

## Mössbauer 분광법과 XPS를 이용한 제주도 화산회토의 결정학적·자기적 특성 연구

홍성락 · 고정대 · 강동우

제주대학교 물리학과, 제주 690-756

승 관 철

농업과학기술원, 수원 441-707

(1998년 8월 31일 받음)

제주 지역 고도 50 m, 150 m, 400 m, 700 m, 1100 m, 1700 m의 화산회토를 채취하여 이것에 함유된 합철 점토광물과 산화철의 결정학적 및 자기적 특성을 X-선회절법과 X-선광전자분광법 그리고 Mössbauer분광법으로 조사하였다. 1100 m와 1700 m의 적갈색 화산회토에서 결정도가 높은 hematite가 X-선회절 스펙트럼으로 검출되었다. 이들 시료에 대한 XPS스펙트럼을 통해 Si-O는 SiO<sub>2</sub> 형태로 Al-Si-O는 NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 결합형태를 가지고 있음을 확인하였다. 50 m와 700 m 사이에서 채취한 4개 시료에 대한 Fe(2p<sub>3/2</sub>)전자의 결합에너지 711.4~712.0 eV로부터 화산회토의 Fe는 goethite와 점토광물의 구조철 Fe<sup>3+</sup>로 존재하며 1100 m와 1700 m에서 채취한 2개 시료에 대한 Fe(2p<sub>3/2</sub>)전자의 결합에너지 710.8 eV로부터 Fe는 hematite와 점토광물의 구조철 Fe<sup>3+</sup>로 존재함을 알 수 있었다. 이성질체 이동값으로부터 Fe의 원자가 상태는 대부분 산화된 높은 스핀 상태의 +3가임을 알 수 있었고, 20 K에서 300 K까지의 온도 범위에서 취한 화산회토의 Mössbauer스펙트럼에 의하면 goethite는 입자 크기가 매우 미세하거나 혹은 반자성 Al<sup>3+</sup>이 Fe<sup>3+</sup>과 치환되었기 때문에 초상자성 완화 현상이 나타났다고 본다. 화산회토에 함유된 goethite의 Néel온도와 포화 자기장값은 각각 약 230~260 K와 약 497~500 kOe를 갖으며, 400 m 이상의 고지대에 분포하는 화산회토에만 함유된 hematite의 Morin 전이온도는 약 250 K 부근에 존재하는 것으로 추정되었다.

### I. 서 론

토양에 함유된 점토광물과 산화철 광물들은 화학적 방법으로 정제하여 자성요업체, 전자요업체, 특수내화물, 무기염료, 자기기록매체 및 강유체의 재료로 널리 쓰이고 있어서 이 분야에 대한 물리·화학적 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3].

한국 최남단에 자리잡은 제주도는 5차례의 화산 분출에 의해 형성된 화산토로서 이들 토양의 약 70 %는 전형적인 화산회토의 특성을 그리고 약 30 %는 비화산회토의 특성을 각각 지니고 있으나, 고도에 따른 기후, 식생, 지형, 생성 연대 및 기생 화산들의 폭발 시기가 각기 다르기 때문에 화산회에서 유래된 토양일지라도 토양의 물리·화학적 특성이 매우 독특하게 나타나고 있다. 현재까지 제주도 화산회토의 광물학적 성질과 Andic 특성 등에 대해 X-선 회절법과 화학적 선택 추출법으로 많은 연구가 진행되어 이들 토양 속에 결정질 산화철과 short-range-order 합수광물인 ferrihydrite(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)가 많이 들어 있음이 확인되었다 [4,5]. 제주 지역의 화산회토는 전세계적으로 특이한 물리·화학적 성질을 가지고 있어 이 지역 환경에 관한 연구에 관심을 나타내고 있으나, 아직까지 제주 지역의 화산회토에 들어 있는 iron-bearing 광물들에 대한 결정학적, 자기적 연구는

거의 이루어지지 않은 실정이다. 그러므로 화산회토에 포함된 iron-bearing광물들의 종류와 상대 함량 및 Fe이온의 원자가 상태가 화산 분출로 형성된 화산암이 토양으로 변천되는 과정에 중요한 정보를 내포하고 있어서 iron-bearing광물들에 대한 결정학적 자기적 특성 연구는 흥미있는 과제라 할 수 있다.

토양에 들어 있는 hematite( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 goethite( $\alpha$ -FeOOH)와 같은 결정질 산화철은 평균 입자 크기가 약 200 Å 이하이고 농도가 낮으며, 또한 ferrihydrite는 비결정질 합수광물이어서 X-선 회절법, 열분석법, Fourier 변환 적외선 분광법들을 사용하면 이들의 종류, 상대 함량, 원자가 상태들에 관한 정보를 얻기란 매우 어렵다. 그러나 <sup>57</sup>Co 동위원소의  $\gamma$ -선 공명 흡수현상을 이용한 Mössbauer 분광법은 소량의 Fe원자에 대해서도 감응도와 분해능이 우수하므로 토양에 들어 있는 iron-bearing 광물의 물성 연구에 국내외적으로 널리 이용되고 있다. 토양에 함유된 hematite와 goethite와 같은 결정질 산화철의 특성에 대한 Mössbauer 연구 결과가 다수 보고되었으며 [6-8], New Zealand, Hawaii 그리고 일본 등지에 분포하는 화산회토를 대상으로 Mössbauer 분광법과 X-선 회절법 그리고 화학적 선택 추출법으로 ferrihydrite와 결정질 산화철의 특성 분석이 수행되었다 [9-11]. Janot와 Gibert [12]가 bauxite에서 Al이 치환된 goethite

와 hematite를 발견한 이후에 토양에 포함된 goethite의 대부분이 반자성  $Al^{+3}$ 이  $Fe^{+3}$ 과 치환된 상태로 존재한다는 사실이 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법으로 확인되었다 [13-15]. 근래에는 goethite와 hematite의 자기적 성질에 치환된 반자성 Al이온이 미치는 영향을 밝히기 위하여 일정 mol%까지 Al을 치환시켜 합성한 goethite와 hematite에 대한 Mössbauer 연구가 활발히 진행되고 있다 [16-20].

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)는 광전자의 결합 에너지를 측정하여 원소와 화합물의 정성적 성분 분석과 산화 상태 그리고 원소의 배위 환경 등에 관한 정보를 알려 주는 강력한 표면 분석 기술로서 다양한 고체계의 표면 연구에 주로 이용되고 있지만, 점토광물과 토양 표면의 원소와 화학적 결합 상태를 조사하는데도 응용되고 있다. Adams 등 [21]은 규산염 광물내의 Fe, Mg, Al, Si, O 전자들에 대한 core 결합 에너지를 결정하였고, Yin 등 [22]은 olivine과 pyroxene의 규산염 사면체에서 bridging 산소 원자와 non-bridging 산소 원자의 core 결합 에너지에 차이가 있음을 관측하였으며, Huntress와 Wilson [23]은 달에서 채취해 온 시료의 XPS 스펙트럼을 통해  $Fe^{2+}$ 의 특성을 나타내는  $Fe(2p)$ 선의 chemical shift를 밝혔다.

제주 지역의 화산회토에는 다량의 산화철과 수산화철이 포함되어 있음이 화학적 선택 추출법으로 확인되었지만, 아직까지 이들의 결정학적·자기적 성질에 큰 영향을 미치는 반자성 Al이온과 Fe이온의 치환 관계와 산화철의 입자 크기 효과 및 Fe의 산화 상태와 화학적 결합형태 등에 대한 정보는 거의 알려져 있지 않다. 그러므로 본 연구에서는 제주도에 광범위하게 분포하는 화산회토를 고도에 따라 채취하여 이들의 화학적 조성과 iron-bearing 광물의 종류와 특성을 조사하고, XPS스펙트럼을 통해 화산회토를 구성하는 원소와 Fe의 산화 상태 및 배위 환경 등을 조사 분석하며, 또한 Mössbauer 스펙트럼을 측정하여 iron-bearing 광물의 원자가 상태와 함량 및 자기적 특성을 밝히고자 한다.

## II. 실험 재료 및 방법

본 실험을 위해 필요한 제주 지역의 화산회토 시료는 한라산 제2 횡단도로를 따라 분포한 해발 50 m, 150 m, 400 m, 700 m, 1100 m, 1700 m 지점의 B 층위에서 채취하였다. 시료 A는 해발 50 m의 에월읍 관전동에 분포한 암황갈색에 회갈색의 반점이 있는 용강릉으로 논으로, 시료 B는 해발 150 m의 제주교도소 동쪽 약 400 m 지점에 분포한 농암회갈색의 오라릉으로 밭과 감귤원으로 이용되고 있다. 시료 C는 암황갈색의 제주릉으로 해발 400 m의 중간간 지대에 위치한 천마목장의 자연초지로 이용되고 있으며, 시료 D는 노로릉으로서 해발 700 m의 거린 사슴 남쪽 약 200 m 떨어진 도로변에 분포한 적갈색 내지 황적색의 돌이 있는 토양이다. 한라산 1100고지 서쪽 약 100 m 떨어진 분석구 지대에 분포한

시료 E는 적갈색의 잔자갈이 있는 화산분출물을 모재로 하는 적악릉이며, 시료 F는 해발 1700 m에 위치한 한라산 윗세오름 대피소 부근의 분석구 지대에 분포한 황갈색의 분석이 있는 사양토이다. 채취된 시료는 공기 중에서 충분히 건조시킨 후 2 mm 체를 통과시켜 막자 사발에 약 63  $\mu$ m 정도의 고운 분말로 갈았다. 2 mm 체를 통과한 시료는 화학적 선택 추출법에 의한 산화철 분석용으로 사용되었고, 분말 시료는 X-선 회절과 X-선 형광 분석 및 XPS 분석용으로 사용되었다. Mössbauer 흡수체는 분말 시료를 전자 저울로 Fe 양이 10 mg/cm<sup>2</sup>가 되도록 측정된 후 유압기로 5000 N/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 직경 21 mm, 두께 1 mm의 원판 모양으로 만들어 Al foil로 양면을 봉하여 사용하였다.

화산회토의 구성 광물을 조사하기 위하여 사용된 X-ray source는 Ni filter를 사용하여 얻은  $CuK_{\alpha 1}$ 선 ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )이었다. X-선 회절 스펙트럼을 얻기 위하여  $2\theta$ 를 0~80° 범위에서 scanning speed 1°/min로 수행하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20 mA이었고 가속 전압은 30 kV이었다.

화산회토 시료의 화학조성비는 950 °C에서 ignition시킨 시료와  $Li_2B_4O_7$ 를 1:5로 혼합하여 Pt-5 % Au도가니에 담아 automatic bead machine으로 1200 °C에서 fusion시켜 만든 glass bead를 X-선 형광 분석기(Philips PW-1480)로 분석하였으며, 분석시 측정 강도를 얻기 위한 전압과 전류는 각각 40 kV와 30 mA이었다.

화산회토 시료에 함유된 산화철의 함량은 dithionite-citrate와 ammonium-oxalate를 추출 용매로 사용하여 원자흡수분광계(Philips SP-800)로 분석하였다. Dithionite-citrate로 침출되는 철( $Fe_d$ )은 공기 중에서 건조시킨 시료 2 g에 sodium dithionite 2 g과 sodium citrate 20 g을 가하고 증류수 100 mL를 가하여 24시간 진탕시킨 후 다시 증류수 100 mL를 가하여 원심분리시킨 다음 위에 뜬 맑은 용액을 떠서 원자흡수분광계로 정량하였으며, oxalate로 침출되는 철( $Fe_o$ )은 건조시킨 시료 0.5 g에 pH 3.5, 0.2M  $NH_4$ -oxalate 50 mL를 가하여 암실에서 4시간 동안 진탕시킨 후 원심분리시켜 위에 뜬 용액을 떠서 원자흡수분광계로 정량하였다. 특히, 화산회토 시료에 함유된 비결정질 ferrihydrite 함량은 Childs [24]가 제안한 Ferrihydrite 함량= $Fe_o(\%) \times 1.7$  식으로 계산하였다.

화산회토 시료의 원소 전자의 결합에너지는  $5 \times 10^{-7}$  Torr의 작동 압력에서 극저온을 유지시키는 시료 chamber를 갖는 XPS(V. G. Scientific)분광기로 스펙트럼을 취해 분석하였으며, 광전자 여기를 위해 250 W의  $MgK\alpha$ X-radiation(1253.6 eV)을 source로 사용하였다. 시료의 표면 조성을 분석하기 위해 XPS 스펙트럼의 wide scan과 narrow scan은 각각 100 eV와 20 eV의 pass energy로 수행하였다. 분석에 사용된 시료가 분말 상태에서 탄소 테이프에 붙여 XPS 스펙트럼을 취했기 때문에 탄소 피크가 charge up되지 않은 탄소 테이프의 C-C 피크와 charge up된 시

료의 C-C 피크가 함께 존재하여 charge up된 시료의 C-C 피크로 보정하였다. 이 때 charge up된 시료의 보정은 Cls(C-C) 준위의 결합에너지 284.5 eV를 기준하였다.

본 실험에 사용된 Mössbauer 분광기는 Austin Science Associates 회사의 S-600으로 전기역학적 등가속도형을 이용하였으며,  $\gamma$ -ray source는 6  $\mu\text{m}$  두께의 rhodium 금속에 확산시킨 10 mCi의  $^{57}\text{Co}$ 이었다. Mössbauer 스펙트럼을 취할 때  $\gamma$ -ray source와 검출기 사이의 거리는 120 mm로 유지하고 24시간 이상 동안 공명 흡수선을 측정하여 측정계수가 약  $3 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ 이 되도록 하였으며, Doppler 속도는  $\pm 10$  m/s가 되도록 조절하였다. 저온에서 스펙트럼을 취하기 위하여 He gas를 순환시키며 20 K로부터 250 K까지 여러 온도에서 24시간 동안 공명 흡수선을 취하였다.

### III. 결과 및 논의

#### 1. X-선 형광 분석

Table 1은 고도가 다른 6개 지점에서 채취한 화산회토 시료의 화학적 조성을 XRF로 분석한 결과이다. 시료 A를 제외한 5개 시료들의  $\text{SiO}_2$  함량이 25.92~56.64 wt%로 분석되어 이들 모재가 염기성 현무암임을 알 수 있으며, 해발 50 m 지점의 시료 A에서는 63.31 wt%로 타 시료에 비해 높게 나타나고 있다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량은 시료 D, E, F에서 19.62~21.43

wt%로 높게 나타났으며, 시료 A, B, C에서는 14.38~15.68 wt%로 비슷하였다. 특히, 산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )함량은 고지대에 분포한 시료 E와 F에서 각각 17.71 wt%와 15.87 wt%로 분석되어 저지대에 분포한 시료의 함량에 비해 약 1.5배 이상 높게 나타났고, 시료 A에서가 8.02 wt%로 가장 낮게 나타났다. 이 결과에서 볼 수 있듯이 제주 지역의 화산회토 시료에 함유된 산화철 함량이 New Zealand나 일본 지역에 분포하는 화산회토에 비해 높게 나타났는데 [9,11], 이것은 제주 지역의 화산회토가 함철고토광물을 많이 함유한 현무암으로부터 생성되었기 때문으로 보여진다.

#### 2. 화학적 선택 추출 방법에 의한 산화철 분석

화학적 선택 추출법에 의해 분석된 화산회토 시료들의 산화철 특성은 Table 2와 같다. 산성의 oxalate용액은 allophane과 ferrihydrite와 같은 short-range-order 광물은 물론 Fe-유기 복합체도 용해시킬 수 있고, dithionite-citrate 용액은 Fe-유기 복합체와 ferrihydrite 및 입자 크기가 작은 goethite와 hematite 등을 용해시킬 수 있다. Child [24]에 의해 제안된 식을 써서 ferrihydrite 함량을 계산한 결과 시료 A에서 12.4 g/kg으로 가장 낮고, 시료 D에서 73.1 g/kg으로 가장 높았으며, 그의 시료들에서는 32.5~54.2 g/kg으로 비교적 낮게 나타났다. 이것은 ferrihydrite 함량이 저지대의 암갈색토에서는 낮고, 강수량이 많은 700 m와 1100 m

Table 1. Chemical compositions of volcanic ash soil samples measured by XRF. (wt%)

Sample	Height(m)	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3^*$	$\text{TiO}_2$	MnO	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	L.O.I**	Total
A	50	63.31	14.38	8.02	1.42	0.14	0.22	0.81	1.65	0.75	0.07	8.86	99.63
B	150	51.05	15.68	12.40	2.44	0.19	0.77	2.36	1.33	0.60	0.28	12.29	99.37
C	400	56.64	15.33	9.77	1.73	0.19	0.36	1.62	1.80	0.51	0.14	11.33	99.44
D	700	39.59	19.62	11.74	2.11	0.15	0.44	1.68	1.30	0.90	0.78	21.55	99.86
E	1100	25.92	20.90	17.71	3.70	0.20	3.16	6.56	0.77	0.44	0.57	20.02	99.95
F	1700	34.09	21.43	15.87	2.28	0.17	0.98	2.37	1.27	0.85	0.47	20.08	99.86

\*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : Total Fe

\*\* L. O. I : Loss on Ignition

Table 2. Selected dissolution of Fe from volcanic ash soil samples in Cheju Island. \*  $\text{Fe}_t$  : Total Fe measured by XRF.  $\text{Fe}_o$  : The amount of Fe extracted with acid ammonium oxalate treatment.  $\text{Fe}_d$  : The amount of Fe extracted with dithionite - citrate treatment.

Sample	Height(m)	$\text{Fe}_o$	$\text{Fe}_d$	$\text{Fe}_o/\text{Fe}_d$	$\text{Fe}_d - \text{Fe}_o$	$\text{Fe}_t^*$	Ferrihydrite
			g/kg			g/kg	
A	50	7.3	34.8	0.21	27.5	80.2	12.4
B	150	19.1	47.2	0.40	28.1	124.0	32.5
C	400	25.9	34.1	0.76	8.2	97.7	44.0
D	700	43.0	33.3	1.29	-9.7	117.4	73.1
E	1100	31.9	53.7	0.59	21.8	177.1	54.2
F	1700	21.4	29.9	0.72	8.5	158.7	36.4

사이의 고지대에 분포하는 적갈색 화산회토에서 높게 나타난다는 연구 결과 [5]와 같은 경향을 보이고 있다. Dithionite-citrate로 침출되는 Fe함량은 시료 B와 E에서 47.2 g/kg과 53.7 g/kg으로 높았고, 시료 A, C, D에서 33.3~34.8 g/kg으로 비교적 높았으며, 시료 F에서 29.9 g/kg으로 가장 낮았다. 그리고 입자 크기가 작은 goethite나 hematite와 같은 결정질 산화철의 함량을 의미하는  $Fe_d-Fe_o$  값은 시료 A, B, E에서 21.8~27.5 g/kg으로 높게 분석되어 이들 시료에는 결정질 산화철이나 혹은 이들의 복합체가 다량 함유되어 있음을 알 수 있다. 특히, 시료 D인 경우는  $Fe_d-Fe_o$  값이 -9.7 g/kg으로 측정되어 결정질 산화철보다는 Fe-유기복합체나 혹은 ferrihydrite가 더 많이 들어 있음을 알 수 있다.

### 3. X-선 회절도 분석

Fig. 1은 제주 지역의 화산회토 시료에 대한 상온 X-선 회절도를 나타낸 것이다. Fig. 1에 나타난 대부분의 강한 회절 피이크들은 quartz( $SiO_2$ )에 의한 피이크를 나타내고,  $2\theta$ 가  $23.6^\circ$ ,  $24^\circ\sim 29^\circ$ ,  $30.5^\circ$ ,  $32.4^\circ$  부근의 피이크는 feldspar( $NaAlSi_3O_8$ )에 의한 피이크를,  $12.6^\circ$ ,  $19.8^\circ$ ,  $34.9^\circ$ ,  $44.5^\circ$  부근의 피이크는 mica에 의한 피이크를 나타내며,  $6.3^\circ$  부근에서는 chlorite와 vermiculite로 보이는 일차광물에 의한 피이크가 약하게 나타나고 있다. 이로부터 제주 지역의 화산회토에는 quartz와 feldspar가 주성분을 이루고 있고, 이외에 mica를 포함한 소량의 일차광물도 들어 있음을 알 수 있다. 산화철 광물에 의한 회절 피이크는 700 m 이하의 저지대에 분포하는 시료들에서는 나타나지 않고 있

다. 이들 시료에 산화철 광물이 함유되어 있지만, 이를 확인할 수 있는 뚜렷한 회절 피이크가 나타나지 않은 것은 산화철 광물들의 격자 구조에서 Al이온과 같은 불순물이 Fe이온과 다량 치환되어 회절 피이크 위치가 이동되어 quartz, feldspar, mica 등에 의한 강한 회절 피이크 위치와 겹쳐져 피이크 폭이 넓어졌기 때문이거나 혹은 이들 시료에 함유된 결정질 산화철의 함량이 매우 적기 때문으로 생각된다. 그러나 해발 1100 m와 1700 m 지점에 분포한 시료 E와 F에서는  $2\theta$ 가  $33.3^\circ$ ,  $35.8^\circ$ ,  $24.3^\circ$  부근에서 hematite에 의한 회절 피이크가 나타남을 볼 수 있다.

이로부터 시료 E와 F에는 결정도가 높은 hematite가 약 10% 이상 함유되어 있음을 알 수 있다 [6]. 전체계 토양에 가장 흔한 산화철 광물인 goethite는  $2\theta$ 가  $21.3^\circ$ ,  $36.7^\circ$ ,  $33.3^\circ$  부근에서 나타나는 회절 피이크로 쉽게 식별할 수 있다. 그렇지만 모든 시료에서 goethite의 존재를 식별할 수 있을 만한 뚜렷한 회절 피이크가 나타나지 않고 있다. 이러한 현상은 모든 시료에 함유된 goethite의 격자 내에서 Fe이온과 치환된 Al이온의 함량 증가로 인해 피이크의  $2\theta$  위치가 이동하여 hematite의  $2\theta$  위치  $35.8^\circ$ 와 quartz의  $36.6^\circ$ 와 mica의  $35.7^\circ$ 에 대한 회절 피이크와 겹쳐져 피이크 폭이 넓어졌기 때문에 나타난 것으로 해석할 수 있다 [25]. Table 2의  $Fe_o$  함량으로부터 모든 시료에 ferrihydrite가  $12.4\sim 73.1$  g/kg 정도 들어 있음이 화학적 선택 추출법으로 확인되었지만, ferrihydrite에 의한 X-선 회절 피이크는 모든 시료에서 나타나지 않고 있다. 토양 시료에 ferrihydrite가 들어 있더라도 그 함량이 약 100 g/kg 이하이면 XRD는 물론 DXRD(Differential X-ray Diffraction)로도 검출할 수 없다 [11]. 이로부터 제주 지역의 화산회토에는 비결정질 ferrihydrite가 최대 100 g/kg 이하 함유되어 있음을 알 수 있다.

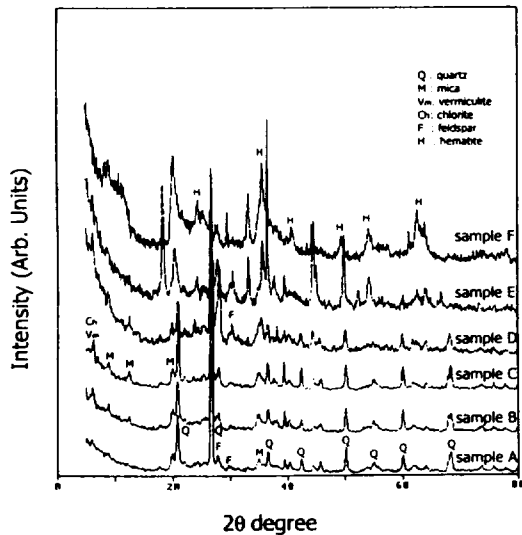


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of volcanic ash soil samples in Cheju Island.

### 4. XPS Spectrum

제주도에 분포하는 화산회토의 원소 성분과 Fe의 산화 상태 및 배위 환경 등을 조사 분석하기 위하여 X-선 광전자 분광 실험을 실시하였다. Fig. 2는 화산회토 시료에 대한 XPS spectrum의 wide scan을 취한 것이다. 이 그림에서 광전자의 평균 결합 에너지가 531.5 eV에서 O(1s), 23.5 eV에서 O(2s), 101.5 eV에서 Si(2p), 152.5 eV에서 Si(2s), 73.5 eV에서 Al(2p), 118.5 eV에서 Al(2s), 282.5 eV에서 C(1s), 403.5 eV에서 N(1s), 364.5 eV에서 Ca(2p), 711.4 eV에서 Fe(2p)원소들이 공통으로 검출되었고, K, Na, Mg, Ti 원소들은 검출 한계(0.1 wt%)범위 내에 있지 않아서 검출되지 않았다. 그러나 결합 에너지 852.4 eV 위치에 나타난 피이크가 Ni 2p 준위에서 방출된 전자의 결합 에너지에 기인한 것인지 아니면 Fe 2s 준위에서 방출된 전자의 결합 에너지에 기인한 것인지는 분명치 않다. 그리고 결합 에너지 745.5 eV와 767.5 eV 위치에 나타난 피이크는 대단히 강한 O KLL

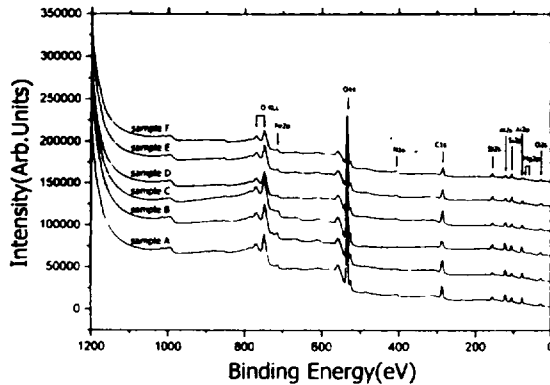


Fig. 2. Wide-scan ESCA survey spectra of the elements in crushed volcanic ash soils in Cheju Island, sample A, B, C, D, E and F.

Auger 전자선이고, 282.5 eV에 위치한 피이크는 탄소 1s 준위의 전자 결합 에너지에 해당한다. 따라서 XPS spectrum의 wide scan 분석을 통하여 모든 시료의 표면에는 Si, Al, O, Ca, Fe, N 등의 원소가 공통적으로 존재함을 알 수 있으며, 이 결과는 Table 1에 나타난 X-선 형광 분석 결과와도 좋은 일치를 보이고 있다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 시료에서 Si 2p 준위의 결합 에너지가 101.5 eV 위치에서 피이크로 나타나는 데, 이것은 SiO<sub>2</sub> 또는 규산염 광물의 Si<sup>4+</sup> 2p 준위의 결합 에너지 값과 거의 일치하고 있다. 순수 비금속 원소인 Si에 대한 XPS spectrum 상에는 Si(2p<sub>3/2</sub>) 전자에 대한 피이크는 결합 에너지 99 eV에서 나타나고, Si(2p<sub>1/2</sub>) 전자인 경우는 100 eV 위치에서 나타나며, SiO<sub>2</sub>와 일산화물인 경우는 Si 2p 준위의 결합 에너지가 약 103 eV와 약 100~103 eV 사이에서 피이크로 나타난다 [26]. 이로부터 모든 시료에서 102.5 eV의 결합 에너지 위치에서 나타난 피이크는 Si-O 결합 상태를 이루는 SiO<sub>2</sub> 또는 규산염 광물의 Si<sup>4+</sup> 2p 준위 전자의 결합 에너지에 기인한 것으로 판단된다. Al인 경우 Al 2p 준위의 결합 에너지가 모든 시료에서 73.5 eV 위치에서 피이크로 나타나고 있다. 고순도의 cyanite와 sillimanite(AlSiO<sub>5</sub>) 및 mullite(Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>)에 대한 XPS 연구에 있어서는 Al(2p) 전자로 인한 피이크가 74.9 eV와 75.0 eV의 위치에서 나타나고 있으며 [27], albite(NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)와 garnet([MgFe]<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>)에 대한 XPS 연구에서는 Al(2p) 전자로 인한 피이크가 73.8 eV와 74.5 eV의 위치에서 각각 나타나고 있다 [21]. 또한 Al-Si-O 결합 형태를 갖는 규산염 광물에서 6 fold 배위의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 4 fold 배위의 KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>보다 Al 2p 준위의 이온화 에너지가 약 1.4 eV 만큼 작게 나타나고 있다. 모든 시료에서 Al 2p 준위의 결합 에너지 73.5 eV가 규산염 광물의 Al(2p) 준위의 결합 에너지에 비해 약 0.9~1.5 eV만큼 작게 나타나고 있

지만, albite의 Al(2p) 준위의 결합 에너지와는 실험 오차 범위 내에서 거의 일치함을 보이고 있다. 이러한 사실들로 미루어 보아 제주 지역의 화산회토 시료에 포함된 규산염 광물은 SiO<sub>2</sub>와 4 fold 배위 구조를 갖는 feldspar가 주성분임을 알 수 있다.

Fig. 3은 화산회토 시료에 들어 있는 Fe(2p<sub>3/2</sub>) 전자의 결합 에너지를 700~740 eV 범위에서 narrow scan을 취한 XPS spectrum이다. 6개 시료에서 Fe의 2p 준위에서 방출되는 전자의 결합 에너지의 범위는 710.8~712.0 eV로 나타나고 있다. 분석 시료들에 함유된 Fe(2p) 전자의 결합 에너지 값은 금속 Fe의 2p<sub>3/2</sub> 준위에서 방출되는 전자의 평균 결합 에너지 707 eV에 비해 약 3.8 eV~약 5.0 eV까지 높게 나타나고 있다. 이처럼 분석 시료에 따라 Fe(2p<sub>3/2</sub>) 전자의 결합 에너지가 금속 Fe보다 약 3.8 eV~약 5.0 eV까지 chemical shift가 일어난 것으로 보아 시료마다 Fe-O 결합 상태가 약간씩 다른 것으로 추정된다. 본 연구에 사용된 시료 A, B, C, D에서 Fe(2p<sub>3/2</sub>) 전자의 결합 에너지 711.4~712.0 eV는 순수 goethite와 iron-bearing 점토광물의 구조철 Fe<sup>3+</sup>의 2p<sub>3/2</sub> 전자의 결합 에너지 값과 거의 일치함을 보이고 있고, 시료 E와 F에서 Fe(2p<sub>3/2</sub>) 전자의 결합 에너지 710.8 eV는 순수 hematite와 maghemite 및 iron-bearing 점토광물

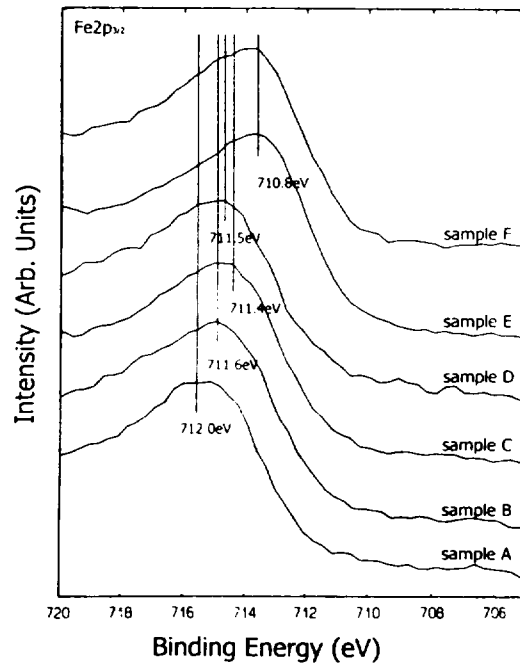


Fig. 3. Iron(2p<sub>3/2</sub>) electron binding energies for crushed volcanic ash soils in Cheju Island, sample A, B, C, D, E and F. Note that binding energy shifts of 6 samples are +3.5 eV, +3.3 eV, +3.4 eV, +2.9 eV, and 3.4 eV, respectively.

의 구조철  $Fe^{3+}$ 의 결합 에너지 값과 좋은 일치성을 보이고 있다 [28,29]. 또한 Fig. 3에서 볼 수 있듯이  $Fe^{3+}$ 에 기인한 피크가 broad하게 나타나면서 다중선 분열 패턴을 보이고 있다. 이처럼 다중선 분열 패턴을 보이는 것으로 보아 화산 회토에는 적어도 두 종류 이상의 산화철 상이 포함되어 있는 것으로 분석된다. 현재까지 제주 지역의 토양에 함유된 산화철에 대한 Mössbauer 연구 [30]에서 hematite와 goethite 및 ferrihydrite가 제주 지역의 토양을 구성하는 주된 산화철 광물임이 확인되고 있지만, 아직까지 제주 지역의 토양에서 maghemite와 magnetite는 검출되지 않고 있다. 그러므로 Fig. 3에 나타난 XPS spectrum에서 시료 A, B, C, D의  $Fe(2p_{3/2})$  전자의 결합 에너지 위치에 나타난 broad한 피크는 주로 goethite와 iron-bearing 점토광물의 구조철  $Fe^{3+}$ 에 그리고 시료 E와 F에서 생긴 broad한 피크는 hematite와 iron-bearing 점토광물의 구조철  $Fe^{3+}$ 에 각각 기인한 것으로 해석할 수 있다. 일반적으로  $Fe^{2+}$ 의 2p 준위 전자의 결합 에너지에 의한 피크는  $Fe^{3+}$ 의 2p 준위 전자의 결합 에너지보다 약 2.5 eV만큼 낮은 위치에서 나타난다 [23]. 그런데 Fig. 3에서 보는 바와 같이  $Fe^{2+}$ 의 2p 준위 전자의 결합 에너지에 기인한 피크는 모든 시료에서 나타나지 않고 있다. 이것은  $Fe^{2+}$ 에 기인한 피크가  $Fe^{3+}$ 의 2p 준위 전자의 결합 에너지 위치에서 나타난 broad한 피크의 배경에 의해 가려졌거나 아니면 시료 내에 구조철  $Fe^{2+}$ 이 존재하지 않는 것으로 해석할 수 있다. 그렇지만 Fig. 4에 나타난 Mössbauer spectrum에서는 소량의  $Fe^{2+}$ 에 기인한 공명 흡수선이 나타나고 있으므로 이는  $Fe^{2+}$ 의 피크가 주로 broad한  $Fe^{3+}$  피크의 배경에 의해 가려져 구별할 수 없는 것으로 생각된다.

### 5. Mössbauer spectrum

20 K로부터 300 K까지의 영역에 걸쳐 제주 지역의 화산 회토 시료에 대한 Mössbauer spectrum을 취하였다. 이때 100 K로부터 250 K까지는 25 K 간격으로 그리고 250 K와 300 K 사이에서는 50 K 간격으로 spectrum을 취하였다. 이와 같이 얻은 spectrum 중 일부를 Fig. 4에 나타내었다. 300 K에서 취한 spectrum에서 시료 A와 B는 상자성 제이철 이온( $Fe^{3+}$ )과 제일철 이온( $Fe^{2+}$ )의 전기 사중극자 분열에 의한 2 쌍의 doublet  $D_1$ 과  $D_2$ 로 구성되고 있으며, 시료 C, D, E, F는 2 쌍의 doublet  $D_1$ 과  $D_2$  및 초미세 자기 분열에 기인한 sextet  $S_2$ 로 이루어지고 있다.

20 K에서 취한 spectrum에서는 300 K에서 취한 spectrum과는 달리 상자성  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{2+}$ 에 기인한 doublet  $D_1$ 과  $D_2$ 는 물론 초미세 자기분열로 인한 sextet  $S_1$ 과  $S_2$ 가 모두 나타나고 있다. 300 K spectrum에 나타난 상자성  $D_1$ 성분의 이성질체 이동값과 전기 사중극자 분열값이 0.32~0.38 mm/s와 0.51~0.67 mm/s, 상자성  $D_2$ 성분의 이성질체 이동값과 전기 사중극자 분열값이 1.08~1.18 mm/s와 2.66~2.99 mm/s로 계산된다. Fig. 4에 나타난 상자성  $D_1$ 과  $D_2$ 성분의 공명흡수면적은 화산회토 시료에 함유된 Fe의 원자가 상태가 대부분 산화된 강한 공유 결합성 +3가임을 보여주고 있다. 또한 고지대에 분포한 화산회토일수록 Fe의 산화가 많이 이루어졌음을 알 수 있다. 이러한 사실은 고도가 높ی짐에 따라  $Fe^{3+}$ 의 전자 결합 에너지가 감소함을 보인 XPS 분광 실험의 결과와도 잘 일치하고 있다. 300 K에서 취한 spectrum의 중심부에 위치한 doublet  $D_1$ 은 ferrihydrite와 초상자성 goethite 및 iron-bearing 점토광물의 구조철  $Fe^{3+}$ 로 인해 나

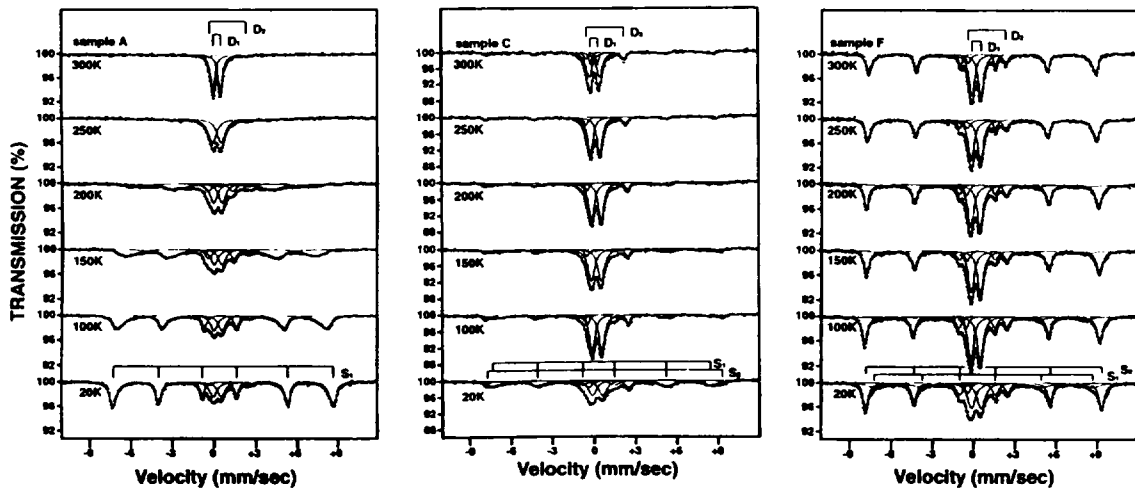


Fig. 4. Mössbauer spectra of volcanic ash soil samples in Cheju Island at various temperatures, sample A, C and F.

타난 것으로 분석된다. 시료 A, B, C, F의 300 K spectrum에 나타난 doublet  $D_2$ 의 이성질체 이동값과 전기 사중극자 분열값 1.12~1.14 mm/s와 2.66~2.76 mm/s는 chlorite와 augite의 Mössbauer 뱀뿔변수값과 거의 일치하고, 시료 D와 E의 1.08~1.18 mm/s와 2.96~2.99 mm/s는 olivine과 hornblende의 뱀뿔변수값과 좋은 일치를 보이고 있다. 이 결과로 보면 시료 A, B, C, F에는 일차광물 chlorite와 augite가 우세하고, 시료 D와 E에는 olivine과 hornblende 등이 많이 들어 있음을 알 수 있다. 특히 시료 C, D, E, F에서는 507.3~512.4 kOe의 초미세 자기장값을 갖는 sextet  $S_2$ 가 전체 공명 흡수면적의 14.3~45.2%를 차지하고 있다. 입자 크기가 180 Å 이상인 합성 hematite와 200 Å 이상인 합성 goethite인 경우 이들의 초미세 자기장값은 300 K에서 각각 518 kOe와 382 kOe를 가지며, lepidocrocite는 77 K 이상에서는 초미세 자기분열이 나타나지 않는다 [31]. 그러므로 해발 400 m 이상의 지역에 분포하는 화산회토에는 고도가 높아질수록 결정도가 높은 hematite가 많이 들어 있음을 알 수 있다. 이것은 화산분출 시기의 차이로 인해 화산회 퇴적물이 해발 400 m 이하 지역의 토양에 비해 풍화를 덜 받았을 뿐만 아니라 고도가 높은 지역일수록 강수량이 많아 화산회토 내의 Fe-유기 복합체에서 유기물질의 방출은 많아지지만 풍화에 대한 저항성이 강한 Fe가 산화철의 형태로 남는 양이 많았기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 화산회토 시료에 함유된 goethite와 hematite의 온도에 따른 이성질체 이동 값의 변화를 나타낸 것이다. 이 두 그림에서 보는 바와 같이 goethite는 온도 증가에 따른 이성질체 이동값의 변화가 좋은 선형성을 보이고 있고, hematite인 경우는 100 K와 300 K 사이의 온도 영역에서 좋은 선형성을 나타내고 있다. Fig. 5로부터 계산된 화산회토 시료의 goethite와 hematite의 단위 온도당 이성질체 이동값이 각각  $-0.00065 \text{ mm/s}\cdot\text{K}$  ~  $-0.00071 \text{ mm/s}\cdot\text{K}$ 와  $-0.00077 \text{ mm/s}\cdot\text{K}$  ~  $-0.00087 \text{ mm/s}\cdot\text{K}$ 로 나타나 시료 채취 지역에 따른 차이는 거의 없고 이론값과 비교적 잘 일치하였다. 화산회토 시료에 함유된 goethite의 단위 온도당 이성질체 이동값이 이론값에 비해 약간 작게 나타나고, hematite는 이론값보다 다소 크게 나타나고 있다. 이것은 이들 시료에 함유된 goethite와 hematite가 순수 물질이 아니라 토양 생성 과정에서 Al이온, Ti이온과 같은 불순물이 Fe이온과 치환되어 형성된 Fe산화물이기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 화산회토 시료에 함유된 goethite와 hematite에 대한 온도에 따른 전기 사중극자 분열값의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6(a)에서 goethite의 전기 사중극자 분열값은 20 K로부터 200 K까지의 온도 영역에서 0.002~0.06 mm/s로 거의 일정한 분포를 나타내고 있고, goethite의 초상자성 완화 현상이 극명하게 나타난 200 K에서부터 300 K 사이의 온도 영역에서는 시료 A, B, C인 경우는 0.51~0.57 mm/s 사이에서 그리고 시료 D, E, F인 경우는 0.66~0.69 mm/s

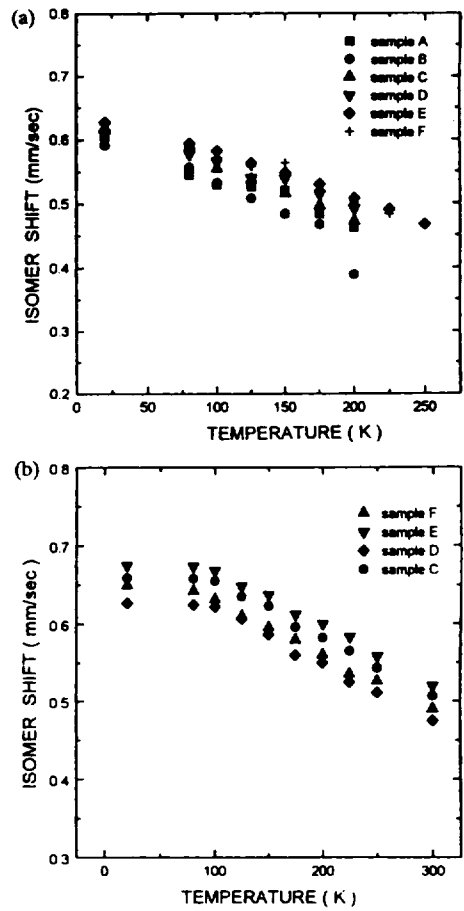


Fig. 5. Isomer shift of (a) goethite and (b) hematite in volcanic ash soil samples in Cheju Island at various temperatures.

사이에서 거의 일정한 분포를 나타내고 있다. 특히, 80 K와 200 K 사이에서는 goethite의 전기 사중극자 분열값이 음의 값을 나타내고 있어 이 온도 범위에서 goethite는 반강자성을 가짐을 알 수 있다. 그러나 순수 goethite는 Néel 온도가 400 K로서 300 K에서는  $-0.26 \text{ mm/s}$ 의 전기 사중극자 분열값을 나타내는 반강자성을 가지며, Néel 온도 이상에서는 약  $0.5 \text{ mm/s}$ 의 전기 사중극자 분열값을 나타내는 상자성을 가진다. 또한 Fe가  $\text{Fe}^{3+}$  상태에서는  $3d^5$  상태에 있어서 가전자 기여분은 최대 전기장 기울기에 전혀 기여할 수 없고, 오직 Fe이온 주위의 O이온이나 반자성 Al이온에 의한 격자 기여분만이 최대 전기장 기울기에 영향을 미치게 되므로 80 K와 200 K 사이에서 goethite의 전기 사중극자 분열값이 순수 goethite의 값보다 크게 나타난 것은 goethite 격자 구조에서 반자성  $\text{Al}^{3+}$ 와  $\text{Fe}^{3+}$ 가 동형 치환되어  $\text{Fe}^{3+}$ 의 자기 모멘트와 c-축 사이각을 변화시켰거나 아니면  $\text{Fe}^{3+}$ 보다 이온 반경

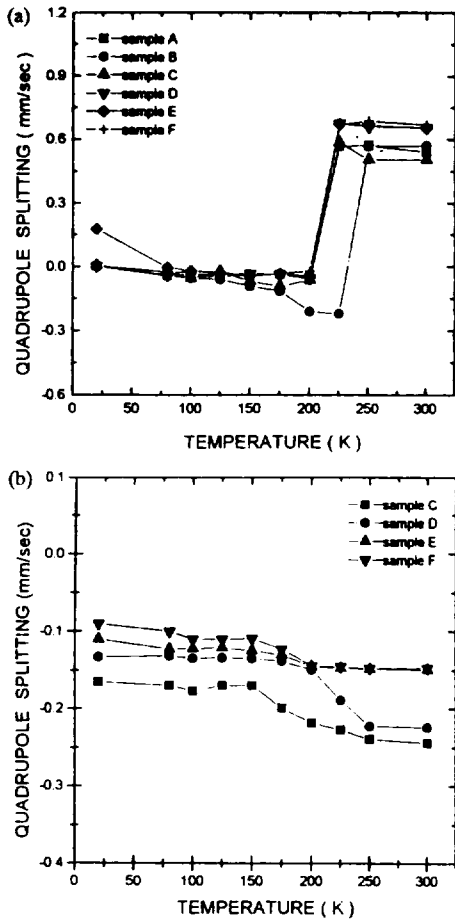


Fig. 6. Quadrupole splitting of (a) goethite and (b) hematite in volcanic ash soil samples in Cheju Island at various temperatures.

이 큰  $Al^{3+}$ 가 치환됨으로써 격자 수축이 균일하게 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다. 그리고 200 K와 300 K 사이에서는 온도 증가에 따라 goethite의 전기 사중극자 분열값에 뚜렷한 변화가 나타나지 않은 것으로 보아 Fe-O의 결합 상태나 혹은  $Fe^{3+}$ 와  $Al^{3+}$ 의 치환이 열적 영향을 거의 받지 않은 것으로 분석된다. 그러므로 Néel 온도 이상에서는 goethite의 전기 사중극자 분열이 반자성  $Al^{3+}$ 의 치환 영향을 거의 받지 않고, Néel 온도 이하에서는  $Al^{3+}$ 의 치환 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 온도 증가에 따른 hematite의 전기 사중극자 분열값의 변화를 나타낸 Fig. 6(b)에서 전기 사중극자 분열값이 시료들에 따라 약간씩 다르나, 온도 증가에 따른 변화는 거의 같은 양상을 보이고 있다. 시료 C와 D인 경우 20 K에서부터 150 K까지의 온도 범위에서 hematite의 전기 사중극자 분열값이  $-0.17$  mm/s와  $-0.13$  mm/s로

거의 일정하게 유지되다가 온도 증가에 따라 크게 감소하여 250 K 부근에서부터 300 K까지는  $-0.24$  mm/s와  $-0.22$  mm/s로 또다시 일정하게 유지되고 있다. 시료 E와 F에서는 20 K에서부터 175 K까지의 온도 범위에서 hematite의 전기 사중극자 분열값이  $-0.13$  mm/s와  $-0.11$  mm/s로 거의 일정하게 유지되다가 온도 증가에 따라 크게 감소한 후 250 K 부근에서부터 300 K까지는  $-0.15$  mm/s로 다시 일정한 분포를 보이고 있다. 순수 hematite의 Curie 온도와 Morin 전이온도는 각각 약 955 K와 260 K이다 [31]. 시료 E와 F인 경우 20 K와 150 K 사이의 온도에서 전기 사중극자 분열값이 약한 강자성을 갖는 hematite의 사중극자 분열값보다 다소 크게 나타난 것으로 보아 전기장 기울기의 주축이 [111] 결정축 방향과 다소 큰 경사를 이루고 있음을 알 수 있다. 150 K와 175 K에서부터 250 K까지의 온도 범위에서는 온도 증가에 따라 hematite의 전기 사중극자 분열값이 빠르게 감소하는 양상을 나타나고 있는데, 이것은 약한 강자성 상의 전자 스핀 방향이 (111)면 쪽으로 회전하기 때문에 나타난 것으로 생각된다. 시료 C와 D인 경우는 150 K 부근에서부터 그리고 시료 E와 F인 경우는 175 K 부근에서부터 전자 스핀이 (111)면 쪽으로 점진적으로 회전이 시작되어 약 250 K 부근에서 회전이 완료된 것으로 보인다. 이로부터 화산회토 시료 C, D, E, F에 함유된 hematite는 약한 강자성 모멘트를 가지며 Morin 전이온도는 약 250 K 부근에 존재하는 것으로 추정된다.

Fig. 4에 나타난 온도에 따른 Mössbauer spectrum에서 goethite의 초미세 자기분열로 인해 나타난 sextet  $S_1$ 이 80 K 이상에서부터 온도가 증가함에 따라 흡수선 폭이 넓어지다가 200 K와 250 K 사이에서는 상자성 doublet으로 붕괴되는 초상자성 완화 현상이 나타남을 볼 수 있다. Kündig 등 [32]과 van der Krann과 van Loef [33]은 100 Å 이하의 미세한 산화철에서 초상자성 완화 현상이 나타난다고 하였고, 실제로 약 100 Å의 goethite가 함유된 토양에서 초상자성 완화를 보이는 Mössbauer spectrum이 다수 관측되고 있다 [13-15]. 모든 시료의 X-선 회절도에서 goethite의 회절 피이크가 나타나지 않았을 뿐만 아니라 20 K의 Mössbauer spectrum에서 goethite의 초미세 자기분열로 인한 sextet  $S_1$ 이 온도가 증가함에 따라 완화되면서 200 K와 250 K 사이에서 doublet  $D_1$ 으로 완전히 붕괴되는 현상을 보이고 있기 때문에 화산회토 시료에 함유된 goethite의 입자 크기는 약 100 Å 이하가 될 것으로 추정된다.

Fig. 7은 화산회토 시료에 대한 20 K의 Mössbauer spectrum으로부터 계산된 goethite와 hematite의 초미세 자기장값을 나타낸 것이다. Goethite의 초미세 자기장 값은 시료 B, C, D에서 487.0~488.7 kOe로 가장 낮고, 시료 A에서 492.1 kOe로 비교적 높으며, 시료 E와 F에서는 495.4~496.4 kOe로 가장 높게 나타나고 있다. 또한 hematite의 초미세 자기장값은 시료 F에서 535.2 kOe



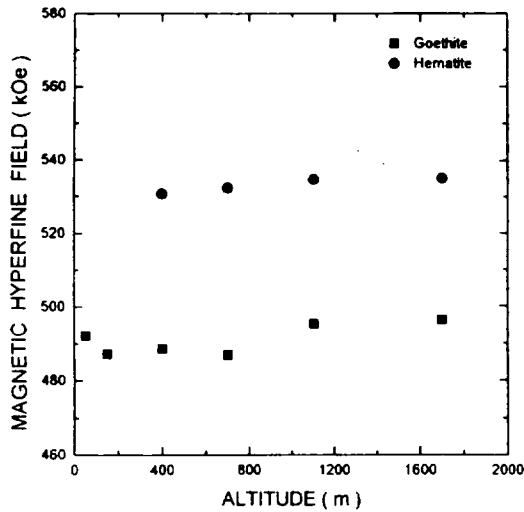


Fig. 7. Variation of magnetic hyperfine field as a function of height for volcanic ash soil samples in Cheju Island.

로 가장 높고, 시료 C에서 530.7 kOe로 가장 낮게 나타나고 있다. Goethite와 hematite의 초미세 자기장값은 Al-치환 합성 goethite[ $\alpha$ -( $Fe_{1-x}Al_x$ )OOH]와 hematite[ $\alpha$ -( $Fe_{1-x}Al_x$ ) $_2$ O $_3$ ]에 대한 18 K spectrum으로부터 측정된 초미세 자기장값( $x=0$ ) 505.1 kOe와 535.4 kOe에 비해 goethite의 초미세 자기장값은 약 8.7~18.1 kOe 만큼 작으며, hematite의 초미세 자기장값은 약 0.2~4.7 kOe 만큼 작게 나타나고 있다 [18,19]. 지금까지 Al-치환 합성 goethite와 hematite에 대한 Mössbauer 연구에서 반자성  $Al^{3+}$ 의 치환량을 증가시킴에 따라 초미세 자기장값이 선형적으로 감소한다는 사실이 밝혀지고 있다 [13,17,18]. 이처럼 제주 지역의 화산회토 시료에 함유된 goethite와 hematite의 초미세 자기장값이 합성 goethite와 hematite의 자기장값보다 작게 나타난 것은 이들에 함유된 goethite와 hematite의 입자가 미세하기 때문이거나 혹은 산화철 격자 내에서  $Fe^{3+}$ 이  $Al^{3+}$ 을 포함한 반자성 양이온과 부분 치환되면서 내부 자기 질서가 붕괴되어 초미세 자기분열에 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다. Amarasiriwardena 등 [19]과 Murad와 Schwertmann [18]이 제시한 실험적으로 화산회토 시료에 함유된 goethite와 hematite의 반자성  $Al^{3+}$ 의 함량을 계산한 결과 goethite인 경우 시료 A에서 최소 10.3 mol%로부터 시료 D에서 최대 21.5 mol%까지, 그리고 hematite인 경우 시료 F에서 최소 0.6 mol%로부터 시료 C에서 최대 14.2 mol%까지 치환된 것으로 계산되었다. 해발 1100 m와 1700 m의 고지대에 분포한 시료 E와 F에 함유된 goethite와 hematite의 Al 치환량이 각각 11.5 mol%와 10.3 mol%, 1.5 mol%와 0.6 mol%로 낮은 수치를 보이고 있기 때문에 goethite의 결정도는 타

시료에 비해 비교적 높은 상태이지만, hematite의 결정도는 매우 높은 상태임을 알 수 있다. 그러나 Amarasiriwardena 등과 Murad와 Schwertmann이 실험식을 얻기 위해 사용된 온도  $16 \pm 2$  K보다 본 실험의 측정 온도 20 K가 약간 높기 때문에 분석 시료에 함유된 goethite와 hematite에서  $Al^{3+}$ 의 치환량은 위의 결과보다 다소 낮아지리라 생각된다.

산화철의 자기 전이 온도는 온도에 따른 Mössbauer spectrum의 모양이나 초미세 자기장의 온도 의존성 또는 공명 흡수면적의 온도 의존성으로부터 찾을 수 있다. 6개 시료에 함유된 goethite의 온도에 따른 초미세 자기장값의 변화에 스핀  $s=5/2$ 의 Brillouin 함수를 적용시킨 결과 초미세 자기장이 0 kOe를 가리키는 온도가 시료 A에서는 약 250 K를, 시료 B, C, D에서는 약 230 K를 그리고 시료 E와 F에서는 약 260 K를 나타내었다. 이 결과는 Fig. 4에 나타난 온도에 따른 Mössbauer spectrum의 모양으로부터 얻은 결과와도 비교적 좋은 일치를 보이고 있다. 화산회토에 함유된 goethite의 자기 전이 온도는 시료에 따라 조금씩 다르지만 약 230~260 K 사이에 존재하는 것으로 분석되어 순수 goethite의 Néel 온도 400 K와는 약 140~160 K의 큰 차이를 보이고 있다. Al-치환 합성 goethite에서 Néel 온도가 낮아지는 현상들은 대부분 반자성  $Al^{3+}$ 이  $Fe^{3+}$ 과 치환될 때 발생하는 magnetic dilution에 기인하는 것으로 분석하고 있다 [34-36]. 그러므로 제주 지역의 화산회토 시료에 들어 있는 goethite의 자기 전이 온도가 크게 낮아진 것은 goethite 격자 내의  $Fe^{3+}$ 과 반자성  $Al^{3+}$ 이 최소 10.3 mol%~최대 21.5 mol%까지 상당량 치환되어  $Al^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$  초교환 상호 작용이  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$  초교환 상호 작용에 비해 작아져 발생한 magnetic dilution 현상에 의해서나 또는 goethite 격자 내의  $Fe^{3+}$  주위에  $Al^{3+}$ 의 분포가 균일하지 못해 발생한 local inhomogeneity에 의해서 나타난 것으로 생각된다. 또한 측정 온도에 따른 goethite의 초미세 자기장값의 변화를 스핀  $s=5/2$ 의 Brillouin 함수로 외삽시킨 결과 goethite의 포화 자기장값이 시료 A에서는 약 498 kOe로, 시료 B, C, D에서는 약 497 kOe로 그리고 시료 E와 F에서는 약 500 kOe로 나타나 순수 goethite의 포화 자기장 506 kOe와 비교해 볼 때 약 6~8 kOe만큼 감소하였음을 알 수 있다. Al-치환 합성 goethite에서 Al의 치환량을 증가시킴에 따라 포화 자기장이 0.52 kOe/mol%의 비율로 감소한다는 Fysh와 Clark의 결과 [16]에 근거하여 계산한 6개 시료의 goethite에 대한 포화 자기장값은 각각 497.9 kOe, 494.9 kOe, 495.9 kOe, 494.8 kOe, 500.0 kOe, 500.6 kOe이었다. 이 포화 자기장값들은 초미세 자기장의 온도 의존성으로부터 측정된 실험값을 Brillouin 함수로 외삽시켜 추정된 결과와도 비교적 좋은 일치를 보이고 있다. Fig. 8은 해발 50 m, 400 m, 1700 m 지점에서 각각 채취한 화산회토 시료에 들어 있는 goethite의 환산 온도에 대한 환산 초미세 자기장을 나타낸 것이다. 여기서 ● 표시는 Mössbauer 실험값이고 실선은 스핀 값이

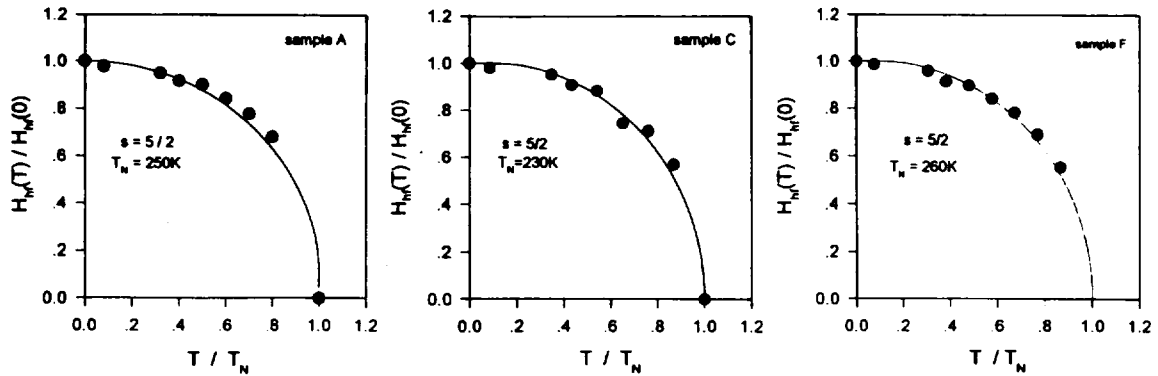


Fig. 8. Variation of reduced magnetic hyperfine field as a function of reduced temperature for the component of Al-substituted goethite in volcanic ash soils in Cheju Island, sample A, C and F.

s=5/2인 Brillouin 이론 곡선값을 나타내는데, 150 K 이상에서는 goethite의 초상자성 완화로 인해 실험값과 이론 곡선값이 잘 일치하지 않는 시료도 있지만, 20 K와 150 K 사이에서는 실험 오차 범위 내에서 비교적 좋은 일치를 보이고 있다. 이 결과로부터 제주 지역의 화산회토 시료에 들어 있는 goethite의 Fe는 높은 스핀 상태의 +3가 임을 확인할 수 있다.

Mössbauer spectrum으로부터 계산된 공명 흡수면적은 화산회토 시료에 들어 있는 Fe의 양과 관계되며, 고도에 따른 각 시료에 함유된 iron-bearing 광물들의 공명 흡수면적비를 나타낸 것이 Fig. 9이다. Ferrihydrite와 규산염 점토광물의 구조철 Fe<sup>3+</sup>에 의한 공명 흡수면적은 시료 C에서

33.1 %로 가장 높고, 시료 E에서 15.6 %로 가장 낮게 나타나고 있다. 일차광물의 Fe<sup>2+</sup>에 의한 공명 흡수면적은 시료 C, D, E에서 12.9 %~14.5 %로 비교적 높은 반면에, 시료 A에서는 4.0 %로 가장 낮게 나타나고 있다. Goethite에 의한 공명 흡수면적은 시료 A와 B에서 73.7 %와 68.6 %로 매우 높게 나타나고, 시료 E와 F에서 23.0 %와 24.4 %로 낮게 나타나고 있으며, hematite에 의한 공명 흡수면적은 시료 E와 F에서 46.9 %와 39.9 %로 높은 함량비를 나타내고 있다. 따라서 해발 700 m 이하의 저지대에 분포하는 화산회토에서는 고도가 높아짐에 따라 규산염 점토광물의 구조철 Fe<sup>3+</sup>와 ferrihydrite의 함량은 증가하지만 goethite의 함량은 감소하는 경향을 보이고 있고, 해발 700 m 이상의 고지대에 분포하는 화산회토에서는 규산염 점토광물의 구조철 Fe<sup>3+</sup>와 ferrihydrite는 물론 goethite의 함량에 있어서 큰 변화를 보이지 않고 있지만, 해발 1100 m 지점에 분포한 화산회토에서만 hematite의 함량이 최고치를 나타내고 있다.

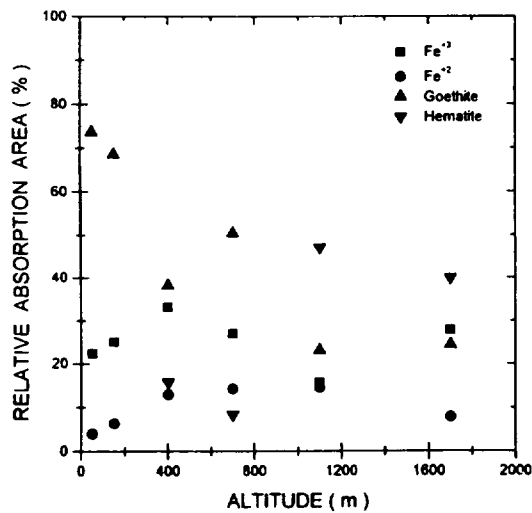


Fig. 9. Variation of resonance absorption area as a function of altitude for volcanic ash soil samples in Cheju Island.

#### IV. 결 론

제주도에 분포하는 화산회토를 고도별로 채취하여 X-선 회절법과 X-선 광전자 분광법 그리고 Mössbauer 분광법으로 이들에 함유된 iron-bearing 점토광물과 산화철의 결정학적 및 자기적 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

화산회토에 대한 X-선 회절 실험을 한 결과 화산회토에 함유된 산화철 중 비결정질 ferrihydrite의 함량이 100 g/kg 이하로 매우 낮고, goethite는 Al이온이 다량으로 치환된 상태이며 해발 1100 m와 1700 m 지점의 적갈색 화산회토에서만 결정도가 높은 hematite가 들어 있음을 알 수 있다.

화산회토에 대한 XPS spectrum을 통해 이들의 표면에 Si, Al, O, Ca, Fe, N 등의 원소가 공통적으로 존재함을 알 수 있고, Si-O의 결합 상태는 SiO<sub>2</sub>이며 Al-Si-O의 결합 형태는 NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>임을 알 수 있다. 또한 화산회토에 함유된 Fe는

Fe<sup>3+</sup>로 존재하고 Fe(2p<sub>3/2</sub>) 전자의 결합 에너지가 3.8~5.0 eV 만큼 화학적 이동이 일어나 Fe-O의 결합 상태가 고도에 따라 다르며, 해발 700 m 이하의 저지대에 분포하는 화산회토에 함유된 Fe는 goethite와 규산염 점토광물의 구조철 Fe<sup>3+</sup> 상태로 존재하고 해발 1100 m와 1700 m 지점에 분포하는 화산회토의 Fe는 hematite와 규산염 점토광물의 구조철 Fe<sup>3+</sup> 상태로 존재하는 것으로 분석된다.

300 K로부터 20 K까지의 온도 영역에서 측정된 Mössbauer spectrum으로부터 제주도 화산회토에 들어 있는 Fe의 원자가 상태는 대부분 산화된 높은 스핀 상태의 +3가임을 알 수 있고, 이들에 함유된 상자성 Fe<sup>3+</sup>은 ferrihydrite와 규산염 점토광물의 구조철이며, 상자성 Fe<sup>2+</sup>은 mica, chlorite, augite, olivine 그리고 hornblende 등의 구조철임을 알 수 있다. 화산회토에 함유된 goethite와 hematite의 단위 온도당 이성질체 이동값은 시료 채취 지점의 고도에 따른 차이는 거의 없고 이론값과 비교적 잘 일치하고 있다. Goethite에 대한 전기 사중극자 분열값은 Néel 온도 이상에서는 반자성 Al<sup>3+</sup>의 치환 영향을 거의 받지 않으나 Néel 온도 이하에서는 반자성 Al<sup>3+</sup>의 치환 영향을 많이 받는 것으로 나타나고 있다. 화산회토에 함유된 초상자성 goethite인 경우 입자 크기가 100 Å 이하로 추정되고, 최소 10.3 mol%~최고 21.5 mol% 정도 반자성 Al<sup>3+</sup>이 치환된 상태로 Néel 온도는 약 230~260 K 부근에 존재하는 것으로 분석되며, 포화 초미세 자기장값은 약 497~500 kOe이다. 제주 지역의 화산회토에 함유된 goethite의 Néel 온도와 초미세 자기장값은 goethite 격자에서 발생한 magnetic dilution의 영향으로 인해 순수 goethite의 Néel 온도와 초미세 자기장값에 비해 크게 감소한 것으로 보인다. 해발 400 m 이상의 고지대에 분포한 화산회토에만 함유된 hematite는 반자성 Al<sup>3+</sup>이 최저 0.6 mol%~최고 14.2 mol%까지 치환되어 결정도가 높은 상태임을 알 수 있고, 측정 온도 영역에서 약한 강자성 모멘트를 가지고 있으며 Morin 전이 온도는 약 250 K 부근에 존재할 것으로 추정된다.

감사의 글

“이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음”을 밝혀둔다.

참 고 문 헌

[1] G. Bate, FERRITES : Proceedings of the International Conference, Japan, 1980 (Center for Academic Publications, Tokyo, Japan, 1982) p. 509.  
 [2] B. S. Clausen, S. Mørup, H. Tøpsoe, R. Candia, E. J. Tensen, A. Baranski and A. Pattek, J. Phys.

Colloq. **37**, C6-245 (1976).  
 [3] S. W. Charles and J. Popplewell, IEEE Trans. Magn. **MAG-16**, 172 (1979).  
 [4] J. S. Shin and R. Tavernier, J. Miner. Soc. Korea **1**, 40 (1988).  
 [5] K. C. Song and S. H. Yoo, J. Kor. Soc. Soil Sci. Fert. **24**, 86 (1991).  
 [6] H. Kodama, J. A. McKeague, R. J. Tremblay, J. R. Gosselin and M. G. Townsend, Can. J. Earth Sci. **14**, 1 (1977).  
 [7] J. M. Bigham, D. C. Golden, S. W. Boul, S. B. Weed and L. H. Bowen, Soil Sci. Soc. Am. J. **42**, 816 (1978).  
 [8] Y. Wang, X. Zhou and J. Wu, Hyperfine Interactions **70**, 1037 (1992).  
 [9] R. L. Parfitt and C. W. Childs, Aust. J. Soil Res. **26**, 121 (1988).  
 [10] R. L. Parfitt and C. W. Childs and D. N. Eden, Geodema. **41**, 223 (1988).  
 [11] C. W. Childs, N. Matsue and N. Yoshinaga, Soil Sci. Plan Nutr. **37**, 299 (1991).  
 [12] C. Janot and H. Gibert, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. **93**, 213 (1970).  
 [13] D. C. Golden, L. H. Bowen, S. B. Weed and J. M. Bigham, Soil Sci. Soc. Am. J. **43**, 802 (1979).  
 [14] D. G. Schulze, Soil Sci. Am. J. **45**, 437 (1981).  
 [15] M. P. F. Fontes, L. H. Bowen and S. B. Weed, Soil Sci. Soc. Am. J. **55**, 1150 (1991).  
 [16] S. A. Fysh and P. E. Clark, Phys. Chem. Minerals **8**, 180 (1982a).  
 [17] S. A. Fysh and P. E. Clark, Phys. Chem. Minerals **8**, 257 (1982b).  
 [18] E. Murad and U. Schertmann, Clays and Clay Minerals **34**, 1 (1986).  
 [19] D. D. Amarasiriwardena, L. H. Bowen and S. B. Weed, Soil Sci. Soc. Am. J. **52**, 1179 (1988).  
 [20] E. Murad, Mineral Mag. **43**, 355 (1979).  
 [21] I. Adams, J. M. Thomas and G. M. Bancroft, Earth Planet. Sci. Lett. **16**, 429 (1972).  
 [22] L. I. Yin, S. Ghose and I. Adler, Science **173**, 633 (1971).  
 [23] W. T. Huntress and L. Wilson, Earth Planet. Sci. Lett. **15**, 59 (1972).  
 [24] C. W. Childs, Towards Understanding Soil Mineralogy. II. Notes on Ferrihydrite, Laboratory Report CM7. (Soil Bureau, Lower Hutt, New Zealand, 1985).

- [25] G. Brown, *Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, edited by G. W. Brindley and G. Brown (Mineralogical Society, Monograph 5, 1980), pp. 361-410.
- [26] B. Carriere, J. P. Brion and J. Escard, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **10**, 85 (1977).
- [27] P. R. Anderson and W. E. Swartz, Jr., *Inorg. Chem.* **13**, 2293 (1974).
- [28] J. W. Stucki, C. B. Roth and W. E. Baitinger, *Clays and Clay Minerals* **24**, 289 (1976).
- [29] N. S. McIntyre and D. G. Zetaruk, *Analytical Chemistry* **49**, 1521 (1977).
- [30] D. W. Kang, D. C. Kim, J. D. Ko, S. R. Hong and K. C. Song, *J. Kor. Magn. Soc.* **7**, 196 (1997).
- [31] L. H. Bowen, E. De Grave and R. E. Vandenberghe, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science : Mössbauer Effect Studies of Magnetic Soils and Sediments*, edited by G. J. Long and F. Grandjean (Plenum Press, New York, 1993), Vol. 1, pp. 115-160.
- [32] W. H. Kündig, H. B. Bömmel, G. Constabaris and R. H. Lindquist, *Phys. Rev.* **142**, 327 (1966).
- [33] A. M. van der Kraan and J. J. van Loef, *Phys. Lett.* **20**, 614 (1966).
- [34] J. M. D. Coey and G. A. Sawatzky, *J. Phys. C(GB)* **4**, 2386 (1971a).
- [35] E. Murad, *J. Phys. E(GB)* **17**, 736 (1982).
- [36] C. S. Kim, Y. R. Um, S. I. Park, S. H. Ji, Y. J. Oh, J. Y. Park, S. J. Lee and C. H. Yo, *IEEE Trans. Magn.* **30**, 4918 (1994).

**Mössbauer and X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies  
of the Crystallographic and Magnetic Properties  
of the Volcanic Ash Soils on Cheju Island**

Sung Rak HONG, Jeong Dae KO and Dong Woo KANG

*Department of Physics, Cheju National University, Cheju 690-756*

Kwan Cheol SONG

*National Institute of Agricultural Science and Technology, Suwon 441-707*

(Received 31 August 1998)

Using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Mössbauer spectroscopy, we studied the crystallographic and magnetic properties of the iron-bearing clay minerals and iron oxides in six volcanic-ash soil samples collected on Cheju island at heights of 50, 150, 400, 700, 1100, and 1700 m. Hematite is associated with the strong XRD peaks for the reddish brown soil samples collected at 1100 m and 1700 m. The XPS spectra for these soil samples showed that the Si-O bond was SiO<sub>2</sub>, and the Al-Si-O bond was NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. In the four soil samples collected from heights between 50 m and 700 m, the peaks from 7114 eV to 712.0 eV were assigned to goethite and the structural iron of clay minerals, and in the two soil samples collected from heights between 1100 m and 1700 m, the peaks at 710.7 eV were assigned to hematite and the structural iron of clay minerals. Isomer shifts indicated that the valence of the iron ions was almost oxidized trivalent at high spin states. For various temperatures ranging from 20 K to 300 K, the Mössbauer spectra of the six soil samples exhibited superparamagnetic relaxation effects due to the small-sized particles of goethite and/or isomorphous substitution of diamagnetic Al<sup>3+</sup> for Fe<sup>3+</sup> in the goethite structure. The Néel temperature and the saturated magnetic fields of goethite in the six soil samples were estimated to be approximately 230 K~260 K and 497~500 kOe, respectively. It is believed that the Morin temperature of the hematite in the four soil samples was approximately 250 K.