

울릉도 해안지역 염기성암의 자기적 성질 연구

윤인섭*

강원대학교 방송영상학과, 강원 삼척시 중앙로1, 245-711

(2010년 6월 1일 받음, 2010년 6월 29일 최종수정본 받음, 2010년 6월 30일 게재확정)

울릉도의 해안지역에서 염기성암 시료에 대하여 X선 형광 분광 분석, Mössbauer 분광 분석 및 SQUID 분석으로 물리적 특성을 조사하여 화산암의 화학적 조성과 시료 내에 존재하는 Fe의 원자가 상태와 자기적 성질을 연구하였다. 울릉도 해안지역의 염기성암은 알칼리 장석 계열의 광물들이 주 광물로 구성되어 있으며, 적철석인 hematite(α -Fe₂O₃)을 포함한 총 Fe 화합물의 중량비는 10.6~14.5 wt%의 범위에 있음을 알 수 있었다. Mössbauer spectrum과 자기이력 곡선을 조사한 결과로부터 모든 시료들의 자기적 성질이 hematite(α -Fe₂O₃)에 의한 강자성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 또한 10 K~350 K 온도 범위에서 외부 자기장인 +1 T를 인가하고 온도에 따른 자기화의 변화를 측정된 결과로부터 41 K~60 K 사이의 온도에서 시료들의 자기전이가 나타나고 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 울릉도 염기성암, XRF, Mössbauer 효과, SQUID

I. 서 론

울릉도는 조면암과 안산암으로 형성된 중상화산으로서, 형성 시기는 신생대 3기말로 추정된다. 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.

Mössbauer 분광법은 미량의 철 원자에 대해서도 다른 실험 방법에 비해 높은 분해능을 가지며 암석내의 철의 원자가 상태 및 Fe²⁺/Fe³⁺ 비율 그리고 자기적성질 등 물리적, 화학적 상태에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있다. 또한 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)는 매우 민감한 자력계로 극히 작은 자기장을 측정하는 데 사용되며, 조셉슨 접합을 포함하는 초전도 루프를 기초로 하고 있으며, 비자성재료에 자성성분의 불순물이 포함되어 있는 경우, 불순물로부터 발생하는 미세자장 등을 감지하여 분석할 수 있다. 그러나 지금까지 Mössbauer 분광법이나 SQUID에 의한 울릉도 염기성암 내의 철 화합물과 자기적 특성에 대한 기초 연구는 거의 없는 실정이다[1-7].

본 연구에서는 울릉도 염기성암의 자기적 특성을 조사하기 위해 울릉도의 화산암을 지역별로 채취한 시료를 사용하여, 시료 내 구성 요소에 대한 정성적 및 정량적 분석을 위하여

X선 형광 실험을 수행하였으며, 시료의 자기적 특성을 연구 조사하기 위하여 Mössbauer 분광계와 초전도 양자 간섭소자(SQUID) 자력계를 사용하여 실험을 수행하였다. 특히 SQUID와 Mössbauer 분광 실험 결과를 비교함으로써, 울릉도 화산암의 자기적 특성을 조사하였다.

II. 시료채취 및 실험

본 연구에 사용된 시료들은 울릉군 북면 추산리 풍혈지역의 해안도로에서 채취한 2개의 시료(U11, U12)와 울릉군 서면 남서리 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 분말들을 골라내어 X선 형광 분석 실험과 SQUID 분석용 시료로 사용하였다. Mössbauer 분광 분석을 위한 흡수체로 사용한 시료의 면밀도는 10 mg/cm²로, 평량한 후 유압기

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

Group	Sample name	Region	Properties
U1	U11	북면 추산리 풍혈지역	염기성암
U1	U12	북면 추산리 풍혈지역	염기성암
U2	U21	서면 남서리 사태감 터널	염기성암
U2	U22	서면 남서리 사태감 터널	염기성암

(where Properties are from data of XRF measurement).

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

로 5000 psi의 압력을 가해 직경 15 mm, 두께 0.7 mm의 disk 형으로 만들었다.

본 연구에 사용된 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 시료 0.6 g과 용제(Li₂B₅O₇, 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, 전체적인 개략도는 Fig. 1과 같다. Mössbauer spectrum측정에 사용된 선원은 Rh에 확산시켜 넣은 10 mCi ⁵⁷Co 이었다. source와 detector 사이의 거리를 120 mm로 유지하였고, 최대 Doppler 속도는 ± 12 mm/sec가 되도록 조절하였다.

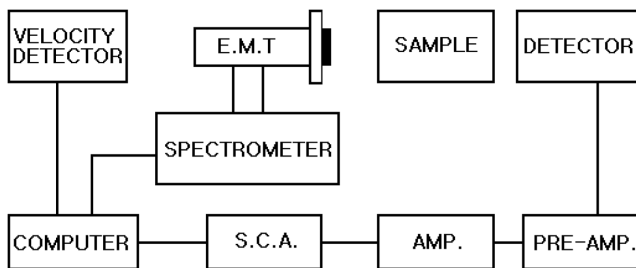


Fig. 1. Organization diagram of Mössbauer spectrometer system.

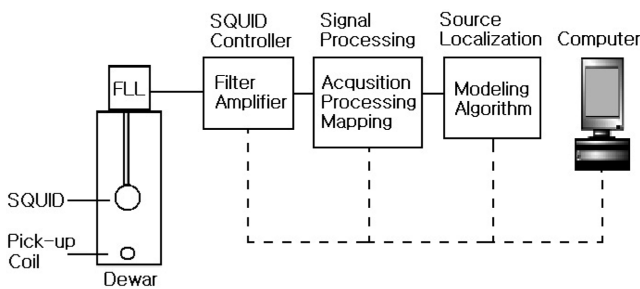


Fig. 2. Organization diagram of SQUID magnetometer system.

본 연구에 사용된 SQUID 자력계는 Quantum Design사의 MPMS이며, 전체적인 개략도는 Fig. 2와 같다. 시료들의 자기이력은 외부 자기장의 세기가 -1 T~+1 T인 범위에서 상온에서 조사했다. 그리고 10 K의 온도에서 같은 방법으로 자기이력을 측정하였다. 또한 10 K부터 350 K까지 온도를 변화시키며 외부자기장이 1 T인 조건하에서의 온도변화에 따른 자기화를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

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

제주도 화산암과 중량 비를 비교하면, 제주도 화산암에서는 SiO₂는 28.08~49.84 wt%의 범위로 염기성암과 초염기성암으로 분류되었다. 제주도 화산암의 총 Fe 화합물 중량비도 7.94~20.19 wt%의 범위로 울릉도 화산암에 비하여 고철질 광물임을 보이고 있다[8]. X-선 형광분석 결과로부터 울릉도 화산암은 제주도 화산암에 비하여 상대적으로 많은 SiO₂ 중량 비와 적은 Fe 화합물을 보이고 있으며, 울릉도 화산암은 분석결과 알칼리 장석군이 많은 화산암의 특성을 보여주고 있다. 이 장석의 대표적인 중량 비를 조사하면 SiO₂ 64.74 wt%, Al₂O₃ 18.35 wt%, K₂O 16.91 wt%로 구성되어 있다 [9-12].

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.

Fig. 3에서는 북면 추산리 풍혈지역의 해안도로 지역에서 채취한 2개의 시료 U11과 U12에 대한 Mössbauer spectra와 서면 남서리 사태감 터널 해안도로 지역에서 채취한 2개의 시료 U21과 U22에 대한 Mössbauer spectra를 보여주고 있다. 이들 Mössbauer 스펙트럼들을 분석하여 구한 Mössbauer parameter 값들을 Table III에 나타내었다. U11, U12 그리고 U13 시료는 1개의 6중선(S1)과 2개의 2중선(D1, D2)으로 분

Table II. XRF data of basic 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%)

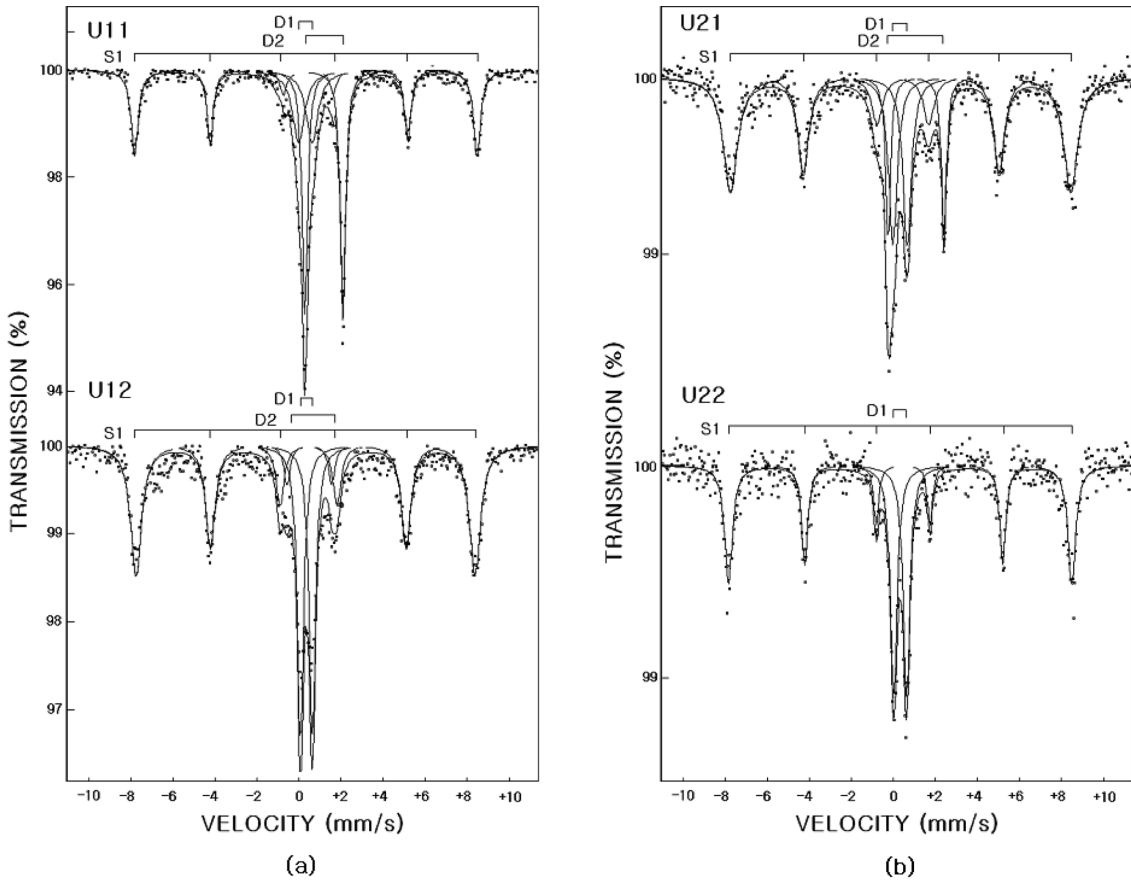


Fig. 3. (a) The Mössbauer spectra of samples (*U11*, *U12*) taken from the seaside road of Chusanri, Bukmeun. (b) The Mössbauer spectra of samples (*U21*, *U22*) taken from the seaside road of Sataegam tunnel Namseori, Seomuem.

석하였으며 *U22* 시료는 1개의 6중선(*S1*)과 1개의 2중선(*D1*)으로 분석하였다.

모든 시료들에서 6중선 *S1*의 Isomer shift(*I. S.*) 값들은 0.373 mm/sec~0.398 mm/sec이었고, Quadrupole splitting(*Q. S.*) 값은 0.0741 mm/sec~0.155 mm/sec이었으며, 초미세자기장 H_f 값은 501.0 kOe~506.1 kOe이었다. 이와 같은 결과로부터 6중선을 나타내는 철의 원자가 상태는 Fe^{3+} 이며, hematite($\alpha-Fe_2O_3$)에 의한 공명흡수선임을 알 수 있다[13]. 또한 이 결과는 X선 형광분석 결과와도 일치한다.

모든 시료들에서 나타나고 있는 2중선 *D1*의 *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 Fe^{3+} 에 의한 공명흡수선으로 볼 수 있다[10].

시료 *U11*, *U12* 및 *U21*에서 나타나고 있는 2중선 *D2*는 *I. S.* 값들이 0.691 mm/sec~1.227 mm/sec이며, *Q. S.* 값들은 1.806 mm/sec~2.549 mm/sec 이다. 따라서 이들은 Fe^{2+} 에 의해 나타나는 공명흡수선임을 알 수 있으며, XRF 분석에서 나타난 바와 같이 시료내의 olivine과 pyroxene에 포함되

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

Sample	Site	<i>I. S.</i> (mm/s)	<i>Q. S.</i> (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

어 있는 철 원자에 의한 것임을 알 수 있다. 그리고 Table III에 나타난 바와 같이 공명흡수면적이 대부분이 Fe^{3+} 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[10].

SQUID 자력계는 매우 작은 자기장을 측정할 수 있는 장치이다. 따라서 X-선 회절 무늬 분석이나, 형광분석으로 조사할 수 없었던 시료들의 자성을 조사할 수가 있다. 본 실험에서는 시료들에 -1 T~+1 T의 외부자기장을 인가하여 잔류자기, 자기포화, 보자력 등을 조사할 수 있었다. 또한 1 T 외부자기장하에서 온도 변화에 따른 magnetization을 조사하여, Mössbauer spectrum 결과와 비교하여 분석하였다.

10 K에서 측정한 모든 자기이력곡선은 잔류자기, 자기포화, 보자력의 값은 상온에서의 값보다는 크게 나타나고 있다. Mössbauer spectrum의 결과에서 magnetic hyperfine field에 의해 나타나는 6중선이 나타나는 시료들은 그 값이 다소간의 차이를 보였으나, 강자성의 형태를 갖춘 자기이력곡선의 형태를 보였다. Table III에서는 모든 시료들의 잔류자기, 자기포화, 보자력의 값을 보여주고 있다.

Table IV. SQUID values of coercivity (H_C), remanence (M_R), magnetization (M_S) in basic rocks from Ulleung island. (Unit: emu)

Group	Sample	10 K (-1 T~1 T)			300 K (-1 T~1 T)		
		H_C	M_R (10^{-3})	M_S (10^{-3})	H_C	M_R (10^{-3})	M_S (10^{-3})
U1	U11	413	13.1	57.8	149	5.68	18.6
	U12	799	48.0	138	371	21.4	63.4
U2	U21	640	109	214	300	60.4	148
	U22	809	66.8	25.0	550	55.0	12.2

저온에서는 각 도메인 내의 전자스핀이 가지고 있는 에너지가 열에너지보다 더 크므로 상온에 비해서 자기화가 크게 나타나게 된다. 모든 시료들에서 10 K의 온도에서 측정한 자기이력곡선에서의 자기포화가 상온보다 더 크게 나타나고 있으며, 자기이력곡선의 면적도 상대적으로 더 크다. 온도상승

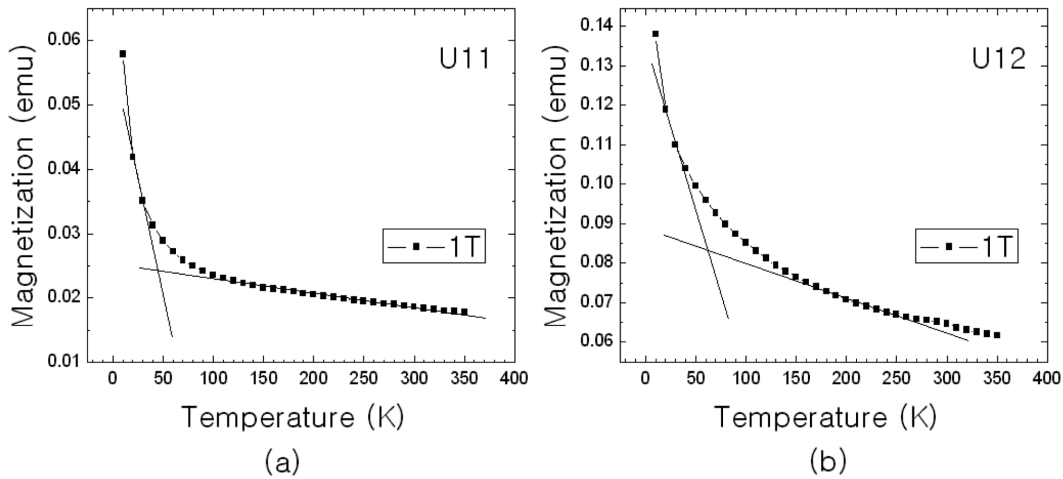


Fig. 4. Temperature dependence of magnetization at applied magnetic field of 1 T for samples (U11, U12) in the seaside road in Chusanri, Bukmeun.

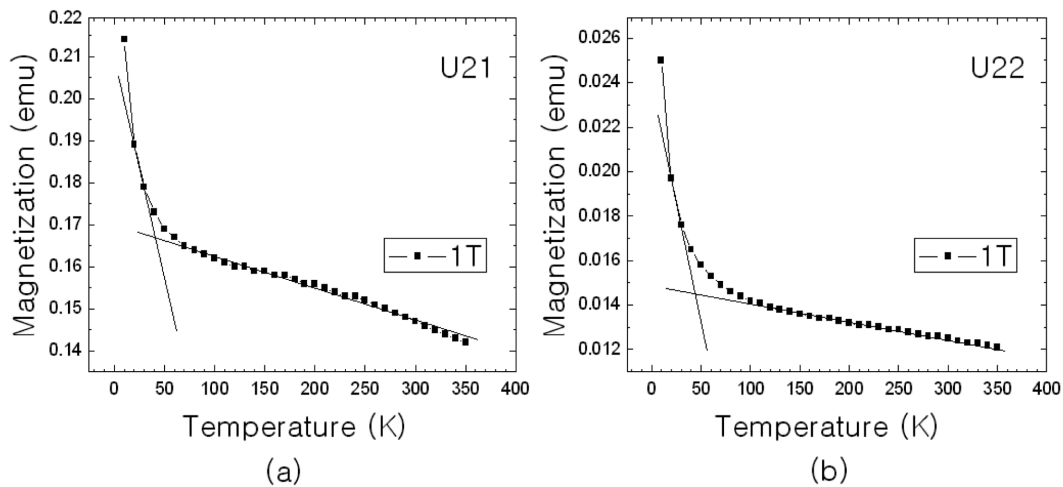


Fig. 5. Temperature dependence of magnetization at applied magnetic field of 1 T for samples (U21, U22) in the seaside road Sataegam tunnel Namseori, Seomnuen.

에 따른 자기포화의 세기의 변화는 Fig. 4와 Fig. 5와 같이 시료 U11에서 약 42 K 이상의 온도에서는 $MT=2.4 \times 10^{-5}$ emu/K이고, 약 42 K 이하에서는 $MT=7.3 \times 10^{-4}$ emu/K로 나타나고 있으며, U12의 경우에는 약 60 K 이상의 온도에서는 $MT=9.2 \times 10^{-5}$ emu/K, 약 60 K 이하에서는 $MT=8.5 \times 10^{-4}$ emu/K로 나타나고 있다. 또한 U21의 경우에는 약 41 K 이상의 온도에서 $MT=8.0 \times 10^{-5}$ emu/K, 약 41 K 이하의 온도에서는 $MT=1.1 \times 10^{-3}$ emu/K로 나타나며, U22의 경우에는 약 42 K 이상의 온도에서 $MT=8.3 \times 10^{-6}$ emu/K, 그리고 약 42 K 이하의 온도에서 $MT=2.2 \times 10^{-4}$ emu/K로 나타나고 있다. 따라서 41 K~60 K 사이의 온도에서 시료들의 자기전이가 나타나고 있음을 알 수 있다[14, 15].

시료들의 자기이력곡선은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 북면 추산리 풍혈지역의 해안도로 지역에서 채취한 2개의 시료 U11, U12는 모두 강자성 자기 이력곡선을 보였다. 또한 Fig.

7에서 보는 바와 같이 서면 남서리 사태감 터널 해안도로 지역 2개의 U21, U22 시료들 역시 모두 강자성 자기 이력곡선을 보였다. 이 결과는 Mössbauer spectra에서 H_f 값이 501.1 kOe~507.5 kOe인 hematite에 의해 나타나는 magnetic hyperfine splitting 6중선의 결과와도 일치하고 있다. 시료들의 10 K에서의 보자력은 413 emu~809 emu, 잔류자기는 1.31×10^{-2} emu~ 1.09×10^{-1} emu, 자기포화는 1.38×10^{-2} emu~ 2.14×10^{-1} emu이었다. 또한 300 K에서 보자력은 149 emu~500 emu, 잔류자기는 5.68×10^{-3} emu~ 6.04×10^{-2} emu, 자기포화는 1.22×10^{-2} emu~ 6.34×10^{-2} emu 이었다.

VI. 결 론

울릉도 북면의 해안도로와 서면의 해안도로에서 채취한 화산암 시료를 대상으로 X-선 형광 분석, Mössbauer 분광 분

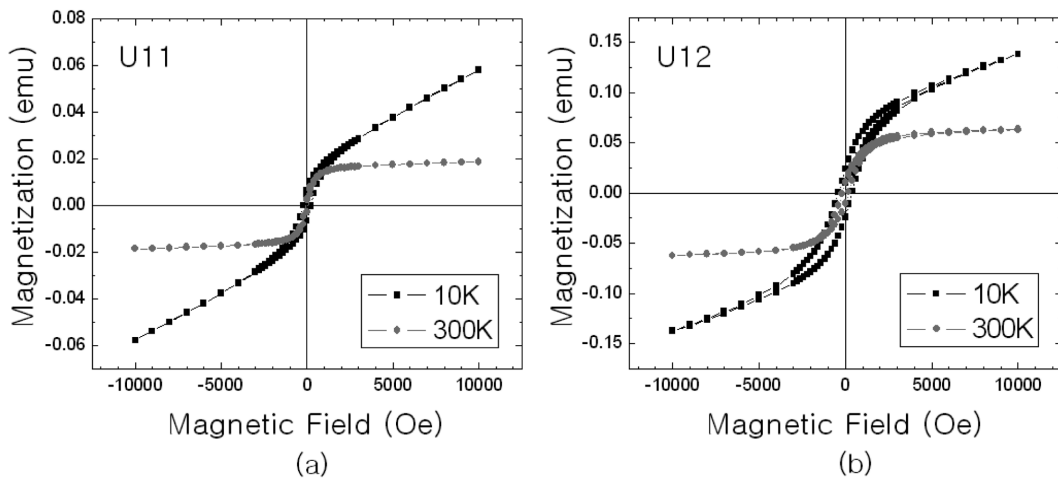


Fig. 6. Magnetization versus magnetic field curves of samples (U11, U12) for the seaside road in Chusanri, Bukmeun at 10 K and 300 K.

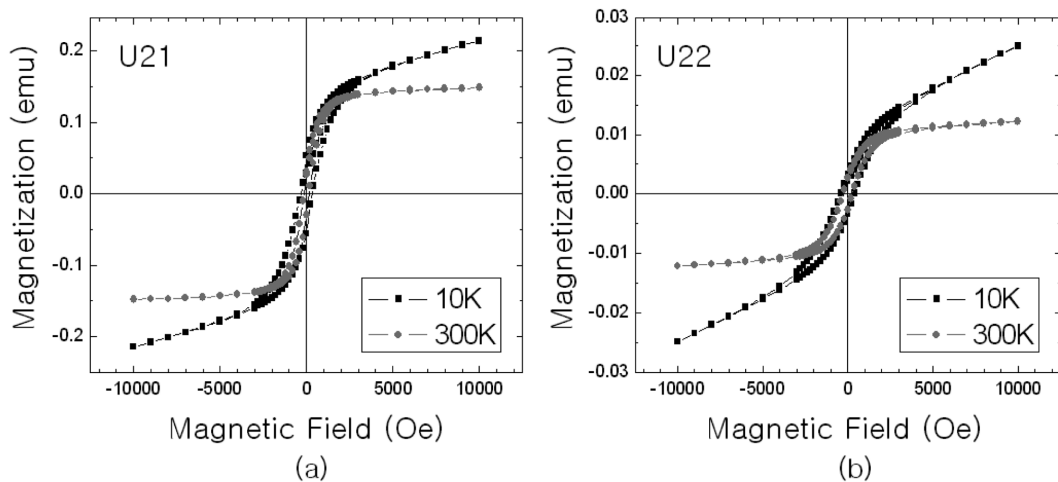


Fig. 7. Magnetization versus magnetic field curves for samples (U21, U22) for the seaside road Sataegam tunnel Namseori, Seomuen at 10 K and 300 K.

석 및 SQUID 분석으로 자기적 성질을 조사한 결과는 다음과 같다.

X선 형광분광분석으로부터 울릉도 해안지역의 염기성암들의 SiO₂ 중량 비는 45~52 wt% 으로 나타나고 있다. 또한 적철석인 hematite(α -Fe₂O₃)를 포함한 총 Fe 화합물의 중량 비는 10.6~14.5 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 초미세자기장(*H_f*) 값이 501.0~507.5 kOe인 6중선의 공명 흡수선이 나타나고 있으며, 다양한 clay mineral에 포함된 Fe³⁺에 의한 2중선도 나타나고 있다. 또한 U22를 제외한 시료들에서 화학조성식이 (Ca,Fe,Mg)₂(SiO₄)₂ 인 휘석과 티탄철석인 ilmenite(FeTiO₃)와 감람석인 olivine(Mg,Fe)₂SiO₄ 들에 포함되어 있는 Fe²⁺에 의한 공명흡수선들도 나타나고 있다. 또한 모든 시료들에서 철 화합물의 대부분이 Fe³⁺의 산화철 형태로 존재하므로 울릉도 해안지역의 염기성암들은 육상형성 화산암임을 알 수 있다.

초전도 양자 소자 실험(SQUID)을 통하여 모든 시료의 자성을 조사한 결과, 10 K에서 측정된 잔류자기, 자기포화 및 보자력의 값들은 상온에서 보다 큰 값을 보였다. 10 K~350 K 온도 범위에서 외부 자기장인 +1 T를 인가하고 온도에 따른 자기화의 변화를 측정된 결과, 모든 시료에서 SQUID 실험 결과 강자성체의 자기이력 곡선을 보였으며, 이러한 실험 결과는 시료들의 Mössbauer spectra에서 나타난 hematite(α -Fe₂O₃)에 의한 6중선의 공명 흡수선의 결과와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그리고 10 K~350 K 온도 범위에서 외부 자기장인 +1 T를 인가하고 온도에 따른 자기화의 변화를 측정된 결과로부터 41 K~60 K 사이의 온도에서 시료들의 자기

전이와 나타나고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 학사경비보조금 재원으로 강원대학교의 연구비를 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] E. Murad, *Hyperfine Interactions* **111**, 251 (1998).
- [2] J. G. Stevens, A. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, and Z. Li, *Hyperfine Interactions* **117**, 71 (1998).
- [3] 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).
- [4] E. De Grave, S. G. Eeckhout, and C. A. McCammon, *Hyperfine Interactions* **122**, 21 (1999).
- [5] V. Rusanov, R. G. Gilson, A. Lougear, and A. X. Trauwein, *Hyperfine Interactions* **128**, 353 (2000).
- [6] S. G. Marchetti, R. Spretz, M. A. Ulla, and E. A. Lombardo, *Hyperfine Interactions* **128**, 453 (2000).
- [7] S. R. Hong and J. D. Ko, *J. Kor. Mag. Soc.* **13**, 226 (2003).
- [8] W. J. Choi and J. D. Ko, *J. Kor. Mag. Soc.* **19**, 227 (2009).
- [9] 윤지선, 암의 역학, 구미서관, 서울(1955) pp. 12~21.
- [10] H. Blatt, G. Middleton, and R. Murrery, *Origin of sedimentary rocks* 2d ed, Prentice Hall, Englewood Cliffs, Newjersey (1980) p. 299.
- [11] A. N. Strahler, *Physical Geography* 4th ed. Wiley, New York (1975) p. 369.
- [12] Y. Tatsumi, H. Shukuno, M. Yoshikawa, Q. Chang, K. Sato, and M. W. Lee, *J. Petrology* **46**, 523 (2005).
- [13] M. Liu, H. Li, L. Xiao, W. Yu, Y. Lu, Z. Zhao, M. Liu, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **294**, 292 (2005).
- [14] T. Kim and J. K. Oh, *J. Magnetism* **13**, 43 (2008).
- [15] H. Ko, K. R. Choi, S. Park, I. B. Shim, S. J. Kim, and C. S. Kim, *J. Magnetism* **13**, 163 (2008).

Magnetic Properties of Basic Rock in the Seaside Area of Ulleung Island

In Seop Yoon*

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

(Received 1 June 2010, Received in final form 29 June 2010, Accepted 30 June 2010)

Magnetic properties of basic rocks samples distributed in the seaside area of Ulleung island were investigated by means of X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), Mössbauer spectroscopy and SQUID magnetometer. We found that samples were typical basic rock which had the total amount of iron compounds varies from 10.6 wt% to 14.5 wt% depending on the different regions by XRF. The Mössbauer spectra and magnetic hysteresis behaviors of the samples show ferromagnetic properties due to hematite. Also, temperature dependences of magnetization at applied magnetic field of 1 T for samples show magnetic transitions at 41 K~60 K.

Keywords : Ulleung island, basic rocks, XRF, Mössbauer effect, SQUID