J. of Basic Sciences, Cheju Nat. Univ.
9(1), 153~161, 1996

기초과학연구 제주대학교
9(1), 153~161, 1996

# 제주도 토양의 Fe산화물에 관한 Mössbauer 연구

강동우 · 최원준 · 김두철 · 고정대 · 홍성락
제주대학교 자연과학대학 물리학과

# Mössbauer Study of Fe Oxides of Soils from Cheju Island

Dong Woo Kang, Won Jun Choi, Doo Chul Kim,
Jeong Dae Ko and Sung Rak Hong

## ABSTRACT

We did research for iron oxide of soil in 3 areas of Cheju island using Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometer and X-ray fluorescence spectrometer.

We have not found any trace of iron oxide and soil mineral like goethite, hematite, ferrihydrite because of the limited detection on X-ray diffractometer.

But we have confirmed the slight sign of geothite and hematite which belongs to iron of oxide.

The result of analysis by X-ray fluorescence spectrometer shows that the rate of quantity of $Fe_2O_3$ in 3 areas is Josuri with 7.69wt%, Odungdong with 10.03wt% and Toepyeoungdong with 11.98wt%.

We have learned of the existence of iron oxide and the ratio of $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ by Mössbauer spectrum parameter but not by X-ray diffractometer or X-ray fluorescence spectrometer which are not able to detect them.

We have confirmed that soil material of 3 areas in cheju island has goethite, hematite, ferrihydrite as well as original mineral at room temperature and at 18K.

## Ⅰ. 서 론

토양은 암석이 오랜 세월을 지나는 동안 물리화학적 그리고 생물학적인 작용을 받아 부스러지고 분해된 물질로서 항시 주위 환경의 영향을 받아 변화하는 동체이다.

세라믹 공정에서 가장 널리 사용되고 있는 원료는 토양의 점토광물로서 이를 화학적 방

법으로 정제하여 자성 요업체, 핵연료 재료, 전자 요업체 및 특수 내화물의 재료로 쓰이고 있다.

제주도 토양의 대부분은 전형적인 화산회토의 특성을 지니고 있고, 토양의 주된 모재는 현무암이고 일부는 조면암과 조면암질 안산암에서 유래되었다.

제주도가 크게 5회의 화산 분출 윤회로 형성되면서 제주도 전역에 360여개에 달하는 기생화산의 폭발 시기가 다르기 때문에 토양마다 화산회의 퇴적 양상및 생성 연대가 각각 다르다.

특히 해발 고도에 따른 기후, 식생, 지형, 생성 연대가 다르기 때문에 화산회에서 유래된 토양일지라도 토양의 물리화학적 특성이 다양하게 나타나고 있다.

전세계의 토양을 분류하는 Soil Taxonomy에서는 화산회토를 Inceptisoils의 아목인 Andepts로 분류하였고, 1990년에는 Andisols이라는 새로운 목으로 설정하였다.

Andisols는 비정질 물질이 주가 되는 토양으로서 Allophane과 같은 short-range-order 광물이거나 Al-유기복합체가 주가 되는 새로운 개념의 토양이다.[1]

Vandenberghe등은 Mössbauer분광법을 이용하여 튀니지의 적색토에 들어 있는 hematite와 goethite의 특징을 조사하였고[2], Childs등은 뉴질랜드 Turunaki의 Egmont산 주변의 흙에서 형성된 철산화물에 관해 X-선 회절과 Mössbauer분광법으로 연구하였으며[3], Fabris등과 Fontes등은 Mössbauer분광법을 이용하여 브라질의 Oxisols에 관한 많은 Mössbauer자료를 발표하였다.[4, 5]

하와이섬의 화산회토에 관한 표면화학과 광물학적 연구가 Wada등에 의해 최초로 이루어졌으며[6], Matsue등은 일본의 화산회토에 함유된 Ferrihydrite를 검출하기 위하여 X-선 회절과 Mössbauer 분광법으로 연구하였다.[7]

최근 Song등은 제주도의 대표 토양군인 암갈색토, 농암갈색토, 흑색토, 갈색삼림토들을 대상으로 선택적 침출방법으로 Pyrophosphate, Dithionite-Citrate, Oxalate로 침출되는 Al, Fe, Si등의 함량은 물론 Allophane, Ferrihydrate, Al-, Fe-유기복합체등의 함량을 분석하여 보고하였다.[8]

본 연구에서는 제주도의 제주시 오등동, 한경면 조수리, 서귀포시 토평동 지역에서 채집한 토양의 구성 광물과 화학 조성을 X-선 회절(XRD)과 X-선 형광법(XRF)으로 그리고 상온과 저온에서 Mössbauer스펙트럼을 측정하여 분석 토양의 철산화물의 종류와 철의 원자가 상태 및 상대적 함유량을 Mössbauer 파라메터를 사용하여 조사하였다.

## Ⅱ. 재료 및 방법

### 1. 재료

본 연구에 사용된 토양은 해발 50~400m 지점에 위치한 3개 지역에서 20~50㎝ 층위에서 채취하였다. (Fig. 1) 이 토양 시료들의 특성은 표 1에 기록하였다.

Table 1. Nature of soil samples studied

| Profile name | Sample laboratory no. | Depth (m) | Parent material | Soil classification |
|---|---|---|---|---|
| JOSURI | JSS1 | 40~60 | Andesitic ash | Very dark brown soils |
| ODUNGDONG | ODS1 | 20~40 | 〃 | Brown forest soils |
| TOEPYEOUNGDONG | TPS1 | 20~40 | 〃 | Black soils |

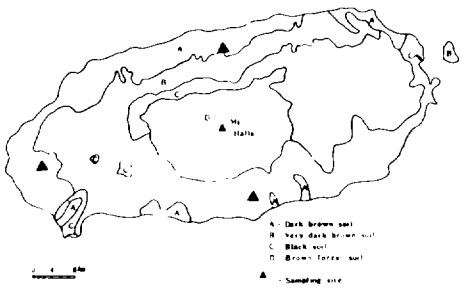

Fig. 1 General soil association map

채취 토양을 풍건시킨 후 체(직경 2㎜)를 통과시켜 100 mesh 정도의 분말로 만들어 X-선 회절과 X-선 형광 분석 및 상온과 18K에서 Mössbauer 스펙트럼을 측정하였다.

## 2. 분석 방법

토양 시료의 X-선 회절 분석은 MXP 18A RINT 2500 X-선 diffractometer로 흑연 monochromator 사용하여 Ni-filter를 통하여 얻은 CuK$\alpha$선($\lambda$=1.5405Å)을 X선원으로 사용하였다.

X-선 회절선 측정은 $2\theta$=3° ~ 50° 범위에서 scanning speed 4° /min.로 실시하였으며, 측정시 가속전압과 전류는 각각 40kV와 20㎃였다.

토양 시료의 화학 조성은 PHYLIPS PW 1480 X-ray Fluorescence Sequential Spectrometer를 사용하여 분석하였다. 분석시 측정 강도를 얻기 위한 전압과 전류는 각각 40kV와 30㎃였다.

950℃에서 ignite한 시료와 di-lithium tetraborate($Li_2B_4O_7$)를 1 : 5로 혼합하여 Pt-5% Au 도가니에 담아 automatic bead machine으로 1200℃에서 fusion시켜 glass bead를 제작하여 분석에 이용하였다.

검정에 이용된 표준물질은 미국지질연구소에서 제작한 국제공인 표준물질 12개와 상용으로 시판되는 MBH analytical의 표준물질 12개이며, 이 시료들의 화학조성의 범위가 한정되어 있어 그 범위를 확장시키기 위해 표준물질 및 표준시약을 이용하여 15개의 표준시료를 만들어 이들 각각을 950℃에서 30분 이상 가열시킨 후 표준시편을 제작하였다.

# Ⅲ. 결과 및 고찰

## 1. X-선 회절 분석

토양 속에 들어있는 Fe 산화물의 입자 크기(100~200Å)가 대단히 작거나 또는 약한 결정성을 가진 Ferrihydrite가 존재함으로 인해 생기는 broad한 피크가 다른 광물 성분들의 피크와 겹쳐질 경우에는 XRD에 의한 토양의 Fe 산화물의 확인과 정량적 분석은 대단히 어렵다.[9]

Fig. 2는 Fig. 1의 3개 지역에서 채취한 토양의 X-선 회절 스펙트럼인데, 공통적으로 석영($SiO_2$)과 사장석($NaAlSi_3O_8$ albite)이 주종을 이루었다.

JSS1시료의 XRD 패턴에서는 노이즈에 가까운 hematite의 대단히 약한 피크가 나타났고, ODS1과 TPS1시료의 XRD 패턴에서는 3.68Å과 2.70Å에서 hematite가, 2.51Å에서 hematite와 albite가 겹쳐진 broad한 피크가, 그리고 2.44Å에서 goethite와 quartz와 albite가 중첩된 약하고 broad한 피크가 관측되었다.

hematite는 상대 강도의 순서대로 배열된 2.703Å(hkl : 104), 2.519Å(hkl : 110), 1.696Å(hkl : 116)에서 3개의 가장 강한 반사에 의해 검출될 수 있고, goethite가 있을 때에는 goethite의 두번째 강한 반사인 2.69Å(hkl : 130)과 혼동될 수 있다. 또 1.696Å(hkl : 116)에서의 hematite반사는 1.694Å(hkl : 240)에서의 goethite 반사와 겹쳐

져 구별이 어렵게 된다.

그리고 2.519Å(hkl : 110)에서의 hematite 반사는 2.52Å에서의 가장 강한 maghemite 반사와 2.53Å에서의 magnetite, 그리고 2.54 Å에서의 ilmenite반사에 아주 가깝다.

특히 제주도 3개 지역 토양의 XRD스펙트럼 패턴에서 나타나는 2.53Å에서의 반사가 hematite, goethite, magnetite, maghemite, ilmenite, albite에 의해 일어나는지를 판단하기가 어렵기 때문에 천연 토양의 이 격자점 범위에 존재하는 Fe 산화물들을 구별하기는 대단히 어렵다.

그러므로 XRD를 통한 Fe 산화물을 검출하는데는 한계가 있으므로 천연 토양 시료의 XRD 스펙트럼과 선택적 침출방법[9]으로 전처리한 토양 시료의 XRD 스펙트럼을 서로 비교하여 토양의 Fe산화물의 확인과 함량을 분석하는 것이 바람직하고 생각된다.

## 2. X-선 형광 분석

Table 2은 Fig. 1의 3개 지역에서 채취한 토양 시료를 XRF로 분석한 결과이다.

3개 지역의 토양의 CaO 함량은 JSS1과 ODS1에서 0.54wt%로, TPS1에서 0.31wt%로 나타나 모두 비석회질 토양으로 분류되었다.

본 연구의 관심 영역인 산화철($Fe_2O_3$)의 함량은 TPS1의 흑색 토양이 11.98wt%로 가장 많았으며, ODS1의 암갈색 토양이 10.03 wt%로 가장 적은 것으로 분석되었다.

XRF로 분석된 산화철의 함량은 시료 토양 속에 함유된 Fe 산화물의 총량만을 의미하기 때문에 Fe 산화물의 종류와 Fe 원자의 원자가 상태는 알 수 없었다.

## 3 Mössbauer 분광 분석

Mössbauer 분광법에는 세가지 주요 파라메터가 있다. ; 첫째, 철의 원자가 상태를 결정지어 주는 isomer shift(I.S.), 둘째, 사중극자 상호작용에 의한 두 준위의 에너지 이동치의 차이를 결정하는 quadrupole splitting(Q.S.), 세째, 자기적으로 배열된 물질에서 6 성분으로 공명을 분열시키는 자기 상호작용으로 나타나는 hyperfine magnetic field(H)이다.[10]

상온과 저온(18K)에서 측정한 JSS1, ODS1, TPS1 시료의 Mössbauer스펙트럼은 Fig. 3과 Fig.4 에 각각 나타내었다.

분석 시료들의 Mössbauer스펙트럼은 quadrupole splitting으로 인한 이중선과 magntic hyperfine splitting로 인해 생기는 자기육중선으로 이루어졌다.

Fig. 3(A)의 JSS1 시료의 상온 Mössbauer 스펙트럼에서는 두 쌍의 quadrupole splitting이 중첩된 형태로 세개의 뚜렷한 흡수선이 나타나지만, magnetic hyperfine splitting에 의한 흡수선은 보이지 않았다.

Table 2. Chemical compositions of soil samples studied

(Unit : wt%)

| Sample | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | MnO | CaO | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $P_2O_5$ | L.O.I | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| JSS1 | 61.67 | 14.77 | 7.69 | 1.24 | 0.09 | 0.54 | 0.99 | 1.86 | 0.96 | 0.11 | 10.16 | 100.08 |
| ODS1 | 49.62 | 16.55 | 10.03 | 1.91 | 0.23 | 0.54 | 1.31 | 1.55 | 0.66 | 0.30 | 17.19 | 99.89 |
| TPS1 | 32.95 | 18.62 | 11.98 | 1.95 | 0.20 | 0.31 | 1.16 | 1.08 | 0.28 | 0.30 | 30.82 | 99.65 |

※ L.O.I : Loss on Ignition

wt% 그리고 JSS1의 농암갈색 토양이 7.69

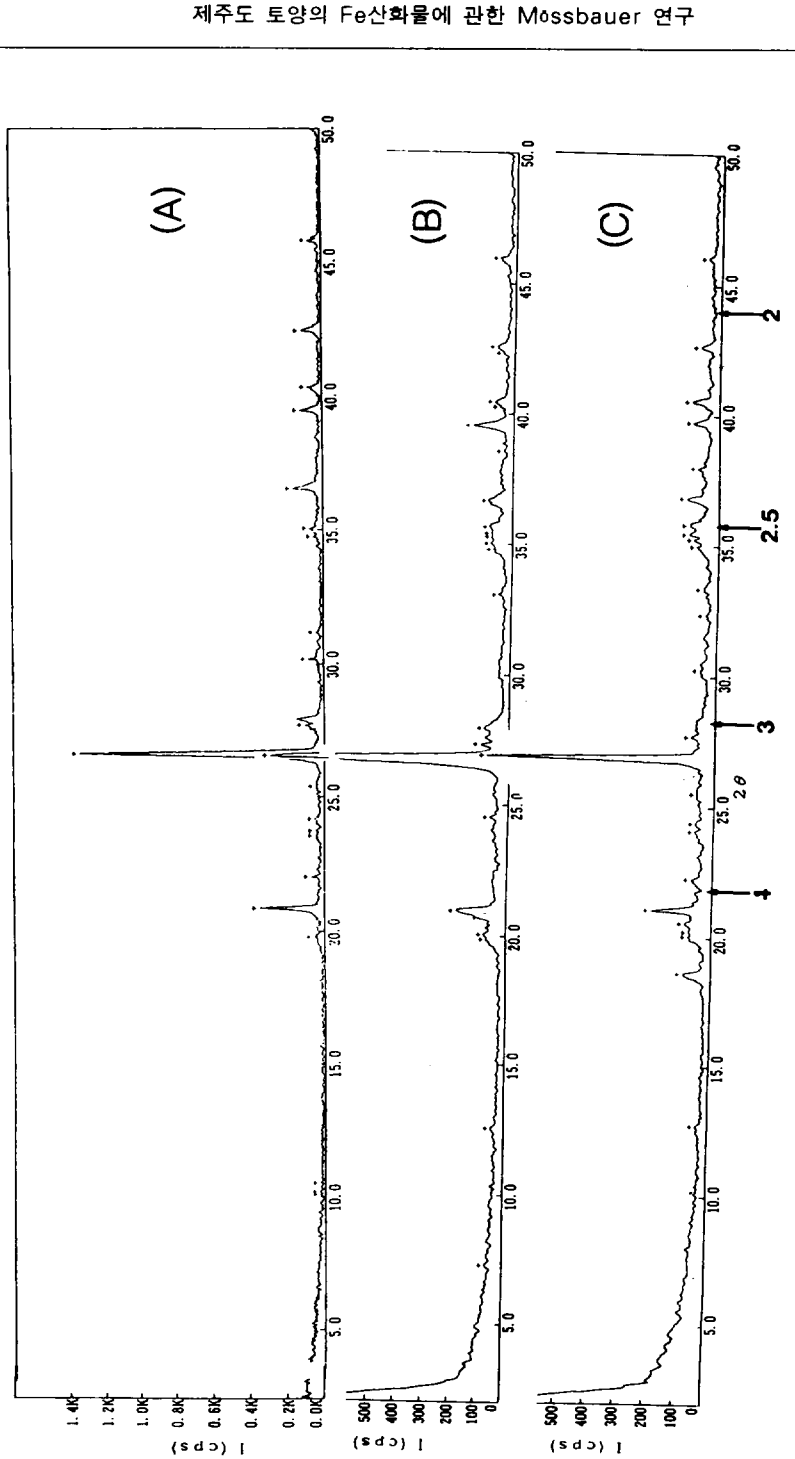


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the studied soil samples : (A) Josuri (B) Odungdong (C) Toepyeoungdong

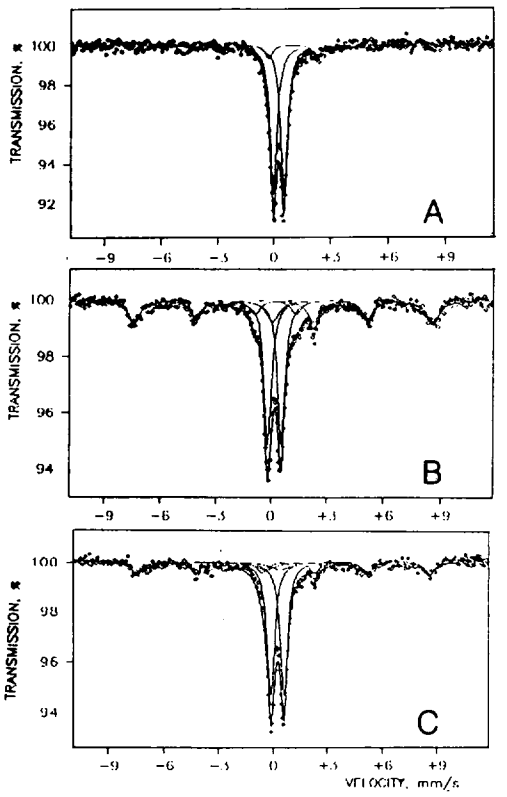


Fig. 3 Mössbauer spectra of the studied soil samples at room temperature (A) Josuri (B) Odungdong (C) Toepyeoungdong

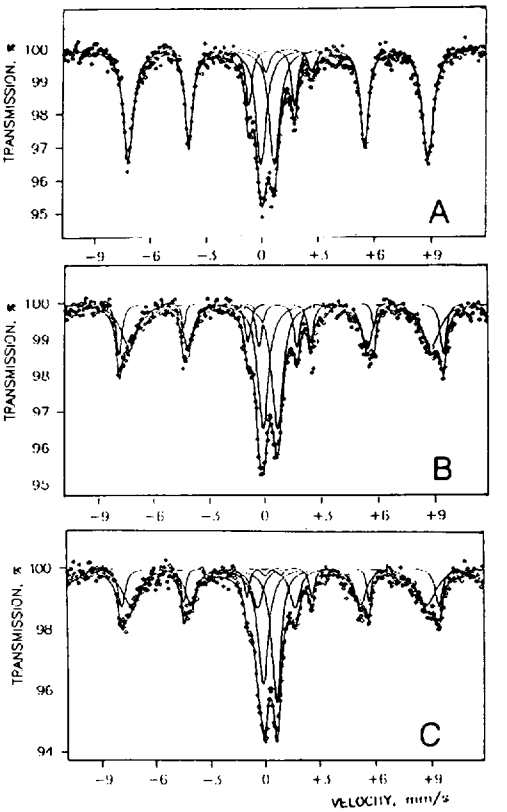


Fig. 4 Mössbauer spectra of the studied soil samples at 18K (A) Josuri (B) Odungdong (C) Toepyeoundong

JSS1의 상온 Mössbauer스펙트럼에 나타난 이중선 성분은 전체 공명흡수 면적의 약 91.7%를 차지하는 $Fe^{3+}$(I.S.=0.26㎜/s, Q.S.=0.57㎜/s)와 전체 공명흡수면적의 약 8.3%를 차지하는 $Fe^{2+}$(I.S.=1.01㎜/s, Q.S.=2.62㎜/s)이다.

ODS1의 상온 Mössbauer스펙트럼에서는 Fig. 3(B)에서 처럼 두개의 상자성 이중선과 초미세자기분열로 인한 육중선이 나타났으며, 안쪽 상자성 $Fe^{3+}$이중선의 isomer shift값이 0.18㎜/s, quadrupole splitting값은 0.72㎜/s, 바깥쪽 상자성 $Fe^{2+}$ 이중선의 isomer shift값은 1.17㎜/s, quadrupole splitting값은 2.25㎜/s로 계산되었다.

$Fe^{3+}$이중선은 ferrihydrite($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$), lepidocrocite($\gamma$-FeOOH), (super) paramagnetic goethite($\alpha$-FeOOH) (입자 크기가 극히 작은 goethite 및 Al-치환 goethite)로 부터 나타날 수도 있고, 점토광물이나 일차광물의 $Fe^{3+}$로 부터도 나타날 수 있다. 또 $Fe^{2+}$이중선은 amphiboles와 pyroxenes과 같은 일차광물로 인해 나타날 수 있다.[11]

JSS1 시료에 대한 XRD스펙트럼상에서는 ferrihydrite, lepidocrocite, goethite, amphiboles, pyroxenes과 같은 Fe산화물

및 일차광물의 흔적을 찾을 수 없다.

그렇지만 ODS1과 TPS1 시료의 XRD스펙트럼에서는 goethite의 약한 흔적을 볼 수 있다.

제주도 화산회토에서 ferrihydrite의 함량이 높게 나타난다는 사실이 Song등[8]에 의해 확인된 사실로 미루어 보면, JSS1 시료의 $Fe^{3+}$이중선과 ODS1과 TPS1의 중심 안쪽에 위치한 $Fe^{3+}$이중선은 short-range-order광물인 ferrihydrite나 입자 크기가 대단히 작은 Al-치환 goethite에 기인한 것으로 볼 수 있다.

그러나 ODS1과 TPS1 시료의 중심 바깥쪽에 위치한 $Fe^{2+}$이중선은 토양 속에 들어있는 일차광물에 기인한 것으로 볼 수 있는데, 이런 사실은 제주도 현무암이 olivine, pyroxene과 같은 광물로 구성되어 있다는 Hong의 연구 결과[12]와도 잘 일치한다고 볼 수 있다.

ODS1과 TPS1 시료의 상온 Mössbauer 스펙트럼에서는 497.1kOe ~ 499.8kOe에 분포하는 초미세자기장과 broad한 선폭을 가지는 magnetic hyperfine splitting 공명 흡수선이 나타난다.(Fig.3(B), (C))

상온에서 hematite($\alpha$-$Fe_2O_3$)는 isomer shift값이 0.42㎜/s, quadrupole splitting값이 0.17㎜/s, 초미세자기장값이 515kOe를 가지는 초미세자기분열 스펙트럼(피크수 6개)을 나타낸다. 이 hematite가 Al과 치환된 $(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$의 형태로 존재할 때에는 x의 값에 비례하여 초미세자기장의 값은 감소하는 것으로 보고 되었다.[13]

그러므로 ODS1과 TPS1 시료의 상온 Mössbauer스펙트럼에 나타난 초미세자기분열 육중선은 미세하고 결정화가 약한 hematite 및 Al-치환 hematite로 인해 나타난 것으로 추정된다.

본 연구에서 분석 토양의 Fe산화물들을 상온과 18K의 Mössbauer스펙트럼에서 확인하기가 어려워서 Fe산화물들의 초미세자기장값을 비교하여 구별하였다.

토양에서 발견된 Fe산화물인 hematite, goethite, akaganite, maghemite의 4K에서의 초미세자기장값은 각각 535kOe (weakly ferromagnetic)와 542kOe (antiferromagnetic), 506kOe, 489kOe, 528kOe인 것으로 보고되었다.[14]

JSS1 시료의 18K Mössbauer스펙트럼 패턴은 상온 Mössbauer스펙트럼과는 현저히 다른 패턴을 보여 상온 Mössbauer스펙트럼에서는 나타나지 않았던 broad한 magnetic hyperfine splitting 공명 흡수선 (I.S.=0.77㎜/s, Q.S.=-0.29㎜/s, $H_f$.=490.7 kOe)이 나타났다.(Fig. 4(A))

Fig. 4(b)에 나타낸 ODS1 시료의 18K Mössbauer스펙트럼에서는 $Fe^{3+}$이온의 사중극자분열에 의한 이중선(I.S.=0.30㎜/s, Q.S.=0.75㎜/s)과 $Fe^{2+}$이온의 사중극자분열에 의한 이중선(I.S.=1.12㎜/s, Q.S.=2.87㎜/s)이 나타났고, 이 두 이중선의 Mössbauer 공명 흡수 면적비가 23.57%와 4.49%로 각각 측정되어 두 Fe이온의 되튐없을 확률이 같다고 하면 $Fe^{3+}$와 $Fe^{2+}$의 존재비는 약 5 : 1로 나타났다.

그리고 안쪽과 바깥쪽의 magnetic hyperfine splitting 공명 흡수선의 면적비는 43% 와 29%, 초미세자기장값은 498.9kOe와 536.9kOe로 각각 나타났다.

그러므로 ODS1 시료에 들어있는 Fe산화물들은 hematite와 goethite 그리고 ferrihydrate와 일차광물일 것으로 추정된다.

Fig. 4(C)에 나타낸 TPS1 시료의 18K Mössbauer스펙트럼에서는 $Fe^{3+}$이온의 사중극자분열에 의한 두 이중선(I.S.=0.30㎜/s, Q.S.=0.71㎜/s), (I.S.=0.68㎜/s, Q.S.=2.04㎜/s)이 나타났고, 이 두 이중선의

Mössbauer 공명 흡수 면적은 36% 와 13%로 나타나 두 $Fe^{3+}$의 존재비율은 전체 Fe함량의 약 49% 를 점유하고 있는 것으로 나타났다.

안쪽과 바깥쪽의 자기육중선의 공명 흡수면적비는 37% : 14%, 초미세자기장값은 499.5 kOe와 535.2kOe로 각각 나타나 상자성성분과 자기성분이 거의 같은 비율로 존재함을 알 수 있다.

이로 부터 ODS1 시료와 TPS1 시료는 동일한 Fe산화물로 구성되어 있음을 알 수 있다.

모든 분석 시료의 측정 온도를 상온에서 18K의 저온으로 낮춤에 따라 Mössbauer스펙트럼의 상자성 부분을 희생하여 자기육중선 성분이 출현하거나 증대되는 현상을 보였다. [15]

이런 현상으로 인해 제주도의 토양에 들어 있는 Fe산화물은 ≤100Å의 입자 크기를 가지고 있고, 철의 일부가 반자성 성분인 $Al^{3+}$와 자리바꿈한 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

## Ⅳ. 결 론

제주도의 3개 지역 한경면 조수리, 제주시 오등동, 서귀포시 토평동에서 채취한 토양의 Fe산화물을 X-선회절과 X-선형광분석및 상온과 18K의 Mössbauer분광 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) X-선 회절 분석을 통해 미약한 회절 피크 강도와 중첩된 broad한 회절 피크가 나타나서 비결정질 형태의 Fe산화물이 존재함을 알았다.

(2) 토양 중의 Fe산화물의 확인과 함량 분석을 위해서는 천연 토양과 선택적 침출법으로 전처리한 토양의 X-선 회절 스펙트럼을 비교하는 것이 바람직하다.

(3) X-선형광법은 토양 중의 Fe산화물의 총량만을 측정할 수 있어서 Fe산화물의 종류와 Fe원자의 원자가 상태를 확인하는데는 부적당하였다.

(4) 제주도 토양의 상자성 성분은 ferrihydrate나 Al-치환 goethite및 일차광물에 기인한 것으로 추정된다.

(5) 제주도 토양의 자기육중선을 나타내는 Fe 산화철은 입자크기가 작거나 결정화가 약한 반강자성 hematite와 Al-치환 goethite 일 것으로 추정된다.

## 참고문헌


[1] USDA, Soil Survey Staff. 1990. Keys to soil taxonomy. SMSS Technical Monograph No.19, 4th ed. USDA-SMSS, Blacksbury, Verginia.

[2] R. E. Vandenberghe, E. De Grave, G. De Geyter, and C. Landuydt. 1986, Clays Clay Miner. 34 : 275

[3] C. W. Childs, R. W. P. Palmer, and C. W. Ross. 1990, Aust. J. Soil Res. 28 : 245

[4] 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

[5] M. P. F. Fontes, 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

[6] Wada, K. and T. Higashi. 1976. The categories of aluminum and iron-humus complexes in Ando soils determined by selective dissolution. J. Soil Sci.. 27 : 357-368

J. Soil Sci.. 27 : 357-368

[7] Matsue, N., Cyril W. Childs, and N. Yoshinaga. 1991. Ferrihydrite in Vocanic Ash Soils of Japan. Soil Sci. Plant Nutr., 37(2) : 299-311

[8] Kwan-Cheol Song and Sun-Ho Yoo. 1991. Andic Properties of Major Soil in Cheju Island 1. Characterization of Volcanic Ash Soils by Selective Dissolution Analysis. J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. 24(2) : 86-94

[9] D. G. Schulze. 1981. Identification of Soil Iron Oxide Minerals by Differential X-ray Diffraction. Soil Sci. Soc. Am. J. 45 : 437-440

[10] Gary J. Long. 1984. Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry Vol.1. Plenum Press. New York and London : 20-25

[11] Wada, K. (Ed.) 1986. Ando Soils in Japan. Kyushu University Press, Fukuoka : 1-276

[12] S. R. Hong, G. Haley, and J. G. Mullen, Hyp. Interac. 57, 2221 (1990)

[13] Ch. Janot and P. Delcroix. 1974. Mössbauer Study of Ancient French Ceramics. J. de Physique. C6-557-559

[14] Gary J. Long and Fernande Grandjean. 1993. Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Material Science Vol.1 : Mössbauer Effect Studies Magnetic Soils and Sediments. L. H. Bowen, E. De Grave, and R. E. Vandenberghe. Part 4 Plenum Press, New York and London : 115-159

[15] G. Gangas and M. S. Tite. 1977. Mössbauer and Magnetic Susceptibility Studies of Iron Oxides in Soils from Archaeological Sites. Archaeometry, 19(1) : 3-14