ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 25(5), 169-173 (2015) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2015.25.5.169

A Study on Iron Compounds of Volcanic Basalt at Hantan Riverside in Cheorwon

In Seop Yoon*
Department of Broadcasting Media Technology, Kangwon University, Samcheok 25913, Korea

Sun Bae Kim
Institute for Natural Science, Dongguk University, Seoul 04627, Korea

(Received 31 August 2015, Received in final form 15 September 2015, Accepted 18 September 2015)

Fe compounds of volcanic basalt samples distributed at the Hantan riverside in Cheorwon 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 consisted of augite, anorthite, albite and sanidine etc. They had the total amount of iron compounds including hematite (α-Fe_2O_3) varies from 6.20 w% to 12.8 w% depending on the different regions by XRF. The Mössbauer spectra of the samples were consisted of three doublets. The balance state of Fe ions of all samples were chiefly Fe^{2+}, and Fe^{2+}/Fe^{3+} ratios were 2.27~3.42.

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

철원 한탄강유역 현무암의 철 화합물에 관한 연구

윤인섭*
강원대학교 방송미디어과학과, 강원 삼척시 도계읍 황조길 346, 25913

김선배
동국대학교 자연과학연구원, 서울시 중구 필동 26, 04627

(2015년 8월 31일 받음, 2015년 9월 15일 최종수정본 받음, 2015년 9월 18일 게재확정)

철원 한탄강 유역에서 채취한 화산암인 현무암 시료에 대하여 X-선 회절분석 실험, X-선 형광 분광 분석 및 Mössbauer 분광 분석으로 물리적 특성을 조사하여 현무암의 화학적 조성과 시료 내에 존재하는 Fe의 원자가 상태와 자기적 성질을 연구하였다. 철원 한탄강 유역에서 채취한 화산암인 현무암 시료는 알칼리 장석 계열의 광물들이 주 광물로 구성되어 있으며, 휘석과 티탄철석과 감람석이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 이 지역에서 채취한 화산암인 현무암은 제주도 화산암에 비하여 상대적으로 많은 SiO_2 중량 비와 상대적으로 적은 양의 Fe 화합물을 포함하고 있음을 알 수 있었다. Mössbauer 분광 분석 결과로부터 철원지역 한탄강 유역에서 채취한 화산암인 현무암 시료들에서 다양한 clay mineral에 포함된 Fe^{3+} 에 의한 한 개의 2중선과 휘석과 티탄철석 그리고 감람석등에 포함되어 있는 Fe^{2+}에 의한 2개의 2중선들이 나타나고 있음을 알 수 있으며, Fe^{2+}/Fe^{3+} 비가 2.27~3.42 정도임을 알 수 있었다.

주제어 : 철원지역 현무암, XRD, XRF, Mössbauer 효과, 철 화합물

I. 서 론

일반적으로 현무암은 마그마가 지표에 분출되어 굳어진 흑색 또는 암회색의 염기성 화산암으로서 많은 다공질을 갖고 있는 치밀한 조직을 보이는 비교적 흔한 화성암이며, 우리나라에서는 주로 백두산과 제주도 및 한탄강 부근에서 많이 나타나고 있다. 이중 한탄강 인근의 철원지역에 넓게 분포하고 있는 현무암은 신생대 제 4기의 화산활동에 의하여 분출된 암석으로서 암회색을 띠고 있으며, 최근에 이들 현무암을 활

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-33-540-3442,
Fax: +82-33-540-3449, e-mail: isyoon@kangwon.ac.kr

용하여 상품화 및 자원화하기 위한 관심이 고조되고 있다. 또한 철원지역 현무암들은 주로 사장석과 휘석류, 감람석, 불투명 광물 등으로 구성되어 있으며, 일부 알칼리 장석도 함유되어 있다[1].

화산암등에 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 Fe^{2+}/Fe^{3+} 비율 등 물리적, 화학적 상태에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있다[2-7]. 그러나 Mössbauer 분광법에 의한 철원지역 현무암 내의 철 화합물에 대한 연구는 미약한 수준이다. 또한 이 지역 현무암에 대한 분광학적 방법을 사용한 물리적 특성에 관한 기초 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 철원지역 화산암의 주종을 이루는 현무암의 물리학적인 특성을 조사하기 위해 철원지역의 직탕폭포 인근의 화산암인 현무암을 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 포함한 철의 원자가 상태, 배위구조 및 자기적 특성을 연구하였다.

II. 시료채취 및 실험

Fig. 1에서와 같이 철원지역의 지형을 고려하여 직탕폭포를 기준으로 하여 하류방향으로 1 km 간격으로 한탄강을 따라

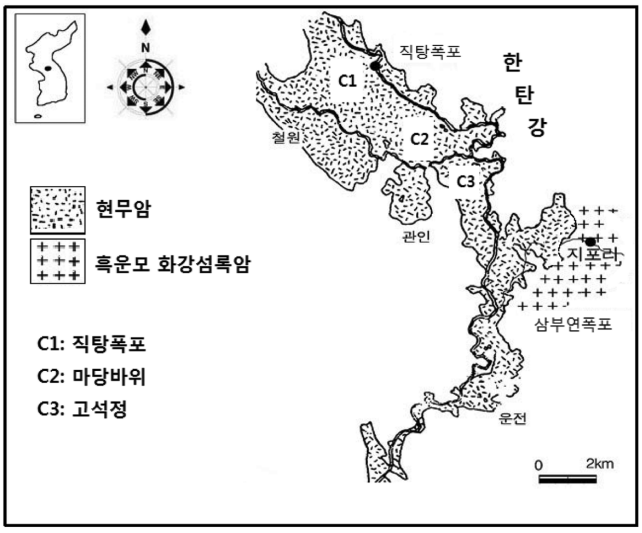

Fig. 1. The site of sample groups at Hantan riverside in Cheorwon.

Table I. The names and groups of samples.

Sample name	Region	Properties
C1	철원군 직탕폭포 인근 한탄강변 북위 38.21° 동경 127.26°	현무암
C2	철원군 마당바위 인근 한탄강변 북위 38.20° 동경 127.27°	현무암
C3	철원군 고석정 인근 한탄강변 북위 38.19° 동경 127.29°	현무암

(where Properties are from data of XRF measurement).

지표에 노출된 현무암 암석들을 채취하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 시료 채취 지역은 주로 현무암으로 이루어져 있다[8]. 본 연구에 사용된 시료들은 한탄강 직탕폭포 인근에서 채취한 시료(C1)와 마당바위지역 시료(C2) 그리고 고석정지역 시료(C3)들이며, 채취 지역과 각 지역에서 채취한 암석의 성질은 Table I에 나타내었다.

철원지역 한탄강 부근에서 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/cm^{2}로 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 Å인 Cu-Kα 선이었다. 측정 시 2θ의 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 ZSX-100e이다. 전압 조건은 40 kV, 30 mA이고, Rh 타켓이 사용되었다. 유리시편은 950 °C의 온도에서 연소시킨 시료 0.6 g과 용제($Li_2B_5O_7$, lithium tetraborate) 6 g을 혼합하여 제작하였다. 분석을 위해 이용된 표준물질은 미국 지질연구소에서 제작한 국제 공인 물질 12개와 상용으로 시판되는 MBH 분석용 표준물질 12개 이며 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 Co^{57}이었다. source와 detector 사이의 거리를 120 mm로 유지하였고, 최대 Doppler 속도는 ± 12 mm/sec가 되도록 조절하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-선 회절 분석

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

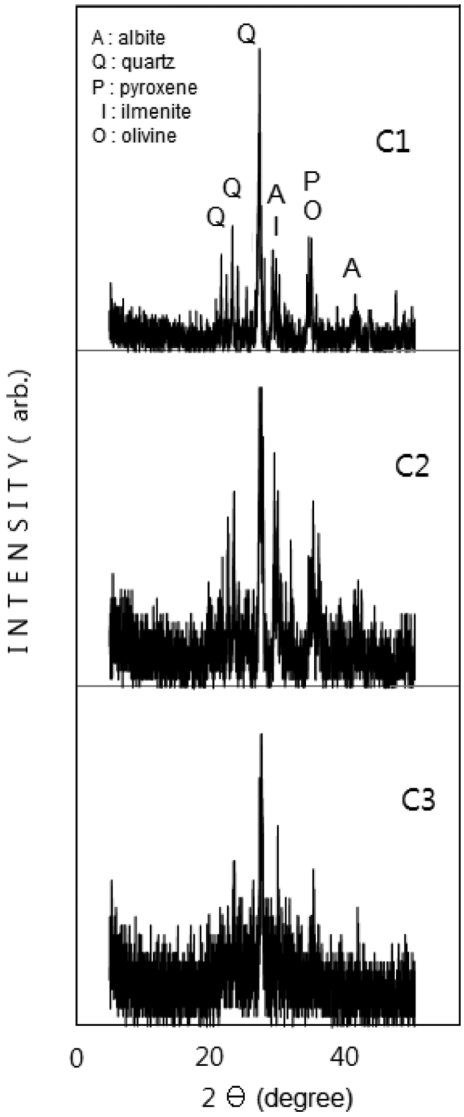

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples (C1, C2, C3) taken at Hantan riverside in Cheorwon. Albaite (sanidine) (*A*), quartz (*Q*), olivine (*O*), pyroxene (*P*) and ilmenite (*I*).

Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 시료에서 화학조성식이 $(Na,K)(Si_3Al)O_8$인 장석과 화학조성식이 SiO_2인 quartz에 의한 회절선이 많이 관측되었다.

직탕폭포 지역에서 채취한 C1시료의 X-선 회절 분석 실험 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 화학조성식이 $(Na,K)(Si_3Al)O_8$인 sanidine의 회절선은 24.6°에서 나타나고 있으며, 화학조성식이 SiO_2인 quartz에 의한 강한 회절선은 27.7°에서 나타났다. 또한 화학조성식이 $Na(Si_3Al)O_8$인 albite와 화학조성식이 $CaAl_4Si_4O_8$인 anorthite에 의한 강한 회절선이 28.0°에서 나타났다. 그리고 화학조성식이 $Ca(MgFe)Si_2O_6$인 augite의 회절선은 35.6°에서 나타났다. C2 시료의 X-선 회절 분석 실험 결과는 화학조성식이 $(Mg,Fe)_2Si_2O_4$인 forsterite의 회절선이 35.5°에서 나타나고 있다. C2 시료에서도 augite, anorthite, albite 그리고 sanidine에 의한 회절선들이 나타났다. C3 시료의 X-선 회절 분석 실험 결과에서는 augite, anorthite, albite에 의한 회절선이 나타났으며, 매우 약한 세기의 forsterite에 의한 회절선이 보여지고 있다.

2. X-선 형광 분석

철원 한탄강 유역 현무암들에 대한 X-선 형광분석 결과는 Table II와 같이 나타났다. 이 지역 현무암의 SiO_2 중량 비는 45.2 wt%~48.4 wt%으로 나타나고 있다. 총 Fe 화합물의 중량 비는 6.02 wt%~12.8 wt%의 범위였다.

제주도 화산암과 중량 비를 비교하면, 제주도 화산암에서는 SiO_2는 28.08 wt%~49.84 wt%의 범위로 염기성암과 초염기성암으로 분류되었다. 총 Fe 화합물 중량비도 7.94 wt%~20.19 wt%의 범위로 철원지역 현무암들에 비하여 고철질 광물임을 보이고 있다[10]. X-선 형광분석 결과로부터 철원지역 현무암은 제주도 화산암에 비하여 상대적으로 많은 SiO_2 중량 비와 적은 Fe 화합물을 보이고 있으며, 철원지역 현무암은 분석결과 알칼리 장석군이 많은 화산암의 특성을 보여주고 있다. 이 장석의 대표적인 중량 비를 조사하면 SiO_2 64.74 wt%, Al_2O_3 18.35 wt%, K_2O 16.91 wt%로 구성되어 있다[11-14].

Table II. XRF data of volcanic rocks samples taken at Hantan riverside in Cheorwon.

Sample	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	P_2O_5	L.O.I	Total
C1	48.4	19.8	2.02	6.20	5.92	11.3	2.76	2.53	0.19	0.47		
C2	45.2	21.8	2.01	12.8	6.18	7.03	1.80	2.18	0.19	0.46		
C3	45.5	19.0	2.35	12.4	5.57	9.73	2.42	2.00	0.19	0.41		

Fe_2O_3: Total Fe L.O.I.: Loss on Ignition (unit: wt%)

3. Mössbauer 분광 분석

Mössbauer 분광분석은 화합물, 금속, 혈액 속의 Fe의 원자가 상태와 배위구조를 조사하기 위해 광범위하게 이용된다. 따라서 철원지역 현무암 시료의 Fe를 포함한 철 화합물의 분석에는 좋은 분석 방법이 될 수 있다. 철원지역 한탄강 인근 지역에서 채취된 시료들의 Mössbauer 스펙트럼에 나타나는 공명 흡수선들은 Lorentzian 함수를 사용하여 최소제곱법으로 computer fitting을 하였다.

Fig. 3에서는 철원 한탄강유역에서 채취한 시료들에 대한 Mössbauer 스펙트럼들을 보여주고 있다. 이들 Mössbauer 스펙트럼등을 분석하여 구한 Mössbauer parameter값들을 Table III에 나타내었다. C1, C2 그리고 C3 시료 모두 3개의 2중선(D1, D2, D3)으로 분석하였으며 초미세자기장에 의해 나타나는 hyperfine splitting 6중선은 나타나지 않았다.

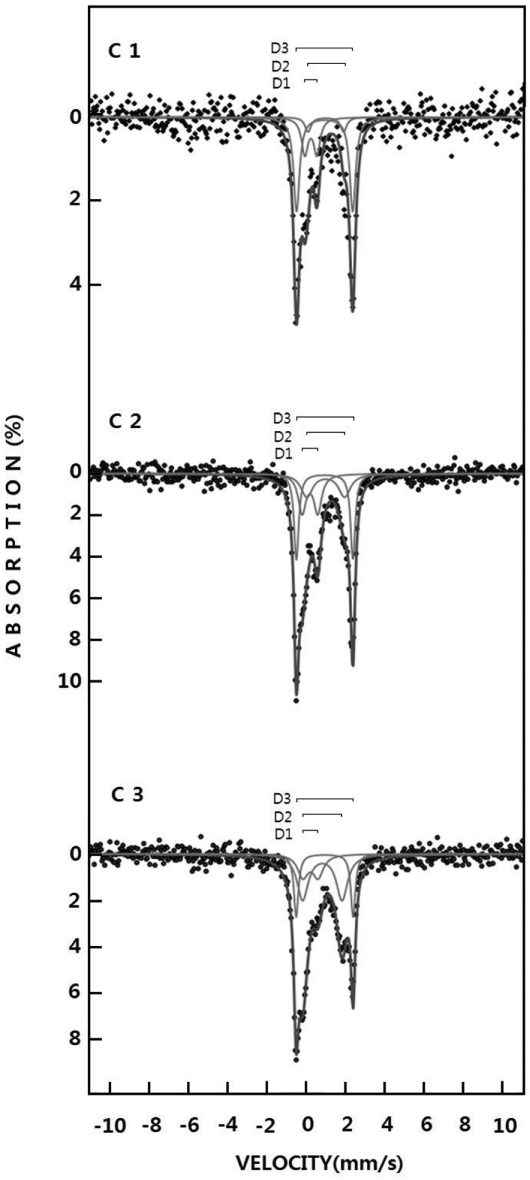

Fig. 3. The Mössbauer spectra of samples (C1, C2, C3) taken at Hantan riverside in Cheorwon.

Table III. Mössbauer parameters of samples taken at Hantan riverside in Cheorwon.

SAMPLE	Site	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Area (%)
C1	D1	0.40	0.60	26.3
	D2	1.15	1.79	9.90
	D3	1.09	2.81	63.8
C2	D1	0.37	0.78	30.6
	D2	1.16	1.89	27.8
	D3	1.10	2.83	41.6
C3	D1	0.39	0.76	22.6
	D2	0.99	1.98	49.7
	D3	1.13	2.86	27.7

모든 시료들에서 나타나고 있는 2중선 D1의 I.S. 값들은 0.37 mm/sec~0.40 mm/sec이며, Q.S. 값들은 0.60 mm/sec~0.78 mm/sec이다. 이로부터 이와 같은 2중선들은 현무암에 존재하는 다양한 clay mineral들에 존재하는 Fe^{3+}에 의한 공명 흡수선으로 볼 수 있다[15].

또한 C1, C2 그리고 C3 시료에서 나타나고 있는 2중선 D2는 I.S. 값들이 0.99 mm/sec~1.16 mm/sec이며, Q.S. 값들은 1.79 mm/sec~1.98 mm/sec이며, 2중선 D3는 I.S. 값들이 1.09 mm/sec~1.13 mm/sec이며, Q.S. 값들은 2.81 mm/sec~2.86 mm/sec 이다. 따라서 이들은 Fe^{2+}에 의해 나타나는 공명 흡수선들 임을 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 Fe^{3+}에 의한 공명흡수면적이 C1의 경우에는 26.3 %이고, C2와 C3의 경우에는 각각 30.6 %, 22.6 % 나타났다. 따라서 철원지역 한탄강 인근 지역의 현무암에서는 Fe^{2+}/Fe^{3+} 비가 2.27~3.42 정도임을 알 수 있다.

IV. 결　　론

철원 한탄강 유역에서 채취한 화산암인 현무암 시료를 대상으로 X-선 회절 분석, X-선 형광 분석 및 Mössbauer 분광 분석으로 물리적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

X-선 회절 분석으로부터 철원지역 한탄강 유역의 모든 시료는 알칼리 장석 계열의 광물들이 주 광물로 구성되어 있으며, 이러한 알칼리 장석군에는 화학조성식이 $Na(Si_3Al)O_8$인 저온형 장석인 albite와 화학조성식이 $K(Si_3Al)O_8$인 sanidine인 고온형 장석인 sanidine이 있다. 또한 주요 광물 이외에도 화학조성식이 $(Ca,Fe,Mg)_2(SiO_4)_2$인 휘석과 티탄철석인 ilmenite($FeTiO_3$)와 감람석인 olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$ 들도 포

함되어 있음을 알 수 있다.

X-선 형광분광분석으로부터 철원지역 한탄강 유역의 현무암들의 SiO_2 중량 비는 45.2 wt%~48.4 wt%으로 나타나고 있다. 총 Fe 화합물의 중량 비는 6.20 wt%~12.8 wt%의 범위에 있음을 알 수 있었으며, 철원지역 한탄강 유역의 화산암인 현무암은 제주도 화산암에 비하여 상대적으로 많은 SiO_2 중량 비와 상대적으로 적은 양의 Fe 화합물을 포함하고 있으며, 철원지역 한탄강 유역 현무암은 알칼리 장석군이 많은 화산암의 특성을 보여주고 있음을 알 수 있다.

Mössbauer 분광 분석 결과로부터 철원지역 한탄강 유역의 모든 시료에서 다양한 clay mineral에 포함된 Fe^{3+}에 의한 2 중선이 나타난다. 또한 모든 시료들에서 $(Ca,Fe,Mg)_2(SiO_4)_2$인 휘석과 티탄철석인 ilmenite($FeTiO_3$)와 감람석인 olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$ 들에 포함되어 있는 Fe^{2+}에 의한 공명흡수선들도 나타나고 있다. 철원지역 한탄강 인근 지역의 현무암에서는 Fe^{2+}/Fe^{3+} 비가 2.27~3.42 정도임을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호-220140145).

References

[1] K. W. Min and H. I. Chin, J. of Advanced Mineral Aggregate Composites **4**, 255 (1999).
[2] E. Murad, Hyperfine Interactions **111**, 251 (1998).
[3] J. G. Stevens, A. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, and Z. Li, Hyperfine Interactions **117**, 71 (1998).
[4] 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).
[5] E. De Grave, S. G. Eeckhout, and C. A. McCammon, Hyperfine Interactions **122**, 21 (1999).
[6] V. Rusanov, R. G. Gilson, A. Lougear, and A. X. Trauwein, Hyperfine Interactions **128**, 353 (2000).
[7] S. G. Marchetti, R. Spretz, M. A. Ulla, and E. A. Lombardo, Hyperfine Interactions **128**, 453 (2000).
[8] J. Y. Kim, M.S. Thesis, Sungshin Women's Univ. Korea (2006).
[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. Korean Magn. Soc. **18**, 168 (2008).
[11] J. S. Youn, Mechanics of Rocks, Gumi press, Seoul (1955) pp. 12~21.
[12] H. Blatt, G. Middleton, and R. Murrary, Origin of sedimentary rocks 2nd ed, Prenylic 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).