

---

博士學位論文

Mössbauer 效果에 의한 濟州 地域 찰흙에  
含有된 Fe의 磁氣的 特性 研究

濟州大學校 大學院

物理學科



1997年 12月

# Mössbauer 效果에 의한 濟州 地域 찰흙에 含有된 Fe의 磁氣的 特性 研究

指導教授 洪 性 樂

姜 東 佑

이 論文을 理學 博士學位 論文으로 提出함

1997년 12월

姜東佑의 理學 博士學位 論文을 認准함

審查委員長:  제주대학교 중앙도서관

JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

委 員: \_\_\_\_\_

委 員: \_\_\_\_\_

委 員: \_\_\_\_\_

委 員: \_\_\_\_\_

濟州大學校 大學院

1997年 12月

---

A Study on the Magnetic Properties of Fe in  
the Clay taken from the Cheju District by  
Mössbauer Effect

Dong-Woo Kang

(Supervised by professor Sung-Rak Hong)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF SCIENCE

DEPARTMENT OF PHYSICS

GRADUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1997. 12.

# 목 차

List of Tables .....	i
List of Figures .....	ii
Summary .....	vi
I. 서 론 .....	1
II. 이 론 .....	4
1. Mössbauer 효과 .....	4
2. Isomer shift .....	5
3. Second order Doppler shift .....	9
4. Quadrupole splitting .....	10
5. Magnetic hyperfine splitting .....	14
1) 자기 이중극자 상호작용 .....	14
2) 자기 이중극자 및 전기 사중극자 상호작용의 동시작용 효과 .....	18
6. 점토광물과 산화철광물의 결정 구조 및 자기적 성질 .....	21
1) 점토광물 .....	21
2) 산화철광물 .....	23
III. 실 험 .....	27
1. 시료 채취 및 제작 .....	27
2. 실 험 장 치 .....	28
3. 실 험 방 법 .....	32

IV. 실험 결과 및 고찰 .....	34
1. X-선 형광 분석 .....	34
2. 선택적 추출 방법에 의한 산화철 성분 분석 .....	35
3. X - ray 회절선 분석 .....	37
1) 생찰흙 .....	38
2) 열처리한 찰흙 .....	43
4. Mössbauer 분광 분석 .....	45
1) 생찰흙에 대한 Mössbauer 스펙트럼 분석 .....	45
2) 열처리한 찰흙에 대한 Mössbauer 스펙트럼 분석 .....	81
V. 결    론 .....	133
참 고 문 헌 .....	135

---

## List of Tables

- Table 1. Relative probability for a dipole  $3/2, 1/2$  transition.
- Table 2. Direction-dependent probability term  $\theta$  (J,m).
- Table 3. The position of Mössbauer resonant absorption corresponding to six  $\gamma$ -ray transitions resulting of  $^{57}\text{Fe}$  14.4keV level  $|3/2 M_b\rangle$  to ground level  $|1/2 M_a\rangle$ .
- Table 4. Chemical compositions of clay in four districts by XRF.
- Table 5. Selected dissolution analysis of clay in four districts.
- Table 6. Mössbauer parameters of raw clay in Shinpyeongli district at various temperatures.
- Table 7. Mössbauer parameters of raw clay in Kwangryeongli district at various temperatures.
- Table 8. Mössbauer parameters of raw clay in Josooli district at various temperatures.
- Table 9. Mössbauer parameters of clay in four districts at 300K and 20K.
- Table 10. Mössbauer parameters at 300K for clay in Shinpyeongli district annealed at various temperatures.
- Table 11. Mössbauer parameters at 20K for clay in Shinpyeongli district annealed at various temperatures.
- Table 12. Mössbauer parameters at 20K for clay in Kwangryeongli district annealed at various temperatures.
- Table 13. Mössbauer parameters at 20K for clay in Josooli district annealed at various temperatures.
- Table 14. Mössbauer parameters at 20K for clay in Ildo district annealed at various temperatures.

## List of Figures

- Fig. 1. Origin of isomer shift (a) Electric monopole shifts nuclear energy levels without lifting the degeneracy. (b) Mössbauer spectrum of isomer shift.
- Fig. 2. Quadrupole splitting for a nucleus with spin  $I=3/2$  in the excited state ( $^{57}\text{Fe}$ ) (a)  $I=3/2$  level is split into two sublevels by electric quadrupole interaction. (b) Mössbauer spectrum of quadrupole splitting.
- Fig. 3. Magnetic hyperfine splitting for a nucleus with spin  $I=3/2$  and  $I=1/2$  state (a) The nuclear energy levels by magnetic hyperfine splitting. (b) Mössbauer spectrum of magnetic hyperfine splitting.
- Fig. 4. The nuclear energy levels and absorption peak positions by magnetic dipole interaction and quadrupole interaction.
- Fig. 5. Diagram of (a) the tetrahedral unit, (b) the octahedral unit and (c) the structure of 1 : 1 layers.
- Fig. 6. Structure of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (a) the arrangements of octahedra and central  $\text{Fe}^{3+}$  ions. (b) the close-packed array of oxygens and the arrangements of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in alternate pairs.
- Fig. 7. Double chain unit of  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  octahedra in the structure of goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ).
- Fig. 8. Sampling locations of clay in Cheju district.
- Fig. 9. Block diagram of the experimental procedure for clay.
- Fig. 10. Block diagram of Mössbauer spectrometer system.
- Fig. 11. X-ray diffraction spectra of raw clay and annealing clay at various temperatures in Shingpyeongli district.
- Fig. 12. X-ray diffraction spectra of raw clay and annealing clay at various temperatures in Kwangryeongli district.
- Fig. 13. X-ray diffraction spectra of raw clay and annealing clay at various temperatures in Josooli district.
- Fig. 14. X-ray diffraction spectra of raw clay and annealing clay at various

temperatures in Ildo district.

- Fig. 15. Mössbauer spectra of raw clay in Shinpyeongli district at various temperatures.
- Fig. 16. Mössbauer spectra of raw clay in Kwangryeongli district at various temperatures.
- Fig. 17. Mössbauer spectra of raw clay in Josooli district at various temperatures.
- Fig. 18. Mössbauer spectra of raw clay in Ildo district at 300K and 20K.
- Fig. 19. Center shift of  $\text{Fe}^{3+}$  - bearing clay minerals at various temperatures.
- Fig. 20. Center shift of  $\text{Fe}^{2+}$  - bearing clay minerals at various temperatures.
- Fig. 21. Center shift of goethite at various temperatures.
- Fig. 22. Quadrupole splitting of  $\text{Fe}^{3+}$  - bearing clay minerals at various temperatures.
- Fig. 23. Quadrupole splitting of  $\text{Fe}^{2+}$  - bearing clay minerals at various temperatures.
- Fig. 24. Quadrupole splitting of goethite at various temperatures.
- Fig. 25. Temperature dependence of magnetic hyperfine fields of goethite for raw clay in Shinpyeongli district.
- Fig. 26. Temperature dependence of magnetic hyperfine fields of goethite for raw clay in Kwangryeongli district.
- Fig. 27. Temperature dependence of magnetic hyperfine fields of goethite for raw clay in Josooli district.
- Fig. 28. Reduced magnetic hyperfine field versus reduced temperature of goethite for raw clay in Shinpyeongli district.
- Fig. 29. Reduced magnetic hyperfine field versus reduced temperature of goethite for raw clay in Kwangryeongli district.
- Fig. 30. Reduced magnetic hyperfine field versus reduced temperature of goethite for raw clay in Josooli district.
- Fig. 31. Relative resonant absorption area ratio of raw clay in Shinpyeongli district at various temperatures.

- Fig. 32. Relative resonant absorption area ratio of raw clay in Kwangryeongli district at various temperatures.
- Fig. 33. Relative resonant absorption area ratio of raw clay in Josooli district at various temperatures.
- Fig. 34. Mössbauer spectra at 300K for clay annealed at various temperatures in Shinpyeongli district.
- Fig. 35. Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Shinpyeongli district.
- Fig. 36. Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Kwangryeongli district.
- Fig. 37. Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Josooli district.
- Fig. 38. Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Ildo district.
- Fig. 39. Center shift as a function of annealing temperatures for various components of clay in Shinpyeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.
- Fig. 40. Center shift as a function of annealing temperatures for various components of clay in Kwangryeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.
- Fig. 41. Center shift as a function of annealing temperatures for various components of clay in Josooli district taken from Mössbauer spectra at 20K.
- Fig. 42. Center shift as a function of annealing temperatures for various components of clay in Ildo district taken from Mössbauer spectra at 20K.
- Fig. 43. Quadrupole splitting as a function of annealing temperatures for various components of clay in Shinpyeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.
- Fig. 44. Quadrupole splitting as a function of annealing temperatures for various components of clay in Kwangryeongli district taken from Mössbauer

spectra at 20K.

Fig. 45. Quadrupole splitting as a function of annealing temperatures for various components of clay in Josooli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

Fig. 46. Quadrupole splitting as a function of annealing temperatures for various components of clay in Ildo district taken from Mössbauer spectra at 20K.

Fig. 47. Magnetic hyperfine field as a function of annealing temperatures for various components of clay in Shinpyeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

Fig. 48. Magnetic hyperfine field as a function of annealing temperatures for various components of clay in Kwangryeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

Fig. 49. Magnetic hyperfine field as a function of annealing temperatures for various components of clay in Josooli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

Fig. 50. Magnetic hyperfine field as a function of annealing temperatures for various components of clay in Ildo district taken from Mössbauer spectra at 20K.

Fig. 51. Relative resonant absorption area ratio as a function of annealing temperatures for various components of clay in Shinpyeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

Fig. 52. Relative resonant absorption area ratio as a function of annealing temperatures for various components of clay in Kwangryeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

Fig. 53. Relative resonant absorption area ratio as a function of annealing temperatures for various components of clay in Josooli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

Fig. 54. Relative resonant absorption area ratio as a function of annealing temperatures for various components of clay in Ildo district taken from Mössbauer spectra at 20K.

## Summary

Using X-ray diffraction(XRD) and Mössbauer spectroscopy , the Fe-phase transformations and magnetic properties have been studied for four samples, which are collected from the Shinpyeongli, Kwangryeongli, Josooli, and Ildo district in Cheju Island.

In order to monitor the Fe-phase transformations in the samples are annealed in air atmosphere for 5 hours from 100°C to 1200°C with an interval of 100°C and from 200°C to 300°C with an interval of 25°C, keeping the heating rate of 200°C/h.

No evidence of goethite( $\alpha$ -FeOOH) and hematite( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is observed in XRD patterns for the four raw samples. For the annealed samples, peaks of hematite appear from 800°C in the three samples(Shinpyeongli, Kwangryeongli, and Josooli), and from 600°C in the Ildo district sample. For temperatures lower than 800°C and 600°C, respectively, no evidence of hematite is observed by XRD patterns, which is due to the nonuniform strains or stacking faults of hematite lattice arising from the substituted Al<sup>3+</sup> in the goethite lattice.

As can be seen from the Mössbauer spectra obtained at room temperature and 20K, four samples contain small sized particles(lower than approximately 100Å) of goethite and substitutional iron( Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup>) in the clay mineral structure, but the Ildo district sample contains small sized particles of hematite only. The contents of substituted Al<sup>3+</sup> for Fe<sup>3+</sup> of goethite in the three samples range from approximately 15.5 mol% to 16.3 mol%, while those in the Ildo district are nearly 21.5 mol%. Furthermore, the contents of substituted Al<sup>3+</sup> for Fe<sup>3+</sup> of hematite in the Ildo district sample is nearly 8.2 mol%.

For various temperatures ranging from 20K to room temperature, the Mössbauer spectra of the three samples exhibit superparamagnetic relaxation

---

effect due to small sized particle of the goethite and/or isomorphous substitution of  $\text{Al}^{3+}$  for  $\text{Fe}^{3+}$  in the goethite structures. The Néel temperatures of goethite in the Shinpyeongli and Kwangryeongli samples are found to be approximately 250K, and 240K in the Josooli sample. The saturated magnetic fields of goethite in the three samples are estimated at about 498 kOe.

For temperatures higher than the Néel temperature, the quadrupole splitting for goethite in the three samples are not greatly influenced by  $\text{Al}^{3+}$  substitution, while for temperatures lower than that, the quadrupole splitting are greatly influenced by  $\text{Al}^{3+}$  substitution. It is believed that the high decrease of the Néel temperatures and magnetic hyperfine fields of goethite result from the magnetic dilution produced by substituting  $\text{Al}^{3+}$  for  $\text{Fe}^{3+}$  in the goethite lattice structures.

A transformation of goethite and ferrihydrite to hematite is found to be between 250°C and 275°C in the Shinpyeongli sample, between 225°C and 250°C in the Kwangryeongli and Josooli samples, and between 500°C and 600°C in the Ildo district sample. When the four samples are annealed at 500°C, the structural  $\text{Fe}^{2+}$  of primary minerals such as chlorite and/or augite and/or mica and/or pyroxene is completely oxidized into  $\text{Fe}^{3+}$ .

The dehydration of the clay minerals is observed in the region between room temperature and 300°C or 400°C, followed by dehydroxylation of the clay minerals between 400°C and 700°C or 800°C. For the annealing temperature from 700°C or 800°C to 1100°C, the values of quadrupole splitting are suddenly decreased, which is associated with the disintegration of the clay mineral structures and with the onset and spread of the vitrification process at the same time. For the annealing temperatures higher than 1100°C, the recrystallization in an iron-rich phase is related to that of alluminosilicate matrix.

# I. 서론

제주도는 타원형의 화산도로 해발 1,950m의 한라산을 주봉으로 하여 그 주변에 약 360여 개의 크고 작은 기생화산이 분포되어 있다. 5차례의 화산분출에 의해 형성된 제주도의 토양의 약 70%는 전형적인 화산회토의 특성을, 나머지 30%는 비화산회토의 특성을 각각 지니고 있지만, 기생화산들의 폭발 시기와 고도에 따른 기후, 식생, 지형, 생성년대가 각기 다르기 때문에 화산회에서 유래된 토양일지라도 토양의 물리·화학적 특성이 매우 독특하게 나타나고 있다. 제주도 토양의 주 모재는 함철고토광물을 많이 함유한 현무암이고 일부는 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되었기 때문에 토양 내에 goethite( $\alpha$ -FeOOH)와 hematite( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 같은 산화철과 특히 short-range-order 함유광물인 ferrihydrite(Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O)가 많이 함유되어 있다(Shin, 1978; Song, 1989).

Shin과 Tavernier(1988)는 제주도 화산회를 모재로 발달한 토양의 모래, 미사, 점토의 광물학적 특성 연구에서 일차광물은 함철고토광물과 장석류가 주 광물이며, 점토광물 조성은 생성년대가 오래된 토양에는 halloysite와 vermiculite가 주 광물이고, 생성년대가 오래되지 않은 토양에는 allophane이 주 광물임을 보고하였다. Song과 Yoo(1991)는 dithionite-citrate와 oxalate로 침출되는 Fe를 분석한 결과 저지대에 분포한 암갈색토에서는 ferrihydrite와 Fe-유기복합체 함량이 낮으나 그외 중산간지대와 고지대에 분포한 토양에서는 높다고 하였다. 특히, Fe원자는 점토광물에서는 광면체의 중심에 위치한 Al<sup>3+</sup> 자리에 Fe<sup>3+</sup>이나 Fe<sup>2+</sup>으로, 또는 사면체의 중심에 있는 Si<sup>4+</sup> 자리에 Fe<sup>3+</sup> 상태로 존재할 수 있고 산화철과 수산화철의 형태로 거의 모든 토양 속에 들어 있다.

실제 토양 내에 goethite와 hematite와 같은 결정질 산화철은 평균 입자 크기가 약 200Å 이하로 작고, 농도가 낮으며, 또한 ferrihydrite는 hematite의 결함 구조를 갖는 비결정질로 구성되어 있다. 이들 토양들은 X-선 회절법(X-ray diffraction, XRD)시차열분석법(Differential thermal analysis, DTA), 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM), Fourier 변환 적외선 분광법(Fourier transformation

infrared, FTIR)등을 이용하면 이러한 광물들에 대한 정량적 분석과 물리적 특성 조사는 현재의 분석 기술로 매우 어렵다. 토양 내에 포함된 미량의 Fe 상전이와 자기적 특성 현상에 대한 분석 방법 중 우수한 감응도와 분해능으로 조사할 수 있는 방법은 Mössbauer 분광 분석방법이다. 이 분석방법은 혼합물에서 hematite와 goethite 및 비결정질 ferrihydrite와 같은 함철 광물에 민감하다(Bancroft, 1973). 따라서 지금까지 Mössbauer 분광법에 의하여 토양 내에 포함된 Fe의 원자가 상태나 화학적 조성 및 자기적 성질에 관한 연구는 Gangas 등(1973), Kodama 등(1977), Bigham 등(1978), Fabris 등(1985), Graham 등(1989), Fontes 등(1991), Vandenberghe 등(1992), Wang 등(1992)에 의하여 조사되었으며, 특히 국내외의 여러 지역에서 출토된 토기와 도자기의 재료 산지, 기원, 구운 온도와 구운 분위기에 관한 연구는 Cousins와 Dharmawardena(1969), Janot와 Delcroix(1974), Maeda 등(1979), Wagner 등(1986), Useche 등(1990), Zhengfang 등(1994), Whatley와 McKenzie(1994) 등 의하여 연구되어지고 있다. 이들 가운데 Janot와 Gibert(1970)가 bauxite에서 Al이 치환된 goethite와 hematite를 발견한 이후에 토양에 포함된 goethite의 대부분이 반자성  $Al^{3+}$ 이  $Fe^{3+}$ 과 치환된 상태로 존재하고 있음이 XRD와 Mössbauer 분광법으로 확인되었다(Bigham 등 1978; Golden 등 1979; Schulze, 1981; Fontes 등 1991; Wang 등 1992). 근래에 와서는 goethite와 hematite의 자기적 성질에 치환된 반자성  $Al^{3+}$ 가 미치는 영향을 밝히기 위하여 일정 mol%까지 Al을 치환시켜 합성한 goethite[ $\alpha$ -( $Fe_{1-x}Al_x$ )OOH]와 hematite[ $\alpha$ -( $Fe_{1-x}Al_x$ ) $_2$ O $_3$ ]에 대한 Mössbauer 분광 실험을 이용하는 횟수가 증가하고 있는 실정이다(Goodman과 Lewis, 1981; Fysh와 Clark, 1982a,b; De Grave 등 1983; Murad와 Schwertmann, 1983; Amarasiriwardena 등 1986, 1988; Murad와 Schwertmann, 1986). 그리고 goethite 격자 내의  $Fe^{3+}$ 과  $Al^{3+}$ 의 치환 효과를 Mössbauer 분광법으로 조사한 Goodman과 Lewis(1981)와 Fysh와 Clark(1982a)는 이들의 magnetic hyperfine field 값의 감소와 공명흡수선폭의 증가는  $Al^{3+}$ 의 치환과 관련이 있음을 확인하였다.

그런데 토기와 도자기를 제작하는데 사용되었던 찰흙을 열처리하였을 때 발생한 Fe의 상전이를 추적하면 구운 온도와 구운 분위기를 역으로 추정이 가능해진다.

Simopoulos 등(1975)은 그리스 Athens의 illitic 찰흙을 공기 분위기에서 가열하였을 때  $\beta$ -FeOOH의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 변환이 200°C에서부터 400°C까지의 온도 영역에서, 점토광물의 재수화는 500°C와 800°C사이에서, 그리고 800°C 이상에서는 점토광물의 구조가 붕괴되어 iron-rich 상에서 재결정화가 일어남을 Mössbauer 분광법으로 확인한 바 있다. 또 Maniatis 등(1981)은 그리스, 영국, 미국의 고대 유적지 근처에서 수집한 석회질 찰흙과 비석회질 찰흙을 공기 분위기와 환원 분위기에서 가열하였을 때 석회질 찰흙에서는 칼슘 aluminosilicate에 근거한 안정한 유리질화가 이루어져 hematite의 계속 성장을 방해하지만, 비석회질 찰흙에서는 hematite의 성장과 상분리를 촉진하는 유리질화 과정이 계속된다고 하였다.

현재까지 제주도 토양의 물리·화학적 특성, 형태적 특성, 광물학적 특성, 생성 등에 관한 많은 연구가 수행되었지만, 제주 지역의 찰흙에 함유된 결정질 hematite와 goethite에 관한 정량적 측정과 자기적 특성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 또한 우리 나라의 여러 유적지에서 발굴된 토기와 도자기에 대한 원료 산지나 기원 및 구운 온도나 구운 분위기와 같은 제작 조건을 추정하기 위한 기초 연구의 일환으로서 찰흙에 함유된 Fe의 상전이를 Mössbauer 분광법으로 많은 연구가 이루어지지 않고 있다. 제주도 토양의 약 70%는 함철 광물이 많이 함유된 화산회토이어서 토기와 도자기를 제작하는데 적당하지 않지만, Fe성분의 함량이 적어서 토기를 제작하는데 적합한 양질의 찰흙이 고대 토기류가 발굴된 유적지 인근 지역인 남제주군 대정읍 신평리, 북제주군 한경면 조수리, 북제주군 애월읍 광령리, 제주시 일도 지구에 분포되어 있다. 이와 같은 양질의 찰흙을 열처리하였을 때 일어나는 Fe의 상전이를 Mössbauer 효과로 조사한다면, 토기와 도자기의 제작 조건을 추정할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 제주도의 특정 4개 지역에서 찰흙을 채취하여 이들의 화학적 조성을 X-선 형광 분석법으로, 찰흙에 함유된 Fe 함량을 선택적 추출법으로 분석하고, 또 찰흙에 함유된 함철 점토광물과 산화철의 종류, 상대 함량, 원자가 상태 및 자기적 성질을 Mössbauer 분광법으로 밝히고자 한다. 특히, 4개 지역의 찰흙에 함유된 goethite의 자기적 성질 및 찰흙에 함유된 함철 점토광물과 산화철의 상전이 과정을 X-선 회절 실험과 Mössbauer 분광 실험을 통해서 규명하고자 한다.

## II. 이 론

### 1. Mössbauer 효과

자유로운 상태의 원자핵은 들뜬 상태가 바닥 상태 보다  $E_0$  만큼 더 큰 에너지를 가지며, 두 상태의 전이에 의해  $\hbar\omega$ 의 에너지를 갖는  $\gamma$  선이 방출된다. 이 때  $\gamma$  선 에너지의 방출에 의해 원자핵이 받는 되튐 운동량을  $p$ 라 하면 운동량 보존 법칙에 의해  $p = \frac{\hbar\omega}{c}$ 가 되므로, 원자핵의 질량을  $m$ 이라 할 때 핵의 되튐 에너지  $E_R$ 는

$$E_R = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar\omega}{c} \right)^2 \quad (1)$$

가 된다. 따라서 두 에너지 상태 사이의 에너지차  $E_0$ 와 방출된  $\gamma$ -선 에너지  $\hbar\omega$  및 되튐 에너지  $E_R$  사이의 관계는 에너지 보존 법칙에 의해

$$E_0 = E_R + \hbar\omega \quad (2)$$

가 되어 방출되는  $\gamma$  선 에너지  $\hbar\omega$ 는 실제 전이 에너지  $E_0$ 보다 되튐 에너지  $E_R$ 만큼 부족하게 된다. 또한 전이 에너지가  $E_0$ 인 원자핵에 입사하는  $\gamma$ -선이 원자핵에 공명 흡수되는 과정에서도 되튐 에너지가 작용하기 때문에  $E_0 + E_R$ 만큼의  $\gamma$  선이 동종 원자핵에 공명 흡수되기 위해서는  $2 E_R$ 만큼의 에너지가 부족하게 되므로, 되튐 에너지  $E_R$ 이  $\gamma$  선 에너지의 자연선평보다 크면 공명 흡수가 일어나지 않는다. 그러나  $\gamma$ -선을 방출 또는 흡수하는 원자핵이 임의의 고체 내에 구속되어 있는 경우에는 고체 전체가 되튐 운동량을 받기 때문에 (1)식에서  $m$ 이 대단히 큰 값을 갖게 되므로 되튐 에너지  $E_R$ 은 무시할 수 있게 되어, 되튐없이  $\gamma$ -선이 방출 또는 흡수될 수 있다. 이와 같이 되튐없이  $\gamma$ -선이 방출 또는 흡수되어 공명 현상을 일으키는 것을 Mössbauer 효과라 한다(Mössbauer, 1958).

그러나 실제의 고체는 강체가 아니라 탄성체로 해석되므로  $\gamma$ -선이 방출되면 되튐에 의한 탄성파가 생긴다. 따라서 방출  $\gamma$ -선의 에너지는 전이 에너지  $E_0$ 보다 탄성파의 에너지만큼 작게 되어서 공명 흡수 현상이 일어날 수 없게 된다. 그러나 이러한 탄성파의 에너지는 양자화되어 있으므로 연속적으로 방출되지 않으며 탄성파가 방출되지 않을 확률이 존재하게 된다. 이와 같이  $\gamma$ -선 방출에 의한 탄성파가 방출되지 않을 확률을 되튐없는 확률(recoil-free fraction)이라 하며, Debye모델에서

$$f = \exp \left( - \frac{3 E_R}{2 k_B \theta_D} \left[ 1 + 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \right) \quad (3)$$

이 된다(Heberle, 1971). 여기서  $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$  이며,  $T \ll \theta_D$ 인 저온의 경우에는 근사적으로

$$f = \exp \left( - \frac{3 E_R}{2 k_B \theta_D} \left[ 1 + \frac{2 \pi^2}{3} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right] \right) \quad (4)$$

이고,  $T \gg \theta_D$ 인 고온의 경우에는

$$f \approx \exp \left( - \frac{6 E_R T}{k_B \theta_D^2} \right) \quad (5)$$

가 된다. 여기서  $k_B$ 는 Boltzmann상수이고,  $E_R$ 는  $^{57}\text{Fe}$ 의 되튐 에너지,  $\theta_D$ 는 Debye 온도이며  $T$ 는 절대 온도이다.

## 2. Isomer Shift

원자핵은 핵 주위의 s 전자들과의 정전기적 상호작용을 하여 원자핵의 에너지 준위를 이동시키게 된다. 이 때 에너지 준위의 이동치는 원자핵을 점으로 가정했을 때의 정전기적 상호작용과 핵반경이  $R$ 인 실제의 핵인 경우의 정전기적 상호작용으로 인한 에너지와의 차가 된다.

거리  $r$  되는 지점에서의 정전기적 potential  $V_p(r)$  는

$$V_p(r) = \frac{Ze}{r}, \quad 0 \leq r \leq \infty \quad (6)$$

가 된다. 그리고 반경이  $R$  인 실제의 핵인 경우에는 핵내부의 한 점( $r \leq R$ )에서 정전기적 potential  $V_f(r)$  는

$$V_f(r) = \frac{Ze}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (7)$$

가 되며, 핵바깥의 한 지점 ( $r \geq R$ )에서의 정전기적 potential은  $V_p(r)$  와 같은 값을 갖는다. 따라서 정전기적 상호작용으로 인한 에너지 이동치  $\delta E$  는

$$\delta E = \int_0^{\infty} \rho (V_f - V_p) 4\pi r^2 dr \quad (8)$$

의 식에  $V_f(r)$  와  $V_p(r)$  를 대입하면 그 값을 알 수 있다.

이때 원자핵은 전하량  $Ze$  가 균일하게 대전된 반경  $R$  인 구형으로 가정하고,  $s$  전자의 전하밀도  $\rho$  는 일정한 것으로 고려하면 (8)식에 의해 에너지 이동치  $\delta E$  는

$$\begin{aligned} \delta E &= \int_0^R \rho \frac{Ze}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 - \frac{R}{r} \right] 4\pi r^2 dr \\ &= -\frac{2}{5} \pi \rho Ze R^2 \end{aligned} \quad (9)$$

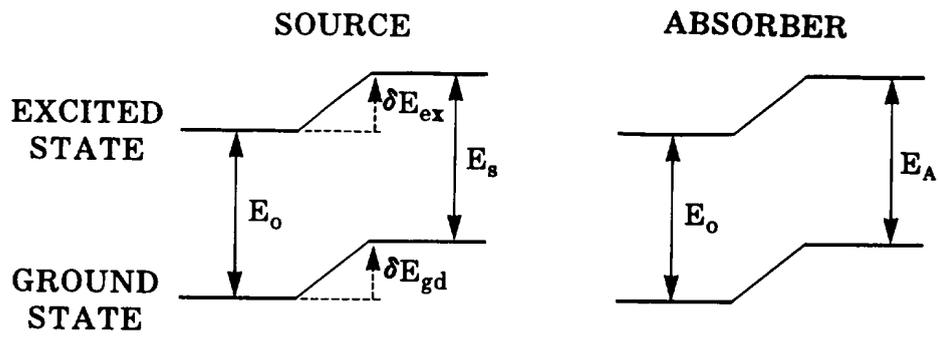
이 된다. 여기서  $s$  전자의 전하밀도  $\rho$  를  $s$  전자의 확률밀도 함수  $|\Psi(0)|^2$  으로 표시하면

$$\rho = -e |\Psi(0)|^2 \quad (10)$$

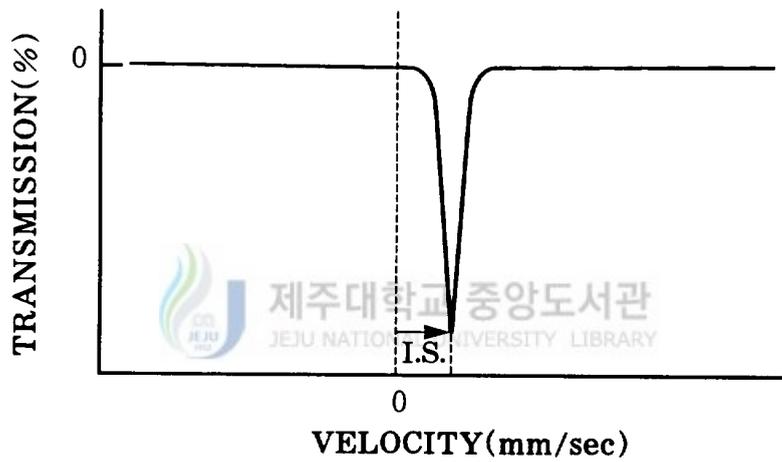
이 되며, 결국 정전기적 상호작용에 의한 에너지 준위의 이동치  $\delta E$  는

$$\delta E = \frac{2}{5} \pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 R^2 \quad (11)$$

이 되고, 이것은 Fig. 1(a)에 보인 바와 같다.



(a)



(b)

Fig. 1. Origin of isomer shift

- (a) Electric monopole shifts nuclear energy levels without lifting the degeneracy.
- (b) Mössbauer spectrum of isomer shift.

일반적으로 핵의 반경  $R$ 은 원자핵의 상태에 따라 다르므로 핵이 들뜬 상태일 때의 반경을  $R_{ex}$ , 바닥 상태일 때의 반경을  $R_{gd}$ 라 하면 들뜬 상태에서의 에너지는

$$E_{ex} = E_0 + \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 R_{ex}^2 \quad (12)$$

이고, 바닥 상태의 에너지는

$$E_{gd} = E_0 + \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi(0)|^2 R_{gd}^2 \quad (13)$$

이다. 따라서 source에서의 순에너지 준위의 이동치는

$$\begin{aligned} \delta E_S &= (\delta E_{ex} - \delta E_{gd})_S \\ &= \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_S(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \end{aligned} \quad (14)$$

가 되고, 흡수체에서의 순에너지 준위의 이동치는 source와 같이 생각하면

$$\begin{aligned} \delta E_A &= (\delta E_{ex} - \delta E_{gd})_A \\ &= \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_A(0)|^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) \end{aligned} \quad (15)$$

이 된다. 여기서  $|\Psi_S(0)|^2$  과  $|\Psi_A(0)|^2$  은 source와 흡수체에서의 s 전자 확률밀도 함수를 나타낸다.

이와 같이 source와 흡수체의 에너지 이동치가 다르기 때문에 source의 들뜬 상태에서 바닥 상태로의 전이에 의해 방출된  $\gamma$  선 에너지는 흡수체의 바닥 상태를 들뜬 상태로 만드는데 필요한 에너지와 차이가 있다(Gutlich, 1975). 이러한 source와 흡수체 간의 에너지 차를 isomer shift(I.S.)라 하며, 그 값은

$$\begin{aligned} \text{I.S.} &= \delta E_A - \delta E_S \\ &= \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_{ex}^2 - R_{gd}^2) (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2) \end{aligned} \quad (16)$$

로 표현된다. 그러므로 Mössbauer 효과 실험에서는 source로부터 방출되는  $\gamma$  선 에너지에 적당한 크기의 Doppler 에너지를 보충시켜 주면 Fig. 1의 (b)처럼 isomer shift 만큼 이동된 곳에서 공명 흡수가 일어난다.

### 3. Second order Doppler shift

들뜬 상태의 원자핵이  $\gamma$ -선을 방출하면서 붕괴하게 되면 원자핵은 에너지를 잃게 되어 Einstein의 질량-에너지 등가 원리의 관계식  $E = m c^2$ 에 의하여 원자핵의 질량이 감소하게 된다(Josephson, 1960). 이러한 원자핵의 질량 변화는 고체에서 에너지 변화를 일으키며 이 변화를 second order Doppler shift (S.O.D.)라 한다.

고체 내에서 second order Doppler shift는 열에 따라 변화되는 격자의 진동 에너지와 밀접하게 관계되는 에너지 변환 효과이며, 고체내의  $i$ 번째 원자핵이 에너지

$E_0$ 의  $\gamma$  선을 방출한다면 그 원자핵의 질량은  $\delta m_i = -\frac{E_0}{c^2}$ 만큼 변할 것이며, 고체 내에서의 에너지 변화량은

$$\delta E = \delta \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = -\frac{\delta m_i}{m_i} \left\langle \frac{P_i^2}{2m_i} \right\rangle \quad (17)$$

이다. 여기서  $P_i$ 와  $m_i$ 는 각각  $i$ 번째 원자핵의 운동량과 질량이다. 따라서 모든 원자핵이 동일하다고 가정하면 첨자  $i$ 는 소거시킬 수 있으며, 위 (17)식은

$$\frac{\delta E}{E_0} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \quad (18)$$

으로 변환시킬 수 있다. 또한 고체의 에너지가  $\delta E$ 만큼 감소하게 되면  $\gamma$ -선의 에너지도  $h \Delta\nu$ 만큼 감소하게 되므로  $\gamma$ -선 에너지와 진동수 사이의 관계는

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{E_0} &= -\frac{h \Delta\nu}{h\nu} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \\ &= -\frac{E_0}{m_i c^2} \left\langle \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = -\frac{E_0}{2c^2} \langle v_i^2 \rangle \end{aligned} \quad (19)$$

와 같음을 알 수 있다. 따라서 원자핵의 질량 감소에 따른 second order Doppler shift는

$$\delta E_{S.O.D.} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} h\nu \quad (20)$$

로 표현된다. 여기서 진동 속도의 제곱 평균은 열적인 영향을 받게 되므로  $\delta E_{S.O.D.}$ 는 온도 의존성을 나타내게 된다. 일반적으로 Mössbauer spectrum 상에 나타난 공명 흡수선의 위치는 앞에서 설명한 isomer shift 와 second order Doppler shift의 합인  $\delta E_{C.S.} = \delta E_{I.S.} + \delta E_{S.O.D.}$  으로 나타나며, 이를 center shift라 한다.

#### 4. Quadrupole splitting

isomer shift를 논의하는 과정에서 많은 핵은 전하가 균일하게 분포된 구형이라고 가정하고 고찰하였다. 그러나 실질적으로 많은  $^{57}\text{Fe}$  핵에 있어서 핵 전하는 구대칭으로부터 편이되어 있기 때문에 핵의 사중극자 모멘트(quadrupole moment)와 전기장 기울기(EFG : electric field gradient)의 상호작용에 의한 효과가 나타난다. 여기서 핵 전하  $Ze$ 가 전하 밀도  $\rho(\vec{r})$ 로서 분포되어 있다고 가정하고 핵 이외의 다른 모든 전하에 의한 정전기적 potential을  $V(\vec{r})$ 라고 하면, 이들에 의한 정전기적 상호작용 에너지는

$$E = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (21)$$

가 된다. 그리고 정전기적 potential  $V(\vec{r})$ 을 핵의 중심 ( $\vec{r}=0$ )에서 Taylor 급수로 전개하면

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 r_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 r_i r_j + \dots \quad (22)$$

가 된다. 그리고 이것을 (21)식에 대입하여 전개하면

$$E = V(0) \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial r_i} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) r_i d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) r_i r_j d\vec{r} + \dots \quad (23)$$

가 된다. 여기서  $r_1, r_2, r_3$ 는  $\vec{r}$ 의  $x, y, z$  축 방향의 직교 성분을 나타낸다.

(23)식에서 첫째 항은 핵을 점전하로 고려할 때 주위의 전하들과의 상호작용으로서 에너지 변화에는 영향을 주지 않으며, 둘째 항은 핵의 electric quadrupole moment 와 전기장 기울기의 상호작용을 나타내고, 셋째 항은 핵의 quadrupole moment 와 전기장 기울기의 상호작용을 나타낸다. 또한 핵은 dipole moment 를 갖지 않으므로 둘째 항은 사라지고 셋째 항만 남게 된다. 따라서 좌표축을  $i=j$  일 때  $\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \neq 0$  이고,  $i \neq j$  인 경우에  $\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} = 0$  가 되는 방향으로 택하여 셋째 항만을 다시 표현하면

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) r_i^2 d\vec{r} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\vec{r} \\ &\quad + \frac{1}{6} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \end{aligned} \quad (24)$$

이 된다. 여기서 Poisson 방정식

$$\sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 = -4\pi e |\Psi(0)|^2 \quad (25)$$

을 (24)식에 대입하면

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\vec{r} \\ &\quad + \frac{2}{3} \pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \end{aligned} \quad (26)$$

가 된다. 여기서 둘째 항은 isomer shift 에 해당하고 첫째 항이 quadrupole moment 와 전기장 기울기의 상호작용을 나타낸다.

여기서  $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 = V_{xx}$ ,  $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 = V_{yy}$ ,  $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 = V_{zz}$ 로 표현하고  $x, y, z$  방향의 순서를  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$  이 되도록 설정하면 다음과 같은

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (27)$$

Laplace 방정식이 성립하므로 전기장 기울기 텐서는 단지 두 독립 변수만으로 표현된다. 그 첫 번째는 최대 전기장 기울기(electric field gradient : E. F. G.)를 나타내는 양,  $eQ = V_{zz}$  이고, 다른 하나는 전기장 기울기의 비대칭성을 나타내는 비대칭 매개변수(asymmetry parameter)  $\eta$ 가 된다.

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (28)$$

이 때  $\eta$ 는 0 ~ 1 의 범위에 존재한다. 여기서  $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$  가 성립하여 전기장 기울기가 대칭성을 이루면

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) \left( r_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{4} V_{zz} \int \rho(\vec{r}) (3z^2 - r^2) d\vec{r} \end{aligned} \quad (29)$$

가 된다. 또한 핵의 스핀 양자수  $I$ 와 자기 양자수  $m_I$ 를 이용하면

$$\int \rho(\vec{r}) (3z^2 - r^2) d\vec{r} = eQ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{3I^2 - I(I+1)} \quad (30)$$

이 된다. 여기서  $Q$ 는 quadrupole moment 를 나타낸다.

따라서 사중극자 상호작용 에너지는 (30)식을 (29)식에 대입하여 얻을 수 있으며

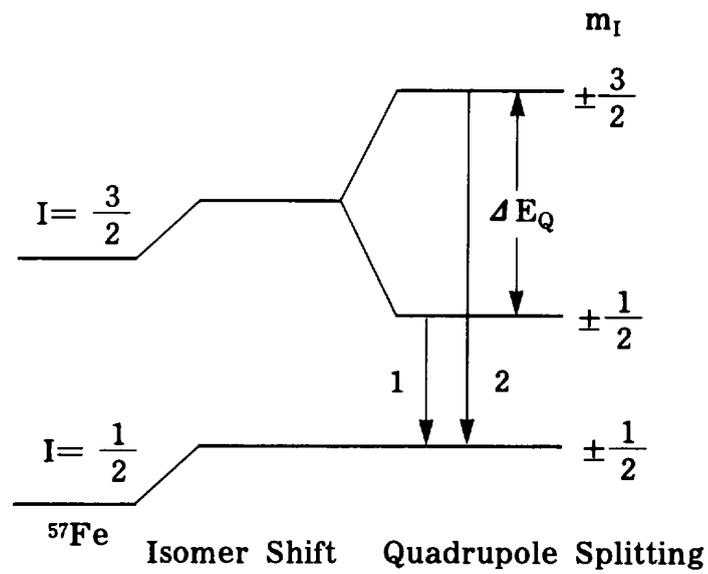
$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} eQ \left\{ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \right\} \quad (31)$$

가 된다. 그러나  $V_{xx} \neq V_{yy} \neq V_{zz}$  인 경우에는 비대칭 매개변수  $\eta$ 가 작용하여 사중극자 상호작용 에너지는

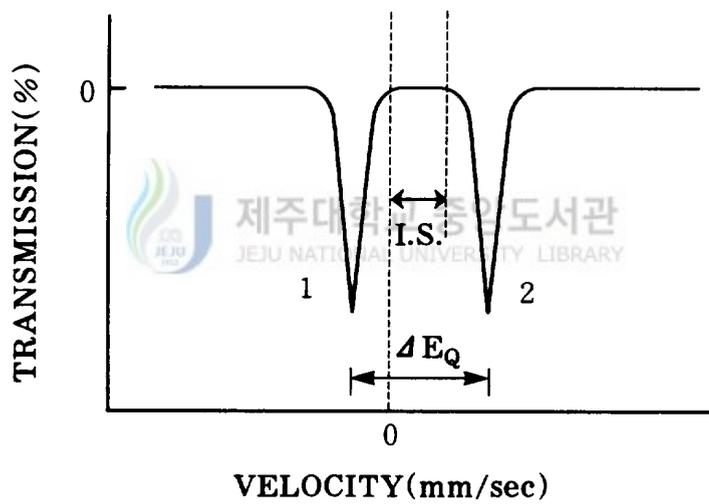
$$E_Q = \frac{1}{4} V_{zz} eQ \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \right\} \quad (32)$$

로 표현된다(Gutlich, 1975).

이와 같이 사중극자 상호작용이  $^{57}\text{Fe}$  핵에 작용할 경우에는 Fig. 2와 같다.



(a)



(b)

Fig. 2. Quadrupole splitting for a nucleus with spin  $I = 3/2$  in the excited state ( $^{57}\text{Fe}$ ) (a)  $I = 3/2$  level is split into two sublevels by electric quadrupole interaction. (b) Mössbauer spectrum of quadrupole splitting.

$^{57}\text{Fe}$  핵의 바닥 상태에서는  $I = \frac{1}{2}$  로써  $Q = 0$ 이므로 에너지 준위의 갈라짐이 없고, 1차 들뜬 상태에서는  $I = \frac{3}{2}$  으로서 자기 양자수  $m_1 = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$  과 같이 4개의 값을 가지나 실제로는 Fig. 2의 (a)와 같이 두 개의 준위로 갈라진다. Fig. 2의 (b)는 이것에 대한 Mössbauer spectrum 형태를 나타낸 것이며, 이 때 사중극자 상호작용에 의한 두 준위의 에너지 이동치의 차이는

$$E_Q = \frac{e V_{zz} Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

가 되며, 이것을 quadrupole splitting 이라 한다.

## 5. Magnetic hyperfine splitting

### 1) 자기 이중극자 상호작용(Magnetic dipole interaction)

핵은 비록 안정한 상태의 electric dipole moment를 갖지 못하더라도 전 스핀  $I \geq 0$ 인 모든 에너지 상태에 대하여 magnetic dipole moment를 가지고 있으며, 핵의 magnetic dipole moment  $\vec{\mu}$  는 원자핵의 위치에 존재하는 자기장  $\vec{H}$  와의 상호작용에 의하여 핵의 에너지를 분열시키는 Zeeman effect를 일으킨다. 이 때의 상호작용 Hamiltonian은 다음과 같이 주어진다 (Wertheim, 1971; Gütlich, 1975).

$$H_m = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - g_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (34)$$

여기서  $g_N$ 은 핵의 Landé 분열 인자이고,  $\mu_N$ 은 핵의 magneton이다. 따라서 핵 스핀이  $I$ 인 에너지 상태  $|I m_1\rangle$ 는 (34)식의 섭동에 의하여  $(2I + 1)$ 개의 부준위로 갈라지며, 각 부준위의 에너지 고유치는

$$E_{m_1} = - g_N \mu_N H m_1 \quad (m_1 = I, I-1, \dots, -I) \quad (35)$$

가 된다. 이러한 상황을  $^{57}\text{Fe}$ 의 전이 과정에 적용시키게 되면 Fig. 3과 같다.

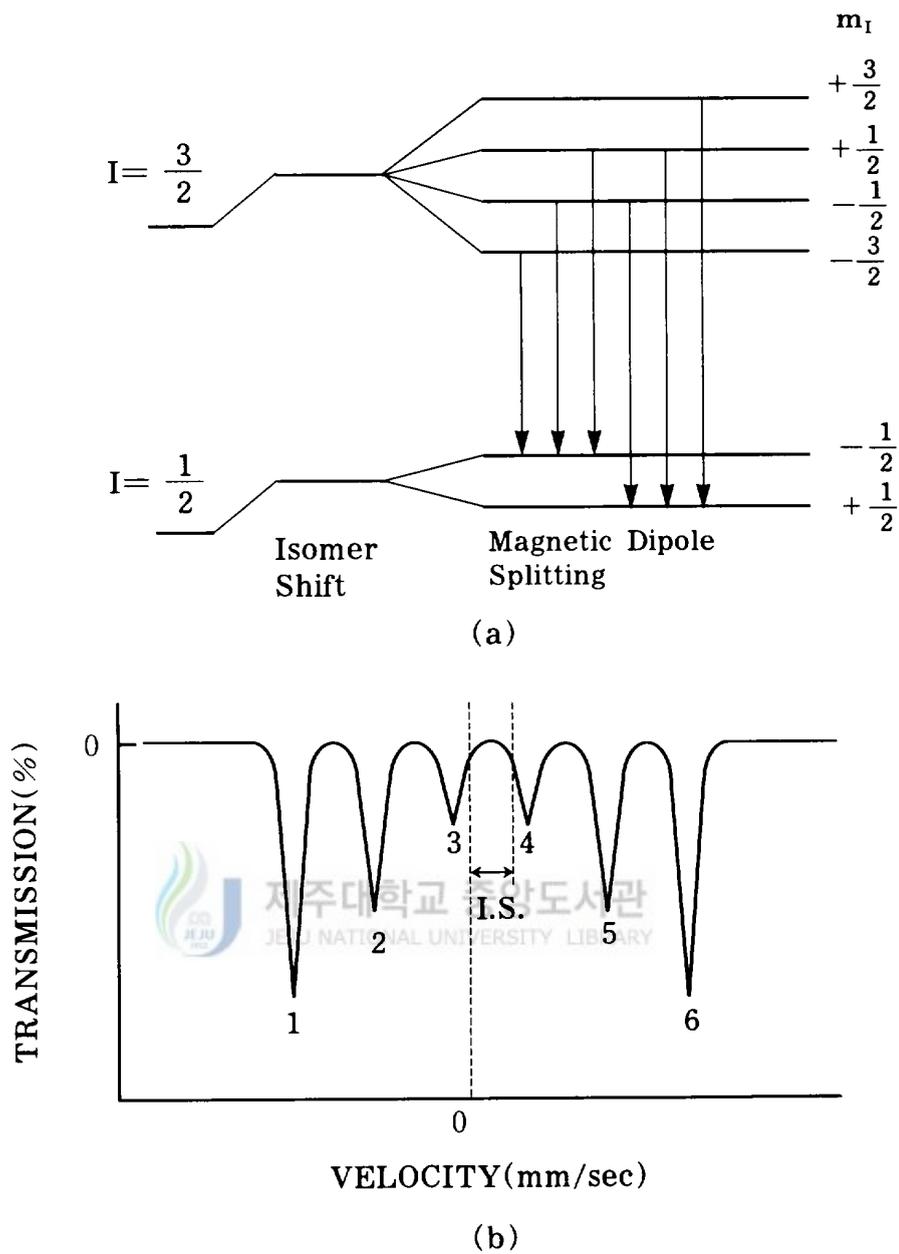


Fig. 3. Magnetic hyperfine splitting for a nucleus with spin  $I=3/2$  and  $I=1/2$  state (a) the nuclear energy levels by magnetic hyperfine splitting. (b) Mössbauer spectrum of magnetic hyperfine splitting.

그런데  $^{57}\text{Fe}$ 의 바닥 상태와 들뜬 상태의 반전성은 모두 음이므로 각운동량에 관한 선택규칙에 의하여 magnetic dipole transition (M1)과 electric quadrupole transition (E2)의 전이가 가능하다.  $^{57}\text{Fe}$ 는 주로 자기 이중극전이 M1의 다중도를 가지므로 이때의 선택규칙은  $\Delta m = 0, \pm 1$  을 만족하는 m-부준위만이 가능하며, Table 1과 같과 같이 각기 분리된 공명흡수선을 만드는 6개의 전이만이 가능하고 Fig. 3의 (b)와 같이 6개의 공명흡수선이 나타나게 된다.

Table 1. Relative probability for a dipole 3/2, 1/2 transition.

- (1) The Clebsch-Gordan coefficients (2)  $C^2$  and  $\theta$  are the angular independent and dependent terms arbitrarily normalized (3) Relative intensities observed at  $90^\circ$  and  $0^\circ$  to the principle axis.

Magnetic spectra(MI)		m	C (1)	$C^2$ (2)	$\theta$ (2)	$\theta = 90^\circ$ (3)	$\theta = 0^\circ$ (3)
$m_2$	$- m_1$						
+ 3 / 2	+ 1 / 2	+ 1	1	3	$1 + \cos^2 \theta$	3	6
+ 1 / 2	+ 1 / 2	0	$\sqrt{2/3}$	2	$3 \sin^2 \theta$	4	0
- 1 / 2	- 1 / 2	- 1	$\sqrt{1/3}$	1	$1 + \cos^2 \theta$	1	2
- 3 / 2	+ 1 / 2	- 2	0	0	0	0	0
+ 3 / 2	- 1 / 2	+ 2	0	0	0	0	0
+ 1 / 2	- 1 / 2	+ 1	$\sqrt{1/3}$	1	$1 + \cos^2 \theta$	1	2
- 1 / 2	- 1 / 2	0	$\sqrt{2/3}$	2	$2 \sin^2 \theta$	4	0
- 3 / 2	- 1 / 2	- 1	1	3	$1 + \cos^2 \theta$	3	6
Quadrupole spectra (MI) Transitions				$C^2$ (2)	$\theta$ (2)	$\theta = 90^\circ$ (3)	$\theta = 0^\circ$ (3)
$\pm 1 / 2$	$\pm 1 / 2$			1	$2 + 3 \sin^2 \theta$	5	2
$\pm 3 / 2$	$\pm 1 / 2$			1	$3(1 + \cos^2 \theta)$	5	2

각 전이의 상대적 강도는 quadrupole splitting과 유사하게 Clebsch-Gordan계수라 불리는 vector coupling coefficient에 의하여 결정되며 Table 1을 이용하여 구하면 Table 2와 같이 6개의  $\gamma$ -선 전이각분포를 구할 수 있다.

원자핵의 자리에 존재하는 자기장은 그 근원이 외부에서 가해진 것이 아니라 핵 주위를 도는 전자들에 의한 것이다. 즉, microscopic electronic current에 의한 것으로 이 초미세 자기장(magnetic hyperfine field)은 다음과 같이 세가지 성분으로 구성된다(Wertheim, 1971; Bhide, 1973).

$$\vec{H}_{\text{hf}} = \vec{H}_{\text{orb}} + \vec{H}_{\text{dip}} + \vec{H}_{\text{c}} \quad (36)$$

여기서 첫째항

$$\vec{H}_{\text{orb}} = -2\mu_{\text{B}} \langle \vec{L} \rangle \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{L}} \quad (37)$$

은 전자의 궤도전류(orbital current)로 인한 자기장을 나타낸다. 여기서  $\mu_{\text{B}}$ 는 Bohr magneton,  $\vec{L}$ 은 전자각의 궤도 각운동량 연산자이고  $\langle r \rangle$ 은 특정 전자각으로부터 핵까지의 평균 거리를 나타내는데, 많은 경우에 있어서  $\langle \vec{L} \rangle$ 은 분자장에 의하여 “quenching” 되므로 궤도항은 0이 된다.

둘째항

$$\vec{H}_{\text{dip}} = -2\mu_{\text{B}} \left\langle \frac{3\vec{r}(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right\rangle \quad (38)$$

Table 2. Direction-dependent probability term  $\theta(J,m)$ .

	J = 1	J = 2
m = 0	1 / 2 $\sin^2\theta$	3 / 4 $\sin^2\theta$
m = $\pm 1$	1 / 4 ( 1 + $\cos^2\theta$ )	1 / 4 ( $\cos^2\theta$ + $\cos^2 2\theta$ )
m = $\pm 2$		1 / 4 ( $\cos^2\theta$ + $\sin^2 2\theta/4$ )

은 핵의 spin과 핵 외부에 존재하는 전자 spin과의 상호작용의 결과로서 나타나는 이중극장(dipole field)을 나타내는데, 이 이중극장은 너무 작아 거의 감지되지 않는다.

셋째항

$$H_c = - \frac{16\pi}{3} \mu_B \langle \sum (|\uparrow \psi_s(0)|^2 - |\downarrow \psi_s(0)|^2) \rangle \quad (39)$$

은 Fermi 접촉 상호작용(contact interaction)으로서 핵 내부에 존재하는 순 전자 스핀 밀도(net electron spin density)로부터의 기여로 나타내며, polarized s-전자의 경우에만 존재한다. 이들 세 자기장의 크기와 부호는 원자의 종류와 그것을 내포하는 물질의 구조 및 온도에 따라 달라지게 된다.

## 2) 자기 이중극자 및 전기 사중극자 상호작용의 동시작용 효과

Mössbauer 광명 현상에 있어서 자기 이중극자 상호작용과 전기 사중극자 상호작용이 동시에 존재하는 경우에는 에너지 준위의 갈라짐이 더 이상 균일하지 못하게 되며 따라서 관측된 공명흡수선들의 간격도 일정치 못하게 된다. 즉, 자기 이중극자 상호작용과 전기 사중극자 상호작용 모두가 direction dependent effect를 갖게 된다.

$^{57}\text{Fe}$ 에 이와 같은 섭동이 가해지는 경우  $I = 3/2$  인 준위와  $I = 1/2$  인 준위는 각각 4개와 2개의 부준위로 분리되며, 이들 부준위들 사이에서는 Fig. 4와 같이 8가지의 전이가 가능하다. 그러나 자기 이중극자 상호작용에 비하여 전기 사중극자 상호작용이 상당히 작은 경우, 즉  $eQV_{zz} \ll H$  인 경우에는 전기 사중극자 상호작용을 자기 이중극자 상호작용에 대한 1차 섭동으로 취급할 수 있으며 섭동에너지는

$$E = -g_N \mu_N H m_1 + (-1)^{|m_1|+\frac{1}{2}} \frac{eQV_{zz}}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (40)$$

이 된다(옥향남, 1983). 여기서  $m_1$  는  $I, I-1, \dots, -I$  이다.

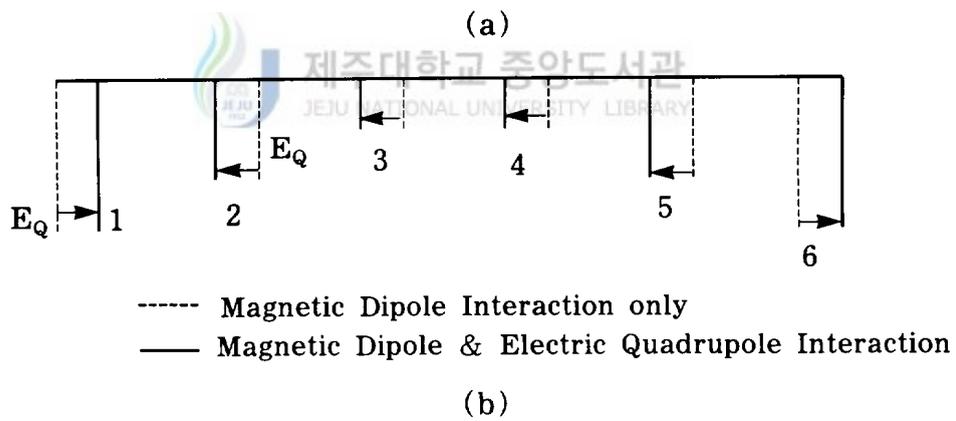
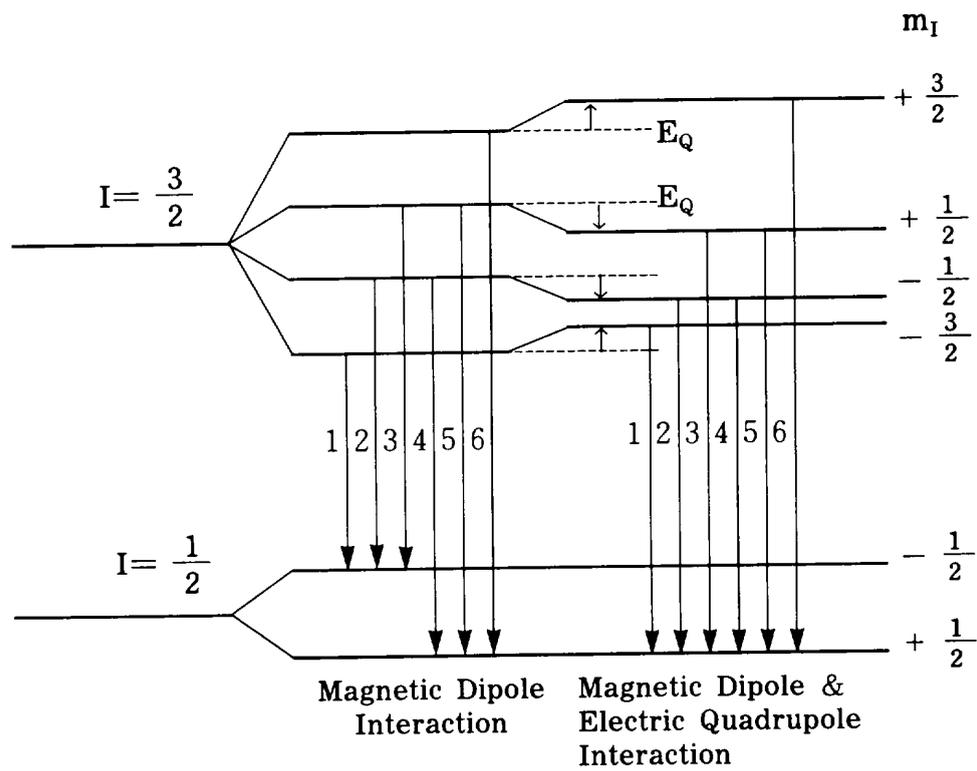


Fig. 4. The nuclear energy levels and absorption peak positions by magnetic dipole interaction and quadrupole interaction.

(40)식의 섭동에 의한 에너지 준위의 분열은 Fig. 4의 (a)와 같이 되며, M1 전이에 대한 선택 규칙  $\Delta m = 0, \pm 1$ 에 의하여 6가지 전이만이 가능하고 Fig. 4의 (b)와 같은 6개의 공명흡수선이 나타나게 된다. 따라서 6가지 가능한  $\gamma$ -선 전이에 Mössbauer 공명흡수선의 위치는 Table 3과 같다.

Table 3. The position of Mössbauer resonant absorption corresponding to six  $\gamma$  ray transitions resulting of  $^{57}\text{Fe}$  14.4keV level  $|3/2 M_b\rangle$  to ground level  $|1/2 M_a\rangle$ , where  $\delta$  is the isomer shift.

Number	Transition ( $M_b \rightarrow M_a$ )	Position of resonance absorption line
1	$-3/2 \rightarrow -1/2$	$\delta + E_Q' + 1/2 ( 3 g_1 + g_0 ) \mu_N H$
2	$-1/2 \rightarrow -1/2$	$\delta - E_Q' + 1/2 ( g_1 - g_0 ) \mu_N H$
3	$+1/2 \rightarrow -1/2$	$\delta - E_Q' - 1/2 ( g_0 + g_1 ) \mu_N H$
4	$-1/2 \rightarrow +1/2$	$\delta - E_Q' + 1/2 ( g_0 + g_1 ) \mu_N H$
5	$+1/2 \rightarrow +1/2$	$\delta + E_Q' - 1/2 ( g_1 - g_0 ) \mu_N H$
6	$+3/2 \rightarrow +1/2$	$\delta + E_Q' - 1/2 ( 3 g_1 - g_0 ) \mu_N H$

## 6. 점토광물과 산화철광물의 결정 구조 및 자기적 성질

### 1) 점토광물

모든 층상 규산염 광물들의 구조는 Fig. 5와 같이 두 개의 기본 구조 단위, 즉 Si-O로 결합된 사면체와 Al-O의 결합으로 된 팔면체로 구성된다. Si(또는 Al)가 4개의 산소에 의하여 배위되는 구조를 이루는 사면체는 3개의 모서리가 이차원적으로 연결된 육방형을 형성하여 Fig. 5(a)와 같은 사면체 판을 이루고, 팔면체는 Fig. 5(b)과 같이  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  또는  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$  등의 2~4가의 양이온을 6개의  $O^{2-}$  또는  $OH^{-}$ 가 인접 팔면체사이에 공유되므로 팔면체 판을 형성한다. 사면체의 망목 구조 중에 있는  $Si^{4+}$ 의 일부가  $Al^{3+}$ 로 흔히 치환되고  $Fe^{3+}$ 도 종종 치환이되며, 팔면체의 망목 구조 중에 있는  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  또는  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$  등의 2~4가의 양이온이 비슷한 이온 반경을 가지고 있어서 그들끼리 일부가 치환될 수 있으므로 실제 광물은 매우 복잡한 구조식을 갖고 있다(문희수, 1996).

일반적으로 석영(quartz)과 장석(feldspar)은 망목 구조형을, 카올린광물과 운모와 녹리석(chlorite) 등은 층상 구조형을 형성하고 있다.

석영은 보통  $SiO_2$ 로 표기하고 결정은 rhombic 또는 hexagonal 구조이며, 장석은  $(Na, Ca)(Si, Al)AlSi_2O_8$ 로 표기하고 triclinic 구조를 이룬다. 카올린광물인 고령토(kaolinite)는 triclinic 구조로  $Al(OH)_4Si_2O_6$ 로 나타내고 운모(mica)는 monoclinic 구조로  $(K, Na)[(Al, Fe^{3+})_{2-x}(Mg, Fe^{2+})_x](Si_{3+x}Al_{1-x})O_{10}(OH)_2$ 로 표기하며, 녹리석은  $[(R^{2+}, R^{3+})_6(Si_{8-x}R_x^{3+})O_{20}OH_4]^{-} [(R^{2+}, R^{3+})_6(OH)_{12}]^{+}$ 로 나타내고 monoclinic 구조를 이룬다. 여기서  $R^{2+}$ 와  $R^{3+}$ 는 각각 2가와 3가 양이온의 합을 뜻한다.

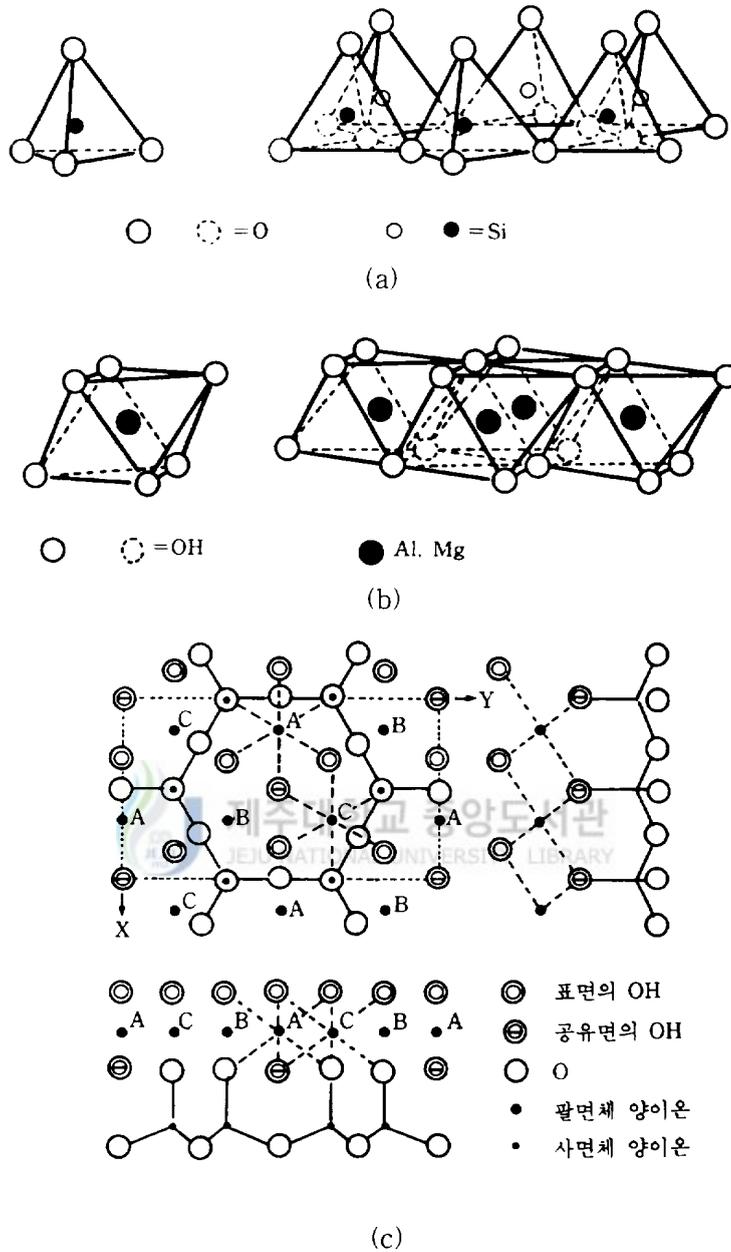


Fig. 5. Diagram of (a) the tetrahedral unit, (b) the octahedral unit and (c) the structure of 1 : 1 layers.

## 2) 산화철광물

산화철광물은 무수 산화철광물과 수산화철광물로 구분된다. 무수 산화철광물에는 hematite( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )와 magnetite( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 그리고 maghemite( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )가 있고, 수산화철광물에는 goethite( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ )와 akaganéite( $\beta$ - $\text{FeOOH}$ )와 lepidocrocite( $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ) 그리고 ferrihydrite( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )가 있다(Murad와 Johnston, 1987). Rhombohedral 구조를 갖는 hematite는 팔면체 자리의 2/3만을 점유하는 양이온과 함께 [001]축을 따라 적층된 육방 밀집 산소판으로 구성되며,  $\text{FeO}_6$  팔면체 각각은 Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이 3개의 공유 끝머리와 3개의 비공유 끝머리를 가지나 기저판에는 없다. 팔면체는 비공유 끝머리와 비공유 기저면을 따른 O-O 거리가 공유 끝머리와 공유 기저면을 따른 O-O 거리보다 훨씬 짧기 때문에 크게 찌그러진다. Fe원자는 공유면보다는 팔면체의 비공유면에 더 가까이에 위치하여서 철부격자(sublattice)에서 찌그러짐을 발생시킨다. Hematite의 구조는 밀집 산소의 양쪽에 Fe(III)가 결합된 Fe-O<sub>3</sub>-Fe 단위(삼중선)로 구성된 것처럼 보여질 수 있다.

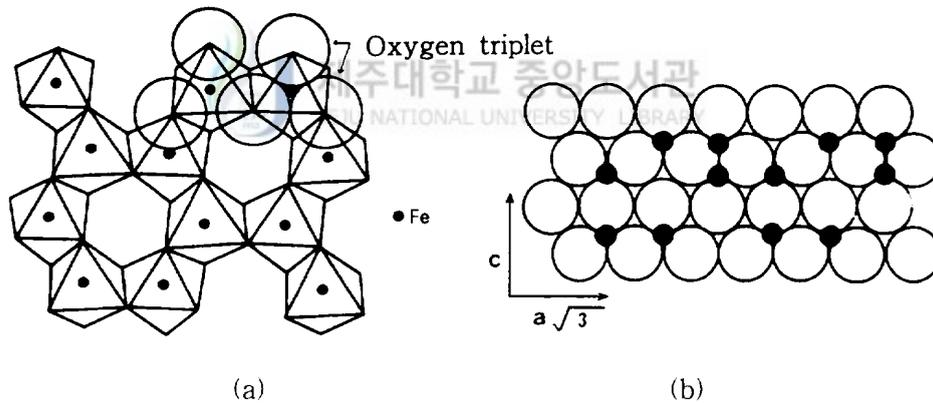


Fig. 6. Structure of hematite ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): (a) the arrangements of octahedra and central  $\text{Fe}^{3+}$  ions. (b) the close-packed array of oxygens and the arrangements of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in alternate pairs.

이들 Fe-O<sub>3</sub>-Fe 단위에서 Fe(III)원자는 서로 반대 스핀을 가져서 삼중선 사이에 끼어든 산소로 인한 초교환 상호작용의 결과로 반자성으로 배열된다. 그리고 hematite는 corundum( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)과 동형 구조이기 때문에 Fe<sup>3+</sup>는 쉽게 Al<sup>3+</sup>와 약 31 at.%까지 치환될 수 있다. 순수 hematite와 bulk hematite의 Curie 온도와 Morin 전이온도는 각각 약 955K와 260K이다. Curie 온도 이상에서 hematite는 상자성을 가지며, Curie온도와 Morin 전이온도 사이에서는 전자 스핀이 (001)면에 거의 반평행한 방향을 가져서 소수의 spin canting으로 인해 스핀 방향이 전기장 기울기의 주축 방향과 약간 경사를 이루어 약한 강자성 모멘트를 가진다. Morin 전이온도 이하에서는 hematite의 Fe<sup>3+</sup>의 스핀은 정확히 반평행하여 반강자성을 가지며, 능면체 단위세포의 trigonal [111]방향과 약 7° 만큼 기울어진다. Morin 전이온도에서는 (111)면에 놓여 있는 합친 스핀과 약 85°의 급작스런 스핀 뒤집기(spín flip)가 나타난다. 이것은 hematite에 대한 spin Hamiltonian에서 자기쌍극자항과 비등방성항이 c면과 trigonal c축을 따라 각각 위치하는 스핀을 선호하기 때문이다. 온도가 증가함에 따라 비등방성항이 자기쌍극자항보다 빨리 감소하여 Morin 전이온도에서 스핀 뒤집기가 활발하게 일어나기에 알맞게 된다. Morin 전이온도 이상에서는 spin canting은 Hamiltonian에서 반대칭적 스핀 결합 때문인 것으로 설명된다. Hematite의 초미세 자기장값은 상온(295K)에서 약 518 kOe를 가지고 절대 영도에서의 포화 자기장값은 약 542 kOe를 갖는다. Hematite의 Morin 전이온도는 입자 크기가 감소함에 따라 감소하여 약 200Å 이하의 hematite에서는 Morin 전이가 나타나지 않는다. 약한 강자성 hematite인 경우는 Curie 온도와 Morin 전이온도 사이에서 초미세 자기장값이 연속적으로 증가하고, 온도에 따른 초미세 자기장값의 변화는 스핀 s = 5/2에 대한 Brillouin 함수를 비교적 잘 따른다.

수산화철광물은 FeOOH 화학량론의 oxyhydroxides과 결정화가 나쁜 ferrihydrite를 포함하며, 특히 ferrihydrite는 구조 속에 다량의 물을 함유하여 5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O에 가까운 화학량론을 가진다. 자연계에 4종류의 FeOOH 동질이상체가 존재하고 있으며, FeOOH의 결정구조는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 구조와 유사하여 육방밀집과 입방밀집 산소 배열에

기초를 두고 있다. OH 그룹의 수소 원자들은 보통 주변에 빈 팔면체 자리에 위치한다. 토양에서 가장 흔히 발견되는 수산화철광물은 goethite( $\alpha$ -FeOOH)이다.

Goethite는 diaspore( $\alpha$ -AlOOH)와 동형 구조를 가지며 Fig. 7에서와 같이 반대 끝머리를 공유함으로써 함께 연결된  $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$  팔면체의 이중 사슬로 구성된다. goethite 구조는 ABABAB...순서로 [001]을 따라 이들 적층면과 O와 OH의 육방 밀집 배열로 보여질 수 있다. Fe(III)이온은 팔면체 자리를 차지하고 두 열로 배열된다. Goethite에서 산소 자리는 인접 사슬에서 팔면체 사이를 공유하는  $\text{O}_I$ 과 같은 사슬의 팔면체 사이를 공유하는  $\text{O}_{II}$  두가지 형태가 있다. O-O 거리는  $\text{O}_{II}$ - $\text{O}_{II}$  사이의 거리가 가장 짧으며,  $\text{O}_I$ - $\text{O}_{II}$  결합 길이는 이중 사슬은 서로 약간씩 꼬여졌기 때문에 짧아진다.  $\alpha$ -AlOOH에서 수소 원자는  $\text{O}_I$ - $\text{O}_{II}$  벡터에서 약  $12^\circ$  벗어난 지점에 위치한다. 그러나 goethite에서는 양성자의 반발력이 Al보다 Fe가 더 약하므로 수소 원자들은  $\text{O}_I$ - $\text{O}_{II}$  벡터에 더 가까운 지점에 자리잡을 수 있다. Goethite는 diaspore( $\alpha$ -AlOOH)와 동형 구조를 가지기 때문에 hematite에서와 같이 Al(III)이온

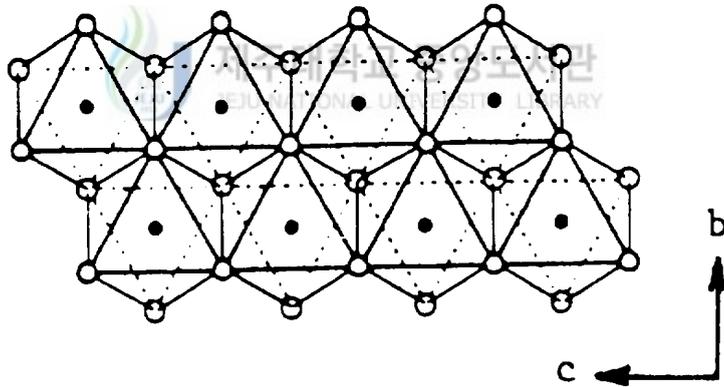


Fig. 7. Double chain unit of  $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$  octahedra in the structure of goethite ( $\alpha$ -FeOOH).

이 goethite 격자 내의 Fe(III)이온과 쉽게 치환될 수 있는데, goethite의 형성 조건에 따라서 Al 치환량은 최대 33 at.%까지 이른다. Hematite와 같이 Néel 온도 아래 영역에서 초미세 자기장 값의 온도 의존성은 스핀  $s = 5/2$ 에 대한 Brillouin 함수를 잘 따른다.

Ferrihydrite는 short-range-order 산화철광물로서  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  등의 분자 구조를 가지고 있는 것으로 추정되고 있고, 보통 함철 용액의 급속한 산화에 의해 형성된다. Ferrihydrite는 구조적으로 hematite와 유사하여 팔면체 자리를 점유하는 Fe(III)와  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 의 밀집층이 육각형을 이루고 있다(Chukhrov 등 1973). Ferrihydrite는 Fe : O의 비가 hematite의 Fe : O의 비에 비해 작기 때문에 ferrihydrite 구조내의 몇몇 Fe 자리가 비게 된다. 따라서 ferrihydrite는  $c = 0.94$  nm를 나타내는 4개의 산소판의 반복 주기가 있으나 hematite는 6개의 산소판의 반복 주기를 가져  $c = 1.377$ nm의 값을 가지므로 hematite의 결함 구조를 가지는 것으로 간주되고 있다. Ferrihydrite가 hematite로는 직접 변환이 가능하지만, goethite로의 변환은 용해와 재침전 mechanism을 통해서만 이루어진다(Murad와 Johnston, 1987).



### Ⅲ. 실험

#### 1. 시료 채취 및 제작

본 실험에서는 Fig. 8에 표시한 해발 50 ~ 250m에 위치한 특정 지역의 B 또는 C 층위에서 채취한 찰흙을 시료로 사용하였다. 찰흙 시료는 제주시 일도 지구와 북제주군 애월읍 광령리 그리고 한경면 조수리에 위치한 밭 토양과 남제주군 대정읍 신평리에 위치한 논 토양에서 각각 채취하였다. 실험에 사용된 찰흙 시료의 채취 지역은 약간의 해발 고도의 차이는 있으나 중산간 지대에 분포되어 있는 비화산회토이고 토색별 분류에 의하면 암갈색 토에 속하는 것이 특징이다.

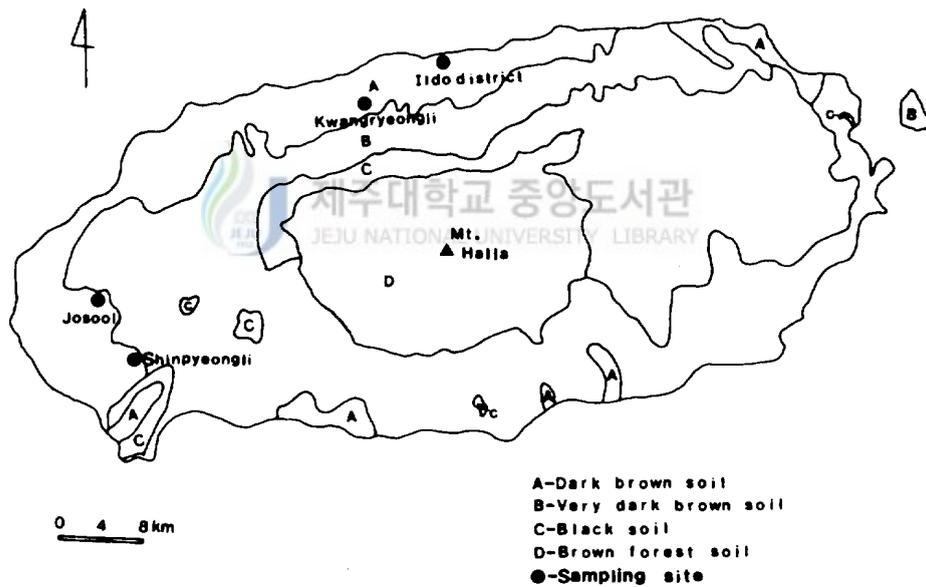


Fig. 8. Sampling locations of clay in Cheju district.

채취한 찰흙은 공기 중에서 충분히 건조시켜 막자 사발에서 약 63  $\mu\text{m}$  정도로 분쇄한 다음 X-선 회절과 X-선 형광 분석용 시료로 사용하였다. Mössbauer 흡수체는 Fe양이 10 mg/cm가 되도록 평량한 후 유압기로 5000 psi의 압력으로 직경 21mm, 두께 1mm의 disk형으로 만든 다음 양면을 Al foil로 봉하여 사용하였다.

채취한 찰흙 시료 속에 함유된 철의 상 변환을 조사하기 위한 시료는 건조시켜 분쇄한 찰흙 시료를 combustion boat에 담아 siliconit를 발열체로 사용한 muffle furnace 내에서 공기 분위기로 100°C에서 1200°C까지 100°C 간격으로 200°C/h의 가열률로 최고 온도에서 5시간 동안 유지한 다음 실온에 도달할 때까지 furnace 내에서 자연 냉각시켰으며, 특히 200°C에서부터 300°C까지의 온도 범위에서는 25°C 간격으로 열처리하였다. 이렇게 열처리한 시료는 균질성이 좋게 하기 위하여 막자 사발에서 곱게 갈아서 Mössbauer 흡수체로 사용하였다. 이 과정에 대한 block diagram을 Fig. 9에 나타내었다.

## 2. 실험 장치

본 연구에서 사용한 X-ray diffractometer는 Philips사의 PW - 3710형이고, X-ray fluorescence sequential spectrometer는 Philips사의 PW - 1480형이며, 원자흡광분광계는 Philips사의 SP - 800형이고, Mössbauer spectrometer는 Austin사의 S 600형이다. Mössbauer spectrometer는 전기역학적 등가속도형으로서 Motorola 6800 컴퓨터로 제어되며, 측정된 data들은 personal 컴퓨터의 hard disk에 저장할 수 있도록 하였다. Mössbauer spectrometer system은 Fig. 10에 나타나 있으며, 작동원리는 다음과 같다.

먼저 Motorola 6800 컴퓨터에서 나오는 6 MHz의 flyback mode의 전기적 신호가 spectrometer를 작동시키면 spectrometer는 조정된 Doppler 속도에 맞는 전기적 신호를 보내어 linear drive motor (E. M. T.)를 등가속도로 구동시키게 된다.

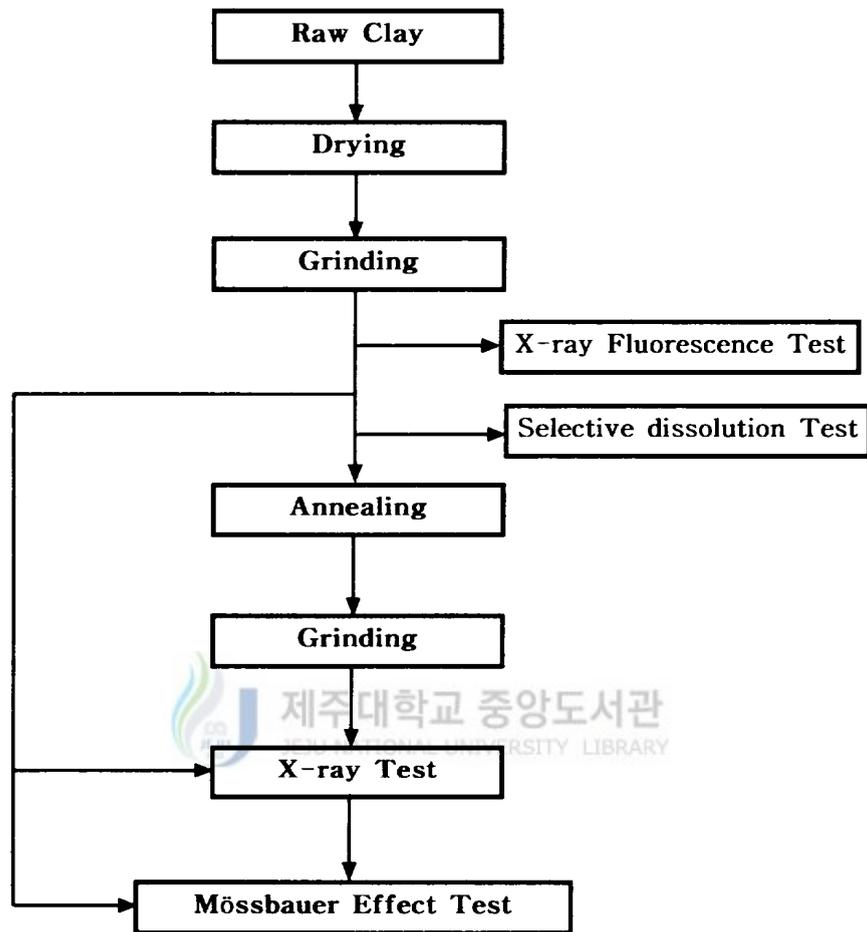


Fig. 9. Block diagram of the experimental procedure for clay.

그러면 drive motor의 한쪽 끝에 부착되어 있는  $^{57}\text{Co}$  ( $\gamma$ -ray source)에서 방출되는  $\gamma$ -ray는 Doppler 효과에 의하여  $\pm \frac{v}{c} E_\gamma$ 의 Doppler 에너지를 얻게 된다. Doppler 에너지를 얻은  $\gamma$ -ray는 흡수체를 통과한 후 검출기에 도달하여 검출기 내부의 Kr CO<sub>2</sub> 혼합 기체를 이온화시킨다. 이때 검출기에는 1800V의 고전압을 걸어주어 이온화된 기체에 전기적 에너지를 공급한다. 이온화된 기체의 전기적 신호는 pre-amplifier(scg-400A)와 linear amplifier에 의해 증폭된 후 linear gate(LG-200A)에서 14.4 keV에 해당하는 신호만이 검출되어 Motorola 6800 컴퓨터에 누적된다.

본 실험에 사용한  $\gamma$ -ray source는 Du pont사 제품으로 6  $\mu\text{m}$  두께의 rhodium에 electrodeposit시킨 10 mCi  $^{57}\text{Co}$  이었다.

linear drive motor의 등가속도 운동에 의한 Doppler 속도는 He-Ne 기체 레이저를 광원으로 하는 Michelson 간섭계를 사용하여 자연철의 공명흡수선의 위치에 대한 상대 속도로 측정하였다. 여기서 He-Ne 기체 레이저는 광원으로 사용되며, 레이저에서 나온 빛은 두 개의 프리즘으로 구성된 광선분할기(beam splitter)에 의해 분리되어 각각 고정거울(stationary mirror)과  $\gamma$ -ray source가 부착된 이동거리(moving mirror)로 진행한 후 반사되어 다시 광선분할기를 통하여 45° 거울에 모여 photo detector로 입사된다. 이때 두 빛은 광로차에 의하여 보강 간섭과 소멸 간섭이 발생되어 photo-detector로 입사되는 빛의 세기가 주기적으로 변하게 된다. 이것을 일정한 시간동안 측정하여 Motorola 6800 컴퓨터에 누적시켜 Doppler 속도를 구하게 된다.

저온 실험에는 aluminum으로 제작된 Mössbauer 스펙트럼 측정용 dewar와 digital temperature controller(APD-F)를 사용하였다.

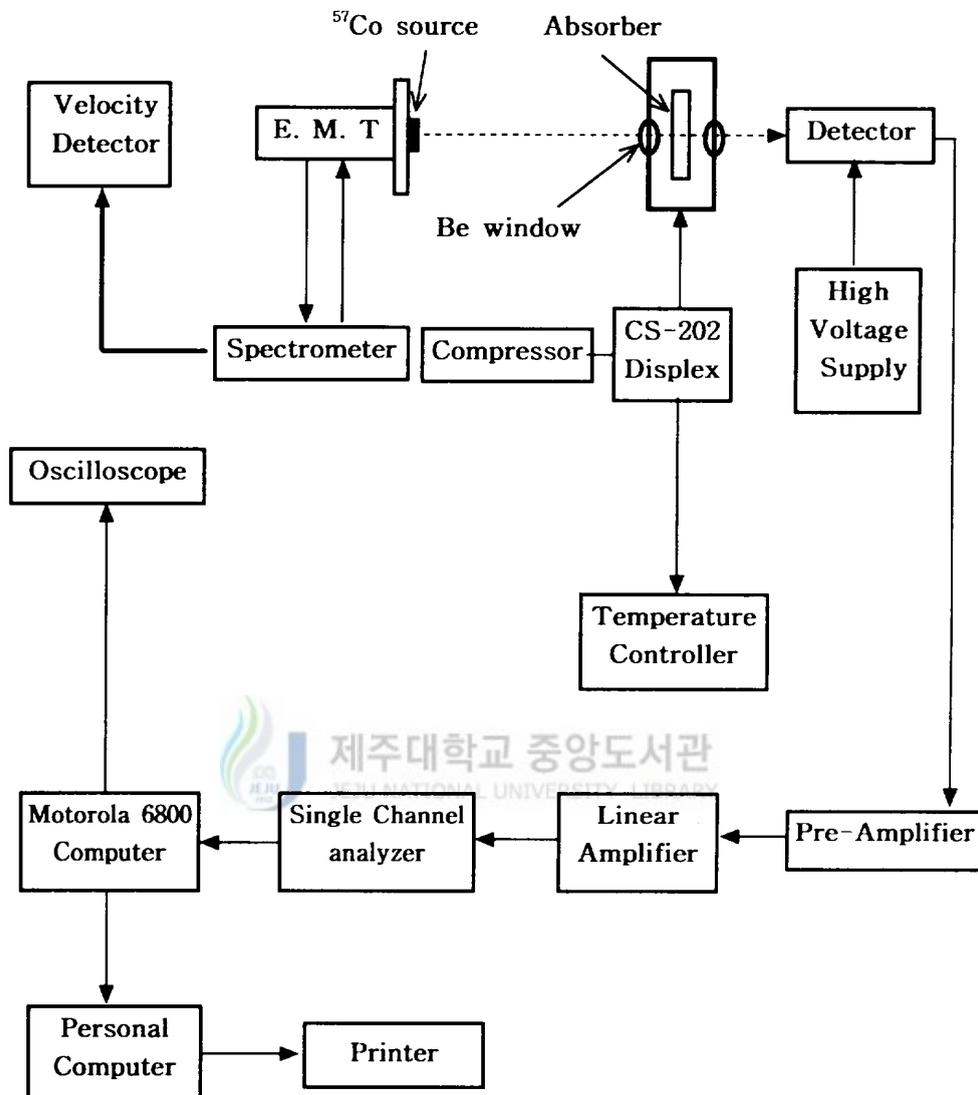


Fig 10. Block diagram of Mössbauer spectrometer system

### 3. 실험 방법

열처리하지 않은 찰흙과 열처리한 찰흙 시료들의 X-선 회절 실험은 target로 Cu를 사용하였고 Ni filter를 써서  $K_{\alpha 1}(\lambda = 1.5406 \text{ \AA})$ ,  $K_{\alpha 2}(\lambda = 1.5443 \text{ \AA})$ 선이 나오게 하였다. X-선 회절선 측정시 양질의 회절 결과를 얻기 위해 흑연 monochrometer를 사용하여 회절각  $2\theta$ 를  $15^\circ \sim 45^\circ$  범위에서 scanning speed  $1^\circ / \text{min}$ .로 수행하였으며, 측정시 필라멘트의 전류는 20mA이었고, 가속 전압은 30kV이었다.

채취한 찰흙의 화학 조성은 X-선 형광 분광기를 사용하여 측정하였다. 먼저 채취한 찰흙 시료를  $950^\circ\text{C}$ 로 가열하여 di-lithium tetraborate( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )와 1 : 5로 혼합한 후 Pt - 5% Au crucible에 담아 automatic bead machine으로  $1200^\circ\text{C}$ 에서 fusion시켜 glass bead를 제작하였고, 분석시 측정 강도를 얻기 위한 전압과 전류는 각각 40kV와 30mA였다. 검정에 이용된 표준물질은 미국지질연구소(USGS)에서 제작한 국제 공인 표준물질 12개와 상용으로 시판되는 MBH 분석용 표준물질 12개이었으며, 이 시료들의 화학 조성의 범위가 한정되어 있으므로 그 범위를 확장시키기 위해 표준물질 및 표준시약을 이용하여  $950^\circ\text{C}$ 에서 30분 이상 가열하여 제작한 15개의 표준 시편을 사용하였다.

4개 지역에서 채취한 찰흙에 함유된 Fe 함량을 정량하기 위하여 dithionite-citrate와 ammonium oxalate를 추출 용매로 사용하여 원자흡광분광계로 분석하였다. Dithionite-citrate로 침출되는 철( $\text{Fe}_d$ )은 공기 중에서 건조시킨 찰흙 2 g에 sodium dithionite 2 g과 sodium citrate 20 g를 가하고 증류수 100 ml를 가하여 24시간 진탕시킨 후 증류수 100 ml를 가하고, 4500 r.p.m.으로 10분 동안 원심 분리시킨 다음 위에 뜬 맑은 용액을 떠서 원자흡광분광계로 정량하였다. Ammonium-oxalate로 침출되는 철( $\text{Fe}_o$ )은 공기 중에서 건조시킨 찰흙 0.5 g에 pH 3.5, 0.2M  $\text{NH}_4$ -oxalate 50 ml를 가하여 암실에서 4시간 진탕시킨 후 4500 r.p.m.으로 10분 동안 원심 분리시키고 위에 뜬 맑은 용액을 떠서 원자흡광분광계로 정량하였다. 찰흙 시료에 함유된 ferrihydrite 함량은 다음과 같은 (41)식(Childs, 1985)으로 계산하였다.

$$\text{Ferrihydrite 함량} = \text{Fe}_o(\%) \times 1.7 \quad (41)$$

Mössbauer spectrum을 측정할 때  $\gamma$ -ray source와 detector사이의 거리를 120 mm로 유지하고 24시간 이상 동안 공명흡수선을 측정하여 측정 계수가 약  $3 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$  까지 되도록 하였으며, Doppler 속도는  $\pm 10$  mm/s가 되도록 조절하였다.

저온 실험에서는 He gas를 순환시키는 compressor의 진동과 외부적인 요인으로 인해 시료에 전달되는 진동을 최소화하기 위하여 compressor의 진동이 직접적으로 전달되는 dispex mounting flange 양편을  $\gamma$ 자형 stainless steel로 진동 방지 table에 고정시킨 후 vacuum shroud를 고정시킨 두꺼운 철판을 진동 방지 table 양편으로 중량 약 100 kg의 원통형 철재물에 각각 연결시켜 compressor의 진동을 거의 흡수하도록 하였다. 저온 실험은 300K에서부터 20K까지 수행하였으며 각 측정 온도 (300K, 250K, 225K, 200K, 175K, 150K, 125K, 100K, 80K, 50K, 20K)에서 24시간 동안 공명 흡수선을 측정하여 측정 계수가 약  $3 \times 10^5$  까지 되도록 하였다. 이때 측정 온도는 sample holder에 부착된 heater로 변화시키며 digital temperature controller 를 이용하여  $\pm 1$ K의 오차 범위 내에서 조절하였으며, Si diode로 온도를 감지하였다.



## IV. 실험 결과 및 고찰

### 1. X-선 형광 분석

제주도의 4개 지역에서 채취한 찰흙의 화학 조성을 알아보기 위해 X-선 형광 분석기를 사용하였다. Table 4는 XRF로 분석된 4개 지역에서 채취한 찰흙의 화학적 조성을 나타낸 것이다. 각 지역별 찰흙의  $\text{SiO}_2$  함량은 최저 59.86wt%에서부터 최고 63.59wt%로 나타나 염기성 현무암이 주 모재인 화산회토의  $\text{SiO}_2$  함량 22wt% ~ 43wt%에 비해 큰 수치를 보였고,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량은 14.77wt%에서부터 18.52wt%로 분석되어 화산회토의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량 26.70wt% ~ 34.09wt%에 비해 낮게 나타났다(Shin and Tavernier, 1988). 이 결과로부터 자성 이온인 Ti와 Mn의 함량은 극히 작는데 반해서 Si 이온과 Al 이온은 4개 지역의 찰흙 시료에 모두 많이 함유되어 있음을 알 수 있다. CaO 함량이 0.5wt% 이하인 것으로 보아 4개 지역의 찰흙 시료는 비석회질 찰흙으로 분류할 수 있다(Maniatis et al., 1981). 함철고토광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 제주 지역 찰흙에는 hematite와 goethite와 같은 산화철 성분이 많이 함유되어 있을 것으로 예측되었으나, Table 4에 나타난 바와 같이  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량이 광령리 지역의 찰흙 시료에서 6.34wt%로 가장 낮고, 그외 3개 지역의 찰흙 시료에서는 7.69wt% ~ 8.03wt%로 비슷하였다. 특히 Shin과 Tavernier(1988)와 Song과 Yoo(1991)가 제주도 화산회토에 대한 연구에서 밝힌  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량에 비해 본 연구에서 사용된 4개 지역 찰흙의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량이 매우 낮았고  $\text{SiO}_2$  함량은 높았으며,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 낮게 분석되었다. 이러한 사실들로부터 4개 지역의 찰흙 시료들은 함철고토광물이 많이 함유된 현무암에서 생성된 것이 아니라 조면암과 같은 중성 화산암에서 부분적으로 생성된 것으로 생각되어진다.

Table 4. Chemical compositions of clay in four districts by XRF.

\* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Total Fe \*\* L.O.I : Loss on Ignition

Unit : wt%

	Sampling location			
	Shinpyeongli	Josooli	Kwangryeongli	Ildo district
SiO <sub>2</sub>	63.59	61.67	59.86	61.73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.81	14.77	18.52	16.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	8.03	7.69	6.34	8.03
TiO <sub>2</sub>	1.24	1.24	1.38	1.35
MnO	0.01	0.09	0.01	0.13
CaO	0.28	0.54	0.31	0.46
MgO	0.76	0.99	0.87	1.37
K <sub>2</sub> O	1.61	1.86	1.47	2.12
Na <sub>2</sub> O	0.75	0.96	0.66	1.60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.11	0.09	0.10
L.O.I**	7.11	10.16	10.53	6.89
Total	100.03	100.08	100.04	100.08

## 2. 선택적 추출 방법에 의한 산화철 성분 분석

Fig. 8에 표시한 4개 지역에서 채취한 찰흙 시료에 함유된 산화철 성분들의 함량을 분석하기 위하여 dithionite-citrate와 ammonium-oxalate를 추출 용매로 사용하여 원자흡광분광계로 측정된 결과를 Table 5에 나타내었다. 산성(pH 3.0 또는 3.5)의 0.2M oxalate 용액은 Al(Fe)-유기복합체, allophane과 imogolite 뿐만 아니라 ferrihydrite와 같은 short-range-order 광물을 용해시킬 수 있지만, gibbsite, goethite, hematite, 층형 규산염 점토광물은 용해시키지 못한다. 그리고 dithionite-citrate 용액은 Fe-유기복합체, ferrihydrite, 입자 크기가 작은 goethite와 hematite와 같은 결정질 산화철, allophane 유사물질 또는 allophane의 일부를 용해시킨다(Parfitt 등 1988a; Parfitt 등 1988b).

Table 3. Selected dissolution analysis of clay in four districts.

\*  $Fe_t$  : Total Fe measured by XRF.  $Fe_o$  : The amount of Fe extracted with acid ammonium oxalate treatment.  $Fe_d$  : The amount of Fe extracted with dithionite citrate treatment.

	Sampling location			
	Shinpyeongli	Josooli	Kwangryeongli	Ildo district
	... g / kg ...		... g / kg ...	
$Fe_o$	1.6	5.5	5.1	15.1
$Fe_d$	35.3	25.2	28.9	31.0
$Fe_o / Fe_d$	0.05	0.22	0.18	0.49
$Fe_d - Fe_o$	33.7	19.7	23.8	15.9
$Fe_t$	8.03	7.69	6.34	8.03
Ferrihydrite	2.72	9.35	8.67	25.67

Oxalate 용액으로 침출된 철( $Fe_o$ ) 함량은 1.6 g/kg ~ 15.1 g/kg으로 낮았고, (40) 식을 써서 계산된 ferrihydrite 함량은 신평리 지역의 찰흙 시료에서 2.72 g/kg으로 가장 낮았고, 광령리와 조수리 지역의 찰흙 시료에서는 5.1 g/kg ~ 5.5 g/kg으로 비슷하였으며, 일도 지역의 찰흙 시료에서는 15.1 g/kg로 가장 높았다. 4개 지역의 찰흙 시료에 함유된 ferrihydrite 함량은 Song과 Yoo(1991)가 제주도 화산회토를 대상으로 측정한 ferrihydrite 함량 87 g/kg ~ 123 g/kg에 비해 매우 낮게 나타났다. 또 dithionite citrate 용액으로 침출된 철( $Fe_d$ ) 함량은 25.2 g/kg ~ 35.3 g/kg으로 찰흙 채취 지역에 관계없이 거의 일정한 함유량을 보였지만, Song과 Yoo(1991)의 연구 결과와는 큰 차이를 보였다.

그리고 oxalate 용액은 Fe-유기복합체와 ferrihydrite를 용해시킬 수는 있으나 결정질 산화철을 용해시킬 수 없으며, dithionite 용액은 Fe-유기복합체와 ferrihydrite는 물론 결정질 산화철까지 모두 용해시킬 수 있기 때문에 산화철의 결정 정도나 생성년대를 판별하는 지표로서  $Fe_o / Fe_d$  가 이용되고 있다(Aniku와 Singer, 1990;

Wang 등 1989). 화산회토인 경우는  $Fe_o / Fe_d$  가 특징적으로 높으며, 생성년대가 오래된 토양일수록  $Fe_o / Fe_d$  가 낮게 나타난다. 4개 지역의 찰흙 시료에서  $Fe_o / Fe_d$  가 0.05 ~ 0.49로 낮게 나타났지만, 특히 일도 지구를 제외한 3개 지역의 찰흙 시료가  $Fe_o / Fe_d$  값이 0.05 ~ 0.22로 낮게 나타난 것으로 보아 생성년대가 오래된 토양임을 알 수 있다. Song과 Yoo(1991)는 제주도 화산회토의 B 또는 C층에서  $Fe_o / Fe_d$  가 1.0에 가까이 되는 토양이 많다고 보고한 바 있으나 본 연구에 사용한 찰흙 시료는 생성 연대가 오래된 토양이기 때문에 높지 않았다. 또 찰흙에 함유된 입자 크기가 작은 goethite와 hematite와 같은 산화철의 함량을 의미하는  $Fe_d - Fe_o$  값은 4개 지역의 찰흙 시료에서 15.9 g/kg ~ 33.7 g/kg으로 높게 나타났다. 이 결과로 보아 4개 지역의 찰흙 시료에는 비결정질 ferrihydrite보다는 입자 크기가 작은 결정질 산화철이 많이 함유되어 있음을 알 수 있다.

### 3. X - ray 회절선 분석

제주도의 4개 지역에서 채취한 찰흙에 함유된 산화철광물을 확인하고, 공기 분위기에서 이들을 열처리하였을 때 함철 점토광물과 산화철광물의 상전이를 추적하기 위하여 X-선 회절 스펙트럼을 조사하였다. 4개 지역의 찰흙 시료에 대한 결정 구조는  $2\theta$ 를  $0^\circ \sim 70^\circ$  범위에서 조사하였다.  $2\theta$ 가  $45^\circ \sim 80^\circ$  사이의 범위에서는 석영( $SiO_2$ )에 의한 회절선들이 주종을 이루었고, goethite나 hematite와 같은 산화철광물에 의한 강한 회절선을 관측하기가 어려웠다. 따라서 goethite나 hematite와 같은 산화철광물들이 찰흙 내에 들어있을 때 X-선 회절에 의해 이들을 검출할 수 있는 강한 회절선들이 주로  $20^\circ \sim 42^\circ$  사이의  $2\theta$  위치에서 나타나므로  $2\theta$ 의 측정 범위를  $15^\circ \sim 45^\circ$  까지로 하였다. 측정된 X-선 회절선들은 JCPDS(Joint Committee on Power Diffractions) card와 비교하여 Hanawalt법으로 구성광물을 확인하였다.

## 1) 생찰흙 (Raw clay)

4개 지역에서 채취한 찰흙 시료에 대해 상온에서 측정된 X-선 회절 스펙트럼을 Fig. 11, 12, 13, 14에 나타내었다.  $2\theta$ 가  $20.9^\circ$ ,  $26.7^\circ$ ,  $36.7^\circ$ ,  $40.3^\circ$ ,  $42.6^\circ$  부근에서 나타나는 강한 회절 피크들은  $\text{SiO}_2$ 에 의한 피크를 나타내고,  $2\theta$ 가  $23.6^\circ$ ,  $24^\circ \sim 29^\circ$ ,  $30.5^\circ$ ,  $32.4^\circ$  부근에서는  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 에 의한 피크가 뚜렷이 나타났으며,  $2\theta$ 가  $19.8^\circ$ ,  $34.9^\circ$ ,  $44.5^\circ$  부근에서는 mica, kaolinite, chlorite, olivine 등으로 추정되는 규산염 점토광물과 일차광물에 의한 피크가 나타났다. 이로부터 4개 지역의 찰흙 시료는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 과 같은 규산염 광물이 주성분을 이루고 있음을 알 수 있고, 또한 소량의 규산염 점토광물과 일차광물도 함유되어 있음을 확인할 수 있다. 그러나 제주도 토양은 주로 함철고토광물이 많이 함유된 현무암에서 생성되었기 때문에 찰흙 시료에 hematite, goethite, ferrihydrite와 같은 산화철 광물이 상당량 들어있을 것으로 예상되었으나, XRF 분석 결과와 마찬가지로 Fig. 11, 12, 13, 14에 나타난 XRD 스펙트럼에는 이들 광물을 식별할 수 있는 뚜렷한 X-선 회절 피크가 나타나지 않았다. Hematite에 대한 XRD 스펙트럼은 회절 피크의  $2\theta$ 가  $33.30^\circ$ 와  $35.77^\circ$ 에서 (104)와 (110)면에 대한 피크와  $2\theta$ 가  $24.25^\circ$ 와  $41.02^\circ$ 에서 (102)와 (113)면에 대한 피크가 관측되었다. 그리고 goethite는  $2\theta$ 가  $21.25^\circ$ ,  $21.41^\circ$ ,  $33.30^\circ$ 와  $36.67^\circ$ 에서 (110), (130) 그리고 (111)면에 대한 피크가 나타났었고  $2\theta$ 가  $41.22^\circ$ 와  $36.06^\circ$ 에서 (140)와 (040)면에 대한 피크가 관측되었다. 이 결과에서 goethite와 hematite에 대한 피크가 다르게 나타난 것은 농도에 따른 것으로서 goethite와 hematite는 전체 함량의 약 7%와 10% 이상일때에만 X-선 회절 스펙트럼 관측이 가능하다(Kodama 등 1977). 왜냐하면 이들의 격자 내에서 Al에 의한 Fe의 동형 치환이 발생하면 단위 세포 parameter들을 변화시켜 피크의 위치를 약간 이동시킬 수도 있고 또한 질량 흡수 계수에도 영향을 미쳐 다른 광물들의 피크의 위치와 겹쳐져서 피크 폭이 넓어지기 때문에 X-선 회절로 식별이 어렵다(Cullity, 1978; Brown, 1980). 결정질 산화철의 함량을 뜻하는  $\text{Fe}_d - \text{Fe}_o$  값이 4개 지역의 시료에서  $15.9 \text{ g/kg} \sim 33.7 \text{ g/kg}$ 으로 측정되어 입자 크기가 작은 goethite와

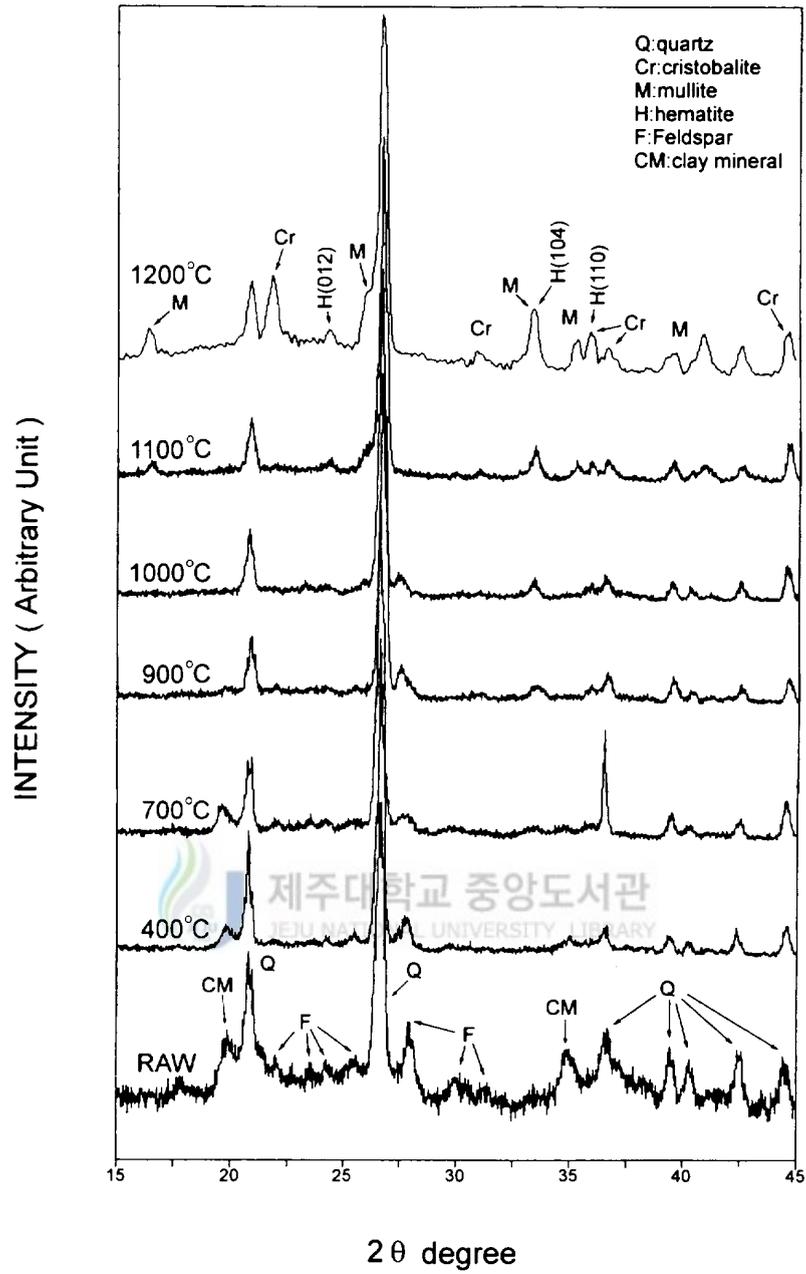


Fig. 11. X-ray diffraction spectra of raw clay and annealing clay at various temperatures in Shinpyeongli district.

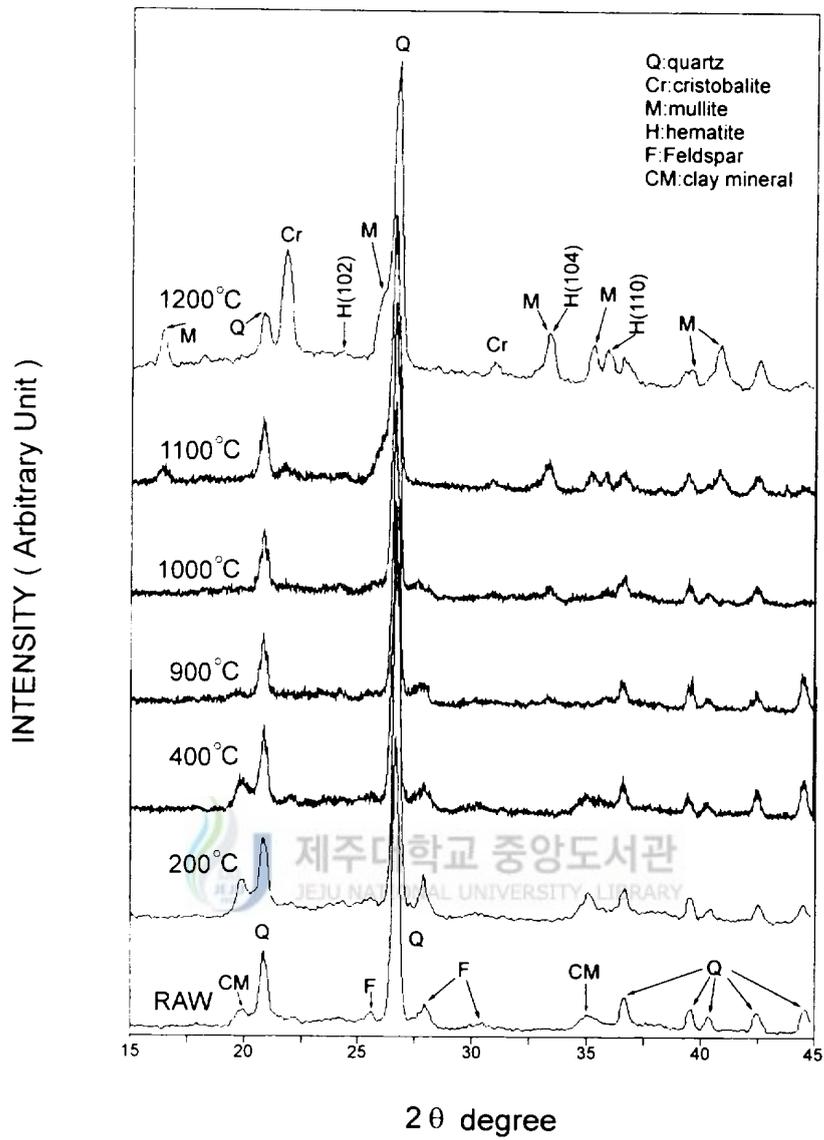


Fig. 12. X-ray diffraction spectra of raw clay and annealing clay at various temperatures in Kwangryeongli district.

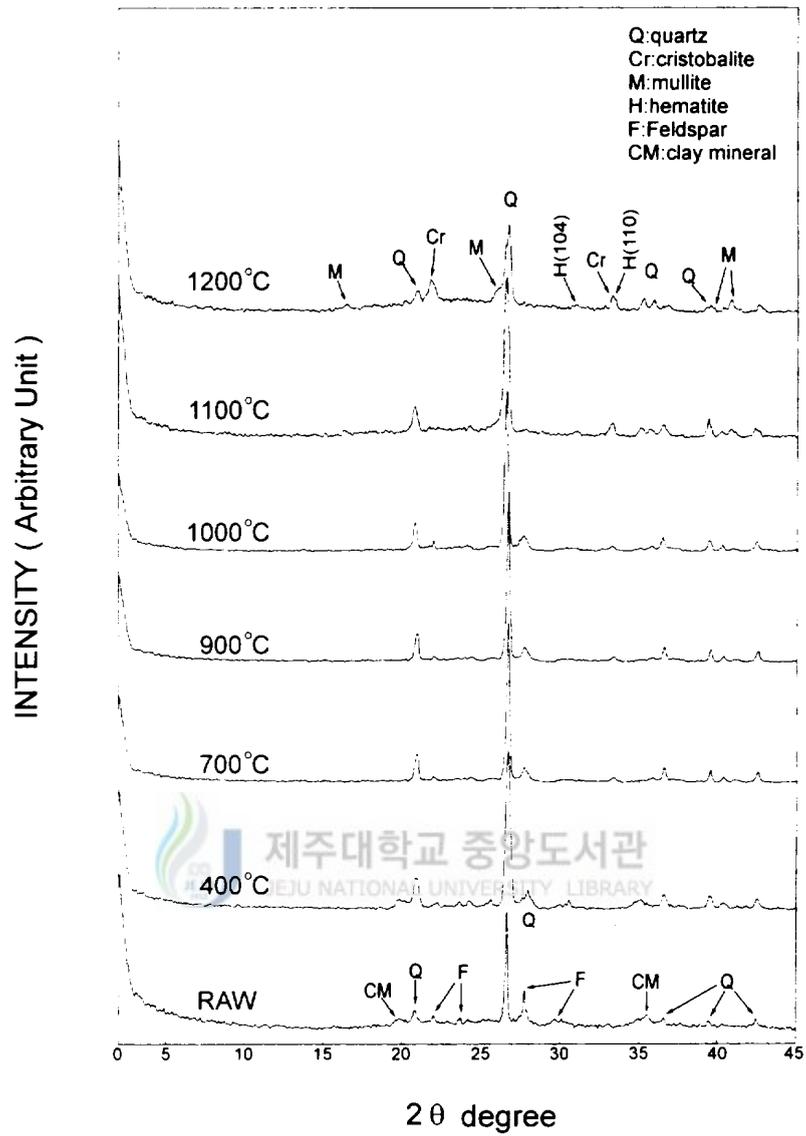


Fig. 13. X-ray diffraction spectra of raw clay and annealing clay at various temperatures in Josooli district.

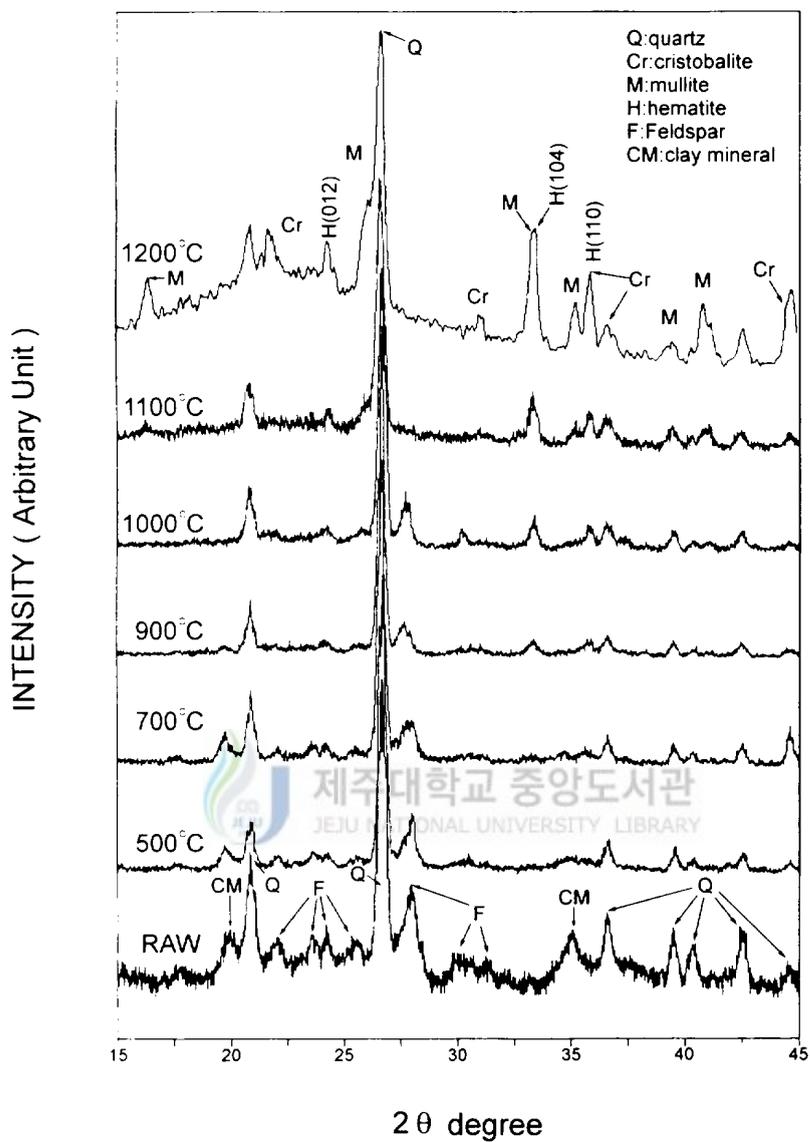


Fig. 14. X-ray diffraction spectra of raw clay and annealing clay at various temperatures in Ildo district.

hematite와 같은 산화철 광물이 들어있음이 확인되었지만, Fig. 11, 12, 13, 14의 하단에 나타낸 XRD 스펙트럼에서 이들의 피이크를 관측하기 어려운 것은 결정질 산화철 광물의 격자구조에 Al이온과 같은 불순물이 Fe이온과 다량 치환되어 각 피이크의  $2\theta$ 가 약간 이동되어  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 의 강한 회절 피이크와 겹쳐져 회절선 폭이 넓어졌기 때문으로 생각된다.

화산 활동에 의해 형성된 지역의 화산회토에는 비결정질 ferrihydrite 함량이 높은 것으로 보고되었다(Parfitt와 Childs, 1988a; Parfitt 등 1988b; Childs 등 1991; Song과 Yoo, 1991). Ferrihydrite는 비결정질이어서 강도가 큰 XRD 스펙트럼이 나타나지 않고 면간격(d-spacing) 값이 2.5Å, 2.2Å, 1.97Å, 1.71Å, 1.50Å에서 broad한 회절 스펙트럼이 나타나는 것이 특징인데, 이 중에서도 1.97Å의 회절 피이크가 대표적인 피이크이다(Chukhrov 등 1976). 실제로 토양 시료에 ferrihydrite가 함유되어 있더라도 그 농도가 높지 않으면 XRD로 검출할 수 없으며, 미분된 X-선 회절로 확인할 수 있는 ferrihydrite 함량은 약 50 g/kg~100 g/kg 이상으로 보고되었다(Childs 등 1991). Table 5에 나타낸 Fe<sub>o</sub>함량과 Song과 Yoo(1991)의 연구 결과로부터 4개 지역의 찰흙 시료에 들어 있음이 확인된 비결정질 ferrihydrite에 의한 X-선 회절 스펙트럼은 4개 지역 시료에서 모두 나타나지 않았다. 이로부터 4개 지역의 찰흙 시료에 함유된 비결정질 ferrihydrite 함량은 약 50 g/kg~100 g/kg 이하일 것으로 생각된다.

## 2) 열처리한 찰흙(Annealed clay)

Fig. 11, 12, 13, 14는 공기 분위기에서 100°C에서부터 1200°C까지 열처리한 4개 지역의 찰흙에 대한 XRD 스펙트럼이다. 300°C까지 열처리한 시료들은 열처리하지 않은 찰흙 시료와 비슷한 XRD 스펙트럼으로 나타났고, 약 800°C 이상에서 열처리했을 때  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 와 점토광물의 결정 구조와 상대 강도가 크게 변하였다. 4개 지역 모두에서  $\text{SiO}_2$ 는 1200°C까지 안정하였고,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 는 열처리 온도를 점진적으로 1000°C까지 증가시킴에 따라 상대 강도가 감소하다가 1100°C에서부터는 피이크가 완전히 사라졌다. 1000°C와 1100°C에서 열처리하였을 때 orthorhombic( $a=7.546\text{Å}$ ,

b=7.690Å, c=2.884Å)구조의 mullite( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) 상이  $2\theta$ 가  $16.5^\circ$ ,  $25.9^\circ$ ,  $30.9^\circ$ ,  $33.4^\circ$ ,  $35.3^\circ$ ,  $40.8^\circ$  에서 나타났으며  $1200^\circ\text{C}$ 에서 상전이 현상이 없었다.  $1200^\circ\text{C}$ 에서 열처리하였을 때는 tetragonal (a=4.973Å, c=6.924Å) 구조의 cristobalite( $\text{SiO}_2$ )가  $2\theta$ 가  $21.8^\circ$ ,  $30.9^\circ$ ,  $35.9^\circ$ ,  $36.5^\circ$  에서 관측되었다.  $2\theta$ 가  $19.8^\circ$ ,  $34.9^\circ$ ,  $44.5^\circ$  에서 나타났던 mica, kaolinite, chlorite, olivine 등으로 추정되는 규산염 점토광물 및 일차광물에 의한 회절 피이크는  $900^\circ\text{C}$ 까지 상대 강도가 점차 약해지다가  $1000^\circ\text{C}$  이상에서는 관측되지 않았다.

일도 지구의 찰흙 시료에서는 열처리를  $600^\circ\text{C}$ 로 했을 때  $2\theta$ 가  $33.3^\circ$ ,  $35.8^\circ$  와  $24.3^\circ$  에서 (104), (110)와 (012)면의 hematite 상이 나타나기 시작하였고, 그 외 3개 지역의 찰흙 시료에서는  $800^\circ\text{C}$ 에서부터 나타나 점차 상대 강도가 세어져  $1000^\circ\text{C}$  이상에서는  $2\theta$ 가  $33.3^\circ$ ,  $35.8^\circ$ ,  $24.3^\circ$  에서 (104)면과 (110)면 그리고 (012)면에 의한 강도가 큰 회절 피이크가 나타났다. 특히,  $1200^\circ\text{C}$ 에서 열처리하였을 때 회절 피이크의  $2\theta$ 가  $33.3^\circ$  에서 hematite 상 (104)면의 피이크와 mullite 상 (220)면의 피이크가 중첩되어 나타났고,  $35.8^\circ$  에서는 hematite 상 (110)면의 피이크와 cristobalite 상 (200)면의 피이크가 겹쳐진 상태로 나타났다. Barb 등(1990)과 Knese 등(1994)은 순수한 iron oxyhydroxide  $\alpha$ -FeOOH와  $\beta$ -FeOOH를 공기 중에서 열 분해시키면 약  $300^\circ\text{C}$ ~ $400^\circ\text{C}$  사이에서 hematite로 상전이된다고 하였고, Stacey와 Banerjee(1974)는 건조 기간이 오래 지속되는 토양에 많이 함유된 maghemite ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )는 약  $350^\circ\text{C}$  이상에서 hematite로 상전이되지만,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 가 치환된 maghemite는 이 보다 더 높은 온도까지도 안정하다고 하였다. 4개 지역의 찰흙 시료를 공기 분위기에서 열처리하였음에도 불구하고 hematite의 회절상이 일도 지구의 찰흙에서는  $600^\circ\text{C}$ 에서부터, 신평리와 광령리 그리고 조수리 지역의 찰흙에서는  $800^\circ\text{C}$ 에서부터 나타난 것은 시료에 함유되었던  $\text{Al}^{3+}$ 가 치환된 goethite가 열처리로 인해 hematite로 상전이가 이루어지면서 결정 격자에서의 결정수  $\text{OH}^-$ 의 점진적인 탈착과 goethite 격자 내에 치환된  $\text{Al}^{3+}$ 로 인해 발생한 hematite 결정 격자의 불균일한 strain이나 적층 결함으로 인해 회절 피이크의 폭을 증가시켰기 때문이라고 생각된다.

#### 4. Mössbauer 분광 분석

제주도의 특정 4개 지역에서 채취한 찰흙 시료들에 대하여 Mössbauer 효과에 의해 나타난 이중선과 육중선을 자세히 분석하기 위하여 Lorentzian 선형

$$y = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{N=6} \frac{A_i \Gamma_i}{(x - V_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2} \quad (42)$$

을 사용하였고, 최소자승법을 이용하여 컴퓨터로 각각의 스펙트럼을 맞추었다. 여기서  $A_i$ ,  $\Gamma_i$ ,  $V_i$ 는  $i$  번째 공명 흡수선의 면적, 선폭 및 위치이고  $N$ 은 공명 흡수선의 수를 각각 나타낸다. 이 식으로부터 이성질체 이동, 전기 사중극자 이동치, 초미세 자기장을 구할 수 있다.

##### 1) 생찰흙(Raw clay)에 대한 Mössbauer 스펙트럼 분석

제주도의 특정 3개 지역(신평리, 광령리, 조수리)에서 채취한 찰흙에 대해 300K에서부터 20K까지 여러 온도에서 Mössbauer 스펙트럼을 취하였으며, 그 중에서 대표적인 것들을 Fig. 15, 16, 17에 각각 나타내었다. 일도 지구에서 채취한 찰흙 시료인 경우는 300K 이하에서 상전이 현상이 나타나지 않았으므로 300K와 20K에서만 Mössbauer 스펙트럼을 취하여 Fig. 18에 나타내었다. Table 6, 7, 8은 3개 지역의 시료들에 대해 여러 온도에서 취한 Mössbauer 스펙트럼으로부터 구한 Mössbauer parameter 값들을 나타낸 것이고, 4개 지역의 시료에 대해 300K와 20K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼을 분석하여 구해진 결과는 Table 9에 나타내었다. 온도에 따른 Mössbauer 스펙트럼은 비결정질 ferrihydrite와 규산염 점토광물의 구조철  $Fe^{3+}$ 의 quadrupole splitting에 기인한 이중선D1와 chlorite, augite, mica와 같은 일차광물의 구조철  $Fe^{2+}$ 의 quadrupole splitting에 기인한 이중선 D2 및 goethite의 magnetic hyperfine splitting에 의한 육중선 S1으로 구성되었다. 특히, 일도 지구의 시료에서는 goethite와 hematite의 magnetic hyperfine splitting에 기인하는 육중선 S1과 S2

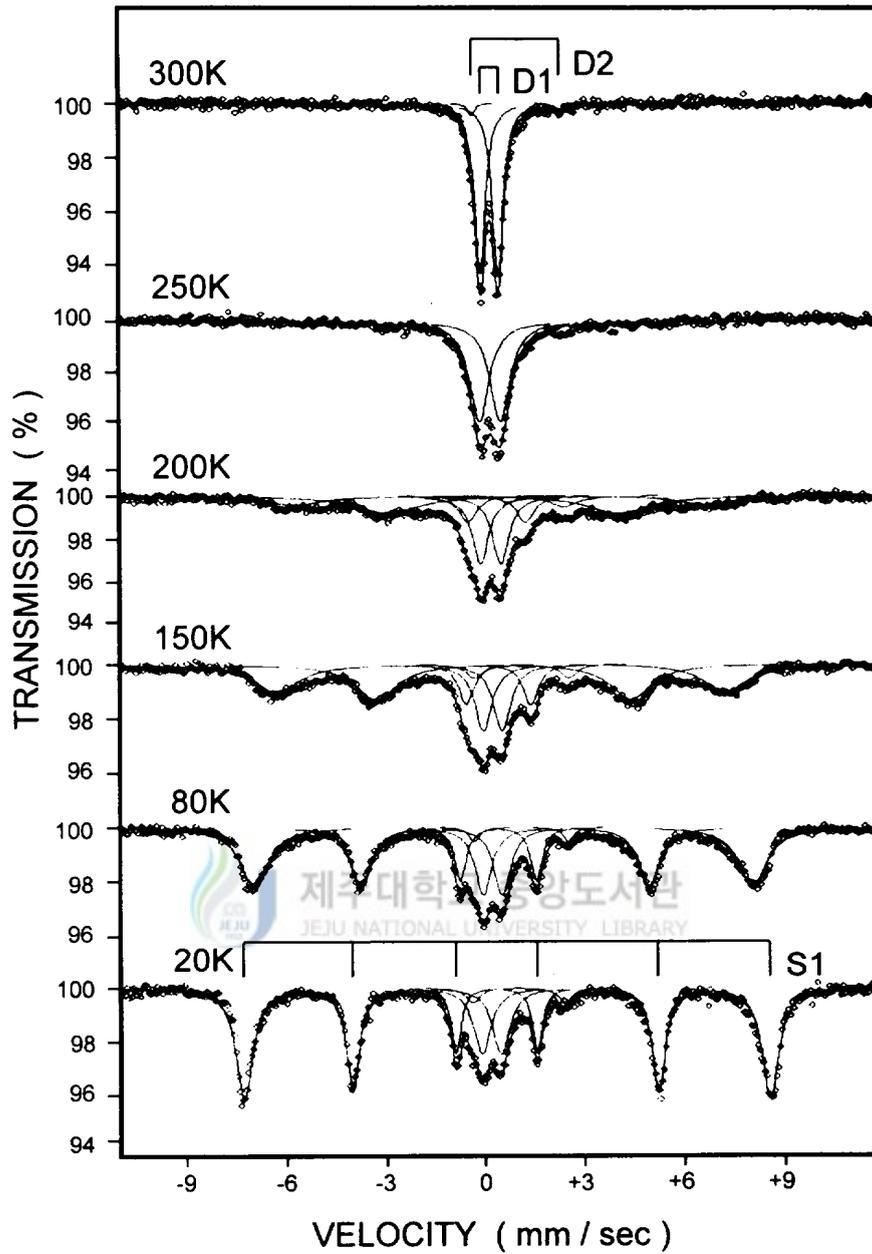


Fig. 15. Mössbauer spectra of raw clay in Shinpyeongli district at various temperatures.

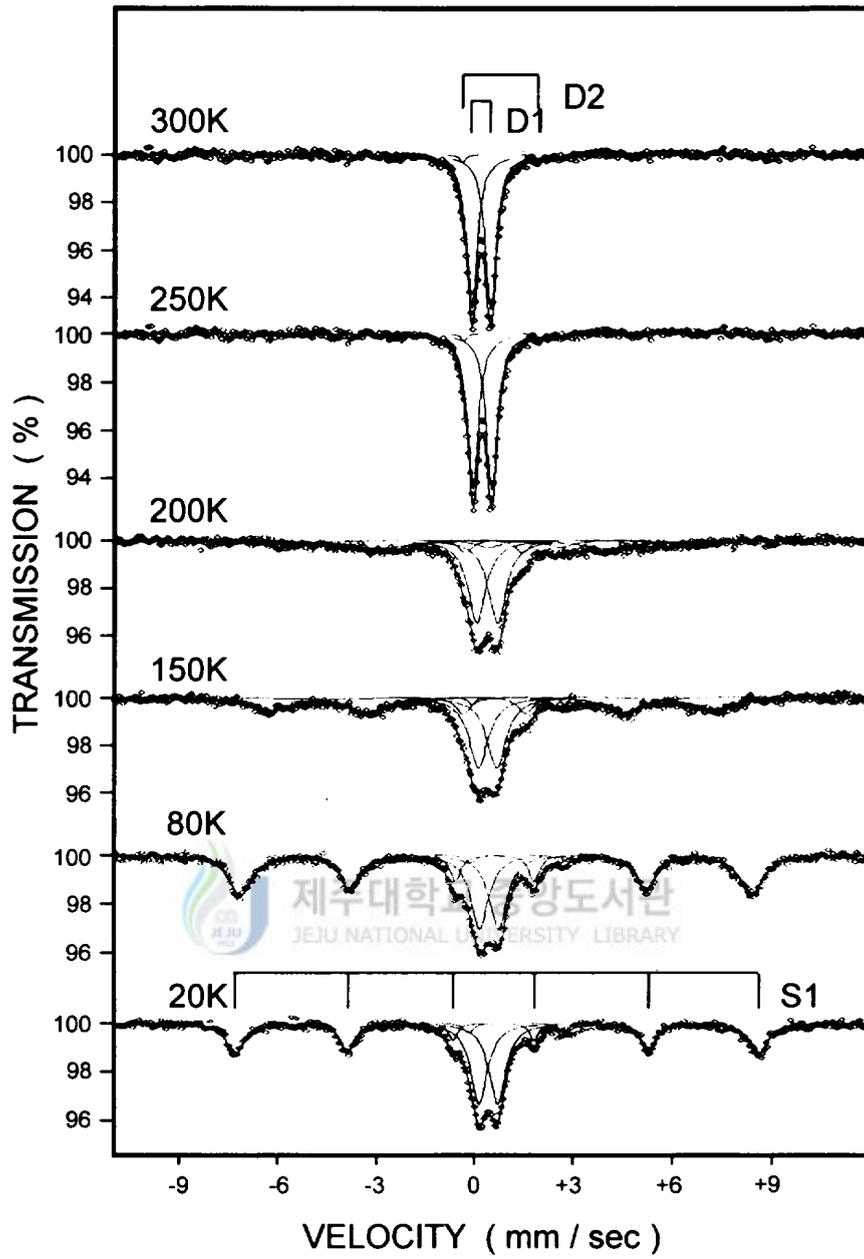


Fig. 16. Mössbauer spectra of raw clay in Kwangryeongli district at various temperatures.

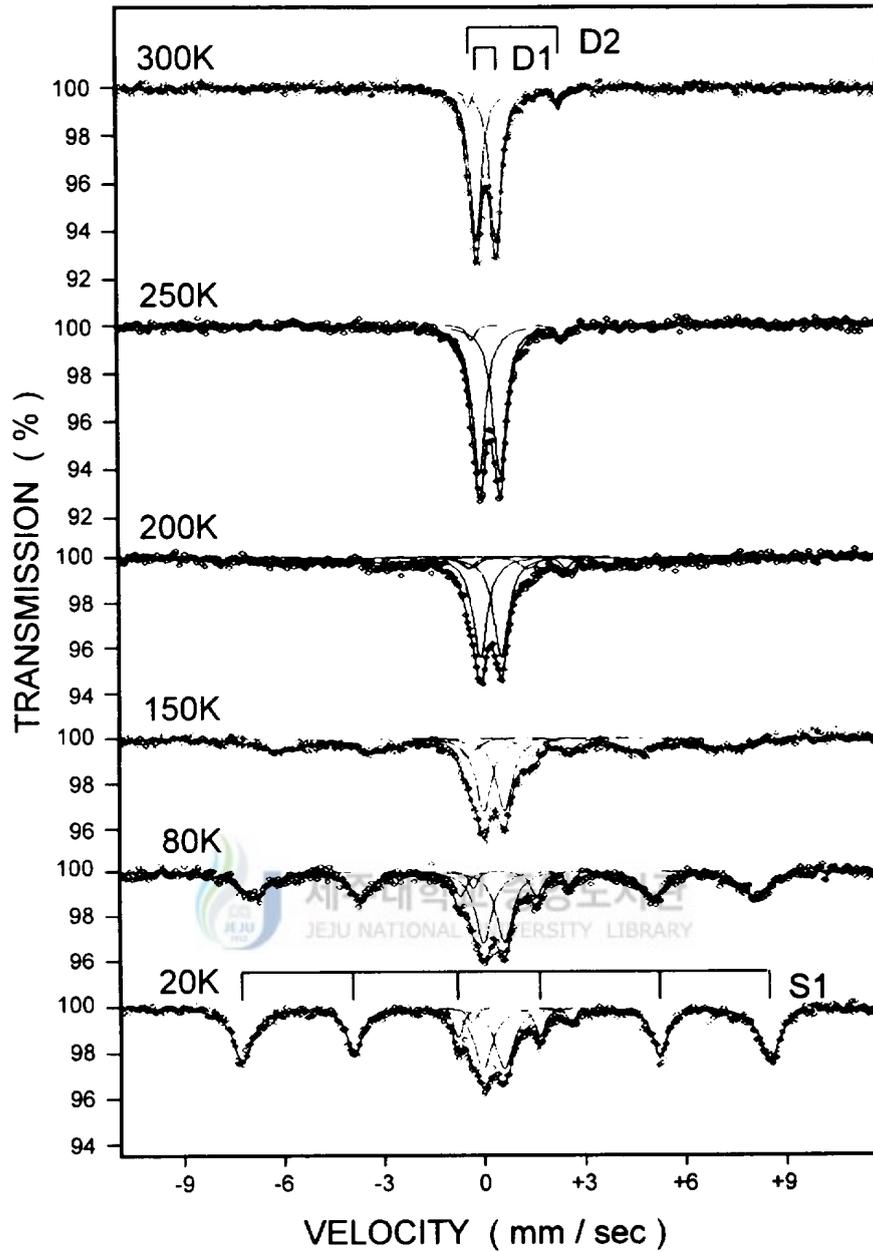


Fig. 17. Mössbauer spectra of raw clay in Josooli district at various temperatures.

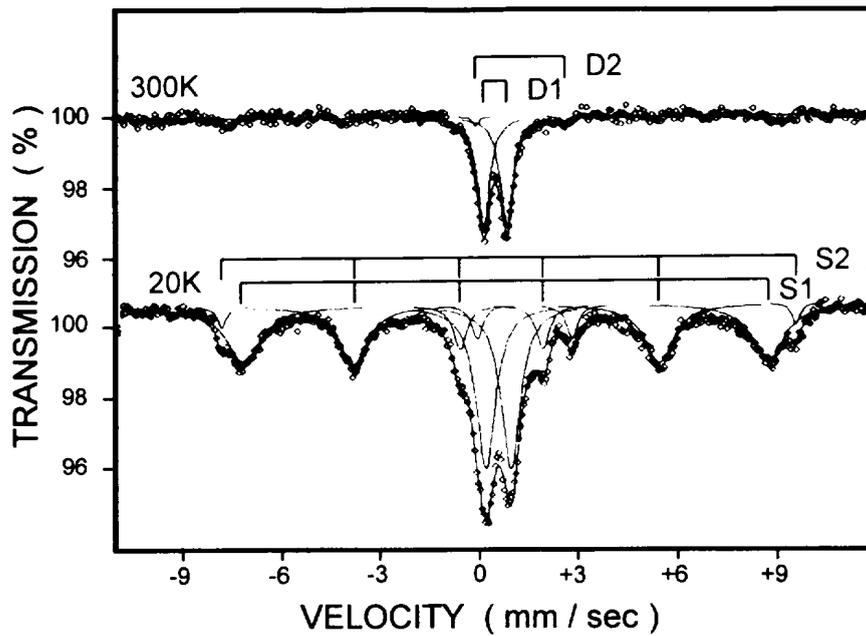


Fig. 18. Mössbauer spectra of raw clay sample in Ildo district at 300K and 20K.

가 중첩되어 나타났다. 또 3개 지역의 시료 모두에서 온도가 증가함에 따라 goethite의 magnetic hyperfine splitting에 기인한 육중선 S1이 완화 현상을 보인 후 quadrupole splitting에 의한 이중선으로 변화되어 기존의 ferrihydrite와 규산염 점토 광물의 구조철  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1에 중첩되었다. 이때 3개 지역의 시료에 함유된 goethite의 magnetic hyperfine splitting에 의한 육중선 S1은 225K~250K 사이의 온도 영역에서 quadrupole splitting에 의한 이중선 D1으로 완전히 변화되었다.

토양에서  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선은 ferrihydrite, lepidocrocite( $\gamma$ -FeOOH), 초상자성 goethite(입자 크기가 매우 작거나 혹은 Al이 치환된 goethite) 또는 halloysite와 같은 규산염 점토광물 내에 구조철  $Fe^{3+}$ 가 있을 때 나타날 수 있고,  $Fe^{2+}$ 에 기인한

Table 6. Mössbauer parameters of raw clay in Shinpyeongli district at various temperatures.

Temperature K	Components	H <sub>hf</sub>	I. S.	Q. S.	Γ	R. A.
		kOe	mm/s	mm/s	mm/s	%
20	Fe <sup>3+</sup> D1		0.319	0.570	0.628	22.34
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.171	2.786	0.494	3.99
	Goethite	492.075	0.605	0.162	0.597	73.67
50	Fe <sup>3+</sup> D1		0.317	0.577	0.604	24.51
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.168	2.917	0.251	1.78
	Goethite	484.006	0.564	-0.020	0.794	73.71
80	Fe <sup>3+</sup> D1		0.309	0.570	0.608	23.84
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.156	2.843	0.361	3.07
	Goethite	478.48	0.544	-0.042	1.010	73.09
100	Fe <sup>3+</sup> D1		0.302	0.554	0.623	24.02
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.146	2.838	0.398	2.98
	Goethite	456.362	0.529	-0.046	1.148	73.00
125	Fe <sup>3+</sup> D1		0.291	0.553	0.619	24.57
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.129	2.826	0.262	2.18
	Goethite	448.092	0.526	-0.040	1.342	73.25
150	Fe <sup>3+</sup> D1		0.284	0.556	0.606	24.56
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.109	2.814	0.413	3.94
	Goethite	419.383	0.520	-0.037	1.542	71.50
175	Fe <sup>3+</sup> D1		0.269	0.545	0.598	30.36
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.096	2.777	0.459	3.46
	Goethite	388.073	0.484	-0.032	1.455	66.18
200	Fe <sup>3+</sup> D1		0.259	0.571	0.573	34.72
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.083	2.802	0.234	2.18
	Goethite	338.761	0.462	-0.045	1.368	63.10
225	Fe <sup>3+</sup> D1		0.226	0.572	0.356	94.69
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.061	2.787	0.326	5.31
250	Fe <sup>3+</sup> D1		0.215	0.574	0.445	94.01
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.023	2.732	0.283	5.99
300	Fe <sup>3+</sup> D1		0.165	0.543	0.384	95.80
	Fe <sup>2+</sup> D2		0.965	2.660	0.228	4.20

Table 7. Mössbauer parameters of raw clay in Kwangryeongli district at various temperatures.

Temperature K	Components	H <sub>hf</sub>	I. S.	Q. S.	<i>Γ</i>	R. A.
		kOe	mm/s	mm/s	mm/s	%
20	Fe <sup>3+</sup> D1		0.356	0.559	0.608	52.72
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.205	2.900	0.324	3.48
	Goethite	491.543	0.592	0.008	0.611	43.80
50	Fe <sup>3+</sup> D1		0.354	0.568	0.645	40.71
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.192	2.750	0.355	2.49
	Goethite	481.480	0.571	-0.042	0.831	56.80
80	Fe <sup>3+</sup> D1		0.340	0.558	0.699	43.63
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.190	2.706	0.205	1.98
	Goethite	467.657	0.556	-0.056	1.115	54.39
100	Fe <sup>3+</sup> D1		0.338	0.562	0.668	44.15
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.165	2.777	0.283	1.67
	Goethite	454.091	0.532	-0.057	1.255	53.89
125	Fe <sup>3+</sup> D1		0.327	0.549	0.610	46.14
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.153	2.638	0.231	1.36
	Goethite	433.591	0.508	-0.087	1.310	52.50
150	Fe <sup>3+</sup> D1		0.317	0.545	0.699	49.90
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.126	2.615	0.241	1.87
	Goethite	417.531	0.484	-0.111	1.515	48.23
175	Fe <sup>3+</sup> D1		0.308	0.541	0.598	64.24
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.109	2.598	0.216	1.55
	Goethite	393.059	0.467	-0.207	0.587	34.21
200	Fe <sup>3+</sup> D1		0.301	0.519	0.639	68.80
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.106	2.311	0.182	1.66
	Goethite	359.204	0.389	-0.219	1.898	29.54
250	Fe <sup>3+</sup> D1		0.264	0.572	0.460	98.08
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.107	2.375	0.194	1.92
300	Fe <sup>3+</sup> D1		0.192	0.571	0.392	98.10
	Fe <sup>2+</sup> D2		0.906	2.264	0.170	1.90

Table 8. Mössbauer parameters of raw clay in Josooli district at various temperatures.

Temperature K	Components	H <sub>hf</sub>	I. S.	Q. S.	<i>f</i>	R. A.
		kOe	mm/s	mm/s	mm/s	%
20	Fe <sup>3+</sup> D1		0.354	0.635	0.673	32.87
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.155	2.936	0.395	4.48
	Goethite	491.379	0.615	0.165	0.672	62.65
50	Fe <sup>3+</sup> D1		0.354	0.628	0.615	37.67
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.151	2.903	0.283	4.58
	Goethite	489.151	0.595	-0.024	0.816	57.75
80	Fe <sup>3+</sup> D1		0.339	0.619	0.645	38.75
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.146	2.877	0.330	5.13
	Goethite	478.786	0.589	-0.053	1.002	56.12
100	Fe <sup>3+</sup> D1		0.335	0.615	0.606	46.75
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.143	2.844	0.099	1.58
	Goethite	465.797	0.554	-0.019	0.961	51.67
125	Fe <sup>3+</sup> D1		0.326	0.609	0.676	45.64
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.132	2.819	0.195	2.86
	Goethite	459.172	0.537	-0.065	1.206	51.50
150	Fe <sup>3+</sup> D1		0.319	0.600	0.613	43.33
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.121	2.817	0.246	6.91
	Goethite	425.781	0.515	-0.088	1.209	49.76
175	Fe <sup>3+</sup> D1		0.305	0.596	0.595	48.55
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.116	2.786	0.093	2.08
	Goethite	365.636	0.496	-0.059	2.306	49.37
200	Fe <sup>3+</sup> D1		0.278	0.588	0.569	78.11
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.096	2.773	0.216	6.32
	Goethite	342.069	0.472	0.587	1.918	15.57
250	Fe <sup>3+</sup> D1		0.253	0.577	0.529	91.66
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.070	2.732	0.268	8.34
300	Fe <sup>3+</sup> D1		0.211	0.578	0.440	91.74
	Fe <sup>2+</sup> D2		1.068	2.678	0.271	8.26

Table 9. Mössbauer parameters of raw clay in four districts at 300K and 20K.

Sample	Hori- zon	Temp- erature	Fe <sup>3+</sup> doublet			Fe <sup>2+</sup> doublet			Goethite			Hematite		
			C.S.	Q.S.	R.A.	C.S.	Q.S.	R.A.	Q.S.	H <sub>hf</sub>	R.A.	Q.S.	H <sub>hf</sub>	R.A.
		K	mm/s	mm/s	%	mm/s	mm/s	%	mm/s	kOe	%	mm/s	kOe	%
Shinpy- eongli	B	300	0.165	0.543	95.80	0.965	2.660	4.20						
		20	0.319	0.570	22.34	1.171	2.786	3.99	0.162	492.080	73.67			
Kwang- ryeongli	A-B <sub>3</sub>	300	0.192	0.571	98.10	0.906	2.264	1.90						
		20	0.356	0.559	52.72	1.205	2.900	3.48	0.008	491.543	43.80			
Josooli	A-B <sub>2</sub>	300	0.211	0.578	91.74	1.068	2.678	8.26						
		20	0.354	0.635	32.87	1.155	2.936	4.48	0.165	491.379	62.65			
Ildo district	C IIB	300	0.249	0.689	96.19	1.011	2.654	3.81						
		20	0.339	0.752	40.06	1.153	2.858	4.74	0.059	487.051	51.14	0.169	532.683	4.06

이중선은 amphibole과 pyroxene과 같은 일차광물로부터 나타날 수 있다고 하였다 (Parfitt 등 1988b; Childs 등 1991). 그러나 X-선 회절 스펙트럼에서 ferrihydrite와 lepidocrocite 및 goethite에 의한 회절 피이크는 볼 수 없었으나 Table 4와 Table 5에 나타난 X-선 형광 분석과 선택적 추출법의 결과에서 나타났듯이 4개 지역의 시료에는 비결정질 ferrihydrite 및 goethite와 같은 결정질 산화철이 함유되어 있음이 입증되었다. 이 결과로부터 300K에서 취한 스펙트럼의 중심부에 위치한 이중선 D1은 비결정질 ferrihydrite와 초상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 구조철 Fe<sup>3+</sup>로 인해 나타난 것으로 생각된다. 실제로 4개 지역의 찰흙에서 oxalate 용액으로 침출된 Fe<sub>0</sub> 함량이 매우 낮기 때문에 비결정질 ferrihydrite가 Mössbauer 스펙트럼의 이중선 D1에 대한 기여도는 매우 낮은 것으로 생각된다.

### (1) Center shift

3개 지역의 철 흡수 시료에서  $\text{Fe}^{3+}$ 를 함유한 규산염 점토광물과  $\text{Fe}^{2+}$ 를 함유한 일차광물 그리고 goethite의 온도에 따른 center shift 값의 변화를 Fig. 19, 20, 21에 각각 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 합철 광물들의 center shift 값이 감소함을 보였으며,  $\text{Fe}^{3+}$ 를 함유한 규산염 점토광물과  $\text{Fe}^{2+}$ 를 함유한 일차광물인 경우는 Fig. 19와 20에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 20K에서부터 50K까지는 매우 느리게 감소하나 50K에서부터 200K사이의 온도 범위에서는 center shift 값이 비교적 좋은 선형성을 나타내고 있다. 이처럼 온도가 증가함에 따라 center shift 값이 감소하는 것은 (20)식에 나타낸 second order Doppler shift에 의한 영향 때문으로 해석할 수 있다. 특히, Fig. 21에서 보는 바와 같이 goethite는 온도 증가에 따른 center shift 값이 좋은 선형성을 보이고 있다.

$\gamma$  선이 흡수체에서 되튐없이 흡수될 때에는 원자핵의 질량이 커져서 운동에너지가 감소하게 되므로 흡수되는  $\gamma$ -선의 에너지는  $\delta E$ 만큼 증가하게 된다. 그런데  $\delta E$ 는 온도의 함수이므로  $\gamma$ -선 source와 흡수체가 동일한 온도하에 있을 때에는 서로 상쇄되어 아무런 효과도 나타나지 않지만, 온도차가 있을 경우에는 단위 온도 차이당

$$\frac{d}{dT}(\delta E_0) = \frac{-E_0}{2Mc^2} \left( \frac{dU}{dT} \right) = \frac{-E_0}{2Mc^2} C_L \quad (43)$$

의 이동이 있게 된다. (43)식을 Doppler 속도로 표시하면 단위 온도당 isomer shift의 변화량은

$$\frac{d\delta}{dT} = -\frac{1}{2Mc} C_L \quad (44)$$

로 나타낼 수 있다(Josephson, 1960). 여기서  $M$ 은 고체 물질의 분자량이고,  $c$ 는 광속이며  $C_L$ 은 격자의 몰비열이다. 고온에서는  $C_L$ 이  $3R$  ( $R$ 은 보편 기체상수)이 되므로  $d\delta/dT$ 는  $-3R/2Mc$  즉,  $-0.000731 \text{ mm/s} \cdot \text{K}$ 의 값을 나타내어야 한다.

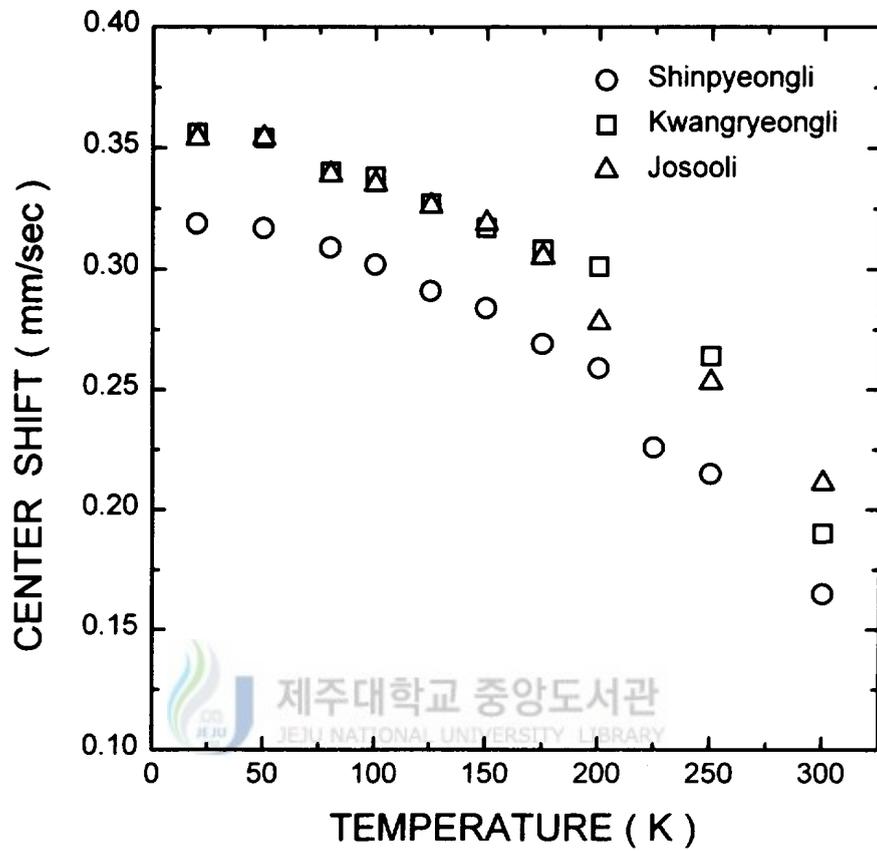


Fig.19. Center shift of Fe<sup>3+</sup> - bearing clay minerals at various temperatures.

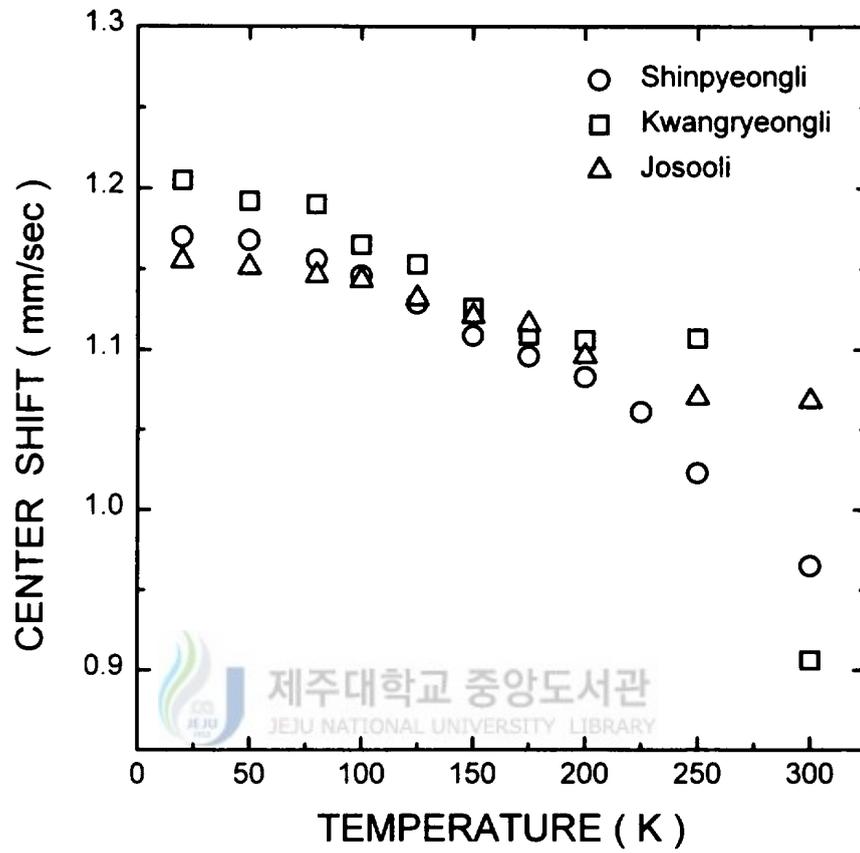


Fig.20. Center shift of Fe<sup>2+</sup> - bearing clay minerals at various temperatures.

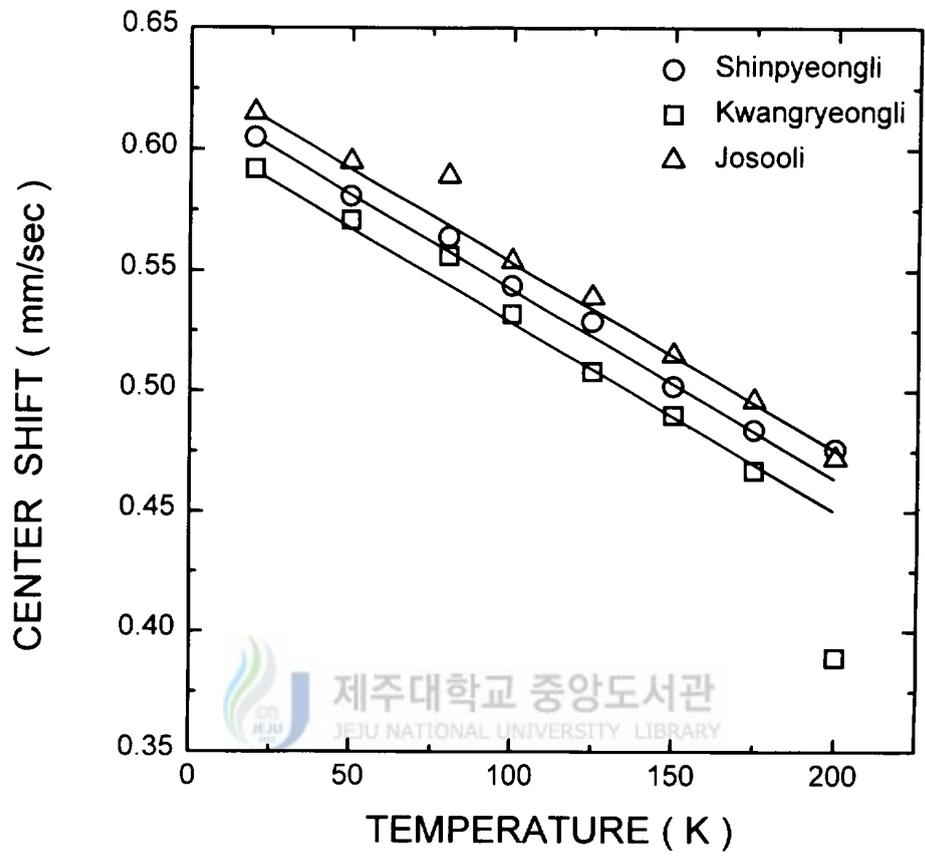


Fig. 21. Center shift of goethite at various temperatures.

Fig. 21로부터 구한 신평리 지역의 찰흙에 함유된 goethite의  $d\delta/dT$  값은  $-0.000752 \text{ mm/s} \cdot \text{K}$ , 광령리 지역 찰흙의 goethite의  $d\delta/dT$  값은  $-0.000742 \text{ mm/s} \cdot \text{K}$ , 조수리 지역 찰흙의 goethite의  $d\delta/dT$  값은  $-0.000743 \text{ mm/s} \cdot \text{K}$ 를 갖는 것으로 나타났다. 따라서 찰흙 채취 지역에 따른  $d\delta/dT$  값의 차이는 거의 없고 이론값과 비교적 좋은 일치를 보이고 있다. 이론값에 비해 약간 작은 값을 나타낸 것은 찰흙 시료에 함유되어 있는 goethite가 순수 물질이 아니라 토양 환경 하에서 형성된 혼합물이기 때문인 것으로 생각된다.

300K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼으로부터 이중선 D1과 D2의 center shift 값은 Table 9에서 보인 바와 같이 신평리 지역의 시료는  $0.165 \text{ mm/s}$ 와  $0.965 \text{ mm/s}$ 를, 광령리 지역의 시료는  $0.192 \text{ mm/s}$ 와  $0.906 \text{ mm/s}$ 를, 조수리 지역의 시료는  $0.211 \text{ mm/s}$ 와  $1.068 \text{ mm/s}$ 를, 그리고 일도 지구의 시료는  $0.249 \text{ mm/s}$ 와  $1.011 \text{ mm/s}$ 를 가지는 것으로 나타나 찰흙 채취 지역에 따른 특별한 변화는 없는 것으로 보여진다. 이 center shift 값들은  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Fe}^{2+}$ 의 center shift 값의 범위 내에 있음을 알 수 있다. 또한 20K에서 취한 스펙트럼으로부터 구한  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Fe}^{2+}$ 에 대한 center shift 값들은 신평리 지역의 시료는  $0.319 \text{ mm/s}$ 와  $1.171 \text{ mm/s}$ 로, 광령리 지역의 시료는  $0.359 \text{ mm/s}$ 와  $1.205 \text{ mm/s}$ 로, 조수리 지역의 시료는  $0.354 \text{ mm/s}$ 와  $1.155 \text{ mm/s}$ 로, 그리고 일도 지구의 시료는  $0.339 \text{ mm/s}$ 와  $1.153 \text{ mm/s}$ 로 나타나 300K에 취한 스펙트럼으로부터 얻어진 center shift 값에 비해 크게 나타났다. 신평리 지역의 논에서 채취한 시료에 대한 center shift 값이 그 외 3개 지역에서 채취한 시료의 center shift 값에 비해 작게 나타난 것은 장시간에 걸친 물과의 접촉으로 인해 찰흙에 함유되어 있는 철이 유리되어 산화철로 변환되고 있기 때문이라고 생각된다.

## (2) Quadrupole splitting

3개 지역에서 채취한 찰흙에서 구조철  $\text{Fe}^{3+}$ 를 함유한 규산염 점토광물과  $\text{Fe}^{2+}$ 를 함유한 일차광물 및 goethite에 대한 온도에 따른 quadrupole splitting값의 변화를 Fig. 22, 23, 24에 각각 나타내었다. Fig. 22에서 보는 바와 같이 3개 지역의 시료

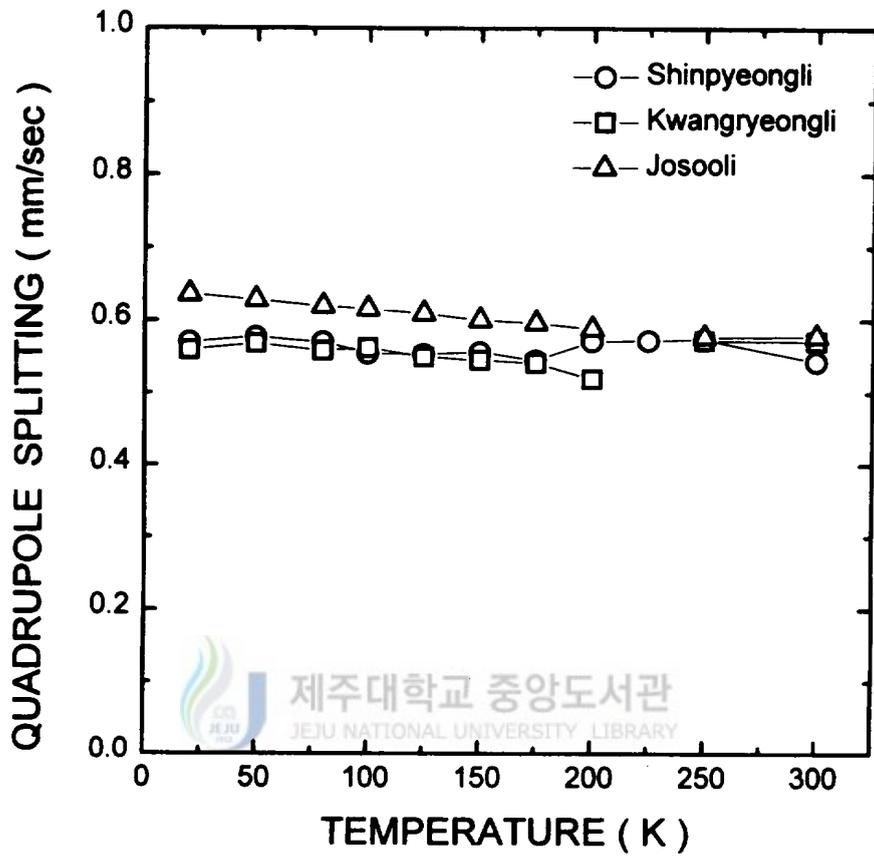


Fig. 22. Quadrupole splitting of  $\text{Fe}^{3+}$  - bearing clay minerals at various temperatures.

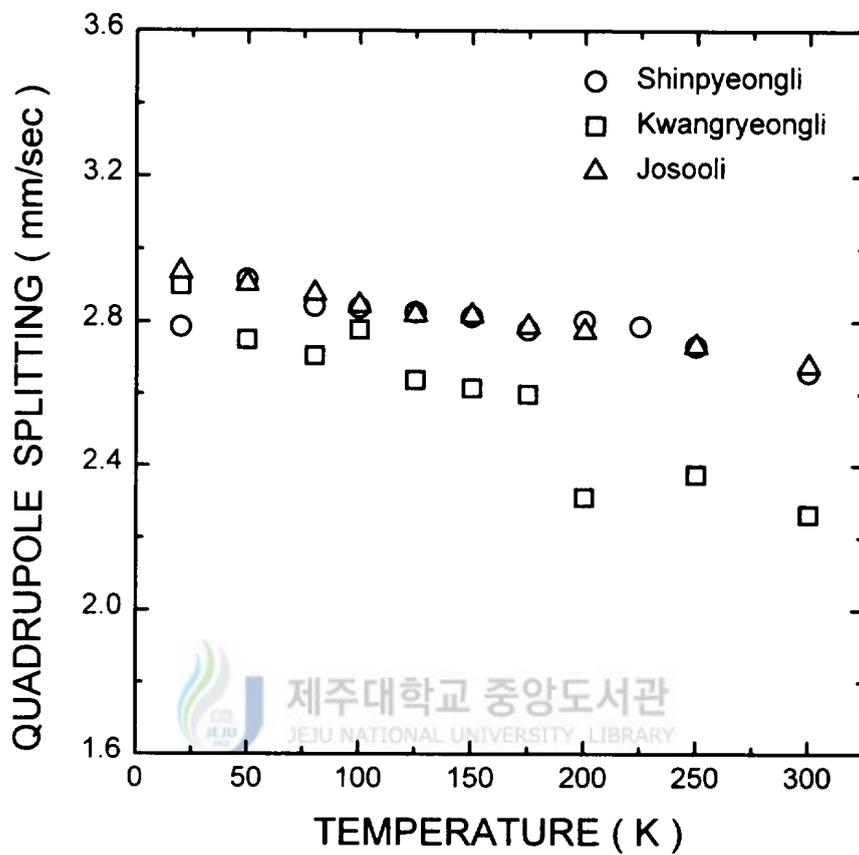


Fig. 23. Quadrupole splitting of Fe<sup>2+</sup> - bearing clay minerals at various temperatures.

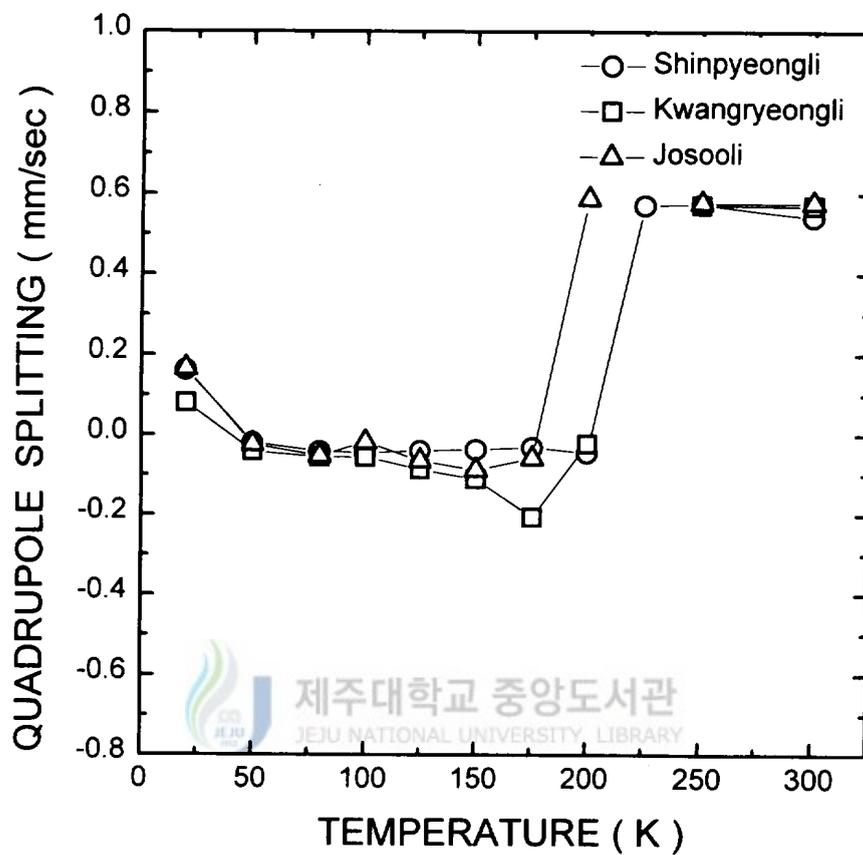


Fig. 24. Quadrupole splitting of goethite at various temperatures.

서  $Fe^{3+}$ 를 함유한 규산염 점토광물의 quadrupole splitting 값은 3개 지역에서 모두 약간씩 감소하고 있는 경향을 나타내고 있으나 찰흙 채취 지역과 온도 변화에 따라 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다.  $Fe^{2+}$ 를 함유한 일차광물의 quadrupole splitting 값은 Fig. 23에서 보는 바와 같이 대체로 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 이러한 현상은 (33)식에 나타낸 quadrupole splitting 값  $E_Q = eV_{zz}Q/2$  에서 최대 전기장 기울기  $V_{zz}$ 가 온도가 증가함에 따라 감소하기 때문에 나타나는 것이다. 최대 전기장 기울기  $V_{zz}$ 는  $^{57}Fe$  동위핵을 내포하고 있는 이온의 가전자로 인한 가전자 기여분(valence contribution)과  $^{57}Fe$  핵 이외의 외부 이온들로 인한 전기장 기울기 tensor인 격자 기여분(lattice contribution)의 합으로 얻어지는데,  $Fe^{2+}$ 인 경우는 온도가 증가함에 따라 최대 전기장 기울기가 감소하기 때문에 고온으로 갈수록 quadrupole splitting 값이 증가하게 된다(Eibschütz 등 1966). 이와 같은 결과가 달암석(Huffman 등 1971)과 제주도 현무암(Hong, 1986)에서  $Fe^{2+}$ 를 함유한 olivine, pyroxene, ilmenite 광물에 대한 quadrupole splitting 값이 저온으로 갈수록 증가한다는 사실과도 잘 일치하고 있다. 특히, Fig.24에서 볼 수 있듯이 goethite에 대한 quadrupole splitting 값은 50 K에서부터 magnetic hyperfine splitting에 기인한 육중선이 quadrupole splitting에 의한 이중선으로 변화하는 200K 사이의 온도 영역에서 신평리 지역의 찰흙 시료는  $-0.046$  mm/s  $\sim$   $-0.020$  mm/s, 광령리 지역의 시료는  $-0.087$  mm/s  $\sim$   $-0.219$  mm/s 그리고 조수리 지역의 시료는  $-0.088$  mm/s  $\sim$   $-0.019$  mm/s로 거의 일정한 분포를 나타내었고, goethite의 superparamagnetic relaxation 현상이 극명하게 나타나는 200K에서부터 300K까지의 온도 영역에서는 3개 지역의 시료 모두에서 quadrupole splitting 값이 0.54 mm/s  $\sim$  0.588 mm/s 사이에 존재하는 것으로 나타났다. 50K에서부터 200K 사이의 온도 범위에서 goethite에 대한 quadrupole splitting 값이 (-)으로 나타나 전기장 기울기의 주축이 자기축에 수직하여 스핀 방향이 [001]에 반평행하므로 반강자성을 띠고 있음을 알 수 있다. 그러나 순수 goethite인 경우는 300K에서  $-0.26$  mm/s의 quadrupole splitting 값을 갖는 반강자성체이고 400K에서 Néel 온도를 나타내며, Néel 온도 이상에서는 약 0.5 mm/s

의 quadrupole splitting 값을 나타내는 상자성을 띤다(Murad와 Johnston, 1987; Bowen 등 1994). Fe가  $Fe^{3+}$  상태인 경우에는  $3d^5$  상태에 있어서 가전자 기여분은 최대 전기장 기울기에 전혀 기여할 수 없고 오직 Fe 이온 주위의 다른 이온들, 특히, 산소 이온이나 또는 반자성 Al 이온들에 의한 격자 기여분이 최대 전기장 기울기에 영향을 미치게 된다(Travis, 1971; Goodman, 1981). 따라서 50K에서부터 300K까지의 온도 영역에서 3개 지역의 시료에 함유된 goethite의 quadrupole splitting 값이 순수 goethite의 quadrupole splitting 값보다 크게 나타난 것은 반자성  $Al^{3+}$ 가 goethite 격자 구조의  $Fe^{3+}$ 와 동형 치환되어  $Fe^{3+}$ 의 자기 모멘트와 c-축 사이 각을 변화시켰거나 또는  $Al^{3+}$ 가  $Fe^{3+}$ 보다 이온 반경이 커서 격자 수축이 균일하게 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다.

그리고 goethite의 superparamagnetic relaxation 현상이 극명하게 나타나는 200K 이상에서 quadrupole splitting 값이 온도에 따라 뚜렷하게 변하지 않은 것은 goethite 격자내의 Fe 원자와 O 원자간의 결합 상태가 열적 영향을 거의 받지 않았거나 또는 결합 상태의 변화가 등방적으로 발생했기 때문으로 생각된다(Komatsu와 Soga, 1980). 그러므로 Néel 온도 이상에서는 3개 지역의 시료에 함유된 goethite에 대한 quadrupole splitting 값이 온도 증가에 따라 일정한 분포를 나타낸 것으로 보아  $Al^{3+}$ 의 치환 영향을 거의 받지 않았음을 알 수 있고, Néel 온도 이하에서는 quadrupole splitting 값이 온도에 따라 변화한 것으로 보아 반자성  $Al^{3+}$ 의 치환 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다.

$Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값은 300K에서 0.689 mm/s를 갖는 일도 지구의 찰흙 시료를 제외한 3개 지역의 시료들에서 0.543 mm/s에서부터 0.578 mm/s 사이에 존재하는 것으로 나타나 시료 채취 지역에 따른 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 quadrupole splitting 값은  $^{57}Fe$  핵 주변 전기장 기울기의 대칭성을 나타내므로 핵 주위에 위치한 전자나 이온의 분포에 크게 영향을 받게 된다. 이 결과로부터 4개 지역의 시료에 함유된 ferrihydrite와 초상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 광물 조성이 거의 동일함을 알 수 있다. 신평리와 조수리 그리고

일도 지구의 시료에서 나타난  $\text{Fe}^{2+}$ 에 의한 이중선 D2의 quadrupole splitting 값은 300K에서 2.650 mm/s~2.678 mm/s 사이에 존재하고, 광령리 지역의 시료에서는 2.264 mm/s의 값을 나타내었다. 따라서  $\text{Fe}^{2+}$ 에 의한 이중선 D2의 quadrupole splitting 값과 center shift 값에 근거하여 신평리와 조수리와 일도 지구에서 채취한 찰흙 시료에는 chlorite, augite, mica와 같은 일차광물이 함유되어 있는 것으로 나타났고, 광령리 지역의 시료에는 augite, mica, pyroxene과 같은 일차광물이 함유되어 있는 것으로 분석되었다. 이 결과는 이들 일차광물들에 대해 보고된 값과 잘 일치하였다 (Mössbauer Handbook, 1983).

### (3) Magnetic hyperfine field와 자기 전이온도

3개 지역에서 채취한 찰흙 시료의 goethite에 대한 magnetic hyperfine field 값은 Fig. 25, 26, 27에 나타낸 바와 같이 채취 지역에 관계없이 모두 온도가 증가함에 따라 감소하다가 Mössbauer 스펙트럼이 완화 현상을 나타내는 온도 영역에서 급격히 감소한 후 quadrupole splitting에 의한 이중선으로 변하는 온도에서 영이 되었다. 특히, 신평리와 광령리 지역의 시료에 함유된 goethite인 경우는 200K 부근에서 급격히 감소하여 약 250K 부근에서 영이 되었고, 조수리 지역 찰흙의 goethite인 경우는 175K 부근에서 급격히 감소한 후 225K ~ 250K 사이에서 영으로 떨어졌다. Table 9에서 보였던 바와 같이 20K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼으로부터 구한 육중선 S1에 대한 magnetic hyperfine field( $H_{\text{hf}}$ ) 값은 신평리 지역의 찰흙 시료에서 492.080 kOe, 광령리 지역의 시료에서 491.543 kOe, 조수리 지역의 시료에서 491.379 kOe, 일도 지구의 시료에서 487.051 kOe로 계산되었고, 육중선 S2에 대한 magnetic hyperfine field값은 일도 지구의 시료에서만 532.693 kOe로 계산되었다.

Takada 등(1964)은 goethite, akaganéite, lepidocrocite에 관한 Mössbauer 효과 연구로부터 goethite는 300 K에서  $360 \pm 15$  kOe와 110 K에서  $520 \pm 15$  kOe의 magnetic hyperfine field를 가지며, akaganéite는 110 K에서  $490 \pm 15$  kOe의 magnetic hyperfine field를 가지지만, 300K에서는 상자성으로 변화되고, lepidocrocite는 110K

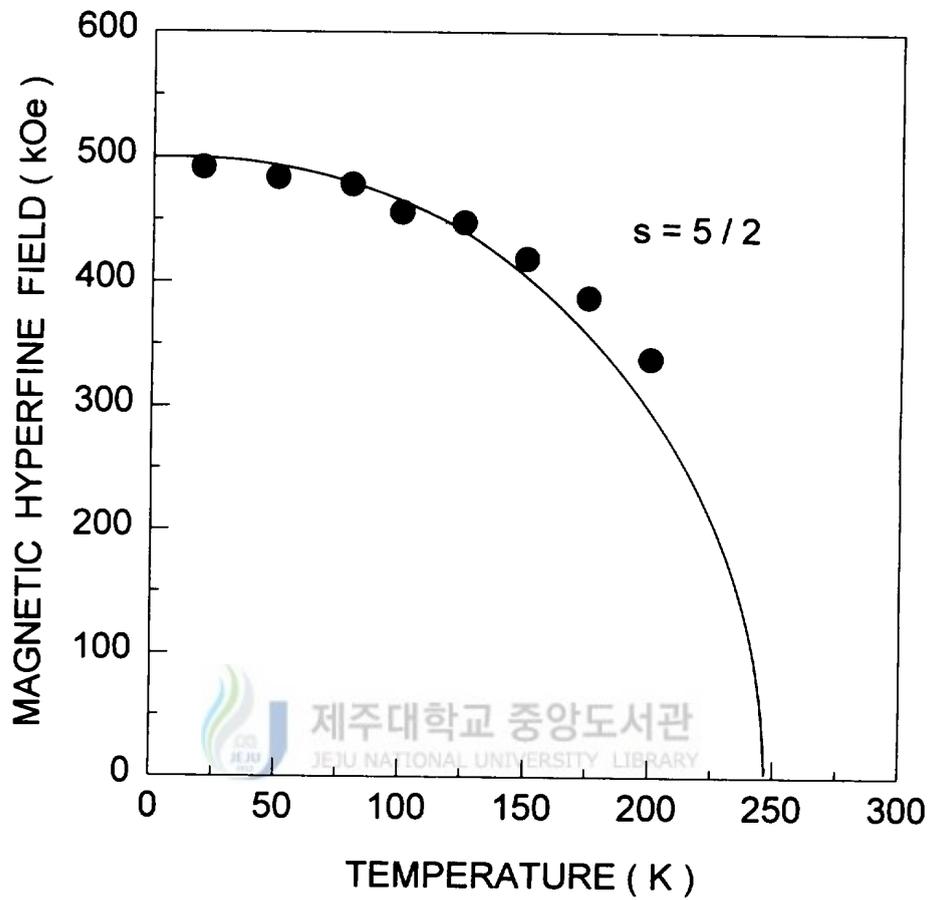


Fig. 25. Temperature dependence of magnetic hyperfine fields of goethite for raw clay in Shinpyeongli district.

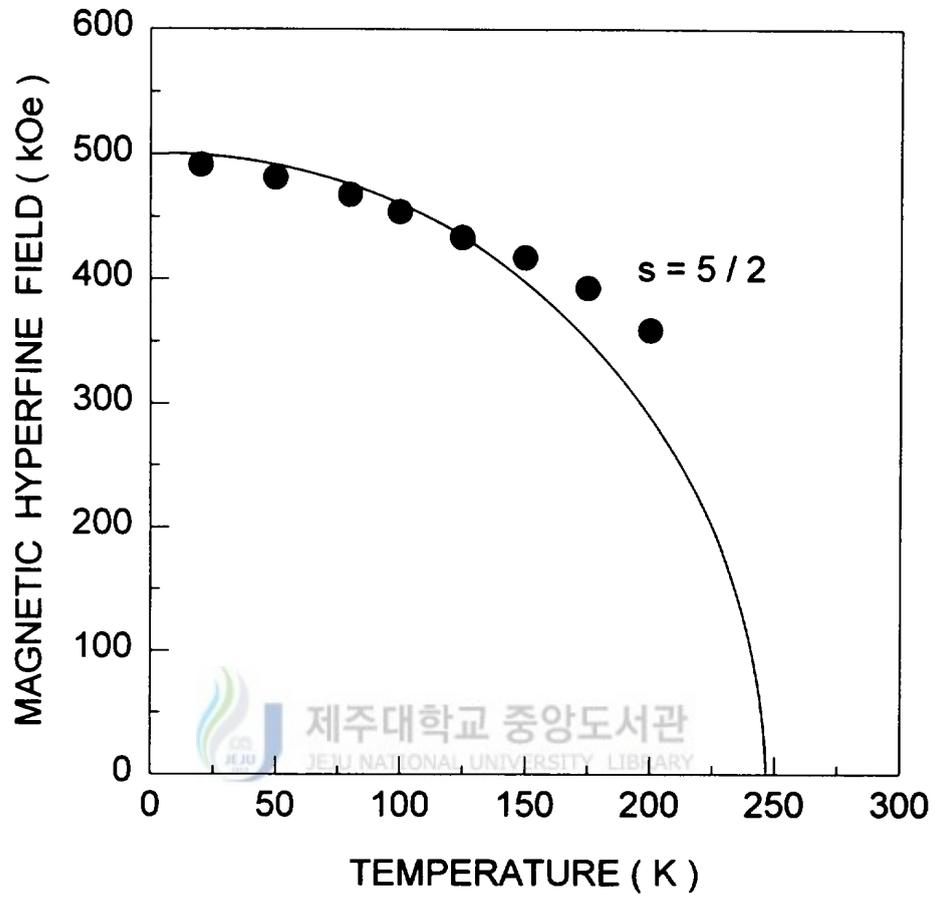


Fig. 26. Temperature dependence of magnetic hyperfine fields of goethite for raw clay in Kwangryeongli district.

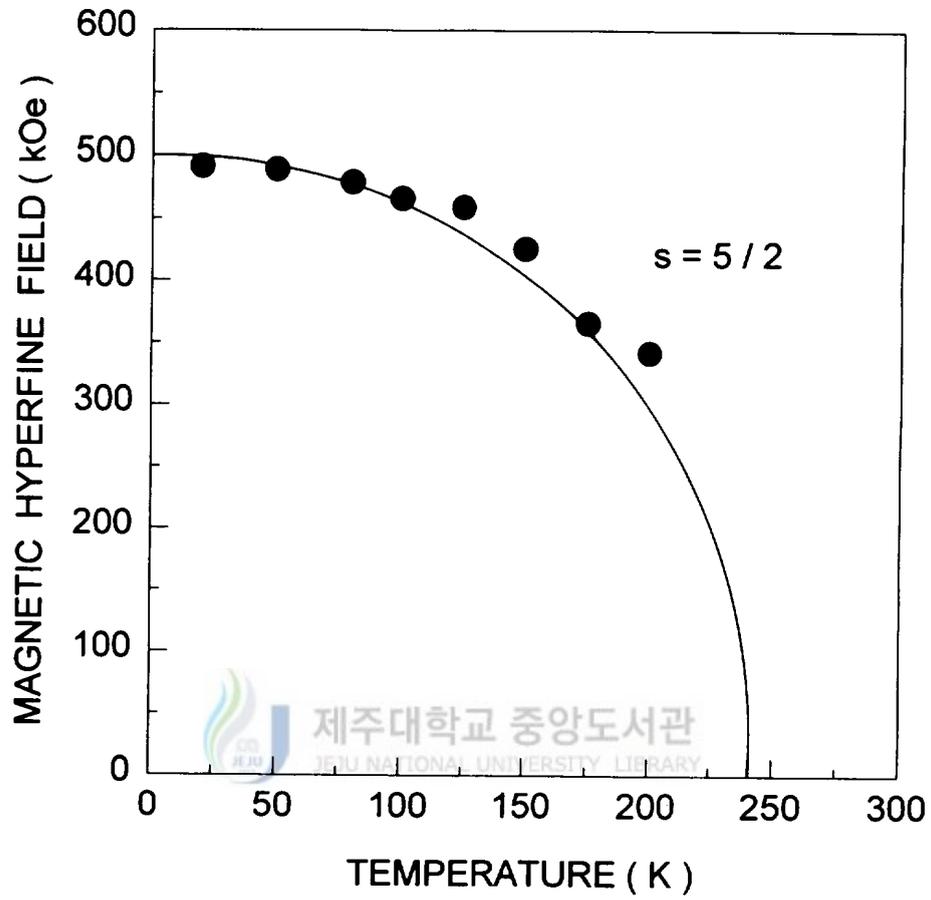


Fig. 27. Temperature dependence of magnetic hyperfine fields of goethite for raw clay in Josooli district.

와 300K에서 모두 magnetic hyperfine splitting에 기인한 육중선이 나타나지 않는다고 하였다. 또한 Dezsi 등(1967)은 akaganéite가 300 K에서 Néel 온도를 나타내며 4.2K에서 490 kOe의 magnetic hyperfine field를 나타낸다고 보고하였다. 그리고 Johnson(1969)은 lepidocrocite가 77K의 Néel 온도를 나타내며 4.2K에서 460 kOe의 magnetic hyperfine field를 갖는다고 하였다. 최근에 Amarasiriwardena 등(1988)은 합성 goethite를 가지고 18K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼으로부터 505 kOe의 magnetic hyperfine field 값을 얻었다. 따라서 20K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼에 나타난 육중선 S1에 대해 Table 9의 magnetic hyperfine field 값들을 3종류의 산화철광물들에 대해 보고된 magnetic hyperfine field 값과 비교한 결과 입자 크기가 작은 goethite에 기인한 것으로 확인되었다. 그리고 일도 지구의 찰흙 시료에서만 나타난 육중선 S2는 magnetic hyperfine field 값으로부터 180Å 이하의 크기를 갖는 결정도가 높은 hematite에 기인한 것으로 확인되었다(Kündig 등 1966). 4개 지역의 찰흙 시료에 함유된 goethite의 magnetic hyperfine field 값은 합성 goethite의 magnetic hyperfine field 505 kOe에 비해 약 13 kOe~18 kOe 만큼 작게 나타났다. 이러한 현상은 토양에 함유된 goethite나 hematite의 magnetic hyperfine field 값이 통상적으로 순수 goethite나 hematite의 magnetic hyperfine field 값보다 작게 나타난다고 지적한 Graham 등(1989)과 Vanderberghe 등(1992)과 Wang 등(1992)의 결과와도 일치하고 있다. 이처럼 토양에 함유된 goethite의 magnetic hyperfine field 값이 순수 goethite나 합성 goethite의 magnetic hyperfine field 값보다 작게 나타나는 것은 goethite 격자내의  $Fe^{3+}$ (이온 반경 0.51Å)과  $Al^{3+}$ (이온 반경 0.64Å)을 포함한 반자성 양이온의 부분 치환으로 인해 발생한 내부 자기 질서의 붕괴가 magnetic hyperfine splitting에 영향을 미쳤기 때문으로 해석할 수 있다(Janot와 Gibert, 1970; Nalovic 등 1975). 이러한 사실은 Al을 치환시켜 합성한 goethite와 hematite에서 반자성  $Al^{3+}$ 의 치환량을 증가시킴에 따라 이들의 magnetic hyperfine field 값이 선형적으로 감소한다는 Mössbauer 분광 실험의 결과에 의해서도 입증되었다(Golden 등 1979; Fysh와 Clark, 1982a,b; Amarasiriwardena 등 1986, 1988; Mitra, 1991).

토양에 함유된 hematite와 goethite와 같은 산화철광물은 격자 내에서  $Fe^{3+}$ 가 반자성  $Al^{3+}$ 과 치환되면  $\alpha-(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$ 와  $\alpha-(Fe_{1-x}Al_x)OOH$ 의 조성을 가질 수 있음이 여러 Mössbauer 분광 실험에 의해 확인되었다(Kodama 등 1977; Bigham 등 1978; Golden 등 1979; Fabris 등 1985; Fontes 등 1991; Wang 등 1992). 여기서  $x$ 는 Fe이온과 치환된 Al이온의 mol%이다. Fe이온과 치환될 수 있는 Al이온의 최대 함량은 goethite와 hematite에서 각각 33 mol%(Murad와 Schwertmann, 1983)와 31 mol%(De Grave 등 1982)까지인 것으로 보고되었다.

4개 지역에서 채취한 찰흙 속에 함유된 goethite와 hematite의 격자에서  $Fe^{3+}$ 과 치환된 반자성  $Al^{3+}$ 의 함량을 Amarasiriwardena 등(1986, 1988)과 Murad와 Schwertmann(1983)이 제시한 실험식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{Hematite} : H_{av} = 535.4(\text{kOe}) - 33x \quad (\text{측정 온도 } 16 \pm 2\text{K}) \quad (45)$$

$$\text{Goethite} : H_{av} = 505.1(\text{kOe}) - 84x \quad (\text{측정 온도 } 16 \pm 2\text{K})$$

(45)식으로부터 goethite [ $\alpha-(Fe_{1-x}Al_x)OOH$ ]에서  $Fe^{3+}$ 와 치환된 반자성  $Al^{3+}$ 의 함량은 신평리 지역의 찰흙 시료에서는 약 15.5 mol%( $x=0.155$ ), 광령리 지역의 시료에서는 약 16.1 mol%( $x=0.161$ ), 조수리 지역의 시료에서는 약 16.3 mol%( $x=0.163$ )로 대부분 낮은 편이었으며, 일도 지구의 시료인 경우는 약 21.5 mol%( $x=0.215$ )로 비교적 높은 치환량을 보였다. 일도 지구의 시료에만 함유된 hematite [ $\alpha-(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$ ]에서 Al 치환량은 약 8.2 mol%( $x=0.082$ )로 낮게 나타났기 때문에 결정도가 비교적 높은 상태임을 알 수 있다. 그러나 (45)식을 얻기 위해 Amarasiriwardena 등(1986, 1988)과 Murad와 Schwertmann(1983)가 사용한 온도  $16 \pm 2\text{K}$ 보다 본 실험의 측정 온도  $20\text{K}$ 가 약간 높기 때문에 4개 지역의 찰흙 시료에 공통적으로 함유된 goethite와 일도 지구의 시료에만 함유된 hematite에서 반자성  $Al^{3+}$  치환량은 실제로 이 값들에 비해 약간 낮을 것으로 생각된다.

찰흙에 함유된 goethite의 자기 전이온도는 온도에 따른 Mössbauer spectrum의 모양과 magnetic hyperfine field 값 및 공명흡수면적의 온도 의존성으로부터 찾을

수 있다. Fig. 25, 26, 27에서 나타난 결과로부터 신평리와 광령리 지역의 찰흙 시료에 함유된 goethite의 Néel 온도는 250K 부근에, 조수리 지역의 시료에 들어 있는 goethite의 Néel 온도는 225K ~ 250K 사이에 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 25, 26, 27은 온도에 따른 goethite의 magnetic hyperfine field 값의 변화를 스핀  $s=5/2$ 의 Brillouin함수를 사용하여 외삽시킨 결과로서 3개 지역의 시료에 함유된 goethite의 magnetic hyperfine field 값이 0 kOe를 가리키는 자기 전이온도는 신평리와 광령리 지역의 시료에서는 약 250K를, 조수리 지역의 시료에서는 약 240K를 나타내었다. 이 결과는 Fig. 15, 16, 17에 나타낸 온도에 따른 Mössbauer 스펙트럼의 모양으로부터 얻은 결과와도 비교적 좋은 일치를 보이고 있음을 알 수 있다. 그렇지만 결정도가 높은 순수 goethite는 약 400K의 Néel 온도를 가지고 있는데 (Murad와 Johnston, 1987) 반해서 3개 지역의 시료에 함유된 goethite의 Néel 온도가 약 240K ~ 250K 사이로 나타나서 그 차이는 무려 약 143K ~ 153K를 보이고 있다. Goethite 격자 내에  $Al^{3+}$ 와 같은 반자성 이온들이  $Fe^{3+}$ 와 동형 치환되었을 때는  $Al^{3+}$ 가  $Fe^{3+}$ 의 이웃처럼 작용하여 Fe-O-Fe 리간드를 거쳐 일어나는 전자의 supertransfer기여를 방해하므로써  $Al^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  초교환 상호작용이  $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$  초교환 상호작용에 비해 작아져 magnetic dilution 현상이 나타날 수 있으며, 또한 goethite 격자 내의  $Fe^{3+}$  주위에 평균치보다 더 많은  $Al^{3+}$ 가 분포하거나 평균치보다 더 적은  $Al^{3+}$ 가 자리잡을 수 있으므로 local inhomogeneity도 나타날 수 있다. 반자성  $Al^{3+}$ 가 치환된 goethite에서 magnetic hyperfine field의 감소와 Néel 온도의 낮아짐 현상은 magnetic dilution으로 인해 나타난다고 보고되었다 (Geller 등 1962; Coey와 Sawatzky, 1971a; Murad, 1982; Kim 등 1994). 그러므로 제주도 3개 지역의 찰흙 시료에 함유된 goethite의 Néel 온도가 순수 goethite의 Néel 온도보다 크게 낮아진 것은 goethite 격자 내의  $Fe^{3+}$ 와 치환된 약 15.5 mol% ~ 16.3 mol%의 반자성  $Al^{3+}$ 에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 이런 현상은 Al이 치환된 합성 goethite [ $\alpha - (Fe_{1-x}Al_x)OOH$ ]에서 Al 치환량  $x$ 가 증가할수록 Néel 온도가 낮아진다고 보고한 Fleisch 등(1980)의 결과와도 좋은 일치를 보이고 있다.

또한 Fig. 25, 26, 27에 나타난 온도에 따른 goethite의 magnetic hyperfine field 값의 변화를 스핀  $s=5/2$ 의 Brillouin 함수로 외삽시킨 결과 3개 지역의 시료에 함유된 goethite의 포화 자기장 값은 0 K에서 약 498 kOe로 나타났다. 외삽 결과로부터 얻어진 포화 자기장 값 역시 순수 goethite의 포화 자기장 506 kOe에 비해 약 8 kOe ~9 kOe만큼 작게 나타났는데, 이것 역시 반자성  $Al^{3+}$ 의 치환으로 인해 goethite 격자에서 magnetic dilution 현상이 발생했기 때문으로 해석된다. Al이 치환된 합성 goethite에서  $Al^{3+}$ 의 치환 mol%당 포화 자기장 값이 0.52 kOe의 비율로 감소한다는 Fysh와 Clark(1982a)의 결과를 토대로 하여 3개 지역의 시료에 함유된 goethite의 포화 자기장 값을 계산한 결과 497.94 kOe, 497.63 kOe, 497.52 kOe로 각각 나타났다. 이 값들은 Fig. 25, 26, 27에 나타난 magnetic hyperfine field 값의 온도 의존성으로부터 계산된 실험값을 Brillouin 함수로 외삽하여 얻은 결과값과 좋은 일치를 보였다.

Fig. 28, 29, 30은 3개 지역에서 채취한 찰흙에 들어 있는 반자성  $Al^{3+}$ 이 치환된 goethite의 환산 온도에 대한 환산 magnetic hyperfine field를 나타낸 것이다. 원으로 표시된 점들이 Mössbauer 실험값이고 실선으로 표시된 값은 spin값이  $s=5/2$ 인 Brillouin 이론 곡선값을 나타내는데, 실험 오차 범위 내에서 비교적 좋은 일치를 보였다. 이 결과로부터 3개 지역의 찰흙에 함유된  $Al^{3+}$ 이 치환된 goethite 내의 Fe는 high spin 상태의 +3가 임을 확인할 수 있다.

#### (4) Superparamagnetic relaxation effect

산화철의 평균 grain 크기가 100Å ~300Å 사이이고 토양 환경으로 인해 산화철의 집적농도와 결정도가 낮을 경우에는 X-선 회절 분석 기술은 산화철에 관한 명확한 정보를 제공하는데 효과적이지 못하다는 사실이 여러 연구(Bigham 등 1979; Murad와 Johnston, 1987)를 통해 입증되었으며, 특히 Kündig 등(1966)과 Van Der Krann과 Van Loef(1967) 그리고 Shinjo(1966)는 평균 grain 크기가 100Å 이하인 small particle의 산화철에서 superparamagnetic relaxation 현상이 나타남을 확인하

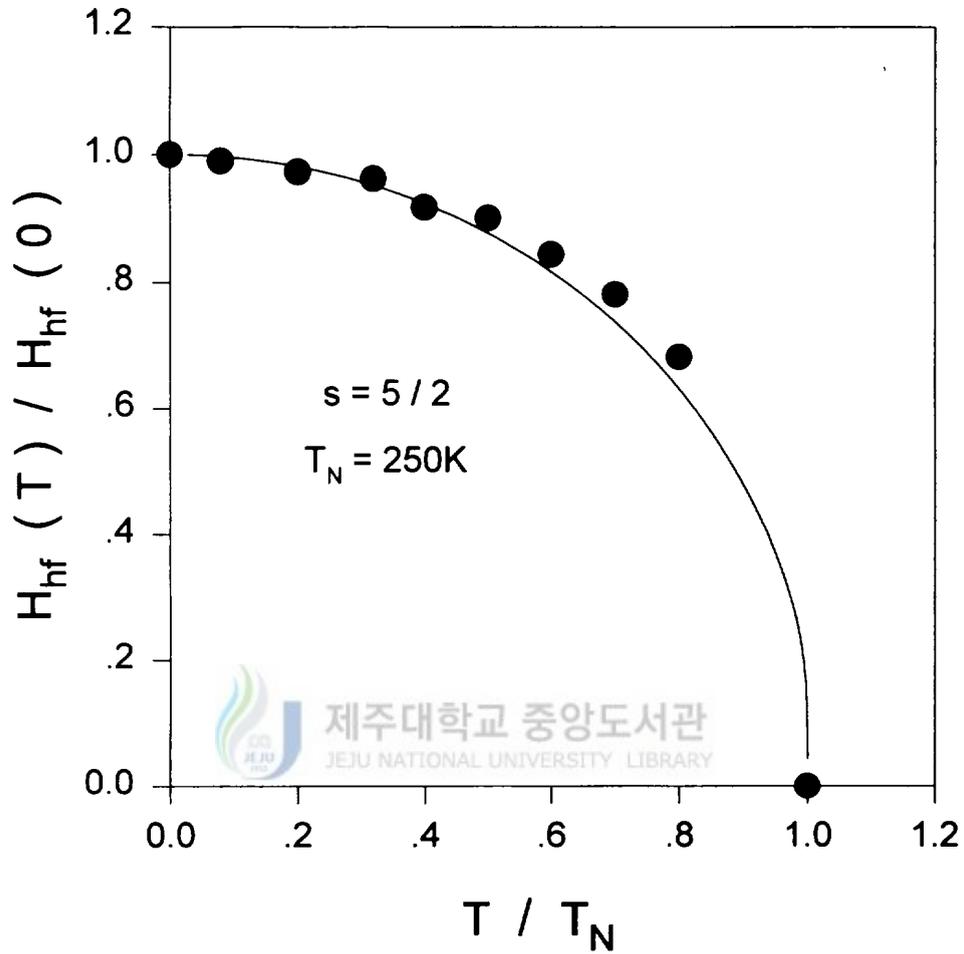


Fig. 28. Reduced magnetic hyperfine field versus reduced temperature of goethite for raw clay in Shinpyeongli district.

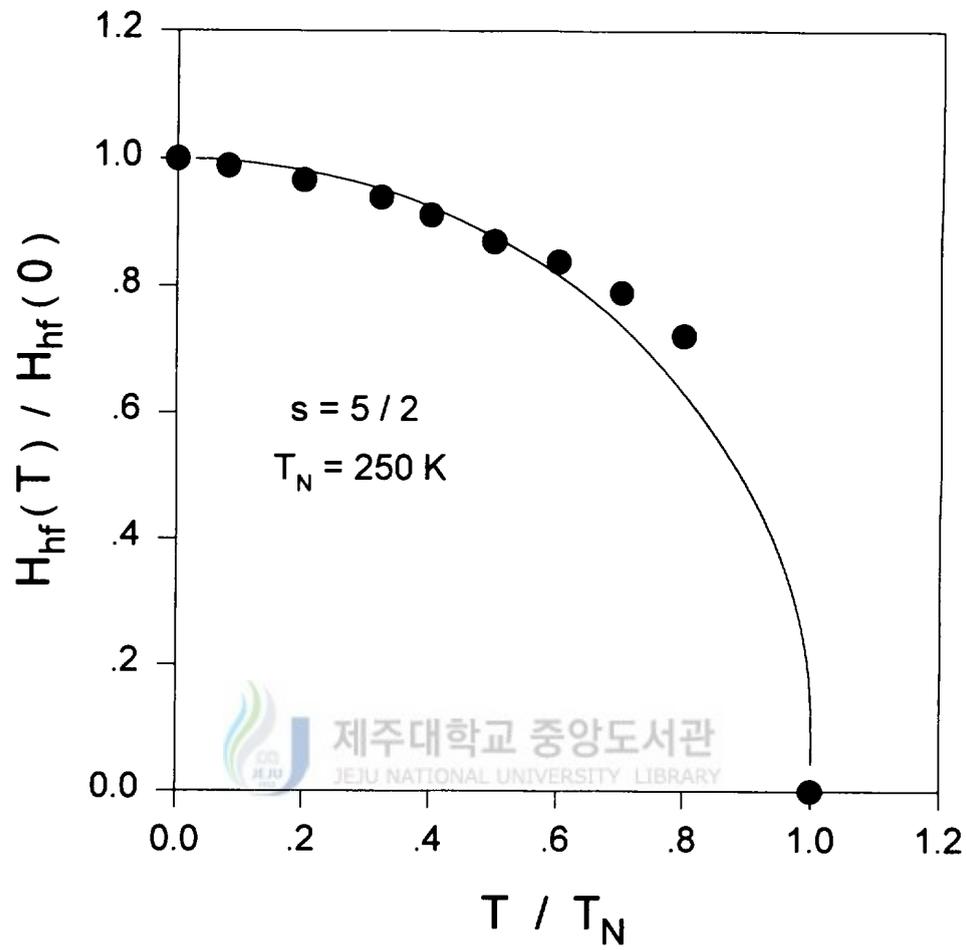


Fig. 29. Reduced magnetic hyperfine field versus reduced temperature of goethite for raw clay in Kwangryeongli district.

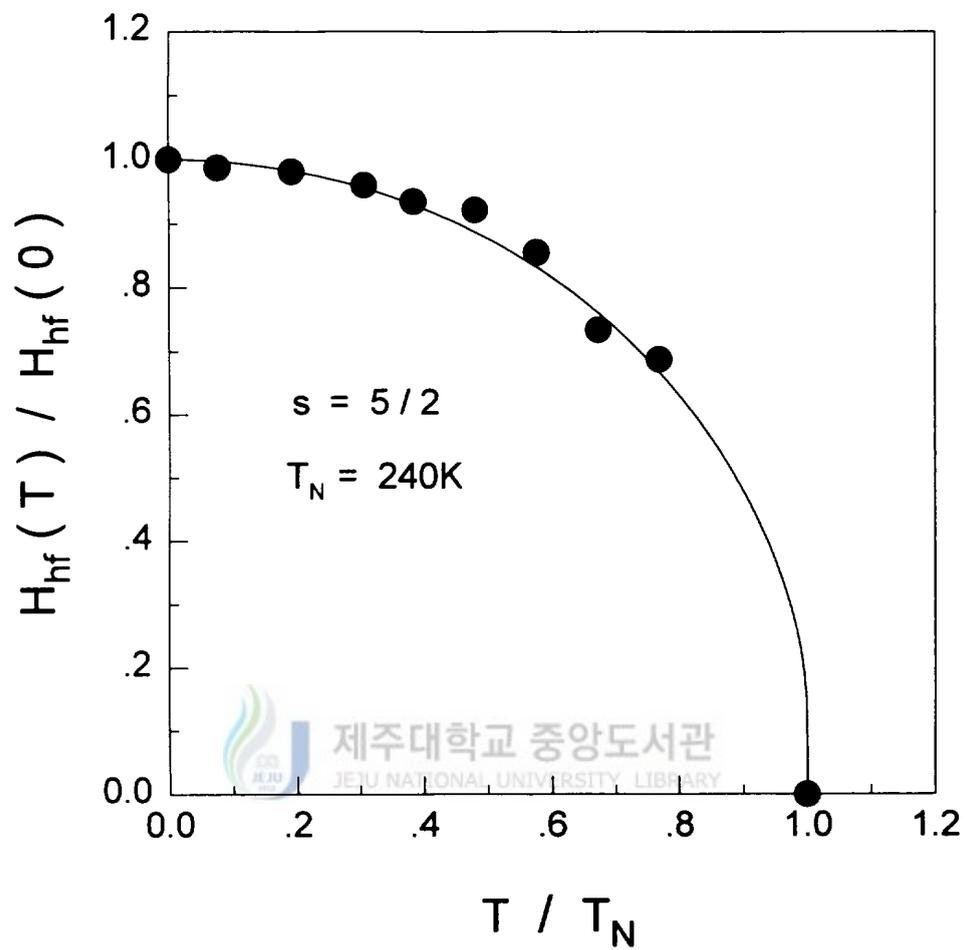


Fig. 30. Reduced magnetic hyperfine field versus reduced temperature of goethite for raw clay in Josooli district.

였다. 입자 크기가 작은 결정체의 자기 거동을 분석하는데 종종 사용되어지고 있는

superparamagnetic relaxation 시간은  $\frac{KV}{k_B T} \geq 1$  인 경우

$$\tau \approx \frac{M_s \pi^{\frac{1}{2}}}{K \gamma_0} \left( \frac{KV}{k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left( \frac{KV}{k_B T} \right) \quad (46)$$

로 주어진다(Mørup 등 1976; Mørup 등 1992). 여기서  $M_s$  는 sublattice 자화의 합,  $\gamma_0$  는 자기회전비율,  $k_B$  는 Boltzmann 상수이고,  $K$  는 단위 체적당의 비등성 에너지이고,  $V$  는 체적이며,  $T$  는 온도이다.

종종 (46)식 대신에 다음과 같은 근사식

$$\tau = \tau_0 \exp\left( \frac{KV}{k_B T} \right) \quad (47)$$

이 쓰인다(옥항남, 1983). 여기서  $\tau_0$  는  $10^9$  s의 차수를 가진다. 완화시간  $\tau$  가 특정 측정 시간보다 작을 때 superparamagnetic relaxation 현상이 나타난다.

$^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 효과 측정에 있어서 육중선을 갖는 자기적으로 분열된 스펙트럼은  $\tau \geq 10^7$  s 일 때 관측된다. Mössbauer 효과에서 측정 시간이  $10^8$  s 일 경우  $10^9$  s 와  $10^8$  s 의 시간을 (47)식에 대입하면 superparamagnetic 거동을 위한 조건은

$$V < \frac{2.3 k_B T}{K} \quad (48)$$

로 계산되므로 산화철 입자에서 superparamagnetic relaxation 현상이 나타날 수 있는 임계 직경은 약 70Å 정도가 된다(Qiu 등 1988). 그리고 Fig. 11, 12, 13, 14에 나타난 X-선 회절 스펙트럼에서 goethite의 피이크가 나타나지 않았을 뿐만 아니라 20K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼에 나타난 goethite 입자의 magnetic hyperfine splitting으로 인한 육중선 S1이 온도가 증가함에 따라 붕괴되면서 300K에서는 이중선 D1으로 완화된 현상을 보였다. 그러므로 4개 지역의 찰흙 시료에 함유되어 있는 goethite 입자가 superparamagnetic relaxation 현상을 나타낸 것으로 보아 goethite 입자의 크기는 약 100Å 이하가 될 것으로 추정된다.

### (5) 공명흡수면적(Resonant absorption area)

Mössbauer 스펙트럼의 공명흡수면적은 시료에 함유되어 있는 Fe의 양과 관계가 있다(Hafner,1975). 따라서 공명흡수면적을 비교해 보면 찰흙에 함유되어 있는 함철 광물들의 함량을 알 수 있다. 3개 지역의 찰흙 시료에 대한 공명흡수면적비는 전체 공명흡수면적에 대한  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선,  $Fe^{2+}$ 에 의한 이중선, goethite에 의한 육중선의 면적비로 계산되어 Fig. 31, 32, 33에 각각 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선의 공명흡수면적비는 증가하지만, goethite에 의한 육중선의 공명흡수면적비는 감소함을 보이고 있다. 그러나  $Fe^{2+}$ 에 기인한 이중선의 공명흡수면적비는 실험상의 오차 내에서 온도 증가에 따른 변화는 없는 것으로 판단된다. 특히, Mössbauer 스펙트럼이 완화 현상을 나타내는 온도 영역에서는 온도 증가에 따라  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선의 공명흡수면적비는 급격히 증가하고 goethite에 의한 육중선의 공명흡수면적비는 급격히 감소하는 큰 변화가 나타난 반면에 자기 전이온도 이상에서는  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선의 공명흡수면적비가 거의 일정한 분포를 나타내었다. 광령리 지역의 시료에서는 150K 부근에서  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선과 goethite에 의한 육중선의 공명흡수면적비가 49.9% : 48.2%로 교차함을 보였고, 조수리 지역의 시료에서는 175K 부근에서 두 성분의 공명흡수면적비가 45.6% : 51.5%로 교차함을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 3개 지역의 시료에 함유된 goethite의 공명흡수면적이 감소하는 현상은 공명흡수면적이 되튀는 확률  $f$ 에 비례한다는 사실로부터 설명할 수 있다. 즉,  $f$ 는  $\exp[-\frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}]$ 으로 표현되고 온도 증가에 따른 열 에너지로 인해  $\langle x^2 \rangle$ 이 증가하여  $f$ 가 감소하므로 공명흡수면적은 온도가 증가함에 따라 감소하게 된다. 그러나  $Fe^{3+}$ 을 함유한 규산염 점토광물의 공명흡수면적비가 온도가 증가함에 따라 증가하다가 자기 전이온도 부근에서 급격히 증가한 것은 이 온도 범위내에서 superparamagnetic relaxation이 나타나 goethite의 magnetic hyperfine splitting에 의한 육중선이 quadrupole splitting에 의한 이중선으로 붕괴되었기 때문으로 볼 수 있다.

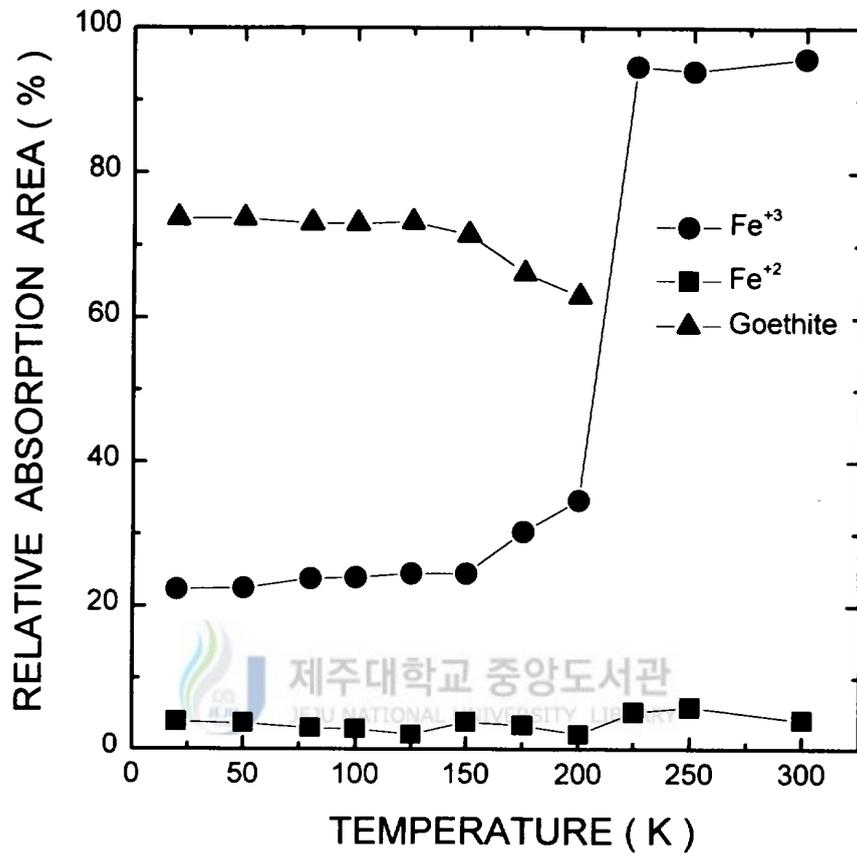


Fig. 31. Relative resonant absorption area ratio of raw clay in Shinpyeongli district at various temperatures.

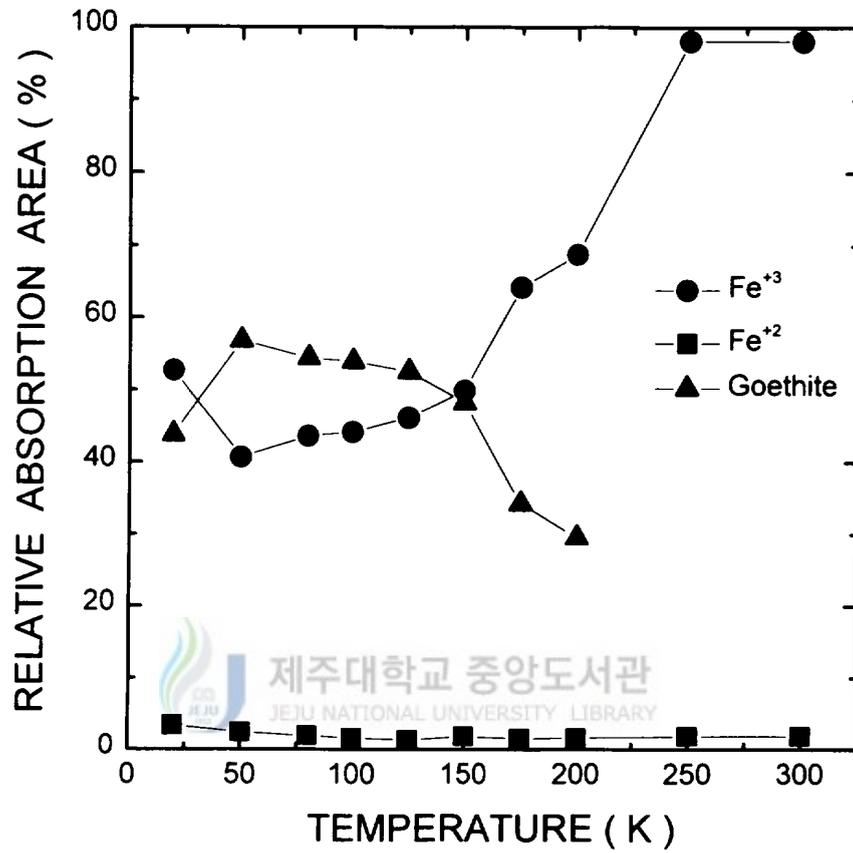


Fig. 32. Relative resonant absorption area ratio of raw clay in Kwangryeongl district at various temperatures.

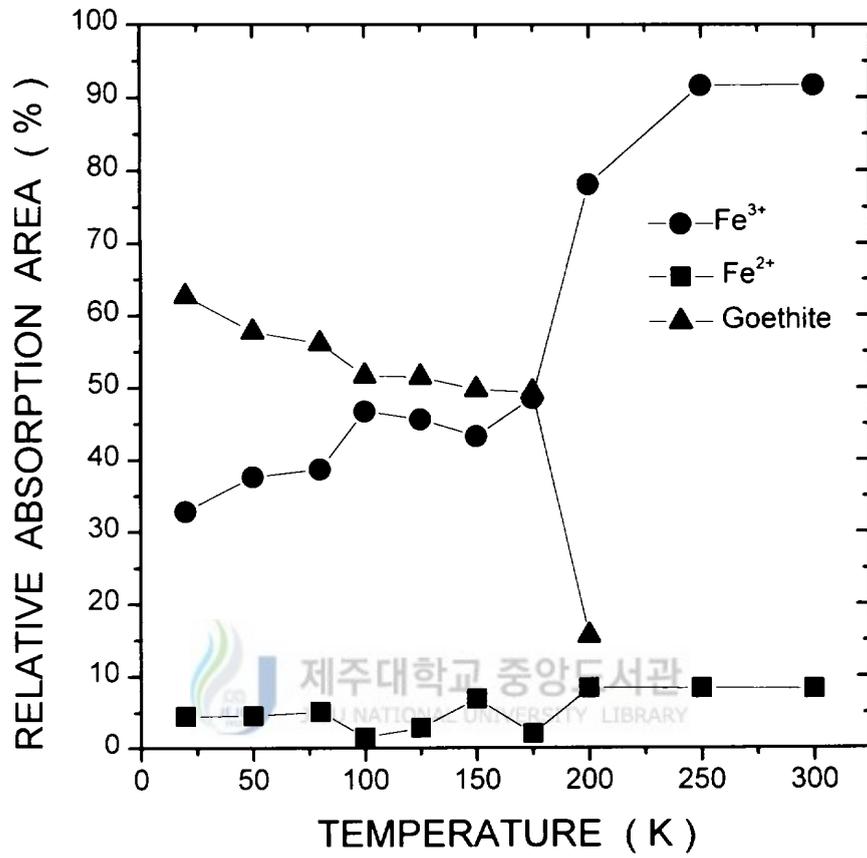


Fig. 33. Relative resonant absorption area ratio of raw clay in Josooli district at various temperatures.

Fig. 31, 32, 33에서 보인 바와 같이 공명 흡수선폭이 넓어지면서 공명 흡수면적이 급격히 감소하는 현상은 superparamagnetic relaxation의 시작을 가리키며, 3개 지역의 시료에서는 비교적 낮은 온도 영역에서 나타나고 있다. 이러한 자기 전이온도 부근에서 되튐없는 확률  $f$  값이 급격히 변화하는 것은 열 에너지에 의한 결합 에너지의 변화 때문(Preston 등 1962; Bhide와 Shenoy, 1966)으로 해석할 수도 있지만, 입자 크기가 작거나 또는  $Al^{3+}$  과 같은 반자성 불순물의 치환으로 인한 goethite의 완화 현상으로도 설명할 수 있다.

Table 9에 나타낸 바와 같이 300K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼에서는  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1과  $Fe^{2+}$ 에 의한 이중선 D2의 공명흡수면적비가 91.74%~98.10% 대 8.26%~1.90%로 나타나 4개 지역의 시료에 함유된 Fe는 ferrihydrite와 초상자성 goethite 및 규산염 점토광물의 구조철  $Fe^{3+}$ 이 대부분임을 알 수 있고, augite, chlorite, mica, pyroxene과 같은 일차광물의 함량이 상대적으로 대단히 낮음을 알 수 있다. 그러나 20K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼에서는 ferrihydrite와 규산염 점토광물의 구조철  $Fe^{3+}$ 에 의한 공명흡수면적비가 광령리 지역의 찰흙 시료에서 52.72%로 가장 높게 나타났으나, 신평리 지역의 시료에서는 22.34%로 가장 낮게 나타났다. 일차광물의 팔면체 배위에 있는  $Fe^{2+}$ 에 의한 공명흡수면적비는 최저 3.48%에서 최고 4.74% 사이에 존재하여 찰흙 채취 지역에 따른 변화는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 4개 지역의 시료에 공통적으로 함유된 goethite의 공명흡수면적비는 신평리 지역의 찰흙 시료에서가 73.67%로 가장 높게 나타났으나, 광령리 지역의 시료에서는 43.80%로 가장 낮게 나타났다. 이 결과로부터 초상자성 goethite는 신평리 지역의 찰흙 시료에 가장 많이 함유되어 있음을 알 수 있다. 특히, 일도 지구의 찰흙 시료인 경우는 goethite와 hematite의 공명흡수면적비가 각각 51.14%와 4.06%로 나타나 goethite가 hematite에 비해 더 많이 함유되어 있음을 알 수 있다.

## 2) 열처리한 찰흙에 대한 Mössbauer 스펙트럼 분석

4개 지역에서 채취한 찰흙에 함유된 함철 광물들의 상전이 과정을 조사하기 위하여 이들 시료를 전기로에서 100℃에서 1200℃까지 50℃와 100℃ 간격으로 공기 분위기에서 5시간 동안 열처리한 후 300K와 20K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼을 분석하였다.

열처리한 4개 지역의 시료 중 대표적으로 신평리 지역의 시료에 대한 300K에서의 Mössbauer 스펙트럼과 분석된 결과값을 Fig. 34와 Table 10에 각각 나타내었다. 신평리 지역의 열처리한 시료에 대한 Mössbauer 스펙트럼에서 200℃까지는 자성 산화철의 magnetic hyperfine splitting에 기인한 육중선이 나타나지 않다가 300℃ 근처에서부터 461.823 kOe의 magnetic hyperfine field 값을 갖는 육중선 S2가 나타났으며, 규산염 점토광물의 구조철 Fe<sup>3+</sup>에 기인한 이중선 D1의 공명흡수선폭이 열처리 온도를 증가시킴에 따라 점진적으로 넓어지다가 700℃ 부근에서 최고가 된 후 감소하여 1000℃ 부근에서 가장 좁아지는 현상을 나타내었다. 규산염 점토광물의 Fe<sup>3+</sup>에 기인한 이중선 D1의 center shift와 quadrupole splitting 값은 400℃에서부터 증가하여 700℃ 부근에서 최고가 된 후 감소하다가 1100℃ 부근에서 재차 증가하는 경향을 나타내었다. Hematite의 magnetic hyperfine field 값은 300℃에서부터 열처리 온도를 높임에 따라 계속 증가하여 1000℃ 근처에서 503.865 kOe로 최고치를 나타낸 후 다시 감소하였다. 이처럼 300K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 Mössbauer parameter들 중에서 quadrupole splitting 값을 제외한 center shift와 magnetic hyperfine field 값 및 상대 공명흡수면적비가 열처리 온도에 따라 불규칙한 변화를 보임으로써 함철광물들의 상전이 과정을 규명하는데 어려움이 있어서 20K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼을 통하여 상전이 과정을 밝혔다.

열처리한 4개 지역의 찰흙 시료에 대하여 20K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼과 분석된 결과값을 Fig. 35, 36, 37, 38과 Table 11, 12, 13, 14에 각각 나타내었다. Fig. 35, 36, 37, 38에 나타낸 바와 같이 4개 지역의 열처리한 시료에 대해 20K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼은 모두 산화철의 magnetic hyperfine splitting으로부터 생기는

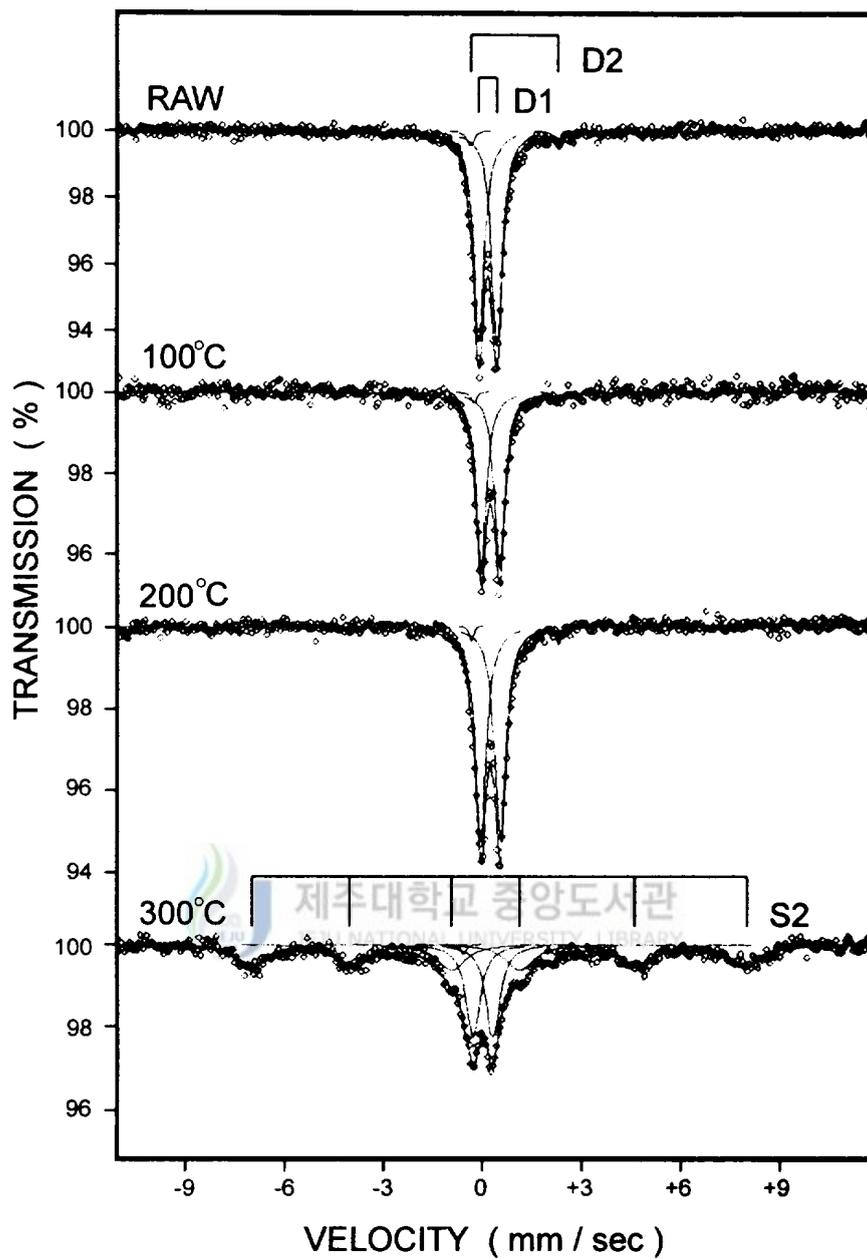


Fig. 34. a) Mössbauer spectra at 300K for clay annealed at various temperatures in Shinpyeongli district.

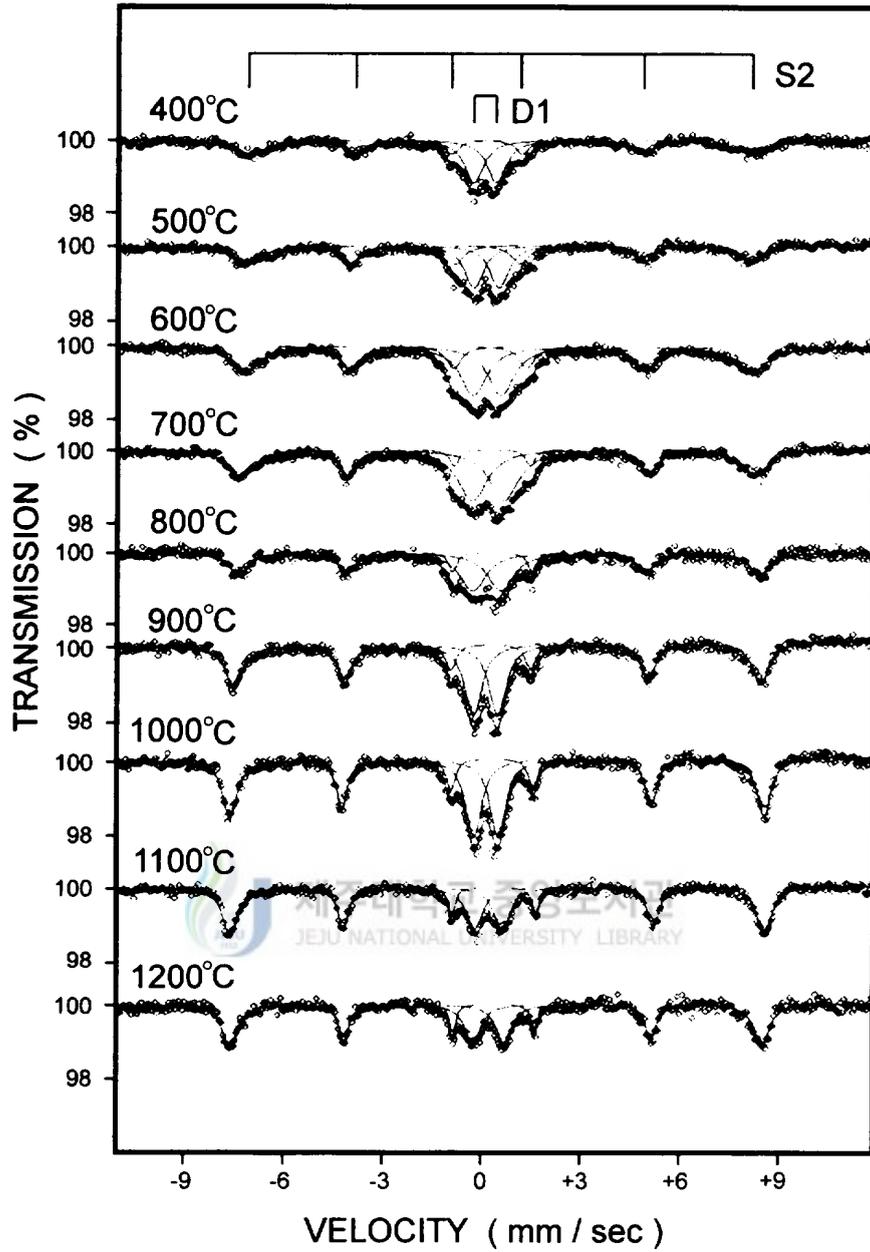


Fig. 34. b) Mössbauer spectra at 300K for clay annealed at various temperatures in Shinpyeongli district.

Table 7. Mössbauer parameters at 300K for clay in Shinpyeongli district  
annealed at various temperatures.

Annealing Temperature	Components	I. S.	Q. S.	H <sub>hf</sub>	Γ	R. A.
		mm/s	mm/s	kOe	mm/s	%
Raw	Fe <sup>3+</sup> D1	0.165	0.543		0.369	95.65
	Fe <sup>2+</sup> D2	0.965	2.786		0.286	4.35
100 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.265	0.553		0.368	96.76
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.013	2.516		0.179	3.24
200 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.263	0.588		0.404	97.67
	Fe <sup>2+</sup> D2	0.999	2.622		0.124	2.33
300 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.128	0.595		0.510	37.76
	Fe <sup>2+</sup> D2	0.905	2.721		0.181	1.62
	Hematite S2	0.468	0.244	461.823	1.107	60.62
400 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.101	0.679		0.701	48.41
	Hematite S2	0.456	0.232	470.908	1.142	51.59
500 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.179	0.890		0.888	54.06
	Hematite S2	0.454	0.104	470.755	1.104	45.94
600 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.202	0.835		0.960	45.36
	Hematite S2	0.467	0.122	475.412	1.103	54.64
700 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.201	0.968		1.100	55.04
	Hematite S2	0.446	0.082	484.342	0.945	44.96
800 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.184	0.845		0.968	52.58
	Hematite S2	0.468	0.134	492.723	0.649	47.42
900 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.172	0.738		0.621	45.05
	Hematite S2	0.464	0.097	496.058	0.622	54.95
1000 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.186	0.735		0.568	43.42
	Hematite S2	0.467	0.076	503.865	0.501	56.58
1100 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.226	0.829		0.601	34.03
	Hematite S2	0.463	0.032	502.434	0.528	65.97
1200 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.241	0.952		0.597	34.12
	Hematite S2	0.451	0.003	499.634	0.542	65.88

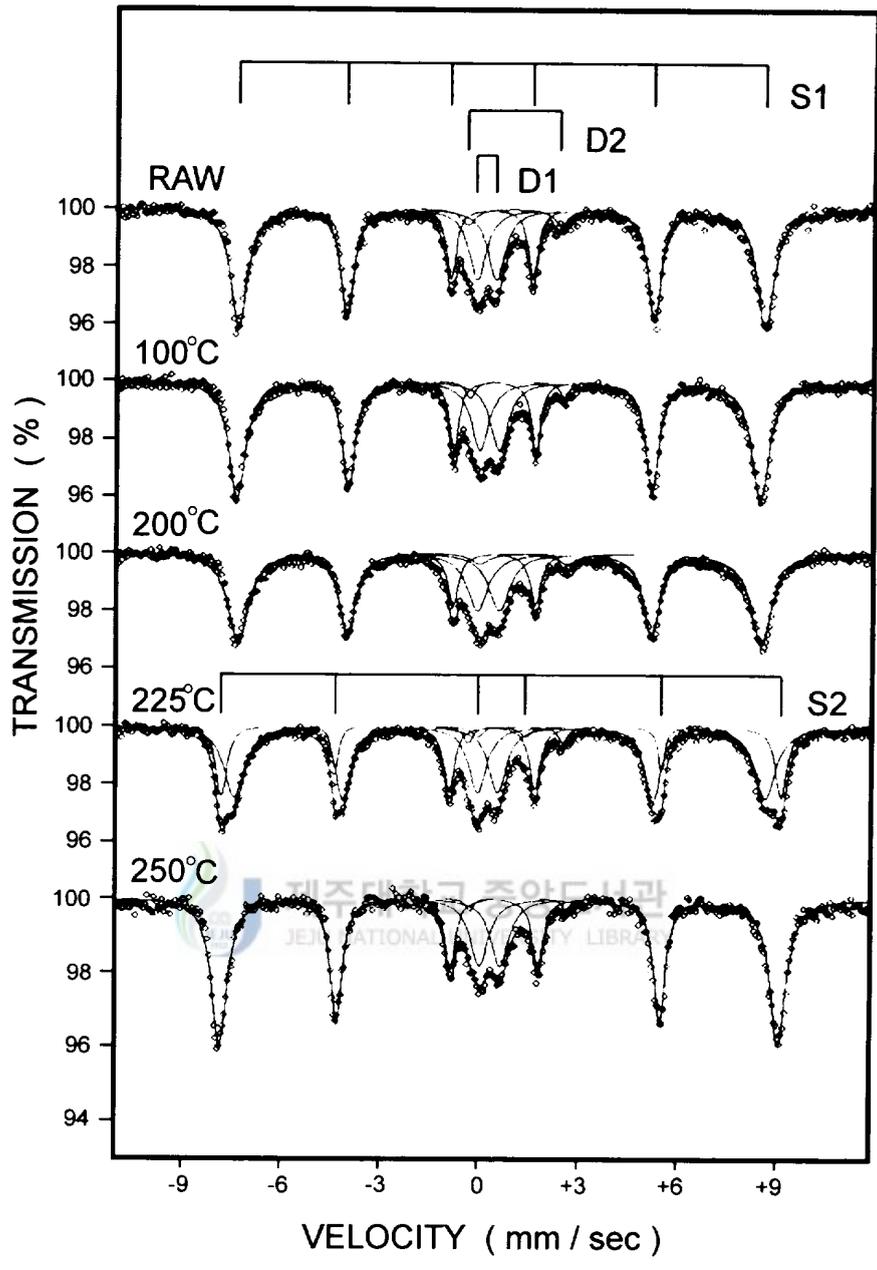


Fig. 35. a) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Shinpyeongli district.

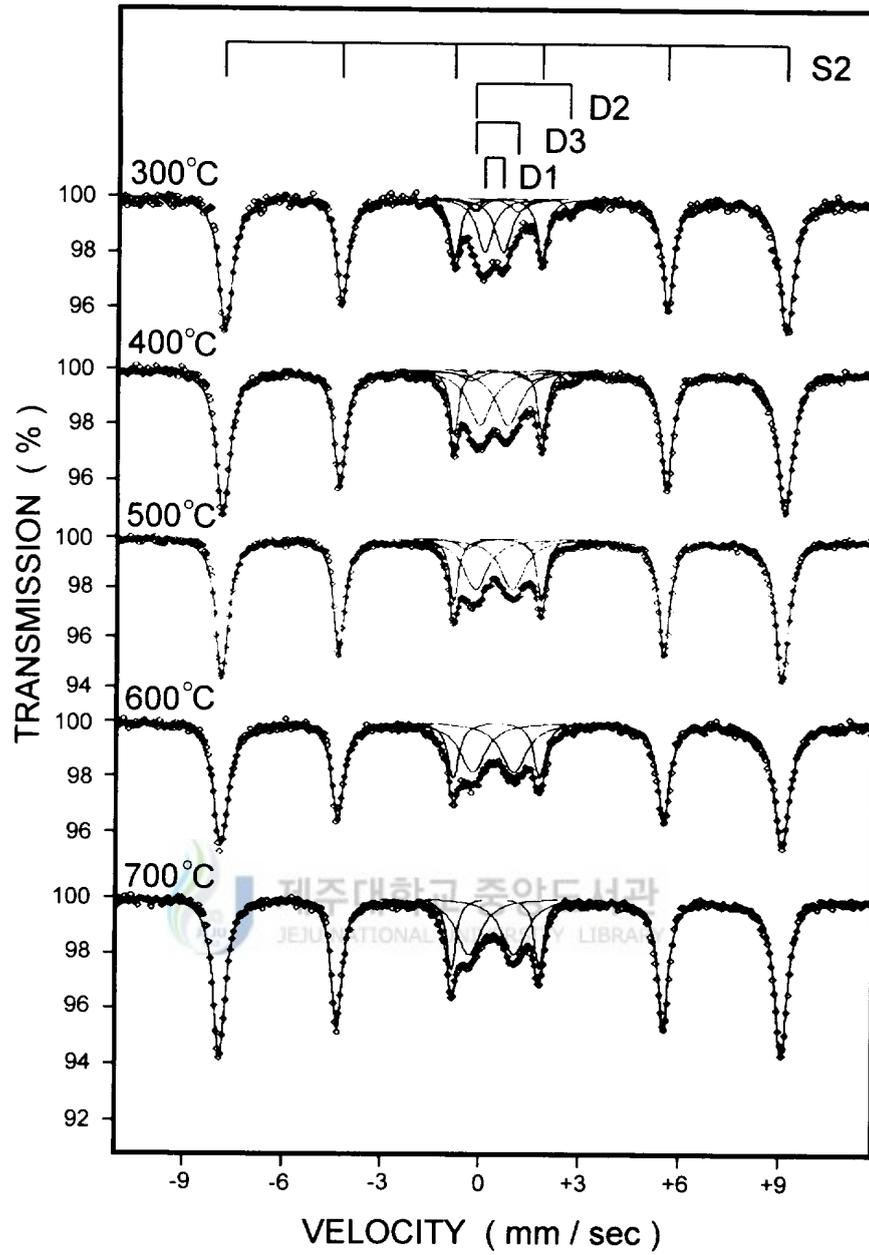


Fig. 35. b) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Shinpyeongli district.

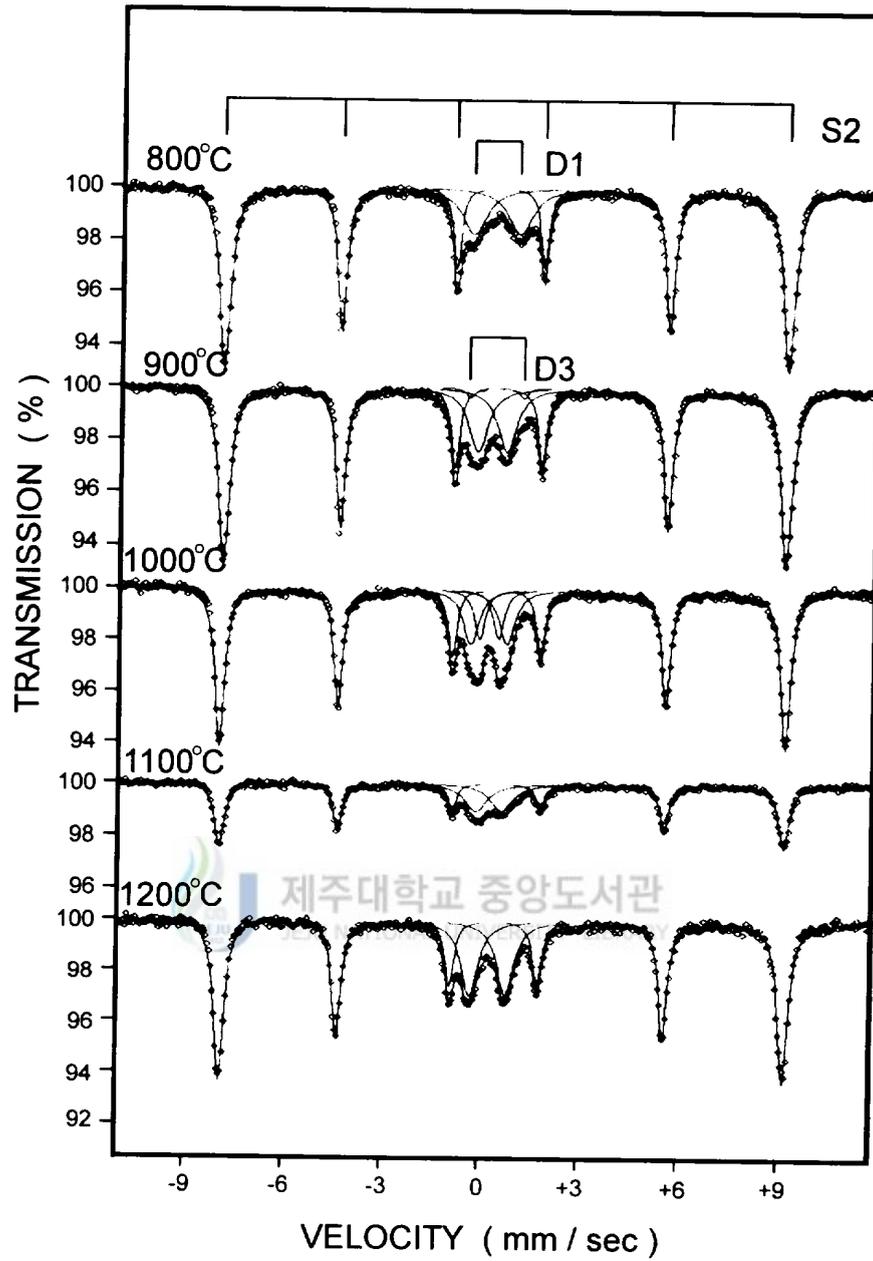


Fig. 35. c) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Shinpyeongli district.

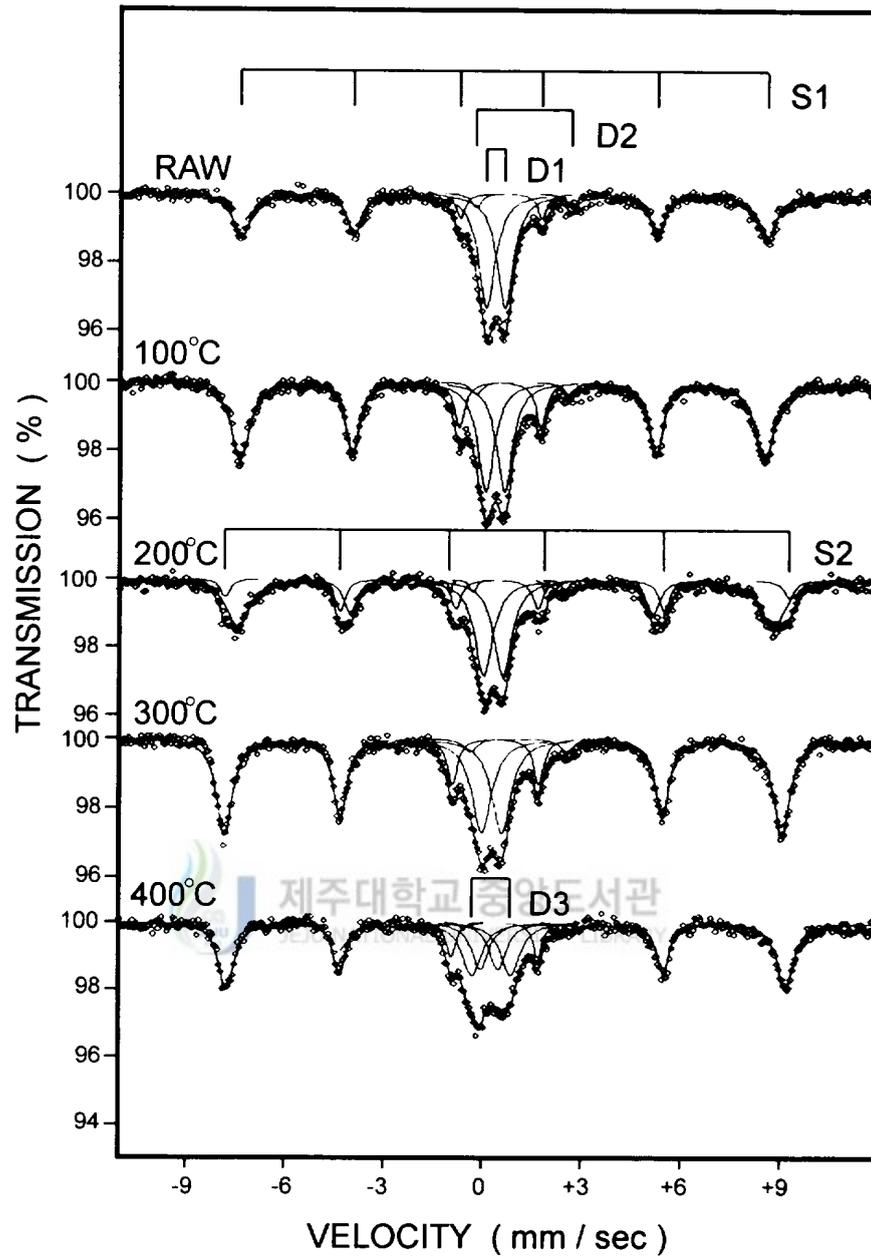


Fig. 36. a) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Kwangryeongli district.

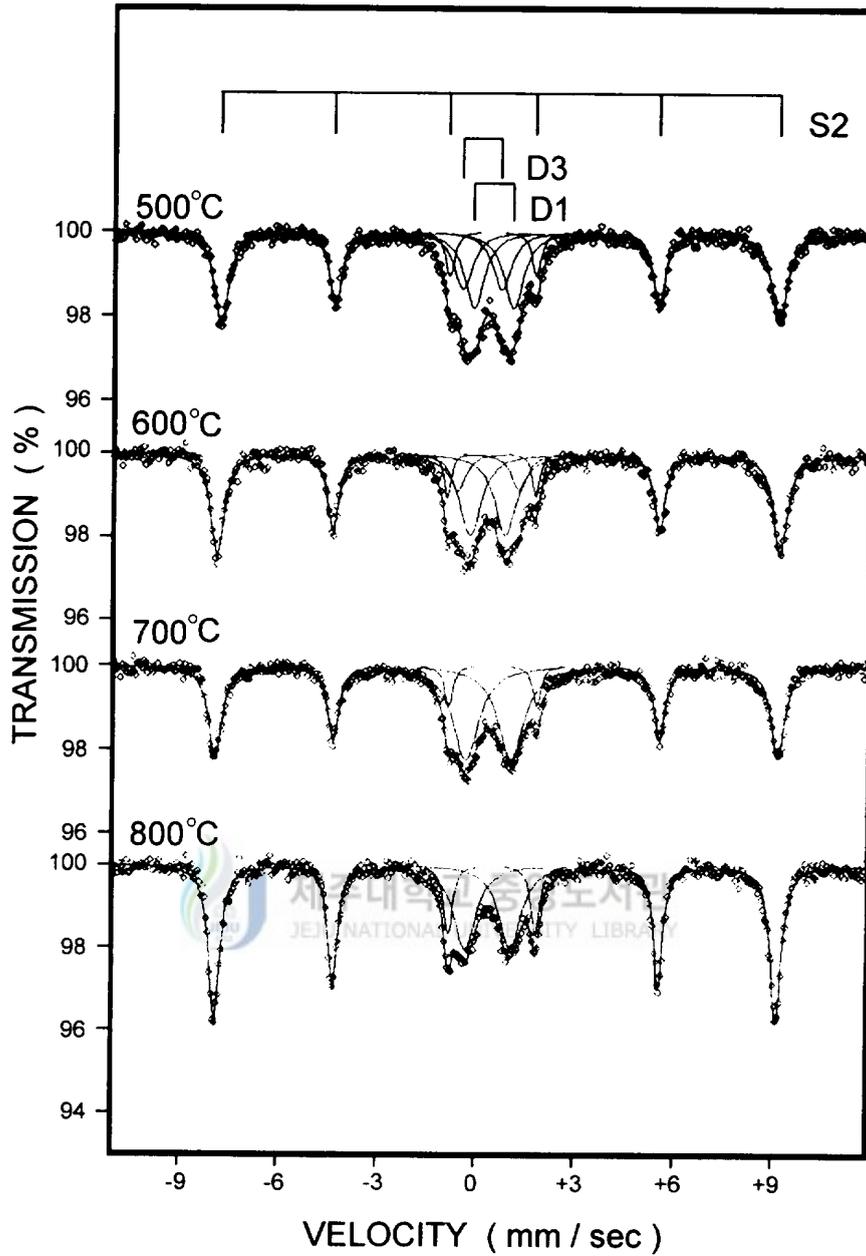


Fig. 36. b) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Kwangryeongli district.

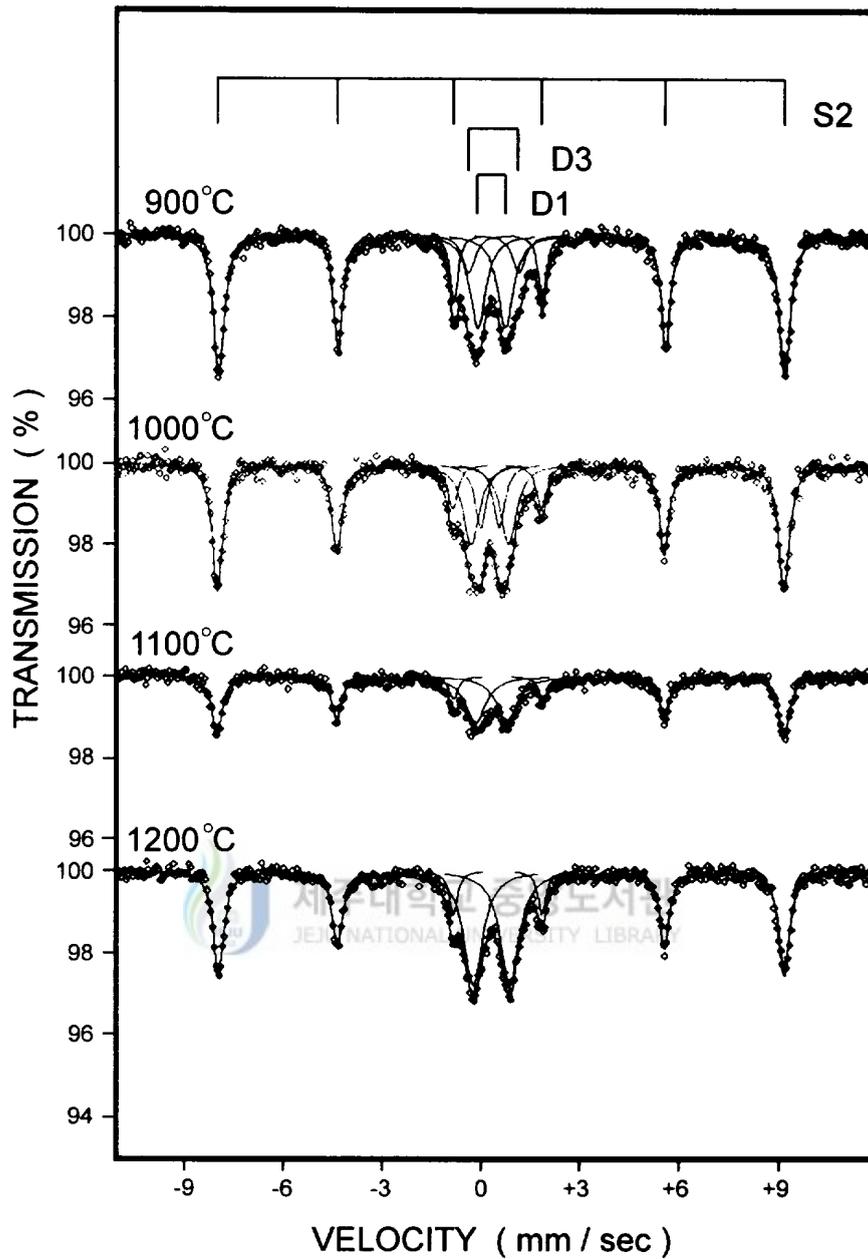


Fig. 36. c) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Kwangryeongli district.

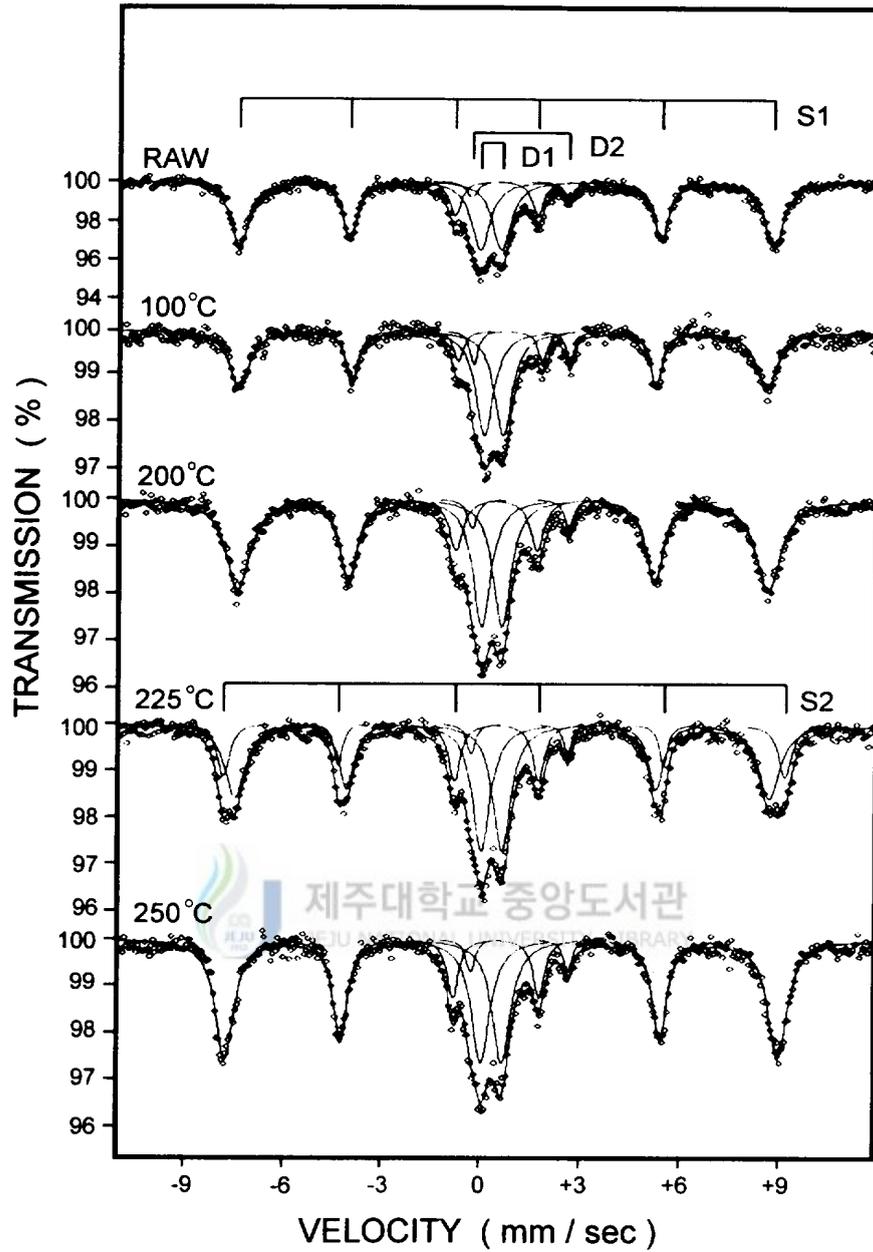


Fig. 37. a) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Josooli district.

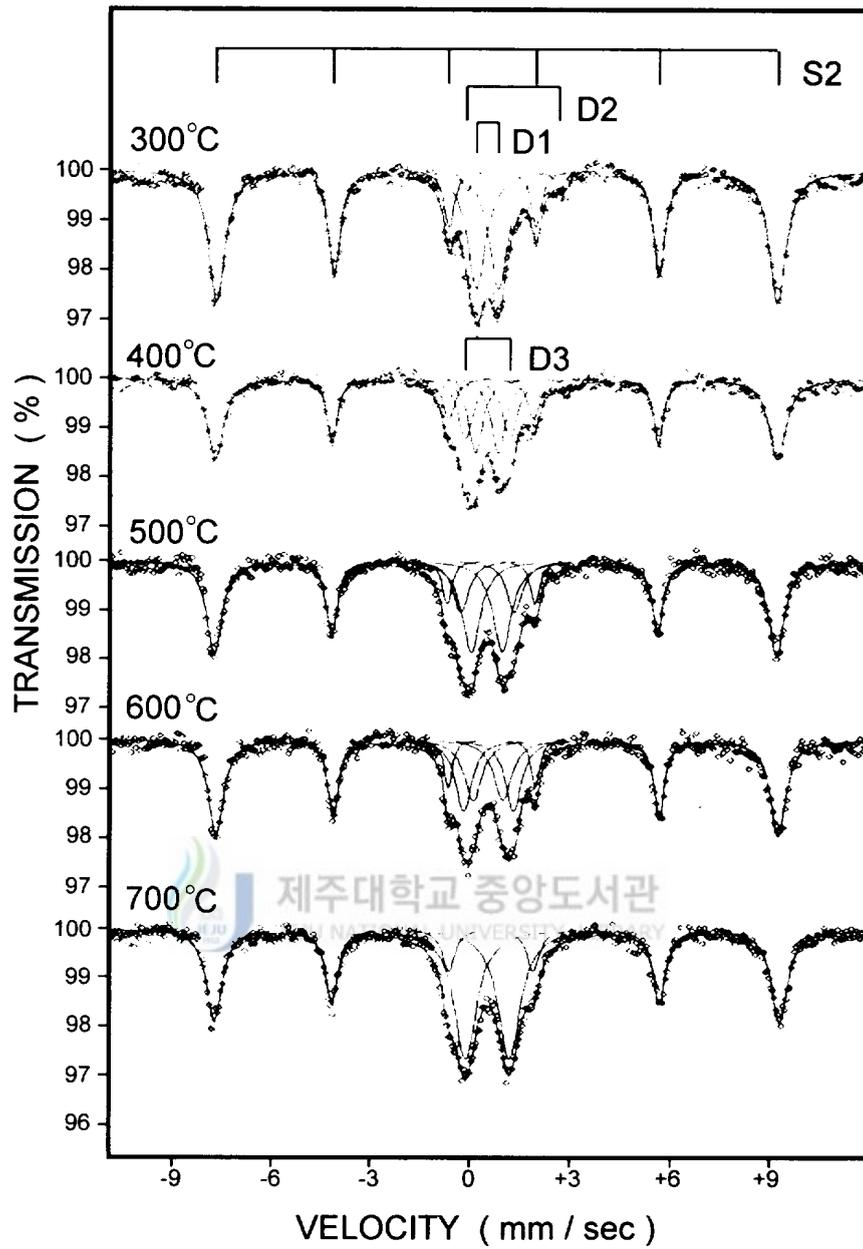


Fig. 37. b) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Josooli district.

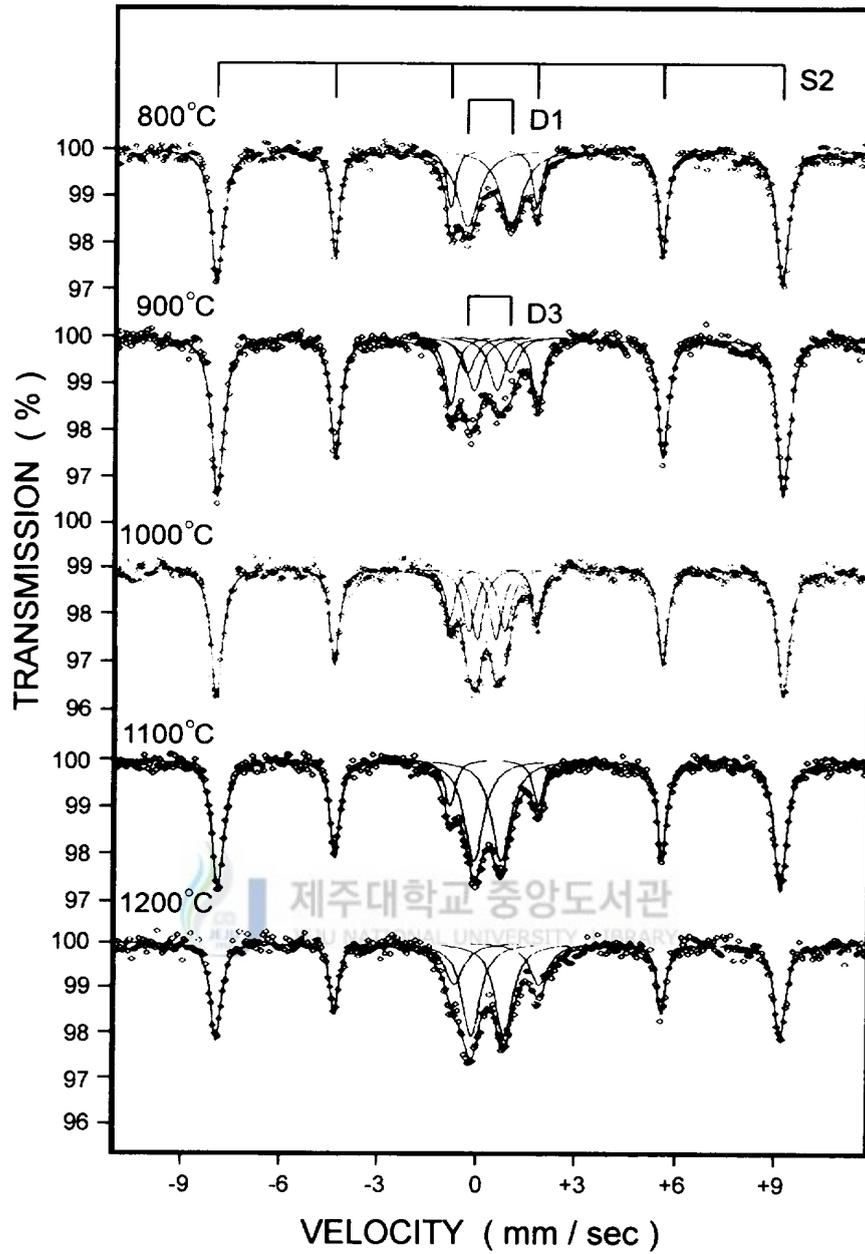


Fig. 37. c) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Josooli district.

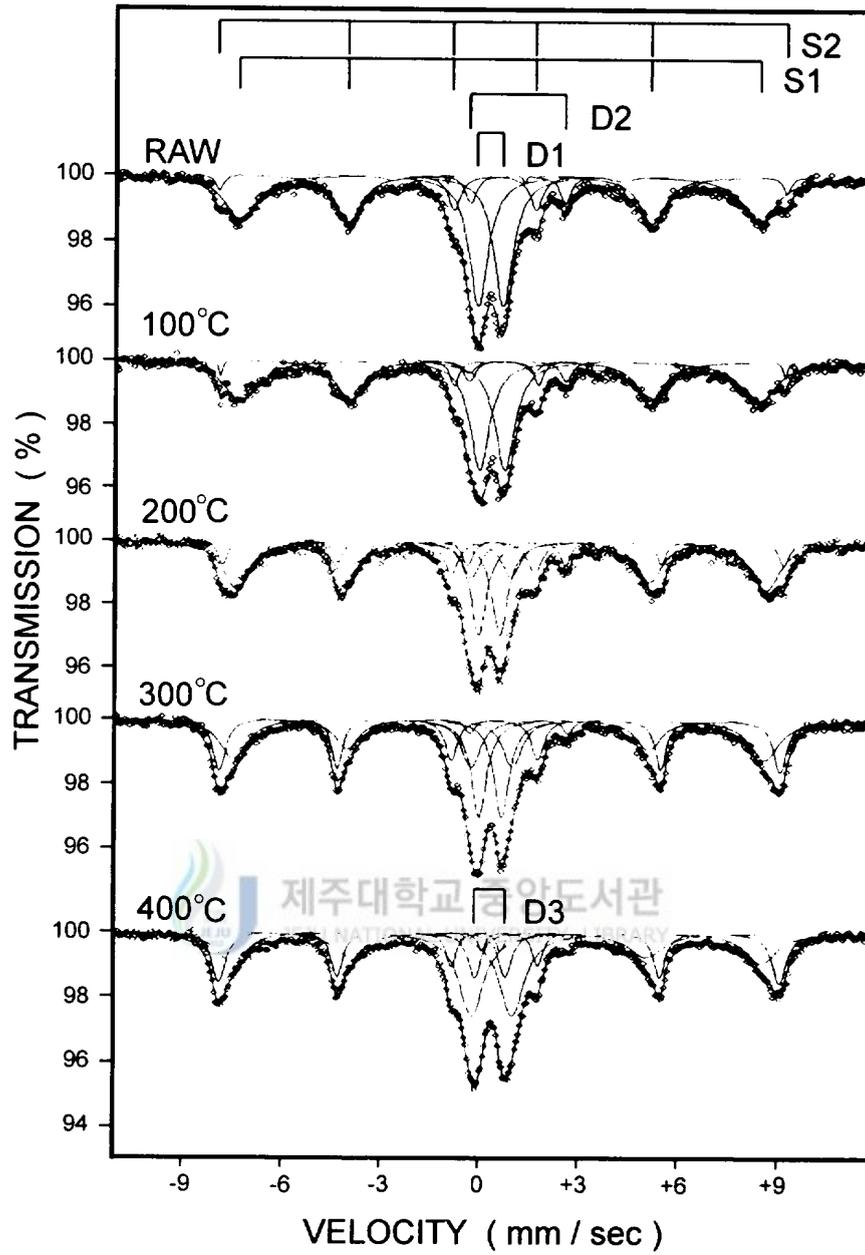


Fig. 38. a) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Ildo district.

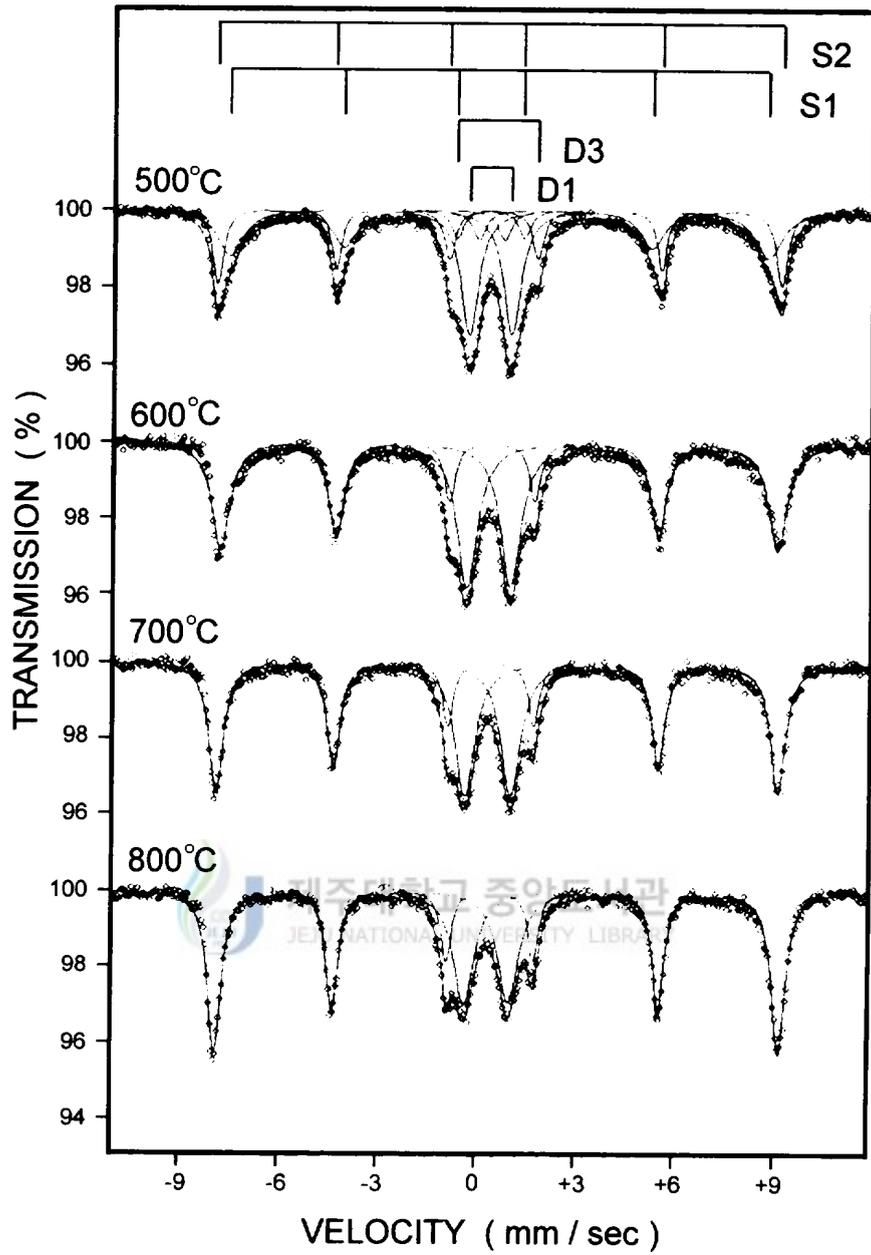


Fig. 38. b) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Ildo district.

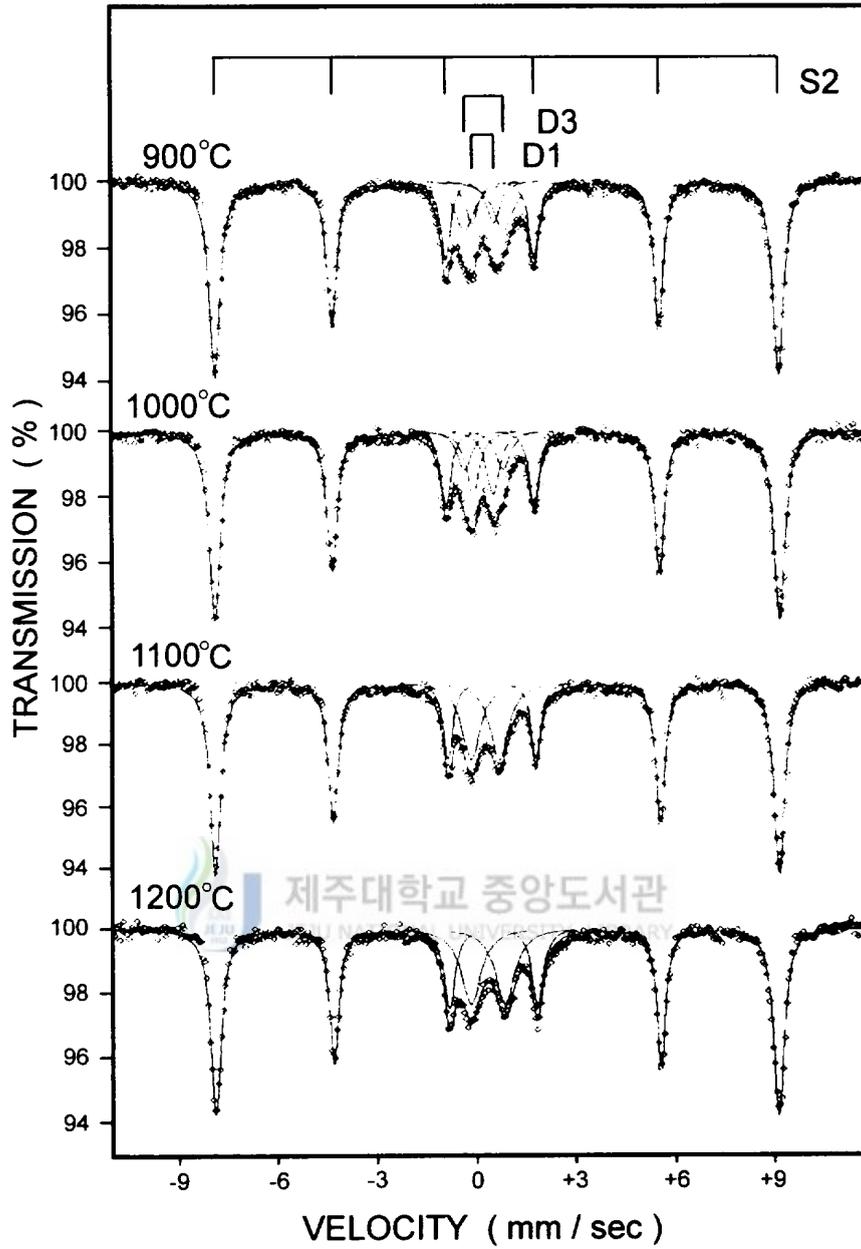


Fig. 38. c) Mössbauer spectra at 20K for clay annealed at various temperatures in Ildo district.

Table 11. a) Mössbauer parameters at 20K for clay in Shinpyeongli district annealed at various temperatures.

Annealing Temperature	Components	I. S.	Q. S.	H <sub>hf</sub>	Γ	R. A.
		mm/s	mm/s	kOe	mm/s	%
100 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.306	0.577		0.480	14.48
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.137	2.786		0.321	2.78
	Goethite S1	0.567	0.028	491.020	0.610	82.74
200 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.318	0.586		0.672	21.05
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.247	2.810		0.596	3.67
	Goethite S1	0.569	0.037	490.630	0.752	75.28
225 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.356	0.565		0.634	21.23
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.127	2.845		0.169	1.68
	Goethite S1	0.561	0.031	492.380	0.779	77.19
250 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.291	0.595		0.640	20.11
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.120	2.840		0.323	2.51
	Goethite S1	0.597	0.060	498.648	0.754	47.08
	Hematite S2	0.580	0.017	525.754	0.398	30.30
275 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.37	0.62		0.65	21.0
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.20	2.90		0.26	1.6
	Hematite S2	0.58	0.06	525	0.57	77.4
300 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.278	0.556		0.581	17.65
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.136	2.878		0.387	2.45
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.356	1.264		0.528	3.98
	Hematite S2	0.575	0.123	526.737	0.509	75.92
400 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.342	0.851		0.868	23.61
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.152	3.008		0.275	0.74
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.560	1.810		0.733	3.84
	Hematite S2	0.582	0.084	527.236	0.524	71.81

Table 11. b) Mössbauer parameters at 20K for clay in Shinpyeongli district annealed at various temperatures.

Annealing Temperature	Components	I. S.	Q. S.	H <sub>hf</sub>	Γ	R.A.
		mm/s	mm/s	kOe	mm/s	%
500 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.330	1.224		0.874	24.39
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.579	1.544		0.542	3.35
	Hematite S2	0.579	0.054	526.827	0.471	72.26
600 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.388	1.308		0.875	25.88
	Hematite S2	0.575	0.065	526.498	0.552	74.12
700 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.369	1.360		0.896	25.59
	Hematite S2	0.576	0.057	527.213	0.455	74.41
800 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.332	1.392		0.907	22.38
	Hematite S2	0.579	0.087	529.967	0.411	77.62
900 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.255	0.877		0.693	23.31
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.386	1.621		0.278	1.53
	Hematite S2	0.578	0.098	528.744	0.396	75.16
1000 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.241	0.573		0.385	11.78
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.234	1.096		0.573	19.12
	Hematite S2	0.582	0.080	532.198	0.344	69.10
1100 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.258	0.778		0.823	32.73
	Hematite S2	0.580	0.058	531.075	0.370	67.27
1200 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.259	1.091		0.620	27.95
	Hematite S2	0.580	0.116	531.754	0.374	72.05

Table 12. a) Mössbauer parameters at 20K for clay in Kwangryeongli district annealed at various temperatures.

Annealing Temperature	Components	I. S.	Q. S.	H <sub>hf</sub>	Γ	R. A.
		mm/s	mm/s	kOe	mm/s	%
100 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.361	0.566		0.594	36.81
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.190	2.806		0.377	2.76
	Goethite S1	0.569	0.080	492.766	0.677	60.43
200 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.316	0.579		0.660	40.96
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.100	2.804		0.223	1.85
	Goethite S1	0.584	0.180	503.412	0.869	44.30
	Hematite S2	0.620	0.212	530.157	0.351	12.89
225 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.340	0.573		0.634	34.31
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.285	2.998		0.132	2.05
	Goethite S1	0.58	0.17	502	0.64	38.8
	Hematite S2	0.59	0.10	528	0.32	32.4
250 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.288	0.579		0.838	45.84
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.178	2.948		0.322	2.27
	Hematite S2	0.593	0.081	520.748	0.624	51.89
275 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.317	0.642		0.720	41.11
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.167	2.949		0.316	2.58
	Hematite S2	0.601	0.048	521.508	0.621	56.31
300 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.331	0.600		0.708	36.16
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.144	2.931		0.465	3.33
	Hematite S2	0.598	0.139	524.973	0.577	60.51
400 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.234	0.533		0.603	20.39
	Fe <sup>2+</sup> D2	0.928	2.932		0.198	1.10
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.300	1.166		0.693	26.52
	Hematite S2	0.608	0.233	525.874	0.571	51.99

Table 12. b) Mössbauer parameters at 20K for clay in Kwangryeongli district annealed at various temperatures.

Annealing Temperature	Components	I. S.	Q. S.	H <sub>hf</sub>	Γ	R. A.
		mm/s	mm/s	kOe	mm/s	%
500 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.332	0.691		0.602	14.65
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.341	1.418		0.737	34.80
	Hematite S2	0.594	0.140	524.823	0.543	50.55
600 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.343	1.068		0.791	36.39
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.365	1.863		0.560	11.84
	Hematite S2	0.598	0.143	529.854	0.498	51.77
700 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.392	1.348		0.952	50.62
	Hematite S2	0.595	0.041	530.134	0.489	49.38
800 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.388	1.371		0.818	34.99
	Hematite S2	0.591	0.038	529.362	0.404	65.01
900 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.306	0.836		0.576	28.99
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.371	1.521		0.466	9.61
	Hematite S2	0.583	0.046	531.419	0.394	61.40
1000 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.292	0.558		0.414	15.48
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.291	1.131		0.584	27.29
	Hematite S2	0.589	0.049	532.374	0.384	57.23
1100 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.339	0.946		0.746	43.37
	Hematite S2	0.600	0.030	532.871	0.366	56.63
1200 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.327	1.103		0.670	49.25
	Hematite S2	0.595	0.055	531.638	0.377	50.75

Table 13. a) Mössbauer parameters at 20K for clay in Josooli district annealed at various temperatures.

Annealing Temperature	Components	I. S.	Q. S.	H <sub>hf</sub>	<i>f</i>	R. A.
		mm/s	mm/s	kOe	mm/s	%
100 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.340	0.557		0.635	44.14
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.176	2.885		0.271	6.10
	Goethite S1	0.579	0.005	494.241	0.723	49.76
200 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.312	0.603		0.644	32.92
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.164	2.902		0.324	3.88
	Goethite S1	0.570	0.102	497.010	0.889	63.20
225 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.325	0.618		0.643	33.68
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.147	2.902		0.288	3.65
	Goethite S1	0.563	0.780	500.696	0.770	46.88
	Hematite S2	0.592	0.126	526.614	0.462	15.79
250 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.360	0.627		0.677	32.99
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.194	2.928		0.309	4.09
	Hematite S2	0.586	0.077	520.736	0.698	62.92
275 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.313	0.640		0.650	33.73
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.115	2.814		0.248	2.79
	Hematite S2	0.586	0.092	522.967	0.592	63.48
300 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.361	0.656		0.675	34.52
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.137	2.772		0.356	3.08
	Hematite S2	0.594	0.053	525.037	0.600	62.40
400 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.374	0.548		0.521	23.45
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.200	3.083		0.288	2.20
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.403	1.330		0.543	19.64
	Hematite S2	0.598	0.074	524.710	0.613	54.71

Table 13. b) Mössbauer parameters at 20K for clay in Josooli district  
annealed at various temperatures.

Annealing Temperature	Components	I. S.	Q. S.	H <sub>hf</sub>	<i>Γ</i>	R.A.
		mm/s	mm/s	kOe	mm/s	%
500 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.388	0.652		0.664	32.58
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.417	1.486		0.562	15.49
	Hematite S2	0.591	0.055	525.074	0.555	51.93
600 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.375	0.886		0.645	22.16
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.393	1.791		0.583	23.50
	Hematite S2	0.586	0.073	524.909	0.549	54.34
700 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.375	1.302		0.817	49.78
	Hematite S2	0.585	0.087	528.148	0.576	50.22
800 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.350	1.382		0.793	35.85
	Hematite S2	0.587	0.075	530.671	0.431	64.15
900 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.216	0.699		0.572	15.83
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.312	1.305		0.572	10.65
	Hematite S2	0.590	0.084	531.268	0.429	73.52
1000 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.257	0.569		0.455	19.43
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.268	1.094		0.474	18.01
	Hematite S2	0.585	0.094	533.049	0.417	62.56
1100 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.305	0.819		0.700	39.56
	Hematite S2	0.588	0.067	528.985	0.435	60.44
1200 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.336	0.995		0.653	40.22
	Hematite S2	0.619	0.001	530.774	0.395	59.78

Table 14. a) Mössbauer parameters at 20K for clay in Ildo district annealed at various temperatures.

Annealing Temperature	Components	I. S.	Q. S.	H <sub>hf</sub>	Γ	R. A.
		mm/s	mm/s	kOe	mm/s	%
100 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.379	0.763		0.723	40.44
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.136	2.952		0.407	4.27
	Goethite S1	0.557	0.013	486.366	1.293	51.29
	Hematite S2	0.648	0.044	529.857	0.132	4.00
200 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.317	0.640		0.576	26.37
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.136	2.963		0.373	4.39
	Goethite S1	0.559	0.181	496.988	1.025	53.45
	Hematite S2	0.613	0.188	526.493	0.336	15.79
300 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.373	0.684		0.557	24.64
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.231	2.969		0.341	2.18
	Goethite S1	0.549	0.108	498.319	1.025	45.50
	Hematite S2	0.588	0.075	526.499	0.464	27.68
400 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.398	0.563		0.263	2.22
	Fe <sup>2+</sup> D2	1.213	3.028		0.245	0.80
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.346	0.928		0.467	37.91
	Goethite S1	0.527	0.031	496.370	1.116	33.91
	Hematite S2	0.583	0.068	526.008	0.501	25.16
500 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.401	0.771		0.476	5.67
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.374	1.277		0.633	31.25
	Goethite S1	0.548	0.137	496.937	0.967	35.40
	Hematite S2	0.587	0.094	528.058	0.391	27.68
600 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.345	1.308		0.743	42.70
	Hematite S2	0.582	0.123	527.467	0.650	57.30

Table 18. b) Mössbauer parameters at 20K for clay in Ildo district annealed at various temperatures.

Annealing Temperature	Components	I. S.	Q. S.	H <sub>hf</sub>	Γ	R.A.
		mm/s	mm/s	kOe	mm/s	%
700 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.367	1.375		0.721	40.40
	Hematite S2	0.584	0.105	529.965	0.528	59.60
800 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.345	1.183		0.633	26.26
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.325	1.941		0.519	8.77
	Hematite S2	0.593	0.117	529.308	0.484	64.97
900 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.245	0.659		0.472	9.57
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.284	1.182		0.747	17.31
	Hematite S2	0.596	0.112	528.682	0.394	73.12
1000 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.230	0.604		0.475	14.80
	Fe <sup>3+</sup> D3	0.260	1.168		0.522	9.91
	Hematite S2	0.591	0.116	529.651	0.404	75.29
1100 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.273	0.851		0.684	26.01
	Hematite S2	0.591	0.083	528.408	0.384	73.99
1200 °C	Fe <sup>3+</sup> D1	0.341	1.025		0.714	26.70
	Hematite S2	0.597	0.054	527.967	0.386	73.30

육중선과 합철 규산염 점토광물과 일차광물에 함유된 구조철  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{2+}$ 의 quadrupole splitting에 기인한 이중선 두 부분으로 구성되었다. 열처리 온도를 300°C 또는 400°C까지 높임에 따라 열처리하지 않은 찰흙내에 함유된 goethite에 기인한 육중선 S1이 신평리와 광령리 그리고 조수리 지역의 찰흙 시료에서는 225°C와 275°C사이의 온도 영역에서 hematite에 기인한 육중선 S2로 전환되었다. 300°C 또는 400°C에서부터 700°C 또는 800°C까지의 열처리 온도 영역에서는  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1의 공명 흡수선폭이 급격히 증가하여 일도 지구의 시료는 700°C에서, 그외 3개 지역의 시료에서는 800°C에서 최고치를 나타내었다. 특히, 규산염 점토광물의  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1보다 넓은 흡수선폭을 갖는  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D3가 신평리 지역의 시료에서는 300°C에서부터 나타나 600°C에서 소멸되었다가 또다시 900°C에서 나타났다가 1100°C 이상에서 소멸되었고, 광령리와 조수리 지역의 시료인 경우는 400°C에서부터 나타나 700°C에서 소멸되었다가 또다시 900°C에서 나타났다가 1100°C 이상에서 소멸되었으며, 일도 지구의 시료인 경우는 400°C에서부터 나타나 600°C에서 소멸되었다가 재차 800°C에서 나타났다가 1100°C 이상에서 소멸되었다. 또한 4개 지역의 시료 모두에서 400°C까지 나타났던 일차광물의  $Fe^{2+}$ 에 기인한 이중선 D2가 500°C 이상에서는 사라졌다. 1100°C에서는 찰흙 시료에 따라 약간의 차이는 있으나 규산염 광물의  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1과 hematite에 기인한 육중선 S1의 공명 흡수면적이 크게 감소하는 경향을 나타내었다.

#### (1) Center shift

4개 지역에서 채취한 찰흙에 함유된 합철 광물들의 구조철  $Fe^{3+}$ 와  $Fe^{2+}$  및 산화철 성분에 대한 center shift의 열처리 온도 의존성을 Fig. 39, 40, 41, 42에 나타내었다. 합철 규산염 점토광물의 구조철  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 center shift 값은 200°C~400°C 사이의 열처리 온도 범위에서 0.288 mm/s~0.317 mm/s로 낮은 값을 보이다가 서서히 증가한 후 다시 감소하여 900°C~1000°C사이의 온도 범위에서 0.216 mm/s~0.306 mm/s로 가장 낮은 값을 나타내었다. 300°C 또는 400°C에서부터

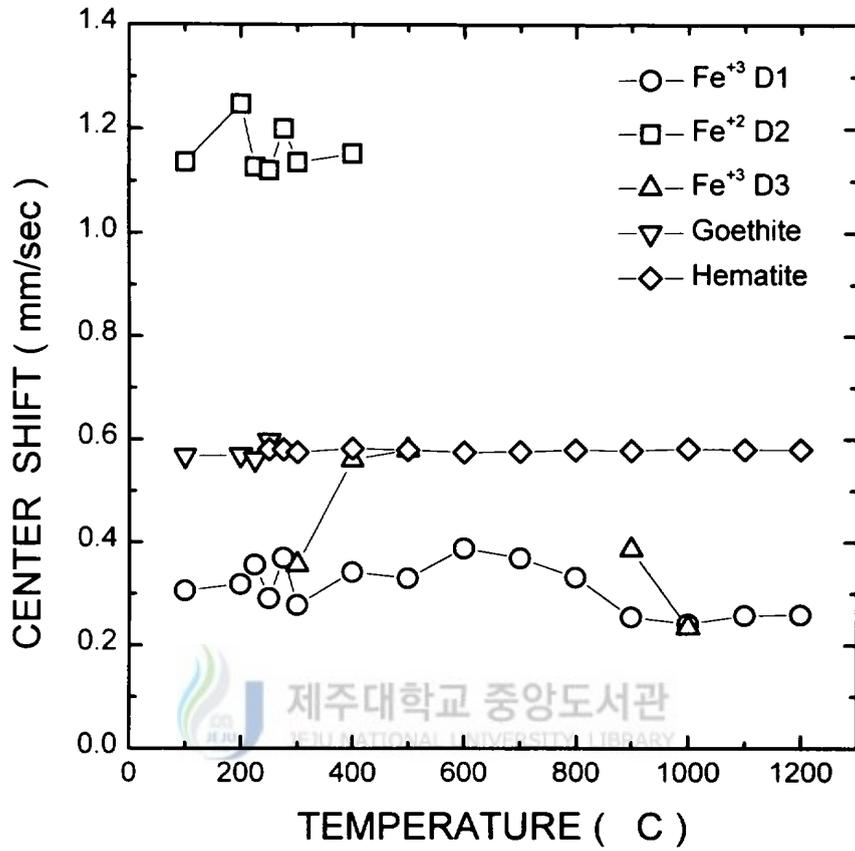


Fig. 39. Center shift as a function of annealing temperatures for various components of clay in Shinpyeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

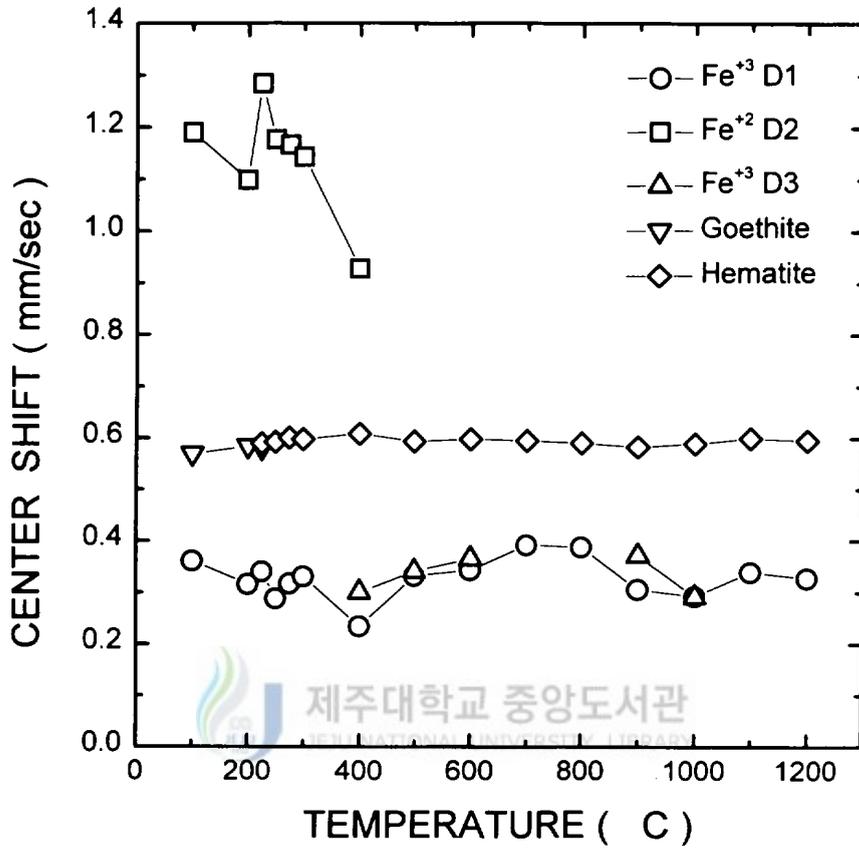


Fig. 40. Center shift as a function of annealing temperatures for various components of clay in Kwangryeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

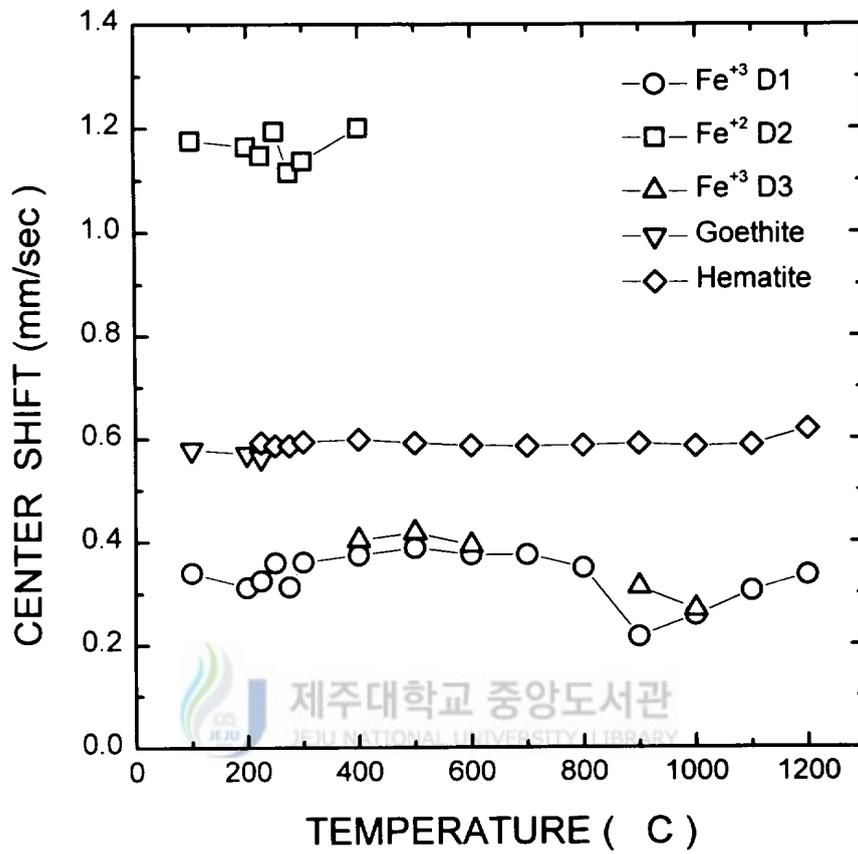


Fig. 41. Center shift as a function of annealing temperatures for various components of clay in Josooli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

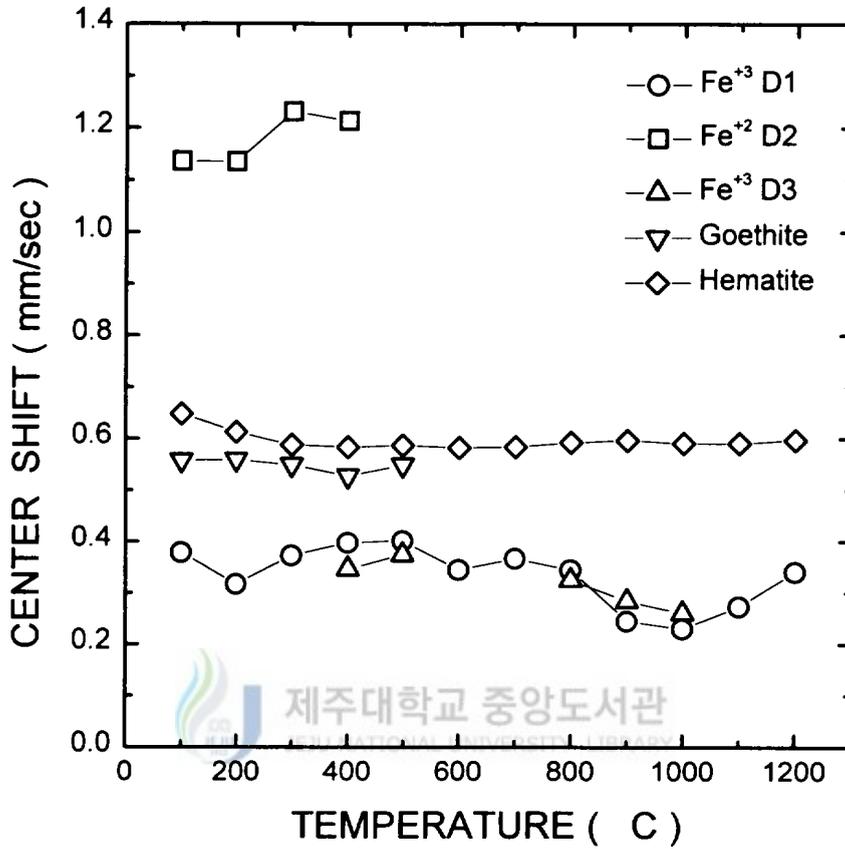


Fig. 42. Center shift as a function of annealing temperatures for various components of clay in Ildo district taken from Mössbauer spectra at 20K.

나타난  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D3의 center shift값은  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 center shift값보다 크게 나타났고, 일차광물의 구조철  $Fe^{2+}$ 에 의한 이중선 D2의 center shift값은 열처리 온도에 따른 그 변화가 불규칙하게 나타났다. 그러나 goethite와 hematite의 center shift 값은 열처리 온도를 증가시켜도 0.58mm/s~0.62 mm/s사이에서 거의 일정한 분포를 나타내었다. 200°C~400°C 사이의 열처리 온도 범위에서 규산염 점토광물의  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 center shift 값이 감소한 것은 결정사이에 들어 있었던 흡착수와 층간수의 탈수로 인해 격자들이 치밀해졌기 때문이고, 600°C 또는 800°C까지 열처리 온도를 높일수록 center shift 값이 서서히 증가한 것은 결정수 OH의 탈수로 인해 결정이 이완되어 s 전자밀도가 감소하였기 때문이다. 그리고 900°C 또는 1000°C까지의 온도 범위에서 center shift 값이 최소치를 나타낸 것은 점토광물의 구조가 붕괴되면서 격자를 이탈한 구조철  $Fe^{3+}$ 이 작은 산화물로 응결되는 유리질화에 의해 규칙적인 배열 상태를 형성하기 때문으로 생각된다(Chevalier 등 1976).

## (2) Quadrupole splitting

Fig. 43, 44, 45, 46은 4개 지역의 열처리한 시료에 대해 20K에서 취한 Mössbauer 스펙트럼으로부터 얻은 quadrupole splitting 값과 열처리 온도와의 관계를 나타낸 것이다. 이 그림에 나타난 바와 같이 quadrupole splitting 값의 변화로부터 찰흙 채취 지역에 따라 약간의 차이는 있으나, 대체로 상온에서부터 300°C 또는 400°C까지, 400°C에서부터 700°C 또는 800°C까지, 800°C에서부터 1100°C까지 그리고 1100°C 이상의 네 온도 영역에서 함철 광물의 상전이와 관련이 일어나고 있음을 알 수 있다.

첫째 영역은 상온에서부터 300°C 또는 400°C까지의 열처리 온도를 나타내는데, 이 영역에서는 열처리 온도를 증가시킴에 따라  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값이 크게 변하지 않았으나, 4개 지역의 시료 모두 300°C까지 매우 느리게 증가하다가 400°C에서 감소하여 광령리와 조수리와 일도 지구의 시료의  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값은 0.56 mm/s~0.60 mm/s 사이에 존재하였고,

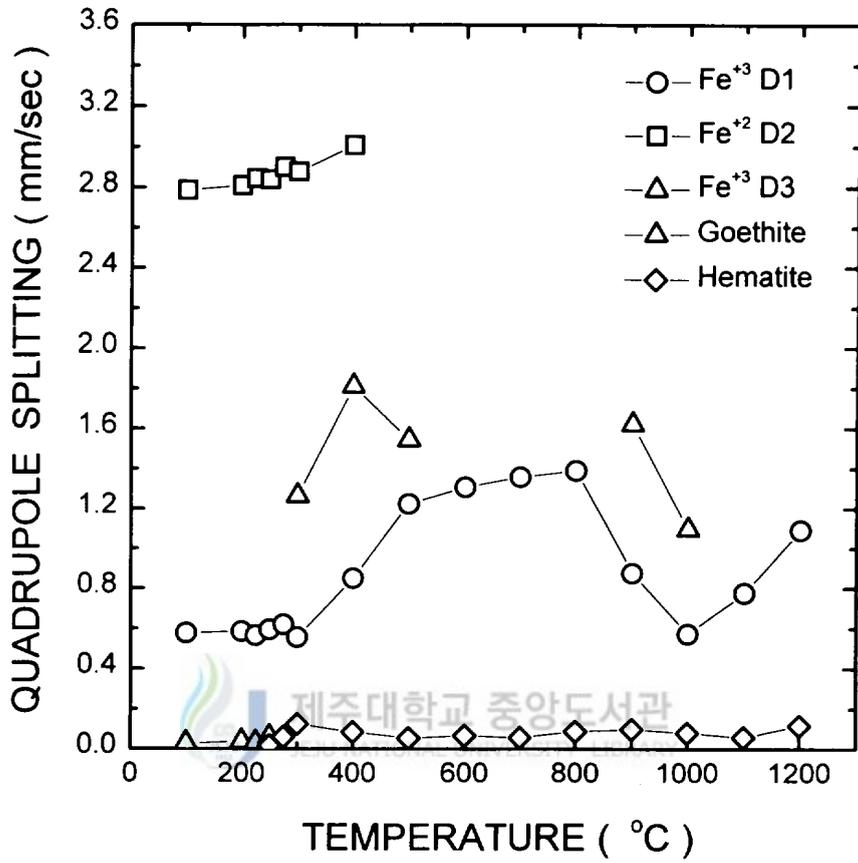


Fig. 43. Quadrupole splitting as a function of annealing temperatures for various components of clay in Shinpyeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

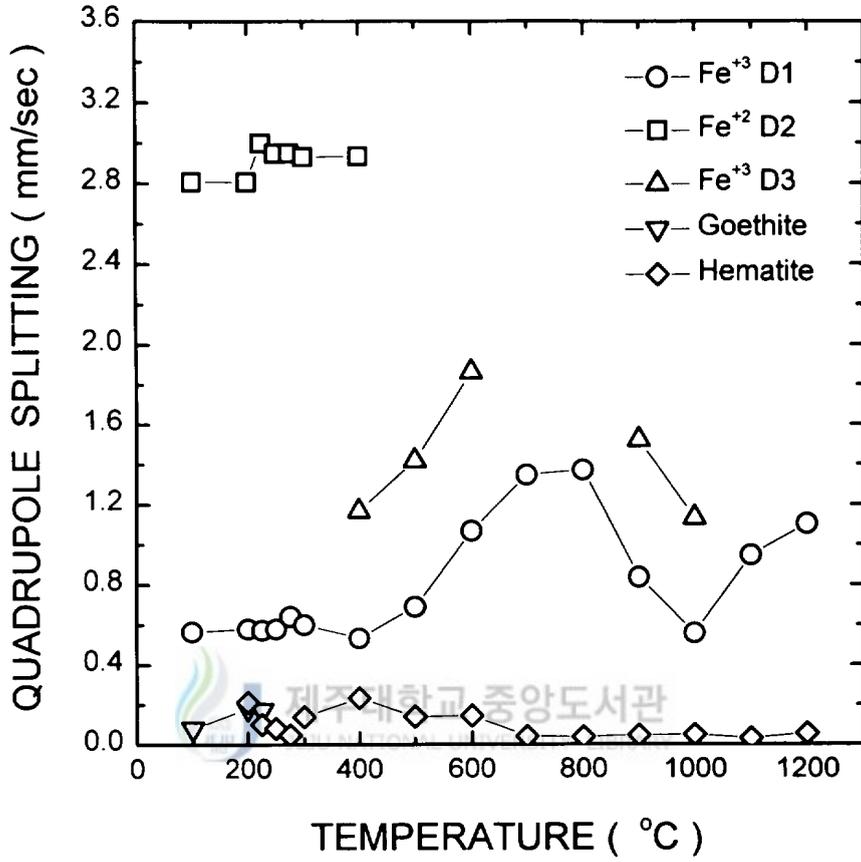


Fig. 44. Quadrupole splitting as a function of annealing temperatures for various components of clay in Kwangryeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

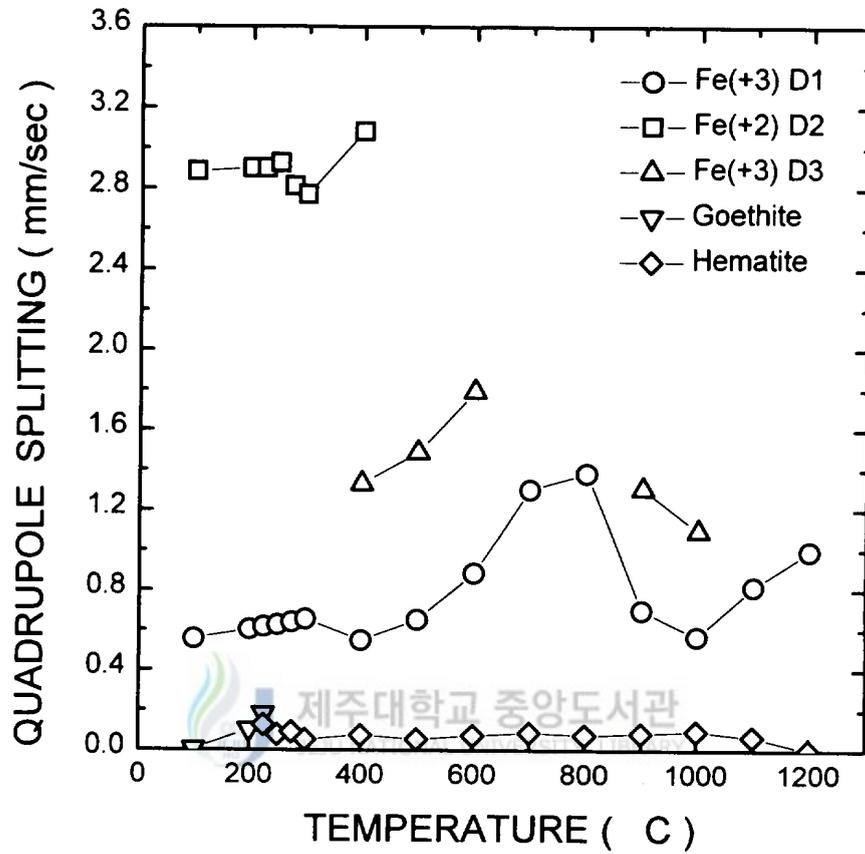


Fig. 45. Quadrupole splitting as a function of annealing temperatures for various components of clay in Josooli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

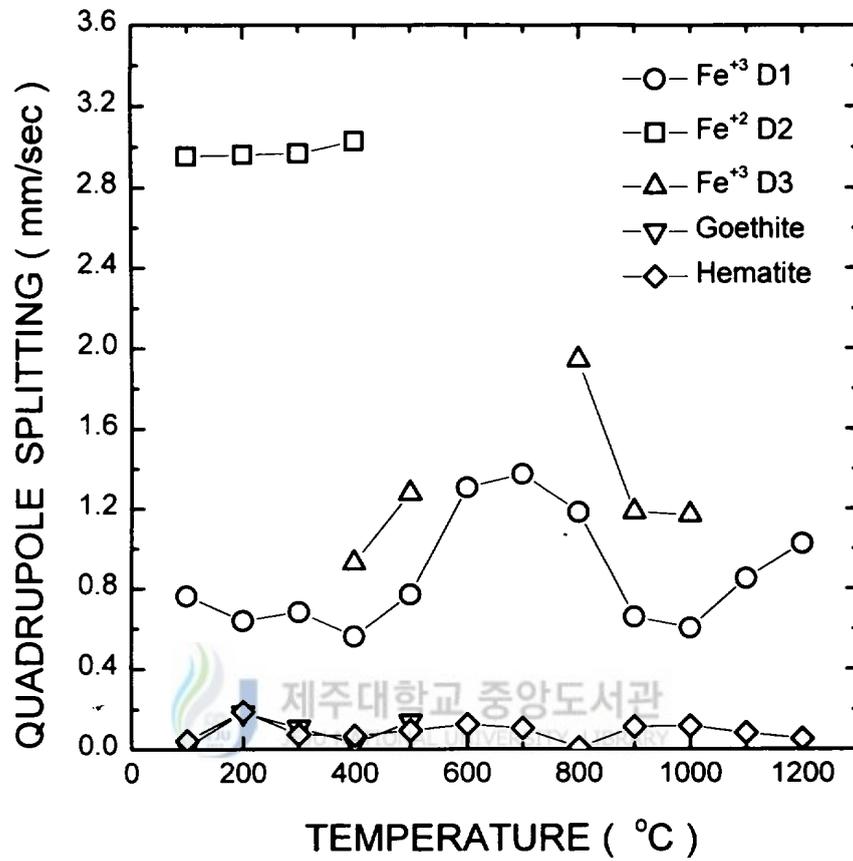


Fig. 46. Quadrupole splitting as a function of annealing temperatures for various components of clay in Ildo district taken from Mössbauer spectra at 20K.

신평리 지역의 시료의  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값은  $300^\circ\text{C}$ 에서  $0.52 \text{ mm/s}$ 로 최저치를 나타내었다. 이처럼 상온에서부터 열처리 온도를 점진적으로  $300^\circ\text{C}$  또는  $400^\circ\text{C}$ 까지 증기시킴에 따라  $\text{Fe}^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값이 큰 변화를 나타내지 않은 것은 찰흙 시료에 함유된 점토광물 내의 흡착수와 층간수의 탈수(dehydration)현상에 기인한 것으로 생각된다. 일차광물의 구조철  $\text{Fe}^{2+}$ 에 의한 이중선 D2의 quadrupole splitting 값은  $400^\circ\text{C}$ 에서  $2.93 \text{ mm/s} \sim 3.00 \text{ mm/s}$  사이에서 최저치를 나타내었고, goethite와 hematite의 quadrupole splitting 값은  $0.57 \text{ mm/s} \sim 0.61 \text{ mm/s}$ 로 거의 일정한 분포를 나타내었다.

둘째 영역은  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값이 급격한 증가를 보이는  $400^\circ\text{C}$ 에서부터  $700^\circ\text{C}$  또는  $800^\circ\text{C}$ 까지를 나타낸다. Fig. 43, 44, 45, 46에서 보듯이 신평리 지역의 시료는  $300^\circ\text{C}$ 와  $500^\circ\text{C}$ 사이에서, 광령리와 조수리 지역의 시료는  $400^\circ\text{C}$ 와  $700^\circ\text{C}$ 사이에서, 그리고 일도 지구의 시료는  $400^\circ\text{C}$ 와  $600^\circ\text{C}$ 사이의 열처리 온도 범위에서  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값이 빠른 증가를 나타내었다.

$^{57}\text{Fe}$  핵의 quadrupole splitting 값은 (33)식으로부터  $E_Q = eV_{zz}Q/2$ 로 표현되는데, 특히 최대 전기장 기울기 tensor의 Z-성분은  $V_{zz} = 2q/r^3$ 으로 표현된다. 여기서  $q$ 는 Fe이온 주위의 전자나 다른 이온들의 전하이고  $r$ 은 Fe이온과 다른 전하들 사이의 거리를 나타낸다. 열처리 온도의 증가에 따라 구조철  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값의 증가는 octahedral site에 위치한  $\text{Fe}^{3+}$  주위에 형성된 trigonal field가 octahedral site 주변의 6개의 산소이온으로 형성된 octahedron을 찌그러지게하여 대칭성을 부분적으로 변화시켰거나 또는 구조철  $\text{Fe}^{3+}$ 을 함유한 점토광물의 격자에서 열처리로 인해 Fe이온과 산소이온의 결합을 포함한 결정 구조적 변형이 발생하여  $^{57}\text{Fe}$ 핵 주위의 최대 전기장 기울기를 증가시켰기 때문으로 생각된다. 찰흙 시료를  $300^\circ\text{C}$ 에서  $500^\circ\text{C}$ 까지 열처리하면 점토광물의 결정 격자의 속에 들어 있는 결정수  $\text{OH}^-$ 의 탈수,  $2\text{OH}_{\text{lattice}}^- \rightarrow \text{O}_{\text{lattice}}^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$ ,로 octahedral site의

$Fe^{3+}$ 이  $O^{2-}$  또는  $OH^-$  과 6배위 상태로서 전기장의 대칭성은 비교적 좋지만 탈수로 인해 결합 구조( $FeO_6$ )가 나타날 수 있고(Maeda 등 1979), 또한 열처리로 인해 점토광물의 조직이 문란해진 상태에서 구조철  $Fe^{3+}$ 이 결정 격자를 이탈하여 광물의 표면에 coating되어 Fe 배위의 비대칭을 증가시킬 수도 있다. 따라서 이 열처리 온도 범위에서 일어난  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값의 급격한 증가와 더불어 Fig. 35, 36, 37, 38에 나타난 Mössbauer 스펙트럼에서  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선D1의 공명흡수선폭이 크게 증가한 것은 탈수에 이어 재수화(dehydroxylation)가 시작된 것으로 해석할 수 있다(Farmer와 Russel,1972). 또한 4개 지역의 생활흙 시료에 함유되었던 augite, chlorite, mica, pyroxene과 같은 일차광물의 구조철  $Fe^{2+}$ 에 기인한 이중선 D2의 quadrupole splitting 값이 500°C 이상에서 존재하지 않은 것은 Mössbauer 스펙트럼에서도 확인된 바와 같이 완전히 제 2철로 산화되었음을 의미한다. 이러한 결과는 순수 chlorite를 공기 분위기에서 400°C ~ 500°C로 가열하였을 때 tetrahedral site에 있던  $Fe^{2+}$ 가  $Fe^{3+}$ 로 완전히 산화된다는 Hayasi 등(1972)의 열분석 결과와도 좋은 일치를 보이고 있다. 특히 기존의 규산염 점토광물에 함유된  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1에 비해 큰 quadrupole splitting 값과 넓은 흡수선폭을 갖는  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D3가 신평리 지역의 시료에서는 300°C에서부터 나타나 600°C에서, 광령리와 조수리 지역의 시료에서는 400°C에서부터 나타나 700°C에서, 그리고 일도 지구의 시료에서는 400°C에서부터 나타나 600°C에서 소멸되었다. 이  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D3는 기존의  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D1에 비해 큰 quadrupole splitting 값과 넓은 흡수선폭을 가지고 있을 뿐만 아니라 center shift 값이 약간 크게 나타났기 때문에 재수화로 인해 점토광물의 결정 격자를 이탈하여 광물의 표면에 coating된  $Fe^{3+}$ 에 의해 나타난 것임을 알 수 있다. 신평리 지역의 시료에 함유된 규산염 점토광물의 구조철  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값은 500°C에서부터 점진적으로 2차 증가하여 800°C에서 1.392 mm/s로 최대치를 나타내었고, 광령리와 조수리 지역의 시료에서는 600°C에서부터 2차 증가하여

800°C에서 최대 1.371 mm/s와 1.382 mm/s를 각각 나타내었으며, 일도 지구의 시료인 경우는 600°C에서부터 느리게 2차 증가하여 3개 지역의 시료보다 100°C 만큼 이른 700°C에서 최대 1.375mm/s를 나타내었다. 이것은 결정수 OH<sup>-</sup>의 탈수가 계속적으로 진행되면서 octahedron의 찌그러짐이 최대로 커졌거나 또는 높은 열처리 온도로 인해 점토광물의 결정 격자에서 Fe<sup>3+</sup>의 이탈이 계속되면서 빈자리가 최대로 많아져 Fe이온과 산소이온간의 결합 거리가 길어져 결합력이 약해진 Fe<sup>3+</sup>들이 무질서하게 배열됨으로써 최대 전기장 기울기 tensor의 Z-성분을 증가시켰기 때문으로 생각된다. 이러한 현상은 700°C ~ 800°C에서 열처리한 시료에 대한 Mössbauer spectrum에서 Fe<sup>3+</sup>에 의한 이중선 D1의 흡수선폭이 최대로 증가된 결과가 이를 뒷받침하고 있다. 그리스(Simopoulos 등, 1975), 일본(Maeda 등 1979), 프랑스(Janot와 Delcroix, 1974), 이란(Chevalier 등 1976) 등지에서 산출된 찰흙의 열처리 효과 대한 Mössbauer 분광 실험에서 나타난 결과와 제주도 찰흙 시료에서 400°C에서부터 800°C까지의 온도 범위에서 나타난 결과는 유사함을 보이고 있지만, 점토광물의 재수화와 관련된 큰 quadrupole splitting 값과 넓은 공명 흡수선폭을 갖는 Fe<sup>3+</sup>에 의한 이중선 D3가 나타나는 온도에서는 찰흙이 산출된 나라에 따라서 약간씩 차이를 보였다. 공기 분위기에서 100°C에서부터 1200°C까지 100°C 간격으로 그리스 Attic 찰흙을 열처리하여 이들의 Fe변환을 Mössbauer 분광법으로 조사한 Simopoulos 등 (1975)은 800°C 이상에서 점토광물의 재수화와 관련된 변화가 구조철 Fe<sup>3+</sup>에 기인하는 스펙트럼 부분에서 나타남을 확인한바 있다. Smykatz-Kloss (1974)는 여러 점토광물에 관한 DTA 연구에서 500°C와 700°C사이에서 나타나는 흡열 피크는 점토광물의 격자수의 손실로 인해 나타나는 것이라고 지적하였으며, Grim(1968)은 규산염 점토광물인 illite에서 격자수의 손실에 따른 흡열 피크를 500°C와 700°C사이에서 관측하였다. 그러므로 4개 지역에서 채취한 찰흙을 400°C에서부터 700°C 또는 800°C 까지 열처리하였을 때 나타난 Fe<sup>3+</sup>에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값의 큰 증가와 함께 공명 흡수선폭이 넓어진 현상은 Fe<sup>3+</sup>를 함유하는 규산염 점토광물의 재수화로 인해 나타났음을 알 수 있다.

세 번째 영역은 큰 quadrupole splitting 값과 넓은 흡수선폭을 갖는  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 이중선 D3가 재출현하고  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값이 단계적으로 급격히 감소한 후 재차 증가하는 800°C에서부터 1100°C까지의 열처리 온도 범위를 나타낸다. 신평리와 광령리 지역의 시료들은 800°C에서부터 1000°C까지의 온도 범위에서 quadrupole splitting 값이 빠르게 감소하여 1000°C에서는 0.573 mm/s와 0.558 mm/s를 각각 나타내었는데, 이 quadrupole splitting 값은 300°C와 400°C에서 각각 열처리한 시료의 quadrupole splitting 값과 거의 일치함을 보였다. 그리고 조수리와 일도 지구의 시료들은 800°C와 900°C사이에서 quadrupole splitting 값이 빠르게 감소하다가 900°C와 1000°C 사이에서는 느리게 감소하여 1000°C에서 0.569 mm/s와 0.604 mm/s로 각각 최소치를 나타내었는데, 이 quadrupole splitting 값은 400°C에서 열처리한 시료들의 quadrupole splitting 값에 해당함을 알 수 있다. 세 번째 영역에서  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값이 급격히 감소하여 최소치에 접근한 것은 결정수  $\text{OH}^-$ 의 이탈로 인해 점토광물의 결정 구조가 붕괴되기 시작함과 아울러 격자 밖으로 확산된 구조철  $\text{Fe}^{3+}$ 의 배열이 점차적으로 규칙성을 띠는 새로운 Fe의 자리 변환이 이루어지고 있음을 의미한다. Tite와 Maniatis(1975)는 그리스와 이란에서 채취한 찰흙을 가열하였을 때 700°C에서부터 유리질화가 시작되고 900°C에서 전개되어 1080°C 부근에서 유리질화가 완료됨을 주사전자현미경으로 확인하였고, Maniatis 등(1981)은 그리스와 영국과 미국에서 채취한 찰흙을 대상으로 실시한 Mössbauer 분광 실험에서 유리질화가 시작되어 전개되고 완료되는 동안에 quadrupole splitting 값이 계속적으로 감소한다는 사실을 확인한 바 있다. 그리고 4개 지역의 열처리한 시료에 대한 X-선 회절 스펙트럼에서는 feldspar의 피이크 폭이 800°C에서부터 비결정질의 피이크처럼 넓어지다가 1000°C와 1100°C사이에서 사라졌으며, 점토광물의 회절 피이크가 900°C와 1000°C사이에서 붕괴되어 사라짐을 확인할 수 있었다. 또한 400°C에서부터 600°C까지의 온도 영역에서 나타났던  $\text{Fe}^{3+}$ 에 의한 이중선 D3가 신평리와 광령리 그리고 조수리 지역의 시료에서 900°C에서부터 또다시 나타난 후 열처리 온도를 높임에 따라 quadrupole splitting 값과 공명 흡

수선폭이 감소하여 1100°C 이상에서는 존재하지 않았으며, 일도 지구의 시료에서는 800°C에서부터 다시 나타난 후 1100°C 이상에서는 존재하지 않았다. 따라서  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D3가 재출현하고  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값이 급격히 감소한 다음 재차 증가한 800°C에서부터 1100°C까지의 온도 영역은 함철 규산염 점토광물의 붕괴로 인해 격자 밖으로 확산된 미세한  $Fe^{3+}$ 가 작은 산화철로 응결되는 유리질화(vitrification)와 연관이 있는 것으로 생각된다. 4개 지역의 열처리한 시료에서는 1.094 mm/s ~ 1.521 mm/s의 quadrupole splitting 값과 넓은 공명 흡수 선폭을 갖는  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D3가 800°C 또는 900°C에서부터 1000°C까지의 온도 영역에서 다시 나타남을 확인할 수 있었으나, 그리스 Attic 찰흙에서는 500°C에서부터 900°C까지 가열한 점토에서만 0.49 mm/s ~ 0.80 mm/s의 quadrupole splitting 값을 갖는  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D3가 나타났다. 이처럼 제주도 4개 지역의 찰흙과 그리스 Attic 찰흙 사이에서  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선 D3가 출현하여 소멸되는 온도차이를 보이는 것은 찰흙을 구성하는 함철 광물과 이들의 화학조성이 서로 다르기 때문으로 해석된다.

네 번째 영역인 1100°C 이상에서는  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선 D1의 quadrupole splitting 값이 찰흙 채취 지역에 상관없이 계속 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 유리질화와는 다른 Fe의 자리 변환이 진행되면서 새로운 함철 광물 상이 형성되고 있음을 의미한다. 4개 지역의 열처리한 시료에 대한 X-선 회절 스펙트럼에서 1000°C까지 상존하였던 규산염 광물인 feldspar의 회절 피이크가 1100°C 부근에서 사라지면서 이들의 재결정화에 의해 mullite와 같은 새로운 알루미늄 규산염 matrix와 cristobalite에 의한 뚜렷한 회절 피이크가 나타나고 있음이 확인되었다. 따라서 다음의 반응 순서와 거의 일치하는 광물 변환이 500°C ~ 600°C 사이와 1100°C 부근에서 일어나고 있음을 X-선 회절 스펙트럼과 Mössbauer 스펙트럼을 통하여 알 수 있다.

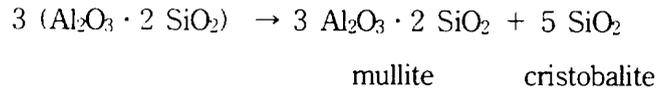
kaolinite의 탈수(500°C ~ 600°C)

↓



mullite와 cristobalite의 형성( ~ 1100°C)

↓



### (3) Magnetic hyperfine field

Fig. 47, 48, 49, 50은 4개 지역의 시료에서 함유된 goethite와 열처리 온도에 따라 생성된 hematite에 대한 magnetic hyperfine field값의 변화를 나타낸 것이다.

250°C에서 열처리한 신평리 지역의 시료와 225°C에서 열처리한 광령리와 조수리 지역의 시료 그리고 100°C에서부터 500°C까지 열처리한 일도 지구의 시료에 대한 Mössbauer 스펙트럼들은 goethite와 hematite의 magnetic hyperfine splitting에 의한 두 개의 육중선 S1, S2로 fitting되었다. 이것은 열처리하지 않은 시료에 함유되었던 goethite와 열처리로 인해 goethite의 일부가 변환되어 생성된 새로운 산화철이 이 온도에서는 공존함을 뜻한다. 100°C에서부터 250°C까지 열처리한 신평리 지역의 시료와 225°C까지 열처리한 광령리와 조수리 지역의 시료 및 500°C까지 열처리한 일도 지구의 시료들에 나타난 육중선 S1에 대한 magnetic hyperfine field 값은 491.020 kOe~498.648 kOe, 492.766 kOe~503.412 kOe, 494.241 kOe~500.696 kOe, 486.366 kOe~496.937 kOe로 각각 나타났다. 이 열처리 온도 범위에서 나타난 육중선 S1은 열처리하지 않은 찰흙 시료에 함유되었던 goethite의 magnetic hyperfine splitting에 기인한 것임이 확인되었으며, 이 육중선에 대한 magnetic hyperfine field

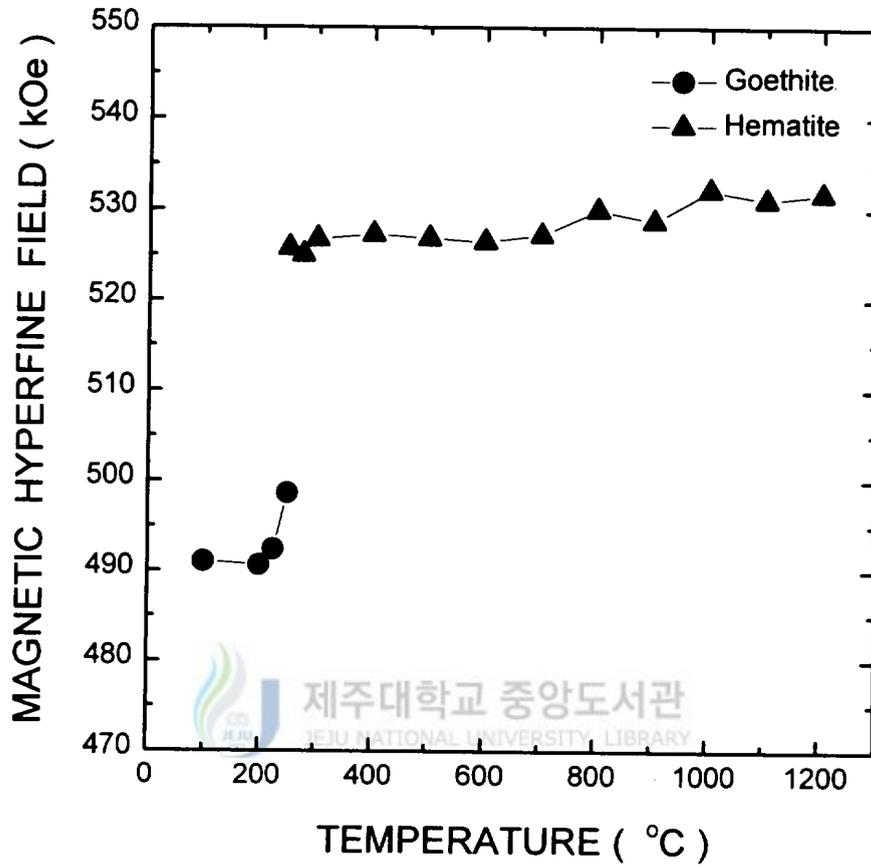


Fig. 47. Magnetic hyperfine field as a function of annealing temperatures for various components of clay in Shinpyeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

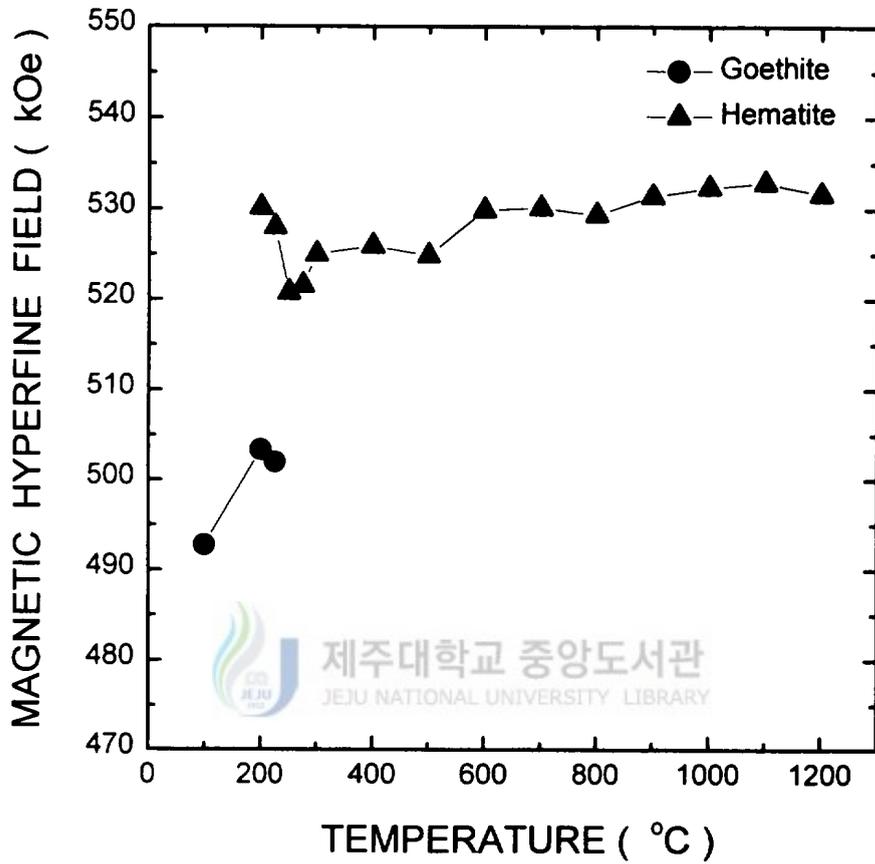


Fig. 48. Magnetic hyperfine field as a function of annealing temperatures for various components of clay in Kwangryeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

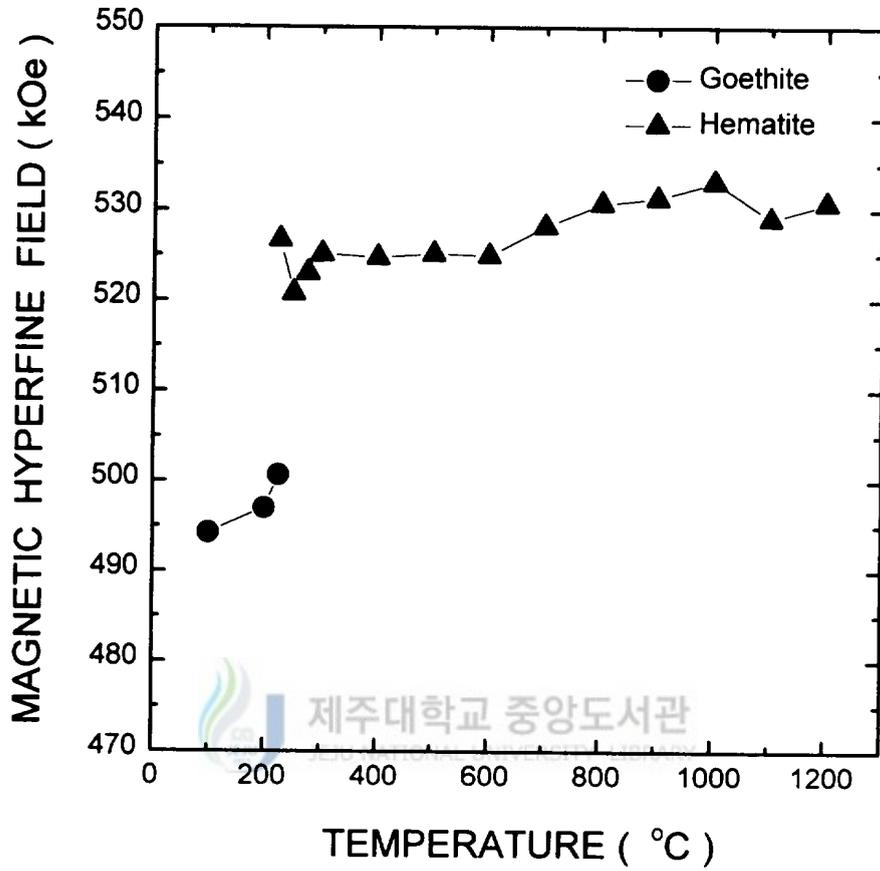


Fig. 49. Magnetic hyperfine field as a function of annealing temperatures for various components of clay in Josooli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

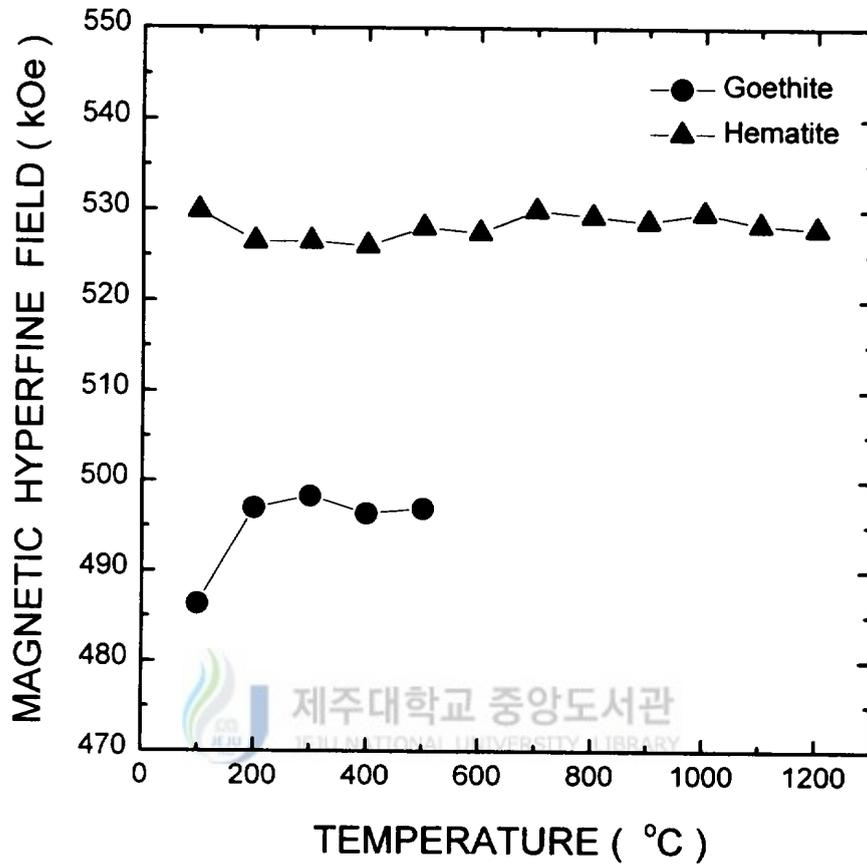


Fig. 50. Magnetic hyperfine field as a function of annealing temperatures for various components of clay in Ildo district taken from Mössbauer spectra at 20K.

값이 찰흙 채취 지역에 따라 약간의 차이를 보였으나 열처리 온도를 높임에 따라 4개 지역 모두에서 증가하였다. 이것은 goethite가 열처리를 증가시킴에 따라 입자 크기가 점진적으로 커지고 있거나 혹은 결정도가 증가하고 있거나 아니면 hematite의 결합구조를 갖고 있는 비결정질 ferrihydrite가 hematite로 변환되면서 goethite의 magnetic hyperfine splitting에 기여했기 때문으로 추정되나 이 변환 과정에 대해서는 더 많은 연구가 요구된다. 또 250℃에서 열처리한 신평리 지역의 시료에서 나타난 육중선 S2에 대한 magnetic hyperfine field 값이 525.754 kOe로 나타났고, 225℃에서 열처리한 광령리와 조수리 지역의 시료에서 나타난 육중선 S2의 magnetic hyperfine field 값은 527.863 kOe와 526.614 kOe로 각각 나타났다. 275℃에서 열처리한 신평리 지역의 찰흙과 250℃에서 열처리한 광령리와 조수리 지역의 찰흙, 그리고 600℃ 이상에서 열처리한 일도 지구의 찰흙 시료들에 대한 Mössbauer 스펙트럼에서는 hematite의 magnetic hyperfine splitting에 기인한 육중선 S2만으로 fitting되었다. 250℃에서 열처리한 신평리 지역의 시료와 225℃에서 열처리한 광령리와 조수리 지역의 시료에서 나타난 육중선 S2는 525.754 kOe ~ 528.0 kOe의 magnetic hyperfine field 값을 가지는 것으로 보아 goethite와 ferrihydrite( $\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )가 열처리로 인해 탈수되면서 상전이한 hematite인 것으로 확인되었으며(Kündig 등 1966; Amarasiriwardena 등 1988), 일도 지구의 시료인 경우는 이들보다 높은 500℃와 600℃사이에서 goethite 상이 hematite 상으로 변환이 일어난 것으로 확인되었다. Barb 등(1990)은  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 를 상온에서 air oxidation시켜 만든 goethite가 hematite로의 열수 변환이 180℃ ~ 200℃ 사이에서 일어남을 Mössbauer 분광 실험을 통하여 확인한 바 있다. 따라서 4개 지역의 찰흙 시료에 함유된 goethite가 hematite로 상전이 되는 온도가 신평리 지역의 찰흙 시료에서는 250℃ ~ 275℃, 광령리와 조수리 지역의 시료에서는 225℃ ~ 250℃ 사이에 존재함을 알 수 있고, 일도 지구의 시료는 이들보다 약 2배 가량 높은 500℃ ~ 600℃ 사이에 존재함이 확인되었다. 이처럼 4개 지역의 찰흙 시료에 함유된 goethite가 hematite로 상전이 되는 온도가 순수 goethite가 hematite로 상전이 되는 온도보다 높게 나타난 것은 찰흙 시료에 함유된

goethite의 격자에 Al이온과 같은 불순물이  $Fe^{3+}$  과 상당량 치환되었기 때문에 생각된다.

Hematite에 대한 magnetic hyperfine field 값은 400°C에서부터 600°C까지는 평균 525kOe로 거의 일정한 분포를 나타내었고, 800°C이상에서부터 느리게 증가하다가 1000°C에서는 529.651 kOe~533.049 kOe로 최고치를 나타낸 다음 다시 감소하였다. Amarasiriwardena 등(1988)이  $16 \pm 2K$ 에서 취한 Mössbauer 스펙트럼으로부터 구한 합성 goethite와 hematite에 대한 magnetic hyperfine field 값은 각각 505.1 kOe와 535.4 kOe로 보고되었다. 열처리한 4개 지역의 시료에서 goethite와 hematite에 대한 magnetic hyperfine field 값이 찰흙 채취 지역에 관계없이 모두 합성 goethite와 hematite에 대한 magnetic hyperfine field 값보다 작게 나타났음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 주로 이들의 격자 내의  $Fe^{3+}$  과 반자성  $Al^{3+}$  의 부분 치환으로 인해 내부 자기 배열이 붕괴되면서 magnetic dilution이 발생했기 때문이라고 생각된다.

Amarasiriwardena 등(1988)과 Murad와 Schwertmann(1983)이 Al을 치환시켜 합성한 goethite와 hematite에 대한 Mössbauer 분광 실험을 통해 제시한 (45)식을 사용하여 1000°C에서 열처리한 찰흙에 생성된 hematite에서  $Fe^{3+}$  과 치환된 반자성  $Al^{3+}$  의 함량을 계산하였다. 그 결과 1000°C에서 열처리한 4개 지역의 시료들에서 생성된 hematite의 Al 치환량은 각각 9.70 mol%, 9.17 mol%, 7.12 mol% 그리고 17.4 mol%로 계산되었다. 특히 일도 지구의 시료에서 생성된 hematite의 Al 치환량이 3개 지역의 시료들에서 생성된 hematite의 Al 치환량에 비해 약 2배 정도 높음을 알 수 있다. 4개 지역의 찰흙 시료에서 생성된 hematite의 결정도는 공명 흡수선폭이 가장 작고 magnetic hyperfine field 값이 최고치를 나타내면서 반자성 Al 치환량이 가장 낮게 나타난 1000°C에서 가장 높은 것으로 확인되었다.

#### (4) 공명 흡수면적

4개 지역의 찰흙에 함유된 점토광물의 구조철( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ )과 자성 산화철의 상대량은 Mössbauer 스펙트럼의 전체 공명 흡수면적에 대한 구조철과 산화철 성분의

공명 흡수면적의 비율로부터 결정될 수 있다. 그러므로 찰흙에 들어 있는 구조철과 산화철의 되튬없는 확률이 같다고 하면 이들 성분들의 공명 흡수면적비의 변화를 통하여 다양한 Fe 상의 생성과 소멸에 관한 정량적인 정보를 얻을 수 있다.

Fig. 51, 52, 53, 54는 4개 지역의 시료에 대한 열처리 온도에 따른 구조철과 산화철 성분들의 공명 흡수면적비의 변화를 나타낸 것이다. 100℃에서 300℃까지의 열처리 온도 범위에서는 규산염 점토광물의 구조철에 기인한 상대 공명 흡수면적비가 대체로 감소하는 반면에 산화철 성분의 상대 공명 흡수면적비는 증가함을 나타내었다. 이것은 열처리하지 않은 생찰흙에 들어 있었던 goethite와 소량의 비결정질 ferrihydrite가 이 온도 범위에서 hematite로 상변환이 이루어지고 있음을 의미한다. 400℃에서부터 700℃까지는 실험상의 오차 범위내에서 구조철 성분과 산화철 성분의 상대 공명 흡수면적비가 신평리 지역의 시료에서는 약 30% : 70%로, 광령리와 조수리 지역의 시료에서는 약 50% : 50%로, 그리고 일도 지구의 시료에서는 약 40% : 60%로 거의 일정한 분포를 나타내었다. 이것은 재수화로 인해 규산염 점토광물의 격자에서 이탈된 구조철  $Fe^{3+}$ 이 광물의 표면에 coating된 상태를 유지하여 아직 이들 구조철  $Fe^{3+}$ 이 어떤 미세한 산화철로 변환되지 않았기 때문에 나타난 것으로 해석된다.

구조철과 hematite에 의한 상대 공명 흡수면적비가 두드러지게 변화하는 열처리 온도 영역은 700℃에서부터 900℃사이로 나타났다. 이 온도 범위에서 찰흙 시료에 따라 다소 온도의 차이는 보이고 있으나 800℃와 900℃를 경계로 하여 구조철  $Fe^{3+}$ 에 대한 상대 공명 흡수면적비가 감소하다가 재차 증가하는 경향을 나타내었고, 이와 반대로 hematite에 대한 상대 공명 흡수면적비는 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었다. 700℃에서부터 800℃ 또는 900℃까지의 온도 영역에서 열처리 온도를 높일수록 규산염 점토광물의 구조철  $Fe^{3+}$ 에 기인한 이중선에 대한 상대 공명 흡수면적비는 감소하는 대신에 hematite에 대한 상대 공명 흡수면적비가 증가하는 것은 높은 열처리 온도로 인하여 점토광물의 구조가 붕괴되면서 격자밖으로 이탈되어 무질서하게 배열된  $Fe^{3+}$ 들이 유리결화가 시작되면서 점진적으로 응결하여 미세

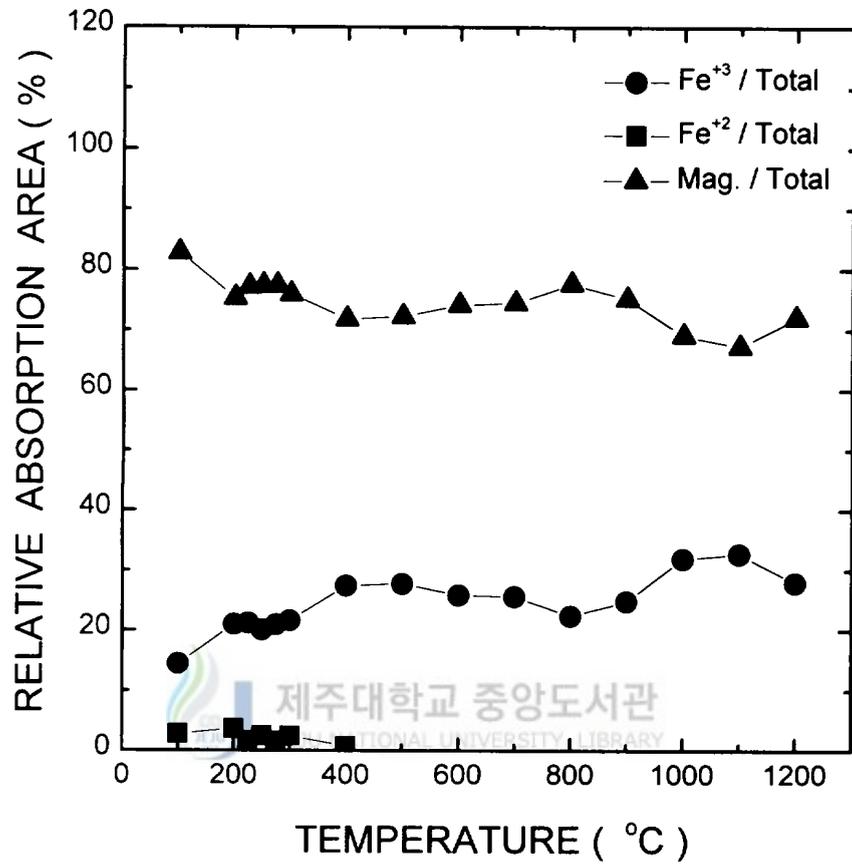


Fig. 51. Relative resonant absorption area ratio as a function of annealing temperatures for various components of clay in Shinpyeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

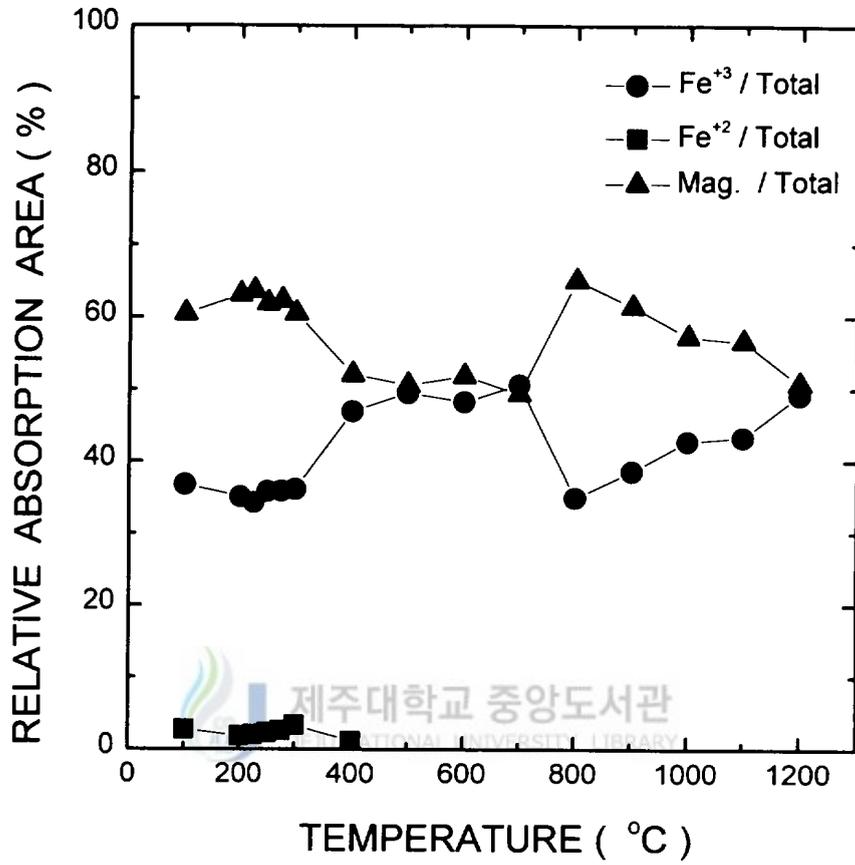


Fig. 52. Relative resonant absorption area ratio as a function of annealing temperatures for various components of clay in Kwangryeongli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

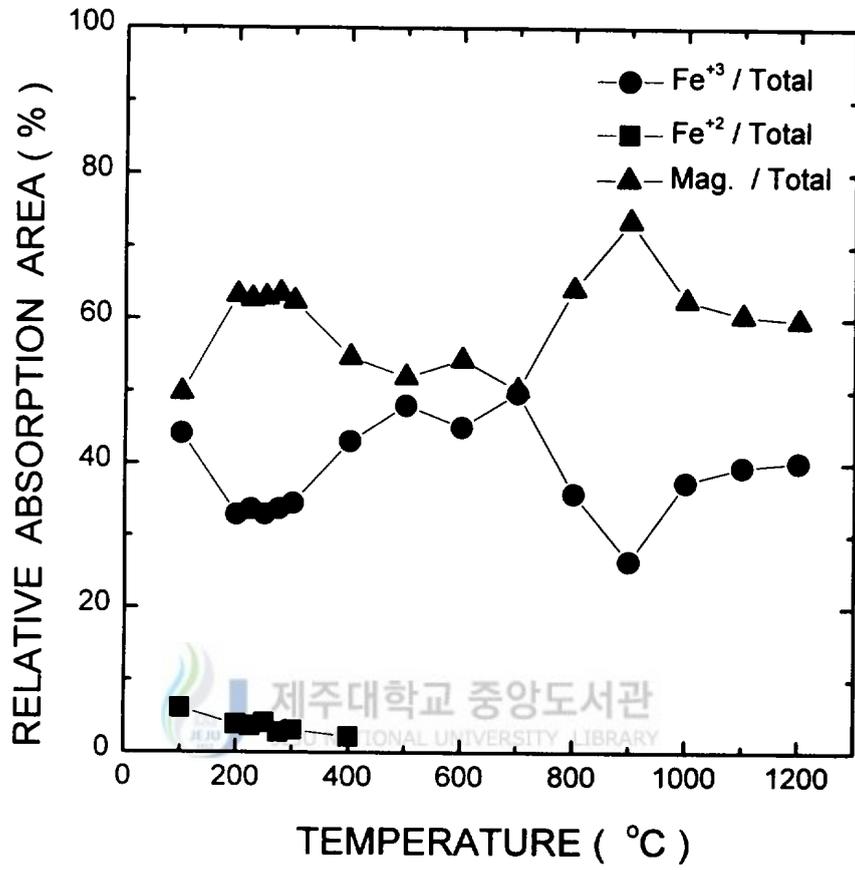


Fig. 53. Relative resonant absorption area ratio as a function of annealing temperatures for various components of clay in Josooli district taken from Mössbauer spectra at 20K.

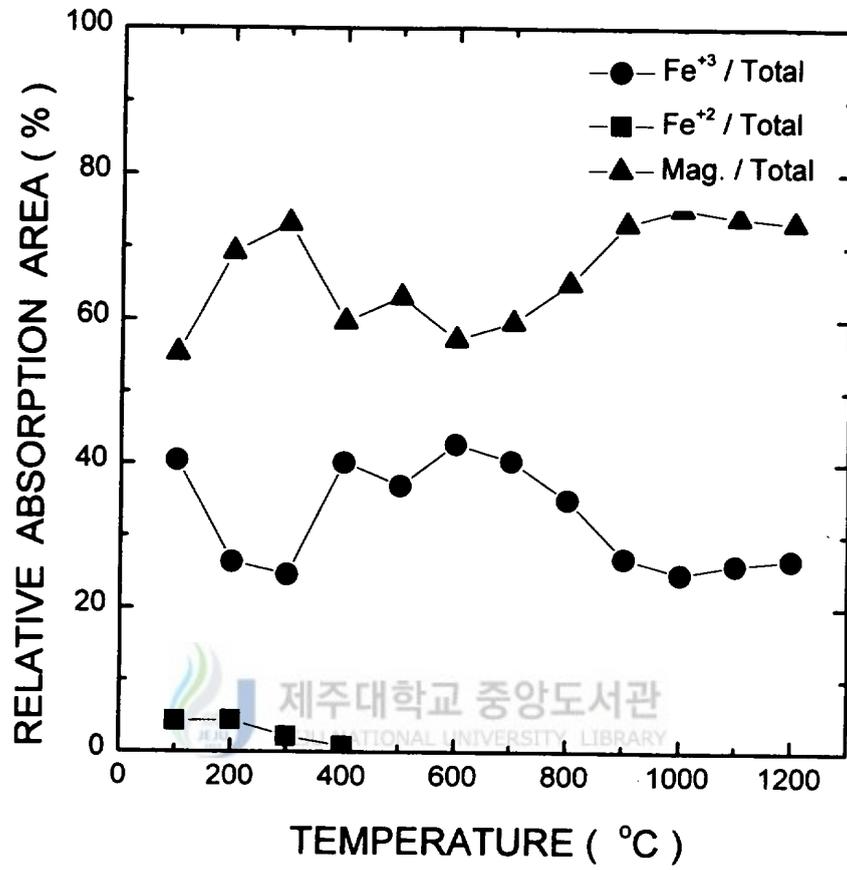


Fig. 54. Relative resonant absorption area ratio as a function of annealing temperatures for various components of clay in Ildo district taken from Mössbauer spectra at 20K.

한 어떤 산화철로 변환이 이루어지고 있기 때문으로 생각된다. 유리질화가 시작되면서 격자밖으로 이탈된  $Fe^{3+}$ 이 산화철상으로 변환되었기 때문으로 해석할 수 있다. 800°C 또는 900°C에서부터 1100°C까지 열처리 온도를 증가시킴에 따라 hematite의 상대 공명흡수면적비는 감소하고 구조철  $Fe^{3+}$ 에 의한 이중선의 공명 흡수면적비가 빠르게 증가하는 경향을 나타내었는데, 이것은 알루미늄 규산염 matrix의 재결정화가 시작되면서 형성된 mullite 또는 spinel과 같은 결정 생성물에 hematite가 부분적으로 용해되어 이들의 격자내에 구조철  $Fe^{3+}$ 로 자리잡아 가고 있기 때문으로 생각된다(Chevalier 등 1976). 특히, 1000°C 이상에서 열처리한 일도 지구의 시료인 경우는 3개 지역의 시료들에 비해서 상대 공명 흡수면적비의 변화가 매우 느리게 진행됨을 알 수 있는데, 이것은 일도 지구의 시료에 함유된 규산염 점토광물 구조의 붕괴에 따른 유리질화 과정이 3개 지역의 시료들보다 넓은 온도 범위에서 일어나서 알루미늄 규산염 matrix의 재결정화 속도가 느려지기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

## V. 결 론

제주도 남제주군 대정읍 신평리, 북제주군 애월읍 광령리, 북제주군 한경면 고산리 그리고 제주시 일도 지구에서 채취한 찰흙에 함유된 Fe의 자기적 특성을 X-선 회절법과 Mössbauer 분광법으로 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 4개 지역의 생찰흙에 대한 X-선 회절 스펙트럼으로부터 goethite와 hematite의 상을 구분할 수 없었으며, 열처리한 찰흙에서 hematite의 상은 신평리와 조수리 그리고 광령리 지역의 시료에서는 열처리 온도가 600°C에서 관측되었고 일도 지구의 시료에서는 열처리 온도가 800°C에서 나타난다.
2. 4개 지역의 찰흙에 함유된 goethite와 소량의 ferrihydrite가 hematite로 상전 이하는 온도는 신평리 지역의 찰흙에서 250°C ~ 275°C, 광령리와 조수리 지역의 찰흙에서 225°C ~ 250°C, 그리고 일도 지구의 찰흙에서 500°C ~ 600°C사 이임을 밝혔다.
3. 4개 지역의 찰흙에 함유되어 있는 chlorite, augite, mica 그리고 pyroxene과 같은 일차광물의 구조철  $Fe^{2+}$ 은 500°C 이상에서 열처리하면 제 2철로 완전히 산화됨을 보였다.
4. 열처리한 4개 지역의 찰흙에서 열처리 온도에 따른  $Fe^{3+}$ 에 대한 quadrupole splitting 값과 상대 공명 흡수면적비의 변화로부터 함철 규산염 점토광물의 상전 이가 4개 온도 영역에서 일어나는 것으로 본다. 상온에서부터 300°C 또는 400°C까지는 점토광물내의 흡착수와 층간수의 탈수(dehydration)가 일어나고, 400°C로 부터 700°C 또는 800°C에서는 함철 점토광물의 결정 격자에서 결정수  $OH^-$ 의 탈수로 인해 격자에서 이탈된  $Fe^{3+}$ 들이 무질서하게 배열되어 quadrupole splitting 값이 크게 증가하고, 공명흡수선폭이 넓어지는 재수화(dehydroxylation)가 진행되었 으며, 700°C 또는 800°C로부터 1100°C사이에서는 함철 규산염 점토광물의 붕괴 로 인해 격자 밖으로 확산된  $Fe^{3+}$ 이 미세한 산화철로 응결되는 유리질화

- (vitrification)가 일어난다. 그리고 1100°C 이상에서 산화철의 magnetic hyperfine field 값과 결정도가 증가한 반면에 상대공명흡수면적비가 감소한 것은 aluminum silicate matrix의 재결정화에 의한 것으로 생각된다.
5. 4개 지역의 생찰흙에 함유된  $\text{Fe}^{3+}$ 은 화학 조성이 거의 동일한 규산염 점토광물과 비결정질 ferrihydrite의 구조철이고,  $\text{Fe}^{2+}$ 은 chlorite, augite, mica 그리고 pyroxene과 같은 일차광물의 구조철이며, 자성 산화철은 입자 크기가 약 100Å 이하로 작고 반자성  $\text{Al}^{3+}$ 로 치환된 goethite이다. 특히, 일도 지구의 찰흙에는 goethite 이외에 입자 크기가 작은 hematite도 약 4% 정도 함유되어 있다.
  6. 신평리와 광령리 그리고 조수리 지역의 찰흙에 함유된 goethite에서  $\text{Fe}^{3+}$ 와 치환된 반자성  $\text{Al}^{3+}$ 의 함량은 약 15.5 mol% ~ 16.3 mol%이고, 일도 지구의 찰흙에 함유된 goethite와 hematite에서  $\text{Al}^{3+}$ 의 치환량은 각각 약 21.5 mol%와 약 8.2 mol%이다.
  7. 신평리와 광령리 지역의 찰흙에 함유된 goethite의 Néel 온도는 약 250K, 조수리 지역의 찰흙에 함유된 goethite의 Néel 온도는 약 240K가 되며, 3개 지역의 찰흙에 함유된 goethite의 포화 자기장 값은 약 498 kOe이다.
  8. 3개 지역의 찰흙에 함유된 goethite에 대한 quadrupole splitting 값은 Néel 온도 이상에서는  $\text{Al}^{3+}$ 의 치환 영향을 거의 받지 않으나 Néel 온도 이하에서는  $\text{Al}^{3+}$ 의 치환 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다.
  9. 3개 지역의 찰흙에 함유된 goethite의 magnetic hyperfine field 값과 Néel 온도 그리고 포화 자기장 값이 순수 goethite의 값들에 비해 크게 감소한 원인은 goethite 격자내의  $\text{Fe}^{3+}$ 과 반자성  $\text{Al}^{3+}$ 의 치환으로  $\text{Fe}^{3+}$  주변에 생긴  $\text{Al}^{3+}$ 의 국소적 비균질에 기인하거나 또는 반자성  $\text{Al}^{3+}$ 이  $\text{Fe}^{3+}$  이웃처럼 작용하여 전자의 supertransfer 기여를 방해함으로써 발생하는 magnetic dilution의 영향 때문이다.

## REFERENCES

- Amarasiriwardena, D. D., E. De Grave, L. H. Bowen, and S. B. Weed. 1986. Quantitative determination of Aluminum-substituted hematite-goethite mixtures by Mössbauer Spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 34(3), 250~256.
- Amarasiriwardena, D. D., L. H. Bowen, and S. B. Weed. 1988. Characterization and Quantification of Aluminum-substituted hematite-goethite mixtures by X-ray diffraction, and Infrared and Mössbauer Spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1179~ 1186.
- Aniku, J. R. F. and M. J. Singer. 1990. Pedogenic iron oxide trends in a marine terrace chronosequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 147~152.
- Bancroft, G. M. 1973. Mössbauer Spectroscopy. An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists. John Wiley and Sons, New York. pp155~239.
- Barb, D., L. Diamandescu, D. Mihăilă-Târâbăsanu, A. Rusi, and M. Morariu. 1990. Mössbauer spectroscopy study on the hydrothermal transformation  $\alpha$ -FeOOH  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Hyperfine Interactions*, 53, 285~290.
- Bhide, V. G. 1973. Mössbauer Effect and its Applications. Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. New Delhi. pp193~195.
- Bhide, V. G. and G. K. Shenoy. 1966. *Phys. Rev.*, 143, 309
- Bigam, J. M., D. C. Golden, S. W. Buol, S. B. Weed, and L. H. Bowen. 1978. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: I. Characterization of iron oxides in soil clays by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry and selected chemical techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, 816~825.
- Bowen, L. H., E. De Grave, and R. E. Vandenberghe. 1993. Mössbauer effect studies of magnetic soils and sediments, pp.118~125. In "Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science" (ed. Gary J. Long and Fernande

- Grandjean) Vol. 1, Plenum Press, New York and London, 1994.
- Brown, G. 1980. Associated minerals, pp.361~410. In "Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification", Monograph 5 (ed. G. W. Brindley and G. Brown), Mineralogical Society, London. 1980.
- Chevalier, R., J. M. Coey, and R. Bouchez. 1976. A study of iron in fired clay Mössbauer effect and magnetic measurements. *J. Phys. Colloq.* 37, C6-861~865.
- Childs, C. W. 1985. Towards understanding soil mineralogy. II. Notes on ferrihydrite. Laboratory Report CM7. Soil Bureau, Lower Hutt, New Zealand.
- Childs, C. W., N. Matsue, and N. Yoshinaga. 1991. Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, 37(2), 299~311.
- Chukhrov, R. V., B. B. Zvyagin, L. P. Ermilova, and A. I. Gorshkov. 1973. New data on iron oxides in the weathering zone. Proc. Int. Clay Conf. Madrid, pp. 333~341.
- Cousins, D. R. and K. G. Dharmawardena. 1969. Use of Mössbauer spectroscopy in the study of ancient pottery. *Nature* 223, 732~733.
- Coey, J. M. D. and G. A. Sawatzky. 1971 a, A study of hyperfine interactions in the system  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{O}_3$  using the Mössbauer effect. *J. Phys. C(GB)*, 4, 2386~2407.
- Cullity, B. D. 1978. Elements of X-ray Diffraction, Addition-Wesley Publishing Company, pp. 281~292.
- De Grave, E., L. H. Bowen, and S. B. Weed. 1982. Mössbauer study of aluminum-substituted hematites. *J. Magn. Magn. Mat.*, 27, 98~108.
- De Grave, E., D. Chambaere, and L. H. Bowen. 1983. Nature of the morin transition in Al-substituted hematite. *J. Magn. Magn. Mat.*, 30, 349~354.
- Dézi, I., L. Keszthelyi, L. Kulgawczuk, B. Moinár, and N. A. Eissa. 1967. Mössbauer study of  $\beta$ - and  $\delta$ -FeOOH and their disintegration products. *Physica Status Solidi*, 22, 617~629.
- Fabris, J. D., M. Resende, E. G. da Silva, and J. M. Coey. 1985. Iron oxides in

- two oxisols from the Brazilian coastal plain. *J. Soil Sci.*, 36, 543~550.
- Farmer, V. C. and J. D. Russell. 1972. Interlayer complexes in layer silicates. The structure of water in lamellar ionic solutions. *Trans. Faraday Soc.*, 67, 2737~2749.
- Fleisch, J., R. Grim, J. Grubler, and P. Gutlich. 1980. Determination of the aluminum content of natural and synthetic aluminogothites using Mössbauer spectroscopy. *J. Phys.(Paris) Colloq.* C1 41, 169~170.
- Fontes, M. P. F., L. H. Bowen, and S. B. Weed. 1991. Iron oxides in selected Brazilian oxisols : II. Mössbauer studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 1150~1155.
- Fysh, S. A. and P. E. Clark. 1982(a). Aluminous goethite : A Mössbauer study. *Phy. Chem. Minerals* 8, 180~187.
- Fysh, S. A. and P. E. Clark. 1982(b). Aluminous hematite : A Mössbauer study. *Phy. Chem. Minerals* 8, 257~267.
- Gangas, N. H., A. Simopoulos, A. Kostikas, N. J. Yassoglou, and S. Filippakis. 1973. Mössbauer studies of small particles of iron oxides in soil. *Clays and Clay Minerals* 21, 151~160.
- Goodman, B. A. and D. G. Lewis. 1981. Mössbauer spectra of aluminum goethites ( $\alpha$ -FeOOH). *Journal of Soil Science* 32, 351~363.
- Graham, R. C., S. B. Weed, L. H. Bowen, and S. W. Buol. 1989. Weathering of iron-bearing minerals in soils and saprolite on the North Carolina Blue Ridge Front: I. Sand size primary minerals. *Clays and Clay Minerals* 37(1), 19~28.
- Grim, R. E. 1968. Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, 287~288; 334~336.
- Gütlich, P. 1975. Mössbauer spectroscopy in chemistry, pp.53~58. In "Mössbauer spectroscopy" (ed. U. Gonser), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1975.
- Hafner, S. S., 1975. Mössbauer spectroscopy in Lunar Geology and Mineralogy, pp.167~197. In "Mössbauer spectroscopy" (ed. U. Gonser) Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1975.

- Hayashi, H., H. Sano, and H. Shirozu. 1972. *Kobutsugaku Zasshi* 10, 499.
- Heberle, J. 1971. The Debye integrals, the thermal shift and the Mössbauer fraction, pp299~308. In "Mössbauer Effect Methodology" (ed. I. J. Gruverman), Vol. 7, Plenum Press, New York. 1971.
- Hong, S. R. 1986. A microscopic study of Cheju volcanic rock by Mössbauer effect  
Ph. D. Thesis. Dongguk Univ. of Korea
- Janot, Ch. and P. Delcroix. 1974. Mössbauer study of ancient French ceramics. *J. Phys. Colloq.* 35, C6 557~561.
- Janot, C. and H. Gibert. 1970. Les constituants du fer dans certains bauxites naturelles étudiées par effet Mössbauer. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.*, 93, 213~223.
- Johnson, C. E. 1969. Antiferromagnetism of  $\gamma$ -FeOOH: A Mössbauer effect study. Proceedings of the Physical Society(London), *Solid State Physics* 2, 1996~2002.
- Josephson, B. D. 1960. Temperature-dependent shift of  $\gamma$  rays emitted by a solid. *Phys. Rev. Lett.*, 4, 341~342.
- Kim, C. S., Y. R. Um, S. I. Park, S. H. Ji, Y. J. Oh, J. Y. Park, S. J. Lee, and C. H. Yo. 1994. Structure and magnetic properties of  $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  compounds. *IEEE Trans. Magn.*, 30(6), 4918~4920.
- Knese, K., P. Wartewig, C. Michalk, and S. Fischer. 1994. Mössbauer effect of the  $\beta$  FeOOH to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transformation. *Hyperfine Interactions* 94, 1999~2004.
- Komatsu, T and N. Soga. 1980. Temperature dependence of Mössbauer parameters for Fe<sup>57</sup> in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> precipitation process from silicate glass. *J. Appl. Phys.*, 51 (11), 5926~5932.
- Kodama, H., J. A. McKeague, R. J. Tremblay, J. R. Gosselin, and M. G. Townsend .1977. Characterization of iron oxide compounds in soils by Mössbauer spectroscopy and other methods. *Can. J. Earth Sci.*, 14(1), 1~15.

- Kündig W. H., H. Bömmel, G. Constabaris, and R. H. Lindquist. 1966. Some properties of supported small  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles determined with the Mössbauer effect. *Phys. Rev.*, 142, 327~333.
- Maeda, Y., H. Sakai, S. Onoyama, and E. Yoshida. 1979. Mössbauer studies of Japanese ancient pottery. *J. Phys. Colloq.* 40, C2-485~486.
- Maniatis, Y., A. Simopoulos, and A. Kostikas. 1981. Mössbauer study of the effect of calcium contents on iron oxide transformation in fired clays. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(5), 264~269.
- Mitra, S. and P. Tapan, and P. Taraknath. 1991. Variation in Mössbauer hyperfine parameters with Al-substitution in iron oxide and hydroxide phases. *Indian Journal of Pure & Applied Physics* 29, 313~325.
- Mørup, S. 1992. Mössbauer studies of isolated and interacting ultrafine magnetic particles, pp125~134. In "Magnetic Properties of Fine Particles" (ed. J. L. Dormann and D. Fiorani), North-Holland Delta Series. 1992.
- Mössbauer, R. L. 1958. *Z. Physik.* 151, 124.
- Mössbauer Effect Data Center, Mössbauer Handbook(University of North Carolina, 1983).
- Murad, E. 1982. The characterization of goethite by Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. E(GB)*, 17, 736~737.
- Murad, E. and J. H. Johnston. 1987. Iron oxides and oxyhydroxides, pp523~568. In "Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry" (ed. Gary J. Long) Vol. 2., Plenum Press, New York and London. 1987.
- Murad, E. and U. Schwertmann. 1983. The influence of aluminum substitution and crystallinity on the Mössbauer spectra of goethite. *Clay Minerals* 18, 301~312.
- Murad, E. and U. Schwertmann. 1986. Influence of Al substitution and crystal size on the room-temperature Mössbauer spectrum of hematite. *Clays and Clay Minerals* 34(1), 1~6.
- 문희수. 1996. "점토광물학", 민음사, pp51~84.

- Nalovic, L., G. Pedro, and C. Janot. 1975. Demonstration by Mössbauer spectroscopy of the role played by transitional trace elements in the crystallogensis of iron hydroxides (III). *Proc. Int. Clay Conf.*, 601~610.
- 옥항남. 1983. “외스바우어분광학”, 민음사, pp85~108.
- Parfitt, R. L. and C. W. Childs. 1988a. Estimation of forms of Fe and Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mössbauer methods. *Aust. J. Soil Res.*, 26, 121~144.
- Parfitt, R. L., C. W. Childs, and D. N. Eden. 1988b. Ferrihydrite and Allophane in four Andepts from Hawaii and implications for their classification. *Geoderma.*, 41, 223~241.
- Preston, R. S., S. S. Hanna, and J. Heberie. 1962. Mössbauer effect in metallic iron. *Phys. Rev.*, 128(5), 2207~2218.
- Qui, Z. Q., Y. W. Du, H. Tang, and J. C. Walker. 1988. A Mössbauer study of fine iron particles(invited). *J. Appl. Phys.*, 63(8), 4100~4104.
- Schulze, D. G. 1981. Identification of soil iron oxide monerals by differential X-ray diffraction. *Soil Sci. Am. J.*, 45, 437~440.
- Shin, J. S. 1978. Composition and genesis of volcanic ash soils derived from basaltic materials in Jeju Island(Korea). Ph. D. Thesis, State Univ. of Ghent, Belgium.
- Shin, J. S. and R. Tavernier. 1988. Composition and genesis of volcanic ash soils in Jeju Island. II. Mineralogy of sand, silt and clay fractions. *J. Miner. Soc. Korea*, 1(1), 40~47.
- Shinjo, T., 1966. Mössbauer effect in antiferromagnetic fine particles. *J. Phys. Soc. Japan* 21(5), 917~922.
- Simopoulos, A., A. Kostikas, I. Sigalas, N. H. Gangas, and A. Moukarika. 1975. Mössbauer study of transformations induced in clay by firing. *Clays and Clay Minerals* 23, 393~399.
- Smykatz-Kloss, W. 1974. Differential thermal analysis; Application and results in

- mineralogy. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 185.
- Song, K. C. 1989. Andic properties of major soils in Cheju Island. Ph. D. Thesis. Seoul National Univ. of Korea.
- Song, K. C. and S. H. Yoo. 1991. Andic properties of major soils in Cheju Island. 1. Characterization of volcanic ash soils by selective dissolution analysis. *J. KOREAN SOC. SOIL SCI. FERT.*, 24(2), 86~94.
- Stacey, F. D. and S. K. Banerjee. 1974. *The Physical Principles of Rock Magnetism*, Elsevier, Amsterdam, p. 92.
- Takada, T., M. Kiyama, Y. Bando, T. Nakamura, M. Shiga, T. Shinjo, N. Yamamoto, Y. Endo, and H. Takaki. 1964. Mössbauer study of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -FeOOH. *J. Phys. Soc. Japan* 19, 1744.
- Tite, M. S. and Y. Maniatis. 1975. Scanning Electron Microscopy of fired calcareous clays. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 74, 19~22.
- Travis, J. C. 1971. The Electric Field Gradient Tensor, pp.75~103. In "An Introduction to Mössbauer spectroscopy" (ed. Leopold May) Plenum Press, New York and London. 1971.
- Useche, L. A., S. Gaviria, J. R. Alabart, and J. Fontcuberta. 1990. Mössbauer study of archaeological ceramics from Valle Del Alto Sinu(Colombia). *Hyperfine Interactions* 57, 2301~2312.
- Vanderberghe, R. E., E. De Grave, J. J. Hus, and J. Han. 1992. Characterization of Chinese loess and associated paleosol by Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions* 70, 977~980.
- Van Der Kraan, A. M. and Van Loef, J. J. 1966. Superparamagnetism in submicroscopic  $\alpha$ -FeOOH particles observed by the Mössbauer effect. *Phys. Lett.*, 20, 614~616.
- Wagner, U., E. Murad, W. Knorr, and F. E. Wagner. 1990. Mössbauer study of illitic containing iron-rich impurities. *Hyperfine Interactions*, 57, 2313~2318.
- Wang, C., G. J. Ross, and R. Protz. 1989. Effect of crystalline iron oxides on

- 
- development and classification of podzolic soils in Western Labrador, Newfoundland. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 870~875.
- Wang, Y., X. Zhou, and J. Wu. 1992. Mössbauer study on the Iron oxide Minerals of paddy soils from Red soil in Fujian, China. *Hyperfine Interactions*, 70, 1037~1040.
- Wertheim, G. K. 1971. Mössbauer Effect : Principles and Applications, Academic Press, New York and London. pp 72~83.
- Whatley, K. M. and K. P. McKenzie. 1994. Mössbauer studies of prehistoric Cherokee pottery sherds. *Hyperfine Interactions* 91, 679~683.
- Zhengfang, Y., H. Xiaoli, Z. Yufang, and L. Yongqiang. 1994. Mössbauer studies on ancient Jizhon plain Temmoku porcelains. *Hyperfine Interactions* 91, 675~678.
- Zhou, Y., D. Kaimei, L. Rongchun, H. Yuanfu, and J. Zanchu. 1992. A Mössbauer study of an ancient pottery figure ( western-Han dynasty). *Hyperfine Interactions* 70, 1053~1056.



## 감사의 글

본 연구를 수행하는 동안 끊임없는 지도와 격려를 해주신 홍성락 지도교수님께 먼저 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 논문 심사를 맡아 심사하시면서 지적과 조언을 해주신 홍치유 교수님, 신영남 교수님, 최치규 교수님과 고정대 교수님께도 감사를 드립니다. 또한 학위과정 동안 항상 따뜻하게 조언과 격려를 아끼지 않으신 현남규 교수님, 김두철 교수님, 류제연 교수님, 김용주 교수님, 유영훈 교수님, 영원히 뵈 수 없는 오상식 교수님께도 감사의 말씀을 올립니다.

교단 생활과 연구 생활을 병행해야만 하는 저의 처지를 헤아려 모든 배려와 격려를 해주신 김태혁 교육감님, 고시수 교육장님, 박웅선 교장선생님께 머리숙여 감사를 드립니다. 그리고 제주중앙여자고등학교와 제주제일고등학교 재직시 도와주신 모든 선생님들께도 고마운 말씀을 드립니다.

본 연구를 수행하기 위하여 시료 채취와 분석에 많은 도움을 주신 농업과학기술원 송관철 박사님 그리고 VSM측정과 실험 결과의 분석 및 문헌을 제공하여 주시고 배려하여 주신 국민대학교 김철성 교수님께도 진심으로 고마운 말씀을 드립니다. 아울러 지금은 국방의 의무를 다하고 있을 Mössbauer 실험실 가족인 최원준 군과 밤잠을 잊으면서 Photoshop 작업을 도와준 고호정 군과 그래픽 일을 도와준 이유성 군을 비롯한 대학원생들에게도 고마움을 전합니다.

오늘이 있기까지 두 자식만을 위하여 열정적인 불심으로 부처님께 기도하시는 어머니의 은혜에 감사드리며, 또한 학위 과정 동안 희망과 용기를 북돋아 주신 여러 형제들과 장모님을 비롯한 처가족 그리고 친지들에게 감사드립니다.

돌이켜 보면 지난 4년 동안 학교와 실험실만을 들락거리면서 돌볼 수 없었지만 자랑스럽게 자란 두 아들 민석, 민성 그리고 사랑스런 딸 수연이와도 이 결실의 기쁨을 함께 나누고자 합니다. 끝으로 교직 생활과 가정 생활로 힘들었지만 내색하지 않고 연구에만 몰두할 수 있도록 사랑과 인내로 뒷바라지 해준 사랑하는 아내에게 그 동안의 노고에 조금이라도 보답하기 위하여 이 영광을 돌립니다.

1997년 12월

강 동 우