제주도 찰흙에 함유된 Goethite에서 Al^{3+} 치환 영향에 대한 Mössbauer 효과

강동우 · 김두철 · 고정대 · 홍성락

제주대학교 자연과학대학 물리학과, 제주 690-756

송관철

농촌진흥청 농업과학기술원, 수원 441-707

(1997년 8월 3일 받음, 1997년 8월 21일 최종수정본 받음)

제주도 신평리 지역 논에서 채취한 찰흙에 함유된 goethite에서 Al^{3+}이 미치는 영향을 조사하기 위하여 X-선 회절 분석과 Mössbauer 분광 실험을 실시하였다. X-선 회절 분석에서 goethite 내에 치환된 Al 이온의 함량이 높아 goethite에 의한 회절 피크가 관측되지 않았다. 이성질체 이동값은 Fe 이온들이 대부분 high spin의 +3가 상태임을 나타내며, Fe^{3+}와 치환된 반자성 Al^{3+}의 치환량은 약 15.5 mol%로 추정된다. 찰흙에 함유된 goethite의 Néel 온도와 포화 초미세자기장값은 약 250 K와 약 498 kOe로 각각 나타났다. goethite의 사중극자 분열값은 Néel 온도 이하에서 Al^{3+}의 치환에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 찰흙 시료에 함유된 goethite의 Néel 온도와 초미세자기장값의 큰 감소는 격자내의 Fe^{3+}와 반자성 Al^{3+}의 치환에 의해 생긴 magnetic dilution에 기인한 것으로 보여진다.

I. 서 론

최근에 고밀도 자기기록 매체와 이질 촉매를 위한 재료 및 강유체(ferrofluid) 등을 제작하는데 미세한 Fe 입자들이 사용되고 있고, 특히 goethite(α-FeOOH)는 무기염료와 자기기록 매체 생산의 출발 재료로서 쓰이는 중요한 철광물 중의 하나이다. [1]-[3]

천연 goethite(α-FeOOH) 광물은 자연 퇴적 환경하에서 주로 형성되기 때문에 산화가 잘된 토양에서 흔히 발견되지만, 이들 광물의 집적 농도가 낮고 입자 크기가 작아서 X-선 회절(XRD) 분석 및 주사전자현미경(SEM)이나 투과전자현미경(TEM)과 같은 기계적 분석 방법의 적용 범위가 제한을 받고 있다. 그러나 ^{57}Fe Mössbauer 분광법은 iron-bearing 광물에 대해 민감할 뿐만 아니라 높은 분해능을 지니고 있어서 혼합물에서 goethite(α-FeOOH)와 hematite(α-Fe_2O_3)는 물론 다른 산화철 광물을 구별할 수 있으며, 단순 혼합물에서도 이들에 대한 정량적 측정이 가능하다.

5 차례의 화산 분출에 의해 형성된 제주도 토양의 약 70%는 전형적인 화산회토의 특성을 그리고 30%는 비화산회토의 특성을 각각 지니고 있다. 제주도 토양의 주 모재는 현무암이며 일부는 조면암 및 조면암질 안산암에서 유래되었기 때문에 다량의 미세한 goethite가 함유되어 있음이 화학적 선택 추출법[4]-[5]과 Mössbauer 분광법[6]으로 확인되었다.

토양 형성 과정에서 goethite는 격자 내의 Fe^{3+}자리가 Al^{3+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, Mn^{2+} 등과 같은 불순물에 의해 부분 치환이 이루어진다. 이들 중에서 Ti^{4+}이 치환된 물질들의 자기적 성질에 영향을 미칠 수 있지만, 퇴적 환경에서 Ti^{4+}이 극히 드물어 goethite와 hematite 격자내의 Fe^{3+} 자리를 차지하기는 어려우므로 주로 Al^{3+}이 치환을 이루고 있다. Fe^{3+}은 high spin 상태에서 5개의 Bohr 마그네톤 자기 모멘트와 함께 5개의 3d 전자를 갖는 상자성 이온인 반면에 Al^{3+}은 Ne의 전자 구조와 같으므로 순수 자기 모멘트를 갖지 않는 반자성 이온이다. 순수 α-FeOOH는 Néel 온도($T_N \simeq 393$ K) 이하에서 [001]에 평행한 스핀을 갖는 반강자성체로서 상온에서는 약 380 kOe의 초미세자기장을 가지고, 절대 영도에서 약 506 kOe의 포화 초미세자기장을 가진다. 순수 결정성 α-FeOOH에 대한 ^{57}Fe Mössbauer 스펙트럼은 대략 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3의 강도비를 갖는 뚜렷한 sextet로 이루어지며 sextet의 사중극자 분열값은 약 −0.25 mm/s를 나타낸다. 그렇지만 Néel 온도 이상에서는 전기장 기울기의 주축이 스핀 방향에 수직

하여 약 0.5 mm/s의 사중극자분열값을 갖는 상자성 doublet로 된다. [7]

Janot와 Gibert[8]가 보오크사이트에서 Al이 치환된 goethite와 hematite를 발견한 이후에 토양에 흔한 goethite에 동형 치환된 Al 이온의 함량을 XRD[9]-[10]와 Mössbauer 분광법[11]-[12]으로 측정한 결과들이 다수 보고되었다. 근래에는 반자성 Al^{3+}이 α-FeOOH의 Mössbauer 초미세자기장과 공명 흡수선폭에 미치는 영향을 밝히기 위하여 순수 goethite에 Al을 일정 mol%까지 치환시켜 합성한 goethite[α-$(Fe_{1-x}Al_x)OOH$]에 대한 Mössbauer 분광 실험의 횟수가 증가하고 있는 실정이다. [13]-[15]

Golden 등[16]은 25 mol% 까지 치환시킨 goethite에 대해 300 K에서 얻은 Mössbauer spectrum 분석을 통해서 goethite 구조내에 치환된 Al 함량과 goethite 입자의 크기가 증가할수록 완화율이 감소한다고 지적하였다. Goodman과 Lewis[17]는 goethite 격자내의 Fe^{3+}와 Al^{3+}의 치환 효과를 Mössbauer 분광법으로 조사하여 초미세자기장값의 감소와 흡수선폭의 증가가 Al^{3+}의 치환과 관련이 있음을 밝혔다. 또 Govaert 등[18]은 측정 온도가 변함에 따라 goethite의 Mössbauer 흡수선폭의 크기가 증가하는 것은 표면 효과에 기인한다고 제안하였으며, Murad 등[19]은 goethite 격자내의 Fe^{3+}와 Si^{4+}의 치환으로 생긴 입자 크기의 감소와 goethite의 결정도나 혹은 화학적 순도의 떨어짐 등이 초미세자기장값의 감소와 흡수선폭 크기의 증가를 가져온다고 보고하였다. Fysh와 Clark[14]는 합성 Al-치환 goethite에 대한 Mössbauer 연구에서 순수 goethite의 초미세자기장값은 4.2 K에서 505 kOe이고, Al 치환 mol%당 0.52 kOe의 비율로 초미세자기장값이 감소함을 밝혔다.

따라서 본 연구에서는 제주도에서 발굴된 토기류의 원료 산지로 추정되는 신평리 지역 논에서 채취한 찰흙에 함유된 goethite의 Néel 온도와 초미세자기장 및 사중극자 분열에 반자성 Al^{3+}이 미치는 영향을 X-선 회절법과 Mössbauer 분광 실험을 통해 알아보고자 한다.

Ⅱ. 실 험 방 법

본 실험에 사용된 찰흙 시료는 제주도 남제주군 대정읍 신평리에 위치한 논에서 채취하였다. 채취된 찰흙은 공기중에서 30일 동안 실험실내에서 건조시켜 막자 사발에서 약 63 μm의 체를 통과하도록 고운 분말로 분쇄한 다음 X-선 회절과 X-선 형광 분석용 시료로 사용하였고, Mössbauer 흡수체는 Fe양이 10 mg/cm^2가 되도록 찰흙을 평량한 후 유압기로 5000 psi의 압력으로 직경 21 mm, 두께 1 mm의 disk 형으로 만들어 사용하였다.

찰흙 시료의 구성 광물과 goethite 격자내의 치환된 Al 함량을 조사하기 위해 X-선 회절 실험을 실시하였다. X-선 회절 분석기(Philips PW3710)의 X-선원은 Ni-filter를 사용하여 얻은 CuK_α선(λ = 1.5406 Å)이었다. 측정시 배경값을 낮추고 양질의 회절 결과를 얻기 위하여 흑연 단색화장치를 사용하였으며 회절각 2θ = 15°~45° 범위에서 scanning speed 1°/min로 X-선 회절선을 측정하였으며, 측정시 필라멘트 전류는 20 mA이었고 가속전압은 30 kV이었다.

찰흙 시료의 화학조성비는 950 ℃로 가열한 찰흙과 di-lithium tetraborate($Li_2B_4O_7$)를 1 : 5로 혼합하여 Pt-5 % Au 도가니에 담아 automatic bead machine으로 1200 ℃에서 fusion 시킨 다음 glass bead를 제작하여 X-ray Fluorescence Sequential Spectrometer (XRF Philips PW1480)로 분석하였고, 이 때 측정 강도를 얻기 위한 전압과 전류는 각각 40 kV와 30 mA이었다. 검정에 이용된 표준 물질 12개와 상용으로 시판되는 MBH 분석용 표준 물질 12개를 사용하였으며, 이 시료들의 화학조성의 범위가 제한되어 있으므로 표준 물질과 표준 시약을 이용하여 950 ℃에서 30분 이상 가열하여 제작한 15개의 표준 시편을 사용하여 그 범위를 확장시켰다.

Mössbauer spectrum은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기(미국 Austin사의 S-600형)로 취하였으며, γ-선원은 Dupont 회사제로 rhodium에 dope 시킨 실온 상태의 10 mCi ^{57}Co 단일 선원을 사용하여 측정하였다. 저온 실험을 실시하기 위하여 APD CS-202 displex 장치와 vacuum shroud를 사용하였고 10^{-5} Torr의 진공 상태를 유지하도록 하였다. 이 때 온도 측정은 Air Products사의 APD-F형 온도 조절기를 사용하여 ±5 K의 온도 오차의 정밀도를 유지하였다.

Ⅲ. 결과 및 논의

1. X-선 형광 분석

Table 1은 XRF로 분석된 찰흙 시료의 화학적 조성을 나타낸 것이다. 분석 시료의 SiO_2 함량이 63.59 wt%로 나타나 염기성 현무암을 모재로 하는 찰흙[4]-[6]과는 큰 차이를 보였으나, Al_2O_3 함량은 16.81 wt%로 분석되어 현무암을 모재로 하는 찰흙과 거의 같았다. 이 결과로부터 Si와 Al이 찰흙 시료에 많이 함유되어 있음을 알 수 있지만, 자성 이온인 Ti와 Mn은 극히 적은 양이 들어

Table 1. Chemical compositions of the clay sample by XRF.

(wt %)

Sampling site	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_4	L.O.I	Total
Shinpyeongli	63.59	16.81	8.03	1.24	0.01	0.28	0.76	1.61	0.75	0.04	7.11	100.03

*. Fe_2O_3 : Total Fe　　**. L. O. I : Loss on Ignition

있음을 알 수 있다. 함철고토광물을 많이 함유한 현무암에서 유래된 제주도 찰흙에는 α-FeOOH와 α-Fe_2O_3와 같은 산화철의 함유량이 높을 것으로 예측 되었지만, Table 1에 기록된 바와 같이 Fe_2O_3 함량은 8.03 wt%로 화산회토의 Fe_2O_3 함량[4]-[6] 보다는 낮았다.

2. X-선 회절 분석

Fig. 1은 신평리 지역에서 채취된 찰흙 시료에 대한 상온에서의 X-선 회절도이다. Fig. 1의 회절 패턴과 회절선의 상호 비교를 통해서 quartz(SiO_2)와 plagioclase ($NaAlSi_3O_8$)에 기인한 회절 피크가 다수를 이루고 있음을 알 수 있다. 회절각 $2\theta = 19.8°$, 34.9°, 44.5° 부근에서 mica, kaolinite, olivine 등으로 추정되는 점토 광물의 회절 피크가 관측되었다.

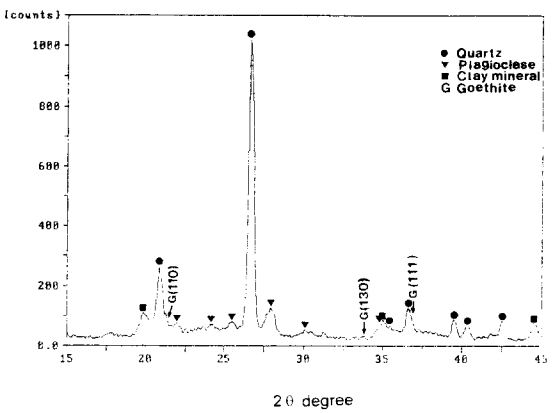

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of clay sample collected in Shinpyeongli.

본 연구의 대상인 goethite(α-FeOOH)는 토양에서 가장 흔한 수화 Fe 산화물로서 α-AlOOH와 동형 구조를 가지며 [Fe(O, OH)$_6$] 팔면체의 double chain으로 구성되어 있어서 ABABAB… 순서로 [001]을 따라 이들의 적층면과 O와 OH의 육방밀집 배열로 보여질 수 있다. goethite는 Fig. 1에 표시한 4.18 Å(110), 2.69 Å(130), 2.49 Å(111)에서의 X-선 회절 피크에 의해 쉽게 식별할 수 있지만, 실제로 Fig. 1에 나타낸 제주도 찰흙 시료에 대한 X-선 회절도에서는 gethite의 회절 피크를 확인할 수 없었다. 토양에 가장 흔한 산화철 광물로 알려진 goethite는 그 함량이 약 7 % 이상일 때에만 XRD로 검출이 가능하다는 사실이 Kodama 등에 의해 밝혀졌으며[20], Brown은 goethite 격자내에 치환된 Al 함량이 증가할수록 회절선의 위치가 변하여 다른 광물들의 회절선의 위치와 겹쳐져 회절선폭이 넓어지기 때문[21]에 XRD에 의한 goethite의 실재를 밝히기가 어렵다고 하였다. Fig. 1에서 goethite에 의한 회절 피크가 분명치 않은 것은 goethite 격자에 치환된 많은 Al 이온으로 인해 회절선의 2θ 위치가 약간 이동되어 quartz(2.44 Å)나 혹은 plagioclase (2.44 Å, 2.52 Å)의 강한 회절 피크와 겹쳐져 회절선폭이 넓어졌기 때문으로 생각된다.

dithionite-citrate로 추출되는 철(Fe_d)과 oxalate로 추출되는 철(Fe_o) 함량의 차(Fe_d-Fe_o)는 토양 중 입자크기가 작은 goethite나 hematite와 같은 결정질 산화철의 함량을 의미한다. [22] 본 실험에 사용된 찰흙 시료에서 화학적 선택 추출법으로 측정된(Fe_d-Fe_o)값이 11.5 g/kg을 보여 결정질 goethite가 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다. [6]

따라서 제주도 찰흙 시료에 들어있는 goethite는 격자구조내에 치환된 불순물 Al 이온의 함량이 높은 것으로 보여진다.

3. Mössbauer 분광 분석

20 K의 저온에서부터 상온(295 K) 영역에 걸쳐 찰흙 시료에 대한 Mössbauer spectrum을 취하였다. 이 때 20 K부터 100 K까지는 20 K와 30 K 간격으로 150 K부터 상온까지는 25 K 간격으로 spectrum을 취하였다. Mössbauer 효과에 의해 나타난 sextet와 doublet는 Lorentzian 선형식

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

을 이용하여 최소자승법으로 각각의 스펙트럼에 맞추었다. 여기서 A_i, Γ_i, V_i는 i번째 공명흡수선의 면적, 선폭, 위치를 각각 나타낸다.

찰흙 시료에 대한 Mössbauer spectrum들 중에서 일부를 Fig. 2에 나타내었다. 상온 spectrum은 모두 상자성 제 2철(Fe^{3+})이온과 제 1철(Fe^{2+})이온의 사중극자 분열에 의한 2개의 doublet로 구성된다. 상자성 D1과 D2 성분의 이성질체 이동값이 0.25 mm/s와 1.05 mm/s, 공명흡수면적비가 96 %:4 %의 값을 갖는 것으로 나타나서, Fe이온은 거의 대부분 산화된 강한 공유결합성 +3가 임을 알 수 있다. 그리고 Fe^{3+}의 사중극자 분열값이 0.54 mm/s의 값을 갖는 것으로 나타나 순수 α-FeOOH의 값과 거의 일치함을 보여서 팔면체 자리에 있는 Fe^{3+}의 trigonal field에 의한 국부적 대칭성은 비교적 좋은 상태인 것으로 추정된다.

토양에서 Fe^{3+}에 의한 doublet D1은 비결정질 ferrihydrite, lepidocrocite(γ-FeOOH), 초상자성 goethite(입자 크기가 매우 작거나 또는 Al이 치환된 goethite) 또는 halloysite와 같은 규산염 광물과 점토광물의 구조철로 인해 나타날 수 있고, Fe^{2+}에 기인한 doublet D2는 amphiboles와 pyroxenes와 같은 함철 일차광물의 구조철로부터 나타날 수 있다. [23] 그러나 Fig. 1에 나타낸 찰흙 시료의 X-선 회절도에서 ferrihydrite와 lepidocrocite 및 goethite에 의한 회절 피크는 확인할 수 없었지만, 화학적 선택 추출방법에 의한 결과[6]에서는 찰흙 시료에 소량의 ferrihydrite와 많은 결정질 goethite가 함유되어 있음이 확인되었다. 특히 lepidocrocite는 토양에서 goethite 다음으로 흔히 발견되는 철광물로서 순수 γ-FeOOH의 Néel 온도는 약 77 K이고 약 4 K에서 458 kOe의 포화 초미세자기장을 가진다. [7], [23] 현재까지 제주도의 토양에서 lepidocrocite를 확인한 보고가 전연 없을 뿐만 아니라 Fig. 2에서 자성 산화물의 초미세자기분열로 인한 sextet S1이 lepidocrocite의 Néel 온도인 77 K 이상의 온도 영역에서도 나타남을 볼 수 있고 포화 자기장값에 있어서도 lepidocrocite의 자기장 값보다 크게 나타났기 때문에 Fig. 2의 상온과 20 K spectrum에 나타난 doublet D1과 sextet S1의 성분에서 lepidocrocite는 고려하지 않았다. 그러므로 찰흙 시료의 상온 spectrum을 구성하는 Fe^{3+} doublet D1는 주로 초상자성 goethite와 ferrihydrite 및 Fe-bearing silicate minerals의 구조철에 기인한 것으로 해석되며, Fe^{2+} doublet D2는 augite 혹은 chlorite와 같은 일차 광물의 구조철에 기인한 것으로 해석된다. [6]

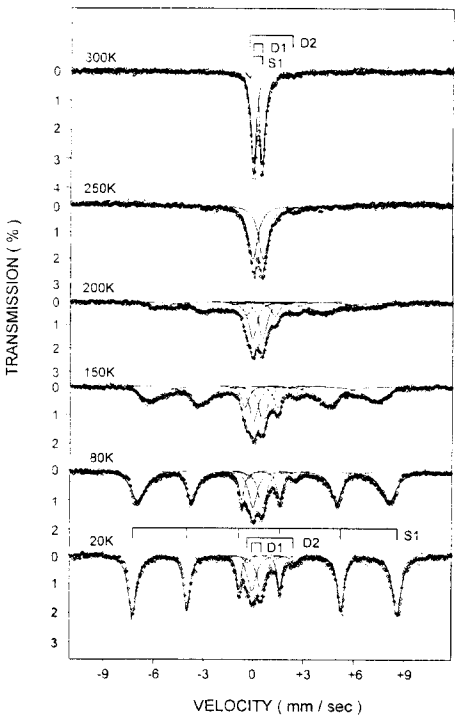

Fig. 2. Mössbauer spectra of clay sample collected in Shinpyeongli at various temperatures.

20 K에서 취한 찰흙 시료에 대한 Mössbauer spectrum은 상온 spectrum과는 달리 중앙의 Fe^{3+} doublet D1의 공명 흡수면적이 감소하는 대신에 초미세 자기분열에 의한 magnetic sextet S1이 뚜렷이 나타난다. 이 spectrum에 나타난 sextet S1은 goethite의 초미세자기 분열에 기인한 것이다. 상온 spectrum에서 초상자성을 보였던 goethite의 초미세자기장값이 492 kOe이었으며, 이 값은 18 K에서 얻어진 합성 goethite의 초미세자기장값 505 kOe[15]과 비교해 볼 때 약 13 kOe 만큼 차이를 보이고 있다. 이처럼 토양에 들어있는 goethite의 초미세자기장값이 순수 goethite나 합성 goethite의 자기장값보다 작은 것은 goethite 격자내의 미세한 Fe 원자들의 집단자기여기[25]-[26]나 goethite 격자내의 Fe^{3+}(이온 반경 0.51 Å)과 반자성 Al^{3+}(이온 반경 0.64 Å)을 포함한 비자성 양이온들과의 동형 치환으로 인한 내부 자기배열의 붕괴[8], [11]에 기인하는 것으로 해석되어지고 있다. Al을 치환시켜 합성한 goethite에서

는 Al^{3+}의 치환량을 증가시킴에 따라 초미세자기장값이 선형적으로 감소한다는 사실이 Mössbauer 효과에 의해서 입증되고 있다. [14], [16] 찰흙 시료에 함유된 goethite의 초미세자기장값이 순수 goethite의 값보다 작게 나타난 것은 goethite내에 치환된 반자성 Al^{3+}들이 Fe^{3+}의 이웃 원자처럼 작용하여 Fe-O-Fe 리간드를 경유하는 전자의 supertransfer 기여를 방해함으로써 $Al^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ 초교환 상호작용이 $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ 초교환 상호작용에 비해 작아졌기 때문으로 생각된다. [27]-[30] Al^{3+}이 치환된 토양 goethite에서는 격자내의 Fe^{3+} 주변에 분포한 Al^{3+}의 형태와 국소적 비균질이 자기 전이온도의 저하와 더불어 초미세자기장값을 감소시키는 요인이 될 것으로 생각된다. 따라서 goethite의 초미세자기장에 영향을 미치는 요인들 중에서 입자 크기의 효과는 20 K의 저온으로 줄였기 때문에 찰흙 시료에 함유된 goethite의 초미세자기장값의 감소는 goethite의 Fe^{3+}와 치환된 반자성 Al^{3+}에 주로 기인하는 것으로 보여진다.

토양에 들어있는 goethite는 대부분 Al^{3+}이 치환된 α-$(Fe_{1-x}Al_x)OOH$의 조성을 갖는 것으로 Mössbauer 효과에 의해 확인되고 있다. [11], [13], [20] 여기서 x는 치환된 Al 이온의 mol%이다. 본 연구에서는 찰흙 시료에 함유된 goethite의 격자 구조에서 Fe^{3+}와 치환된 반자성 Al^{3+}의 함량을 Amarasiriwardena 등[15]이 제안한 실험식으로 구하였다.

$$\text{측정 온도 } 16\pm2\text{ K}: B_{aver} = 505(1)(\text{kOe}) - 84(6)\,x \quad (2)$$

이 식으로부터 계산된 goethite 내의 반자성 Al^{3+}의 치환량은 약 15.5 mol% 이었다. 그러나 실제 Al 치환량은 측정 온도 20 K가 (2)식의 온도 16 ± 2 K보다 약간 높기 때문에 15.5 mol%보다 약간 낮을 것으로 추정된다.

Fig. 2에 나타낸 20 K에서 취한 spectrum에서는 magnetic sextet S1의 흡수선폭이 비교적 날카롭게 나타났지만, 80 K 이상에서부터는 흡수선폭이 온도 변화에 따라 넓어지고 있다. 이처럼 온도 변화에 따라 흡수선폭의 크기가 증가하면서 magnetic sextet가 상자성 doublet으로 붕괴되는 현상은 미세한 goethite 입자에 대한 Mössbauer spectrum의 꼴과 매우 유사하였다. [11] Fig. 2의 200 K와 225 K 사이의 온도 영역에서 흡수선폭의 크기가 증가하는 현상은 초상자성 완화가 빠르게 진행됨을 보여준다. 일반적으로 Mössbauer spectrum의 꼴은 완화 시간에 크게 의존하는데, 단축 비등방성을 갖는 고립된 미세 입자의 초상자성 완화 시간 τ는

$$\frac{KV}{k_B T} > 1 \text{ 인 경우 } \tau \cong \frac{M_s \pi^{\frac{1}{2}}}{K\gamma_0}\left(\frac{KV}{k_B T}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (3)$$

로 주어진다. [26], [31] 여기서 K는 자기 비등방성 에너지 상수, V는 부피, γ_0는 자기회전비율, k_B는 Boltzmann 상수, M_s는 부격자 자기화의 합, T는 측정 온도이다. ^{57}Fe을 source로 사용한 Mössbauer 효과에서 $\tau > 10^{-8}$ s 이면 자기적으로 분열된 sextet spectrum이 관측되지만, $\tau < 10^{-8}$ s 이면 한 두개의 날카로운 흡수선이 나타난다. 순수 goethite의 완화 시간 10^{-9} s [32]가 Mössbauer 효과의 완화 시간 10^{-8} s 보다 작기 때문에 Fig. 2에서 시료의 흡수선폭이 넓어지는 이유를 초상자성 완화 효과만으로는 설명이 어렵다. $\tau = 10^{-8}$ s 의 Mössbauer 분광법에서 초상자성 완화가 일어날 수 있는 조건은

$$V < \frac{2.3 k_B T}{K} \quad (4)$$

로 계산된다. (4)식으로부터 goethite 입자가 초상자성 완화를 일으킬 수 있는 임계 직경은 약 70 Å으로 계산되지만, Kündig 등[32]과 Van Der Kraan과 Van Loef [33]는 평균 grain size가 100 Å 보다 작은 산화철 입자에서 초상자성 완화 현상이 일어남을 관측하였다. Fig. 1의 XRD 패턴에서 goethite에 의한 회절 피크가 분명치 않았으나 Fig. 2에서 goethite가 초상자성 완화 현상을 보였으므로 찰흙 시료에 함유된 goethite 입자의 크기는 약 100 Å 이하일 것으로 추정된다.

Fig. 3은 찰흙 시료에 함유된 goethite의 온도 변화에 따른 초미세자기장값의 변화를 나타내었다. goethite의 초미세자기장값은 20 K에서부터 175 K까지는 매우 느리게 감소하다가 200 K에서부터는 급격히 감소하여 약 250 K 부근에서 0으로 떨어짐과 동시에 magnetic sextet S가 상자성 doublet로 붕괴되어 기존의 층형 규산염 광물의 구조철에 기인한 상자성 doublet D1의 세기가 증가하였다. 이것은 찰흙 시료에 함유된 goethite의 Néel 온도가 250 K 부근에 존재하고 있음을 가리킨다. 실제로 온도에 따른 초미세자기장값의 변화를 스핀값이 s = 5/2 인 Brillouin 함수로 외삽시킨 결과 goethite의 포화 초미세자기장값은 0 K에서 약 498 kOe, magnetic ordering 온도는 약 250 K로 나타났기 때문에 위의 사실과 잘 일치하고 있다. 제주도 찰흙 시료에 함유된 goethite와 순수 goethite의 Néel 온도 차이는 약 143 K로 나타난다. 이

처럼 찰흙 시료에 들어있는 goethite의 Néel 온도가 크게 낮아진 것은 goethite 격자의 Fe^{3+} 자리를 대신 차지한 약 15.5 mol%의 반자성 Al^{3+}에 기인한 것으로 보여지는데, 이런 현상은 반자성 Al^{3+}의 치환량 x가 증가할수록 α-$(Fe_{1-x}Al_x)OOH$의 Néel 온도가 낮아진다고 보고한 Fleisch 등[34]의 결과와도 잘 일치하고 있다. 외삽 결과로 얻어진 goethite의 포화 초미세자기장값 역시 순수 goethite의 값보다 약 8 kOe 만큼 작게 나타났는데, 이 또한 반자성 Al^{3+}의 치환으로 인하여 goethite 격자에서 magnetic dilution를 초래했기 때문으로 보여진다. 합성 Al-치환 goethite에서 Al^{3+}의 치환 mol% 당 포화 초미세자기장이 0.52 kOe 비율로 감소한다는 Fysh와 Clark [14]의 결과를 토대로 하여 계산한 결과 찰흙 시료에 함유된 goethite의 포화 자기장값은 약 498 kOe로 나타났다. 이 포화 초미세자기장값은 실험값을 Brillouin 함수로 외삽한 결과값과 잘 일치하고 있다. 그러므로 찰흙 시료에 함유된 goethite의 포화 초미세자기장값의 감소와 Néel 온도의 저하는 goethite 격자 구조에서 Fe^{3+} 자리를 반자성 Al^{3+}이 대신 차지함으로써 발생한 magnetic dilution에 주로 기인한 것으로 해석할 수 있다.

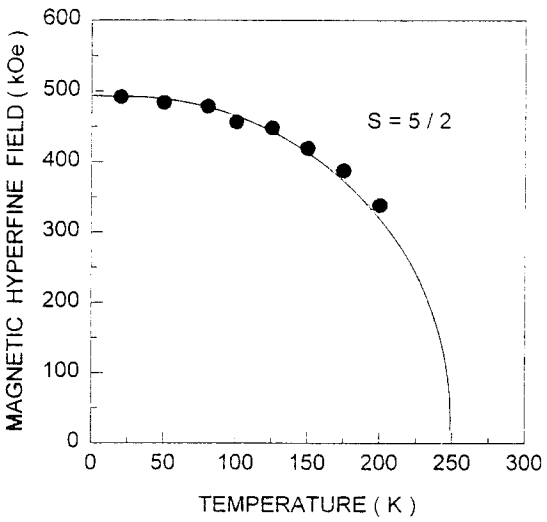

Fig. 3. Variation of magnetic hyperfine field as a fuction of temperature for the component of Al-substituted goethite in Shinpyeongli clay.

Fig. 4는 찰흙 시료내의 goethite에 대한 이성질체 이동값의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 20 K에서부터 온도가 증가함에 따라 이성질체 이동값이 선형적으로 감소함을 나타내었는데, 이러한 이성질체 이동값의 온도 의존성은 2차 Doppler 효과 때문에 나타난 것으로 해석할 수 있다. [31] 2차 Doppler 효과 즉, 단위 온도당 이성질체 이동의 변화량 $d\delta/dT$ 의 이론값은 -0.000731 mm/s K 이며, 찰흙 시료에 함유된 goethite에 대한 2차 Doppler 효과가 -0.00075 mm/s K의 값을 갖는 것으로 나타나 이론값과 일치하는 것을 알 수 있다.

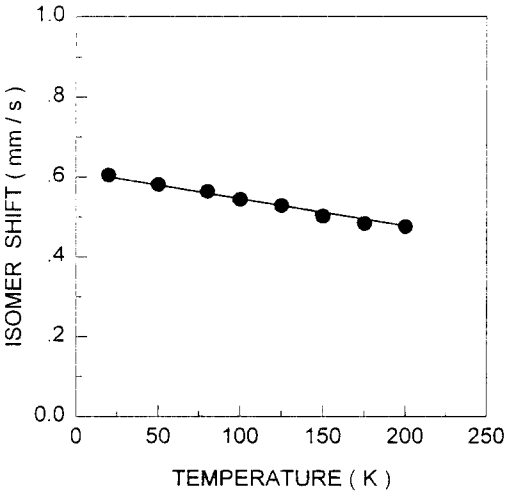

Fig. 4. Temperature dependence of isomer shift for the component of Al-substituted goethite in Shinpyeongli clay.

찰흙 시료에 들어있는 goethite의 사중극자 분열값은 Néel 온도 이상의 온도 영역에서는 온도 변화와 Al^{3+}의 치환 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 그러나 50 K에서부터 225 K 사이의 온도 영역에서는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 사중극자 분열값의 변화가 -0.01 mm/s ~ -0.06 mm/s의 값을 가지므로 반자성 Al^{3+}의 치환 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 295 K에서 찰흙 시료에 들어있는 goethite의 사중극자 분열값은 0.54 mm/s로서 순수 goethite에 비해 약간 증가된 값을 나타내었다. 이것은 반자성 Al^{3+}이 goethite 격자 구조의 Fe^{3+} 자리를 대신 차지하여 Fe^{3+}의 자기 모멘트와 c-축의 사이각을 변화시켰거나 아니면 Al^{3+}이 Fe^{3+} 보다 이온 반경이 커서 격자 수축이 균일하게 이루어지지 않았기지 때문에 나타난 것으로 생각된다.

Fig. 6은 찰흙 시료에서 반자성 Al^{3+}이 치환된 goethite의 환산 온도에 대한 환산 초미세자기장값의 변화

를 나타낸 것이다. Mössbauer 실험값과 spin 값이 s = 5/2 인 Brillouin 이론 곡선값이 오차 범위내에서 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 이것으로부터 찰흙 시료에서 Al^{3+}이 치환된 goethite 내의 Fe^{3+} 들은 s = 5/2로 high spin 상태의 +3가 Fe임을 알수 있다.

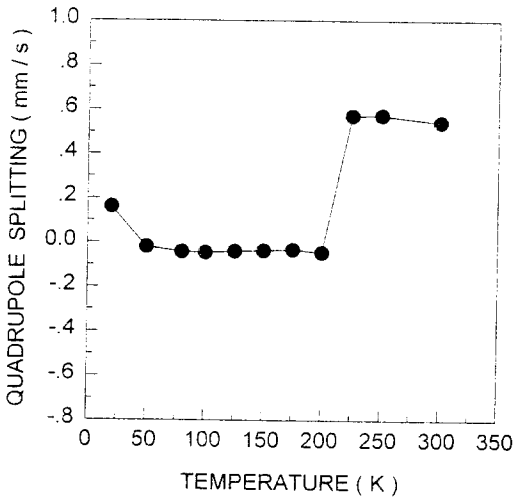

Fig. 5. Variation of quadrupole splitting as a function of temperature for the component of Al-substituted goethite in Shinpyeongli clay.

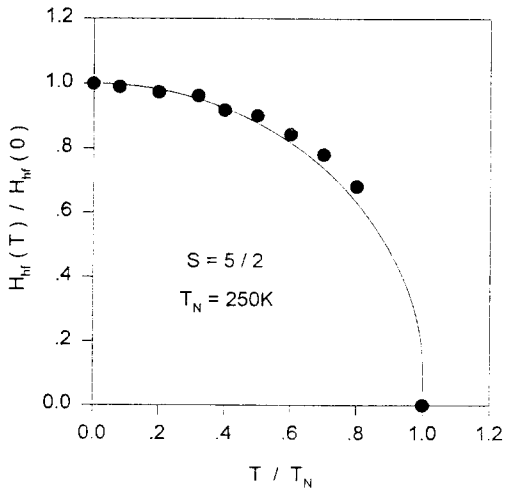

Fig. 6. Variation of reduced magnetic hyperfine field as a function of reduced temperature for the component of Al-substituted goethite in Shinpyeongli clay.

Ⅳ. 결 론

제주도 신평리에 위치한 논에서 채취한 찰흙 시료에 대한 X-선 회절 분석에서 quartz와 plagioclase와 같은 규산염 광물이 주종을 이루었으나, goethite는 격자내에 Al 이온과 같은 불순물이 다량으로 Fe 이온과 치환되었음을 볼 수 있었다. 찰흙 시료에 함유된 goethite의 입자 크기는 295 K의 Mössbauer spectrum에 나타난 초상자성 완화 현상으로부터 약 100 Å 이하일 것으로 추정되었고, Fe 이온은 대부분 산화된 high spin 상태의 +3가 Fe임을 알 수 있었다. goethite 격자에서 약 15.5 mol%의 Al^{3+}이 Fe^{3+}과 치환되었고, Néel 온도는 약 250 K로 나타나 순수 goethite의 온도에 비해 크게 감소하였다. goethite의 사중극자 분열값은 Néel 온도 이상에서는 온도 변화와 Al^{3+}의 치환에 거의 영향을 받지 않으나, Néel 온도 이하에서는 반자성 Al^{3+}의 치환에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 Al^{3+}이 치환된 goethite 입자의 2차 Doppler 효과는 이론값과 좋은 일치를 보였다. 찰흙 시료에 함유된 goethite의 초미세자기장값은 492 kOe로 나타나 순수 goethite의 값보다 약 13 kOe만큼 감소된 값을 나타내었고, 외삽 결과로 얻어진 포화 초미세자기장값 역시 약 498 kOe의 값을 나타내어 순수 goethite의 값보다 약 8 kOe 만큼 감소된 것으로 나타났다. 이것들은 약 15.5 mol%의 반자성 Al^{3+}이 goethite 격자에서 Fe^{3+}과 치환됨에 따라 Fe^{3+} 주변에 생긴 Al^{3+}의 국소적 비균질에 기인하거나 혹은 반자성 Al^{3+}들이 Fe^{3+}의 이웃처럼 작용하여 전자의 supertransfer 기여를 방해함으로써 생긴 magnetic dilution에 영향을 받은 것으로 해석될 수 있다.

참 고 문 헌

[1] G. Bate, in FERRITES : Proceedings of the International Conference, Japan, 1980 (Center for Academic Publications, Tokyo, Japan, 1982) p. 509.

[2] B. S. Clausen, S. M rup, H. T psoe, R. Candia, E. J. Tensen, A. Baranski, and A. Pattek, J. Phys. (Paris) Colloq. 37, C6-245 (1976).

[3] S. W. Charles and J. Popplewell, IEEE Trans. Magn. MAG-16, 172 (1979).

[4] J. S. Shin and R. Tavernier, J. Miner. Soc. Korea **1**(1), 40 (1988).

[5] 송관철, 유순호, 한국토양비료학회지, **24**(2), 86 (1991).

[6] 강동우, 고정대, 김두철, 홍성락, 송관철, 한국토양비료학회지, **30**(1), 1(1997).
[7] G. J. Long, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry Vol. **2**, Plenum Press, New York and London(1987) pp. 531-547.
[8] C. Janot and H. Gibert, Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr. **93**, 213(1970).
[9] D. G. Schulze, Soil Sci. Soc. Am. J. **45**, 437 (1981).
[10] A. S. Campbell and U. Schwertmann, J. Soil Sci. **35**, 569(1984).
[11] J. M. Bigham, D. C. Golden, L. H. Bowen, S. W. Buol, and S. B. Weed, Soil Sci. Soc. Am. J. **42**, 816(1978).
[12] U. Schwertmann, E. Murad, and D. G. Schulze, Geoderma **27**, 209(1982).
[13] D. D. Amarasiriwardena, E. De Grave, L. H. Bowen, and S. B. Weed, Clays and Clay Miner. **34**, 250(1986).
[14] S. A. Fysh and P. E. Clark, Phys. Chem. Minerals **8**, 180(1982).
[15] D. D. Amarasiriwardena, L. H. Bowen, and S. B. Weed, Soil Sci. Soc. Am. J. **52**, 1179(1988).
[16] D. C. Golden, L. H. Bowen, S. B. Weed, and J. M. Bigham, Soil Sci. Soc. Am. J. **43**, 802(1979).
[17] B. A. Goodman and D. G. Lewis, J. Soil Sci. **32**, 351(1981).
[18] A. Govaert, C. Dauwe, J. De Sitter, and E. De Grave, J. Phys. (Paris) Colloq. 37, C6-291 (1976).
[19] E. Murad, Mineral. Mag. **43**, 355(1979).
[20] H. Kodama, J. A. McKeague, R. J. Tremblay, J. R. Gosselin, and M. G. Townsend, Can. J. Earth Sci. **14**, 1(1977).
[21] G. Brown, Associated Minerals, Mineralogical Society, Monograph 5(1980) pp. 361-410.
[22] C. Mizota and L. P. van Reeuwijk, Clay mineralogy and Chemistry of Soils formed in Volcanic material in Diverse climate regoins, Soil Monograph 2, ISRIC, Wageningen, Netherlands.
[23] R. L. Parfitt, C. W. Childs and D. N. Eden, Geoderma. **41**, 223(1988).
[24] G. J. Long and F. Grandjean, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Materials Science, Plenum Press, New York and London (1993) pp. 115-126.
[25] S. M rup and H. Tops e, Appl. Phys. **11**, 63 (1976).
[26] J. L. Dormann and D. Fiorani, Magnetic Properties of Fine Particles, North-Holland Delta Series(1992) pp. 125-134.
[27] S. Geller et al., J. Phys. Chem. Solids **23**, 5125 (1962).
[28] C. S. Kim, Y. R. Um, S. I. Park, S. H. Ji, Y. J. Oh, J. Y. Park, S. J. Lee, and C. H. Yo, IEEE Trans. Magn. **30**, 4918(1994).
[29] E. Murad, J. Phys. E(GB) **17**, 736(1984).
[30] J. M. D. Coeyand G. A. Sawatzky, J. Phys. C (GB) **4**, 2386(1971a).
[31] 옥항남, 뫼스바우어 분광학, 민음사, 한국(1983), pp. 85-108.
[32] T. Shinjo, J. Phys. Soc. Japan **21**(5), 917(1966).
[33] W. H. K ndig, H. B mmel, G. Constabaris, and R. H. Lindquist, Phys. Rev. **142**, 327(1966).
[34] A. M. Van Der Kraan and J. J. Van Loef, Phys. Lett. **20**, 614(1966).
[35] J. Fleisch, R. Grimm, J. Grubler, and P. Gutlich, J. Phys(Paris) Colloq 41, C1-169(1980).

한국자기학회지 Volume 7, Number 4, August 1997

Mössbauer Effect on the Influences of Substituted Al^{3+} of Goethite in Clay of Cheju Island

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

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

Kwan Cheol Song

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

(Received 3 August 1997, in final form 21 August 1997)

In order to study the effect of substituted Al^{3+} of goethite, which was collected from Shinpyeongli in Cheju Island, we used X-ray diffractometer and Mössbauer spectrometer. In X-ray diffraction analysis, the X-ray diffraction peaks of goethite are not detected due to the high substituted Al contents of goethite. Isomer shifts indicated that the valence of Fe ions is almost oxidized trivalent of high spin state. It is believed that the contents of substituted diamagnetic Al^{3+} for Fe^{3+} is about 15.5 mol%. It seems that Néel temperature and saturated magnetic hyperfine field of the clay goethite are about 250 K and 498 kOe, respectively. For the temperature lower than Néel temperature, quadrupole splittings of the clay goethite are greatly influenced by Al^{3+} substitution. It is believed that the high decrease of Néel temperature and magnetic hyperfine field of the clay goethite results from the magnetic dilution produced by substituting the diamagnetic Al^{3+} for Fe^{3+}.