[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 18, No. 3 (2008)

DOI: 10.3740/MRSK.2008.18.3.143

제주 남서부지역 스코리아의 철 화합물에 대한 미시적 연구

최원준 · 고정대†
제주대학교 물리학과 제주시 아라1동 1번지

Microscopic Study of Fe Compounds Containing Scoria in the South Western Area of Jeju

Won Jun Choi and Jeong Dae Ko†
Department Of Physics, Cheju National University #1, Ara-1 Dong, Jeju-si, 690-756, Korea

(2007년 12월 17일 접수 : 2008년 3월 4일 채택)

Abstract Fe compounds in scoria as distributed in the south-western area of Jeju Island were investigated using X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffractometry, and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. The samples were prepared from four parasite volcanoes. It was found that these samples are typical basalt comprised of SiO_2, Al_2O_3, Fe, and silicate minerals. The Mössbauer spectra showed doublets for olivine, pyroxene, and ilmenite as well as sextets for hematite and magnetite. The valence state of Fe is chiefly a 3+ charge state with a slight 2+ charge state. It is expected that these results will add to the body of information related to the formation mechanisms of Jeju Island.

Key words scoria, XRD, XRF, Mössbauer, iron compound.

1. 서 론

제주도의 형성은 제4기 플라이스토세의 화산활동 결과로 이루어졌다고 알려져 있으며[1] 이후로도 지표의 물질들은 풍화작용과 변성작용에 의해 변화되어 왔다. 이와 함께 소규모의 폭발적 분화에 의해 수백 미터 상공으로 분출된 쇄설물들이 화구주변에 퇴적되어 만들어진 작은 화산체가 368개 분포하고 있으며 이것을 화쇄구(火碎丘, pyroclastic cone)라 한다. 이들 화쇄구를 제주에서는 오름이라 부르며 최근 지질학적, 식물 생태학적으로 학술적 연구 가치가 인정됨은 물론 제주도가 세계자연유산에 등재됨에 따라 많은 관심을 불러 모으고 있다.[2] 이 화쇄구는 화산쇄설성 물질의 종류에 의해 스코리아구, 경석구(輕石丘), 화산회구(火山灰丘)로 세분되며, 화산회구 중에서 퇴적물의 양이 적고 야트막한 환상구(環狀丘)가 화구를 둘러싸고 있는 것을 응회환(tuff ring)이라 하고, 이중에서도 환상구가 매우 낮고 화구만으로 이루어진 것같이 보이는 것을 마르(maar)라고 부른다. 제주도의 화산은 대부분 현무암질 용암분출에 기인된 분화활동이므로 오름의 대부분은 주로 스코리아丘(분석구)이며, 일부 해안지역에서 수중화산활동과 관련된 응회구, 응회환 및 마르도 분포하고 있다. 기생화산의 주성분을 구성하고 있는 스코리아는 마그마 분출시 다공질의 화산사와 같은 분출물들이 모여 이루어져있다. 스코리아는 산업용 타일 등의 건축 자재 등으로 널리 쓰이고 있을 뿐 아니라 친환경 흡착재료의 원료가 되고 있기도 하며, 최근에는 원적외선 효과로 인한 피부 미용 재료로도 각광을 받고 있다.[3]

제주도에 대한 지질학적 광물학적 연구는 1925년 S. Nakamura[4] 등이 최초로 수행된 이래, 여러 분야에서 다각적인 방법을 통해 제주도 화산암, 토양과 토기의 성분에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다.[5-6] 이 중에서 Mössbauer 분광법은 높은 분해능을 가지고 있다는 장점으로 인해 반도체, 자성체뿐만 아니라 광물, 토기 등에 대한 연구에도 널리 이용되어 왔으며.[7-9] 특히 ^{57}Fe 동위원소에 대한 Mössbauer 효과는 원자가 상태 및 Fe^{2+}/Fe^{3+} 비율 등으로부터 물질의 지구화학적 역사 및 암석기술학에 대한 정보를 제공해준다.[10] 이와 함께 X-선 회절법, X-선 형광법[11] 그리고 라만 분광법[12] 등과의 상호 보완적인 연구가 이루어지면 광물의 생성 시기, 구조 분석 등에 대한 정보를 분석할 수 있다. 스코리아에 대한 화학적 조성 및 흡착성에 대한 연구는 많이 이루어져 왔으나[13] Mössbauer분광법을 이용한 스코리아의 철 화합물에 대한 연구는 거의 전무하다. 본 실험실에서는 최근에 제주도 다른 지역에 존재하는 스코리아의 철 화합물에 대해 연구를 진행하였으며,[14-15] 따라서 본 논문에서는 X-선 회절법, X-선 형광법 및 Mössbauer분광법을 이용하여 아직 조사된 바 없

†Corresponding author
E-Mail : jdko@cheju.ac.kr (J. D. Ko)

는 남서부지역에 존재하는 스코리아에 포함된 철 화합물에 대해 물리, 화학적 특성을 조사하고 다른 지역과의 특성을 비교 분석하고자 한다.

2. 실험 방법

본 논문의 스코리아 시료는 제주 남서부에 위치한 4개 지역인 A(수월), B(저지오름), C(영아리), D(군산)에서 채취하였으며 채취장소는 Fig. 1에 나타내었다. 채취된 시료는 공기 중에서 충분히 건조시켜 60 μm 이하가 되도록 분말로 분쇄한 후, X-선 회절분석 및 X-선 형광분석용 시료로 이용하였고, Mössbauer 흡수체로 사용하기 위한 분말시료는 시료의 양이 10 mg/cm^{2}가 되도록 정밀한 측정 후 유압기로 5000 psi의 압력을 가하여 직경 21 mm, 두께 1 mm의 원판모양으로 만들고 Al foil로 양면을 봉하여 사용하였다. X-선 형광 실험을 위해 시료의 함량 0.6 g과 용제(Li2B4O7, lithium tetraborate) 6 g을 혼합하였고 40 kV, 30 mA 조건에서 측정하였다. X-선 회절을 위한 측정은 파장이 1.5425 Å인 CuKα 선을 이용하였고 2θ의 범위는 5 ~ 50°, 전류는 30 mA, 가속 전압은 40 kV 그리고 주사 속도는 4/분으로 하였다. Mössbauer 분광 실험을 위해 Dupont사의 10 mCi Co^{57} 단일 선원을 사용하였고 흡수체와 검출기 사이와의 거리는 120 mm로 유지하였으며 24시간이상 공명흡수선을 측정하였다. 이 때 측정계수가 약 $4\times10^5 \sim 5\times10^5$이 되도록 하였으며 Doppler 속도는 ±12 mm/s가 되도록 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

1. X-선 형광 분석

제주도 남서부 4개 오름 지역에서 채취한 스코리아 시료에 대한 X-선 형광 분석의 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 바와 같이 스코리아 시료의 SiO_2 함량은 43.88 wt%~47.46 wt%이었고, Al_2O_3인 경우 16.04 wt% ~ 17.16 wt%로 나타나고 있으며 총 Fe (Fe_2O_3)는 최저 12.08 wt%에서 최고 13.59 wt%로 분포하고 있다. 이로부터 채취된 시료들은 전형적인 현무암의 성분과 같다는 것을 알 수 있다. SiO_2 함량에 따른 분류에 의하면

Fig. 1. The site of the scoria samples taken from south-western area of Jeju.

시료들의 SiO_2 함량은 43.88 wt% ~ 47.46 wt%로 염기성암으로 분석할 수 있다. 제주도의 화산 폭발로 인한 마그마가 지상으로 분출할 때 생성된 화산쇄설암의 대부분이 염기성암으로 알려져 있으며 스코리아도 화산쇄설암이라는 사실을 고려할 때 동일한 형성과정을 반영한 조직 구조를 지니고 있음을 알 수 있다.[16]

Al_2O_3 함량에 따른 화성암의 분류를 고려했을 때 16.04 wt% ~ 17.16 wt%를 가지는 Al_2O_3의 함량에 비해 CaO+Na_2O+K_2O 함량이 10.50 wt%에서 14.00 wt%로 작은 값을 가지는 고알루미나질로 분류할 수 있다. 한편 화산암에 대한 IUGS(International Union of Geological Sciences)의 화학적 분류에 의하면 Al_2O_3가 16.04 ~ 11.16%이고 Na_2O+K_2O가 4.38 ~ 5.00%로써 전형적인 현무암이라는 것을 알 수 있으며 제주의 스코리아가 현무암질 용암에 의해 형성되었다는 사실과 잘 일치하고 있다.[17]

2. X-선 회절 분석

스코리아 시료에 대한 X-선 회절 측정 결과를 JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction)카드와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 모든 시료에서 강한 회절 피크들은 21.05°, 26.86°의 quartz(SiO_2, Q)에 의한 것임을 알 수 있고, 36.46°, 35.67°, 25.64°의 피크들은 olivine(감람석, O)이며 13.71°, 29.86°, 35.49°, 35.67°부근의 피크들은 pyroxene(휘석, P)이고, 32.48°,

Table 1. XRF data of scoria samples taken from south-western area of Jeju

Sample	SiO_2 wt%	Al_2O_3 wt%	TiO_2 wt%	Fe_2O_3 wt%	MgO wt%	CaO wt%	Na_2O wt%	K_2O wt%	MnO wt%	P_2O_2 wt%	LOI wt%	total wt%
A	45.38	16.06	2.72	13.40	7.37	6.71	2.24	1.55	0.17	0.59	3.82	100.02
B	46.38	16.04	2.29	12.08	6.02	6.79	2.65	1.47	0.15	0.58	5.21	99.65
C	47.46	14.77	2.43	12.63	6.71	8.15	3.01	1.37	0.15	0.52	2.14	99.33
D	43.88	17.16	3.51	13.59	4.15	9.00	2.63	2.37	0.17	1.26	2.32	100.03

LOI: Loss on ignition

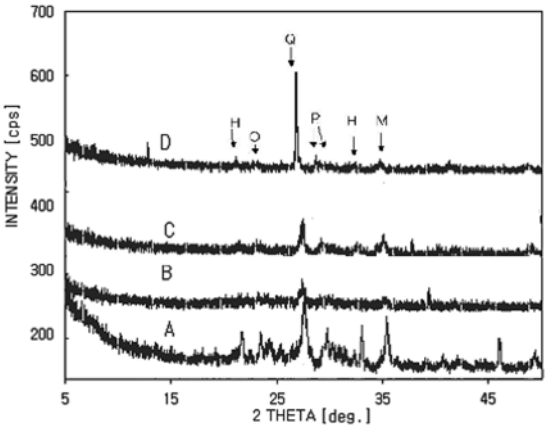

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken from south-western area of Jeju. quartz (Q), hematite (H), magnetite (M), olivine (O), pyroxene (P) and ilmenite (I).

33.42°부근의 피크들은 ilmenite(티탄철석, I) 그리고 24.24°, 33.15°, 35.61°, 49.48°부근의 피크들은 hematite(적철석, H)이다. 한편 C 와 D 시료에서만 보이는 35.42° 부근의 피크는 magnetite (자철석, M)에 의한 피크들 이었다. 이 결과로부터 측정 시료들은 현무암에 포함된 전형적인 광물들로 분포하고 있음을 알 수 있었다. 한편 A, B 시료의 X-선 회절 스펙트럼에서는 스코리아 시료에 포함된 hematite는 약한 피크를 보이고 있으며 이것은 함량이 각각 10%와 7% 이하이므로 피크가 잘 나타나지 않은 것으로 추정된다.[18] 또한 격자 내에서 Al과 Fe이온은 이온반경이 비슷하기 때문에 동형치환이 발생하여 단위세포 매개변수들을 변화시킨다. 따라서 피크 위치를 약간 이동시키거나 질량흡수계수에도 영향을 미쳐 다른 광물들에 의한 피크 위치가 겹쳐짐으로 인해 피크 폭이 넓어지기 때문에 X-선 회절로는 식별이 용이하지 못한 점이 있다. 이처럼 A, B, C 시료인 경우 피크의 폭이 넓어져 있고 피크 위치가 다소 이동되어 나타나고 있기 때문에 정확한 분석을 하기 어렵다.[19] 한편 magnetite에 의한 피크는 A, B 시료에서 나타나지 않았다.

화산회토에 많이 포함되어 있다고 알려진 ferrihydrite는 본 스코리아 시료에서는 볼 수 없었다. X-선 회절법으로 확인할 수 있는 ferrihydrite의 함량은 약 50 g/kg ~100 g/kg 이상이어야 한다는 것을 고려한다면[20] ferrihydrite의 함량은 50 g/kg 이하일 것으로 추정된다. 또한 제주지역 토양 시료에서 확인되고 있는 goethite (FeOOH) 역시 확인되지 않았으며 이외에 사장석 및 조암광물로 사방휘석, 단사휘석 등이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

3. Mössbauer 분광 분석

스코리아 시료에 대해 상온(300K)에서 측정한 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 3과 같다. 이 스펙트럼으로부터 Lorentzian

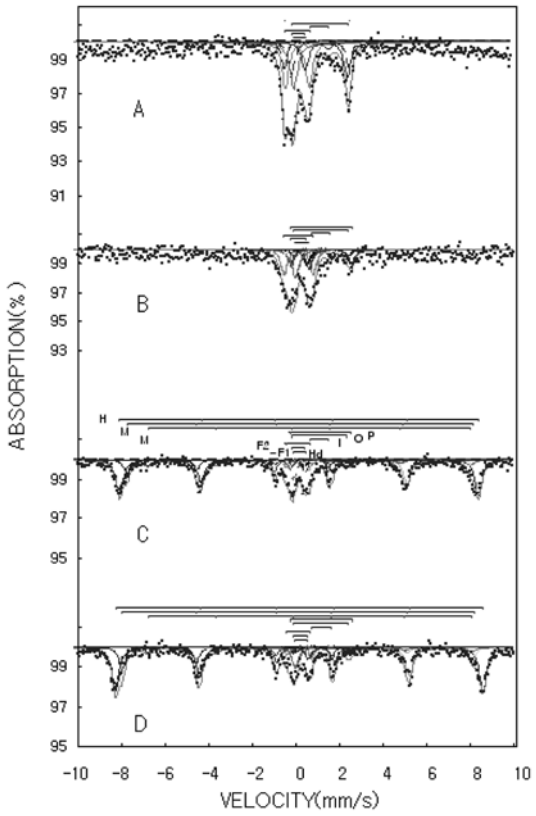

Fig. 3. Mössbauer spectra of the scoria samples taken from south-western area of Jeju. ilmenite (I), olivine (O), pyroxene (P), hematite (H), hematite doublet (Hd), magnetite (M) and Fe^{3+} minerals (F_1, F_2).

함수를 써서 least square fitting법으로 구한 Mössbauer parameter 값들은 Table 2에 나타내었으며 이때 표준편차 값은 0.03 이하 이었다.

A, B 시료인 경우 6개의 이중선으로 분석되었고 C, D 시료인 경우 6개의 이중선과 3개의 6중선으로 분석되었다.

각각의 시료들에서 얻은 3개의 6중선들 중 이전 연구결과로부터 XRD 분석과 비교한 결과 C, D 시료인 경우 3개의 6중선과 1개의 이중선은 hematite와[21] magnetite에 의한[22] 공명흡수선으로 분석되었다. 이들 중 hematite인 경우 단일 6중선과 중앙에 나타난 1개의 이중선으로 분석되었으며 A, B시료에서는 6중선의 hematite와 magnetite에 의한 공명흡수선이 나타나지 않았다. hematite의 I. S. 값은 0.28 mm/s 이었고 *Q. S.* 값은 −0.12 mm/s 이었으며 Hhf (초미세 자기장)값은 513.55 kOe~523.53 kOe이었다. 1개의 이중선이 나타난 원인은 일부 hematite가 100 Å 이하의 크기에서는 초상자성 효과로 인해 초미세자기장이 사라진 것으로 해석된다. *I. S.* 값은 0.22 mm/s~0.27 mm/s, *Q. S.* 값은 0.52 mm/s~0.58 mm/s이었으며 이로부터 철의 원자가 상태는 Fe^{3+}임을 알 수 있었다.

C, D 시료에만 보이는 나머지 2개의 6중선은 magnetite

Table 2. Mössbauer parameters of scoria samples taken from south-western area of Jeju at 300 K

Sample		olivine doublet		pyroxene doublet		illmenite doublet		$Fe^{3+}(F_1)$ doublet		$Fe^{3+}(F_2)$ doublet		hematite doublet		hematite			magnetite−A*			magnetite−B**		
		I.S. mm/s	*Q.S.* mm/s	*I.S.* mm/s	*Q.S.* mm/s	*I.S.* mm/s	*Q.S.* mm/s	*I.S.* mm/s	*Q.S.* mm/s	*I.S.* mm/s	*Q.S.* mm/s	*I.S.* mm/s	*Q.S.* mm/s	*I.S.* mm/s	*Q.S.* mm/s	H_{hf} kOe	*I.S.* mm/s	*Q.S.* mm/s	H_{hf} kOe	*I.S.* mm/s	*Q.S.* mm/s	H_{hf} kOe
A	parameter	1.02	2.97	1.15	2.54	1.15	0.82	0.17	0.58	0.13	1.10	0.22	0.52									
	area(%)	19.04		22.22		4.46		2.43		28.57				23.28								
B	parameter	1.15	2.81	1.13	2.49	1.14	0.82	0.11	0.71	0.10	1.33	0.27	0.63									
	area(%)	15.83		7.7		6.1		16.80		26.39				26.8								
C	parameter	1.15	2.81	1.13	2.48	1.12	0.85	0.18	0.59	0.15	1.16	0.22	0.54	0.28	-0.12	513.55	0.24	0.00	494.57	0.64	0.02	461.07
	area(%)	1.90		2.21		4.4		4.83		5.69				59.42					21.51			
D	parameter	1.15	2.81	1.13	2.49	1.18	0.94	0.21	0.64	0.10	1.06	0.24	0.58	0.28	-0.12	523.53	0.20	-0.09	501.64	0.66	-0.02	461.05
	area(%)	2.94		3.49		4.13		0.75		4.41				61.59					22.77			

*: magnetite [tectrahedral site, Fe^{3+}]

**: magnetite [octahedral site, (Fe^{2+}, Fe^{3+})]

에 의한 사면체 A 자리[tectrahedral site, Fe^{3+}]와 팔면체 B 자리[octahedral site, (Fe^{2+}, Fe^{3+})]의 값으로 분석되었다.[23] A 자리의 *I. S.* 값은 0.20 mm/s~0.24 mm/s, *Q. S.* 값은 0.0 mm/s~0.09 mm/s이었고 H_{hf} 값은 494.57 kOe~501.62 kOe이었으며, B 자리의 *I. S.* 값은 0.64 mm/s~−0.66 mm/s, *Q. S.* 값은 −0.02 mm/s~0.02 mm/s 그리고 H_{hf} 값은 461.05~461.07 kOe로 분석되었다. 따라서 A 자리는 Fe^{3+}인 반면, B 자리의 철 원자는 전자의 비국소화가 일어남에 따라 Fe^{2+}와 Fe^{3+}의 두 원자가 상태가 뚜렷이 구분되지 않고 공존하는 전형적인 magnetite에 의한 공명흡수선임을 알 수 있었다.

A 시료와 B 시료는 제주도 서쪽 지역에 위치한 오름에서 채취된 것이며 C, D 시료는 제주도 남서부에 위치한 오름에서 채취된 것이다. 6중선이 나타나지 않는 A, B 시료의 지역과 C, D 지역의 Mössbauer 스펙트럼이 뚜렷이 구분되는데 이는 완만한 경사를 이루는 서부지역에서의 A, B 지역 오름 들과 비교하여 경사가 가파른 남서부 지역에 위치한 오름인 C, D 지역 시료의 Mössbauer 스펙트럼이 뚜렷이 구분됨을 볼 수 있었다. 이와 같은 A, B 와 C, D 시료에 대한 차이점은 마그마 분출시 시료의 생성환경이나 마그마 분화조건 등의 원인으로 추정된다. 다른 문헌에서도 제주도 여러 지역의 스코리아의 생성시기 또는 환경 등이 다르다고 언급하고 있다. 따라서 화산쇄설물의 구조적 차이를 나타내는 형성 이력에 대한 분석을 할 수 있겠으나 이 지역들 오름에 대한 추가적 연구를 통해 더욱 명확한 결과를 이끌어 낼 필요가 있다.

다른 6개의 이중선 중 3개는 각각 *I. S.* 값이 1.02 mm/s~1.15 mm/s이고 *Q. S.* 값은 2.81 mm/s~2.97 mm/s인 olivine, *I. S.* 값이 1.13 mm/s~1.15 mm/s이고 *Q. S.* 값이 2.48 mm/s~2.54 mm/s인 pyroxene, *I. S.* 값이 1.12 mm/s~1.18 mm/s, *Q. S.* 값은 0.82 mm/s~0.94 mm/s인 ilmenite로써 이전의 결과들과 잘 일치하고 있으며, 이 값들로부터 철의 원자가 상태는 Fe^{2+} 임을 알 수 있었다.[24] 나머지 2개의 2중선은 XRD 분석에서 찾을 수 없었던 또 다른 산화철에 관한 값으로 *I. S.* 값이 0.10 mm/s~0.21 mm/s, *Q. S.* 값은 0.58 mm/s~1.33 mm/s 이므로 *I. S.* 값으로부터 ultrafine Fe^{3+} 로[25] 추정할 수 있으나 정확한 광물의 형태는 알 수 없었다.

일반적으로 hematite는 950ºC 이상의 고온에서 ilmenite와 완전 고용체를 이루는 것으로 알려져 있다.

Table 2에서는 Mössbauer 공명흡수선으로부터 철 화합물의 함량비를 비교한 값을 나타내었다. 이 결과에서 나타났듯이 hematite 함량은 약 42.85%이었고 magnetite의 함량은 22.60%이었으며 olivine은 9.93%, pyroxene은 8.89%, ilmenite는 4.81%이었다. 나머지 $Fe^{3+}(F_1, F_2)$ 산화철 광물들은 각각 6.20%, 6.26%를 이루고 있다. 따라서 스코리아에 포함된 철 화합물의 대부분은 적철석 계열의 산화철 성분 형태로 존재함을 알 수 있다.

제주 화산암의 철 화합물들은 대부분 규산염계열의 철 산화물들로 원자가 상태가 Fe^{2+}인 olivine, ilmenite, pyroxene 들인데 비해 본 스코리아 시료들에서는 이들의 함량이 비교적 적은 반면 주성분인 적철석 계열의 산화철에 대한 *I. S.* 값의 범위는 0.22 mm/s~0.28 mm/s로 대부분 Fe^{3+} 상태로 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 지하 내부 암석으로 존재했던 화산암에 비해 본 시료들의 생성조건이 화산분출에 의한 화산쇄설암으로써 지표면에서 간헐적 분출에 의해 공기 중에서 생성되었기 때문이라 해석되어 진다.[26]

4. 결 론

제주 남서부 4개 오름 지역에서 채취한 스코리아 시료들에 대한 철 화합물들의 물리 화학적 특성을 조사한

결과를 요약하면 다음과 같다.

XRF 분석을 통해 고알루미나질 화성암과 전형적인 현무암으로 분류할 수 있었으며 총 Fe의 함량이 12.08 wt%에서 13.59 wt%로 분포되어있는 고철질 광물임을 알 수 있었다. X-선 회절 분석으로부터, 채취된 시료들은 SiO_2와 같은 규산염 광물과 olivine, pyroxene, ilmenite, hematite와 magnetite등의 광물이 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

시료들에 대한 Mössbauer스펙트럼으로부터 olivine, pyroxene, ilmenite 그리고 다른 Fe^{3+}의 철 화합물에 의한 이중선들과, 일부 시료에서는 6중선을 볼 수 있었으며, 중앙에 있는 1개의 2중선은 hematite의 입자 크기 효과에 의한 초상자성 2중선으로 추정되었다. 이들 성분들의 Mossbauer 면적비를 비교하여 스코리아에 포함된 철 화합물의 대부분은 적철석 계열의 산화철 성분 형태로 존재함을 알 수 있었다. 이들의 *I. S.* 값으로부터 본 시료들에 함유된 철 화합물들의 산화상태는 대부분 hematite와 magnetite에 의한 Fe^{3+}상태임을 확인하였으며 ilmenite, pyroxene, olivine에 의한 Fe^{2+}상태도 포함되어 있음을 알 수 있었다.

이 시료들에 대해 기존의 Mössbauer 연구와 비교 분석한 결과, A, B시료와 같이 magnetic hyperfine splitting이 나타나지 않는 서부 지역의 시료는 제주의 북동부 지역 시료의 구조 형태와 유사하고, C, D와 같이 magnetic hyperfine splitting이 나타나는 남부 지역의 시료는 동부 지역 및 중산간 지역시료의 구조와 유사한 형태를 보이고 있으나 뚜렷한 지역별 구조의 경계선을 찾기에는 미흡한 면이 있다. 따라서 보다 체계적인 지역별 분석을 위해서는 이들 지역의 시료들에 대해 추가적 실험을 통해 화산쇄설물의 형성 이력을 규명하기위한 정밀한 분석이 필요하다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. The Geological Society of Korean, Korean Geological Features, pp. 293-295, Sigma Press, Seoul, (2002).
2. D. I. Oh, Ph. D. Thesis (in Korean), pp. 12-18, Cheju National Univ., Jeju, (2004).
3. S. W. Lee and S. H. Suh, J. Arch. Inst. Korean, **9(**1), 403 (1989).
4. S. Nakamula, The Globe(Chikyu), **4**, 325(1925).
5. S. H. Choi, J. I. Lee, C. H. Park, and J. Moutte, The Island Arc., **11**(4), 221 (2002).
6. S. Y. Hamm, J. Y. Cheong, S. Jang, C. Y. Jung and B. S. Kim, J. Hydrology, **310**, 111 (2005).
7. E. Murad, Hyperfine Interactions, **111**, 251 (1998).
8. J. G. Stevens, A. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, and Z. Li, Hyperfine Interactions, **117**, 71 (1998).
9. J. M. R. Genin, G. Bourrie, F. Trolard, M. Abdelmoula, A. Jaffrezic, P. Refait, V. Maitre, B. Humbert and A. Herbillon, Environ. Sci. Technol., **32**(8), 1058 (1998).
10. E. De Grave, S. G. Eeckhout and C. A. McCammon, Hyperfine Interactions, **122,** 21(1999).
11. V. Rusanov, R. G. Gilson, A. Lougear and A. X. Trauwein, Hyperfine Interactions, **128**, 353 (2000).
12. S. G. Marchetti, R. Spretz, M. A. Ulla and E. A. Lombardo, Hyperfine Interactions, **128**, 453 (2000).
13. S. K. Kam, S. S. Hyun and M. G. Lee, J. Kor. Soc. Environ. Eng., **24**(1), 57(2002).
14. W. J. Choi and J. D. Ko, Sae Mulli, **55**(6), 477(2007).
15. W. J. Choi and J. D. Ko, J. Kor. Mag. Soc., **17**(5), 1(2007).
16. Y. Tatsumi, H. Shukuno, M. Yoshikawa, Q. Chang, K. Sato and M. W. Lee J. Petrology, **46**(3), 523 (2005).
17. J. `G. Gung and J. M. Lee, The Study of Igneous Rocks, pp. 64-69, Sigma Press, Seoul, (2000).
18. H. Kodama, J. A. Mckeague, R. J. Tremblay, J. R. Gosslin and M. G. Townsend, Can. J. Earth Sci., **14**(1), 1 (1977).
19. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, pp. 281-292, Addition-Wesley, (1978).
20. C. W. Childs, N. Matsye and N. Toshinaga, Soil Sci. Plant. Nutr., **2**(37), 299 (1991).
21. V. G. Bhide, Mössbauer Effect and Its Application, pp. 273-274, Tata Mcgraw-Hill, New Deli, (1973).
22. C. S. Lee and C. Y. Lee, J. Kor. Mag. Soc., 7(5), **232** (1997).
23. G. J. Long, Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science, pp. 132-153, Plenum Press, New Work, (1993).
24. S. R. Hong, Hyperfine Interactions, **57**, 2221 (1990).
25. G. M. da Costa, E. G. da Silva and M. F. de J. Filho, Hyperfine Interactions, **67**, 501 (1991).
26. Y. S. Zhang, Y. H. Kim and K. C. Song, Kor. J. Soil Sci., **35**(3), 145 (2002).