, M. D. Bentzon, and S. Mørup, Mineral. Mag. **56**, 185 (1992).
- [13] Canil and O'Neill, J. Petrol. **37**, 609 (1996).
- [14] S. R. Hong, G. Haley, and J. G. Mullen, Hyp. Inter. **57**, 2221 (1990).
- [15] T. S. Duffy and D. L. Anderson, J. Geophys. Res. **94**, 1895 (1989).
- [16] J. J. Fripiat, Advaced techniques for clay mineral analysis, Elsevier scientific publishing company, Amsterdam, Oxford,

- New York (1982) pp. 122~126.
- [17] Z. Adameczyk, J. Komraus, and T. Maczynski, *Geol. Q.* **44**, 405 (2000).
- [18] G. M. da Costa, E. G. da Silva, and M. F. de Jesus Filho, *Hyp. Inter.* **67**, 501 (1991).
- [19] J. Sitek, K. Sedlacková, and J. Dekan, *Proc. of the Applied physics of condensed matter of the 19 th International conference* (2013) p. 66.
- [20] A. A. Ariskin and A. A. Yaroshevsky, *Geochem. Int.* **44**, 72 (2006).
- [21] J. D. Ko, *New Phys.: Sae Mulli* **63**, 577 (2013).
- [22] W. J. Choi and J. D. Ko, *New Phys.: Sae Mulli* **66**, 121 (2016).
- [23] S. Yoon, W. H. Hyun, and C. Y. Jung, *J. Geol. Soc. Korea* **41**, 481 (2005).