

## 전자에너지 손실분광 분석법을 이용한 광물에서의 정량적 철 산화수 측정과 분석

### Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) Application to Mineral Formation

양기호(Kiho Yang) · 김진욱(Jinwook Kim)\*

연세대학교 지구시스템과학과  
(Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul, Korea)

**요약** : 점토 광물의 구조 내에 들어 있는 철의 산화수는 퇴적환경의 산화/환원 조건에 대한 정보를 제공하여 준다. 이러한 광물형성의 메커니즘을 밝히기 위해서는 고해상도를 가진 전자현미경을 이용한 나노 스케일 분석이 불가피하다. 투과전자현미경에 장착되어있는 전자에너지 손실분광 분석법(EELS)을 이용하여 정량적 철 산화수 분석을 논트로나이트 점토광물 구조 내 철의 환원으로 인한 K-논트로나이트의 형성의 예를 들어 설명하고자 한다. 철 산화/환원의 정량적 분석을 통하여 퇴적물의 위치에 따른 철 산화도 측정은 광물변화에 대한 연구를 용이하게 해준다. 따라서 본 논문은 전자에너지 손실분광의 분석방법 및 장점을 소개함을 목적으로 한다.

**주요어** : 전자에너지 손실분광 분석법, 철 산화, 광물전이

**ABSTRACT** : The oxidation states of structural Fe in clay minerals often reflect the paleo-redox conditions of the depositional environments. It is inevitable to utilize the high resolution of transmission electron microscopy (TEM) to investigate the mechanism of mineral transformation at nano-scale. The applications of TEM- electron energy loss spectroscopy (EELS) for quantification of Fe(III)/ $\Sigma$ Fe from the K-nontronite formation associated with structural Fe(III) reduction in nontronite under deep subseafloor environment were demonstrated. In particular, quantification of the changes in Fe-oxidation state at nanoscale is essential to understand the mechanisms of minerals formation. The procedure of EELS acquisition, quantitative determination of Fe-oxidation states, and advantages of EELS techniques were discussed.

**Key words** : TEM, EELS, Fe-reduction, Mineral transformation

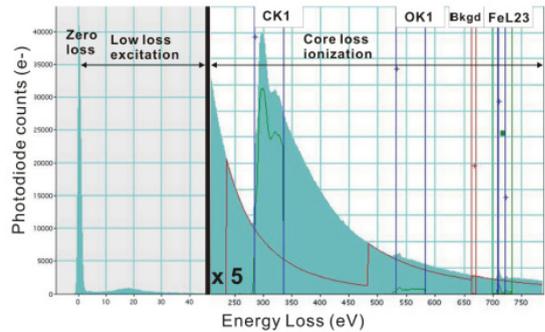
#### 서 론

미세 규모의 광물 분석에 있어서 지난 수십 년 동안 고분해능 투과전자현미경(HRTEM, High Re-

solution Transmission Electron Microscopy)은 가장 중요한 분석 기법이였다. 고분해능 투과전자현미경은 명시야상(Bright-field)과 암시야상(Dark-field) 이미지 분석, 전자 회절 패턴 분석(SAED : Sel-

\*Corresponding author: +82-2-2123-5668, E-mail: jinwook@yonsei.ac.kr

ected Area Electron Diffraction), 화학 조성 분석(EDS : Energy Dispersive Spectrometer)으로 나노 단위의 분석을 가능케함으로써 광물학 연구에 큰 공헌을 하였다(Choi, 2013). 최근에는 화학조성 분석에 있어서 투과전자현미경에 부착된 전자 에너지 손실 분광 분석법(EELS, electron energy loss spectroscopy)이 보편화되고 있으며, 이를 이용하여 투과전자현미경에서 전자 에너지 손실 분광을 이용한 전이금속의 산화수와 결합 정보(bonding environment)를 파악하는데 폭넓게 사용되고 있다(Garvie and Craven, 1994; Colella *et al.*, 2005; van Aken *et al.*, 1998; Calvert *et al.*, 2005; Schmid and Mader, 2006; Daulton and Little, 2006). 그러나 대부분의 선행 연구는 재료 공학(engineered materials) 분야에 초점이 맞춰져 있었으며, 자연 환경 광물에 대한 분석은 비교적 최근에 이뤄지고 있다(Zhang *et al.*, 2010, Garvie *et al.*, 2008, Calvert *et al.*, 2008; Kim and Dong, 2011; Yang *et al.*, 2016). 전자 에너지 손실 분광을 이용한 정량적 철 산화수( $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ) 측정법은 광물시료를 투과전자현미경 이미지 관찰과 병행하며 화학 분석을 시행할 수 있는 장점을 가진다. 전통적으로 자연 광물에서 정량적 금속 산화수 분석은 습식 화학(wet chemistry) 분석, 뫼스bauer 분광법(Mössbauer spectroscopy), 또는 마이크로 탐침(EPMA) 분석 결과를 이용한 광물의 화학양론(stoichiometry)과 전하 균형(charge balance) 계산을 통하여 진행되어왔다(Cavé *et al.*, 2006). 이러한 기존의 방법은 공간 분해능(spatial resolution)에서 한계를 보이며, 대체로 미립질(fine-grained) 샘플 또는 공간적 이질성(spatial heterogeneity)을 보이는 광물 및 지질시료의 경우 분석 부위 및 특정 입자를 특정하기 어려운 단점이 있다. 반면 투과전자현미경을 이용한 전자 에너지 손실 분광 분석법은 정량적 금속의 산화수 측정에서 높은 공간 분해능의 이점을 가진다(van Aken and Liebscher, 2002; van Aken *et al.*, 1998; Garvie and Buseck, 1998; Kim and Dong, 2011; Yang and Kim 2012; Yang *et al.*, 2016). 공간 분해능은 투과전자현미경의 탐침 크기(probe size)에 의해서 결정이 되며, 주사투과전자현미경(STEM, scanning transmission electron microscope)에서 0.3 nm의 공간 분해능을 가지므로 자연광물에 대한 나노 스케일의 분석이 가능하다(Garvie and Buseck, 1998). 본 연구에서는 전자 에너지 손실 분광 분석법에 대한



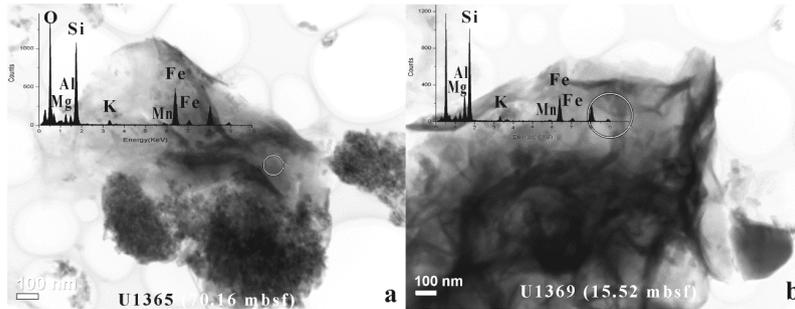
**Fig. 1.** The EELS spectrum including the zero-loss (elastic) peak, low-loss excitation (~50 eV), and core-loss ionization (160-800 eV). The zero-loss peak was used to determine the sample thickness (Data from Kim and Dong, 2011).

소개와, 정량적 철 산화수의 측정 방법에 대하여서 남태평양 심해저 퇴적물에서 발견/획득한 K-논트로 나이트 점토광물의 예를 들어서 설명하고자 한다.

## 본 론

### EELS 스펙트럼

전자 에너지 손실 분광 분석법은 가속된 전자가 충분히 얇은 시편과 반응할 때 발생하는 비탄성 산란(inelastic scattering) 전자들의 에너지 손실을 측정함으로써 반응 부위의 원소, 조성 및 화학 결합 상태 등의 원하는 정보를 얻는 방법이다. 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼의 가장 기본적인 형태는 Fig. 1과 같으며, 저손실(low loss excitation) 영역과 고손실 영역(Core loss ionization)으로 크게 나뉜다. 저손실 영역(0~50 eV 에너지 손실 부분)은 영손실 피크(zero-loss peak)와 플라즈몬(plasmon peak)으로 구성되어 있다. 영손실 피크는 탄성산란(elastic scattering)에 의한 결과를 나타내며, 시료의 두께에 대한 정보 뿐만 아니라 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼 에너지 손실의 기준점으로서 중요하게 사용된다. 50 eV 이상의 에너지 손실 구간을 고손실 영역(core-loss region)이라고 하며, 가속된 전자가 전자각과의 비탄성(inelastic) 상호작용에 의한 정보를 가지고 있다. 고손실 영역에서는 이온화 에지(ionization edge)가 나타나며, 이는 에너지 손실 에지 근방 구조(ELNES, energy-loss near-edge structure)와 연장된 에너지 손실 미세 구조



**Fig. 2.** Bright-field TEM micrographs of the clay fraction (< 1 μm) for sediment/basalt interface at the sites U1365 and U1369 showing (a) K bearing Fe-rich smectite (U1365, 70.16 mbsf) with Al/Si = 0.17, K/Si = 0.08, and Fe/Si = 0.52; and (b) K bearing Fe-rich smectite (U1369, 15.52 mbsf) with Al/Si = 0.36, K/Si = 0.06, and Fe/Si = 0.32 (Data from Yang *et al.*, 2016).

(EXELFS, extended energy-loss fine structure)로 구성되어 있다. 이온화 에지의 에너지 손실 정도에 의하여 광물 시료의 미세부위 정성 분석이 가능하며, 에너지 손실 에지 근방 구조(ELNES)에서는 결합구조에 대한 정보와, 연장된 에너지 손실 미세 구조(EXELFS)에서는 특정 원자 주위 원자의 배위 수 정보를 알 수 있다. 이와 같이 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼을 이용하여 정성/정량 분석이 가능하다. 본 연구에서는 고손실 영역에서 나타나는 이온화 에지를 이용하여, 자연 광물 내 금속의 정량적 산화수 측정을 진행하였다.

### EELS 분석 조건

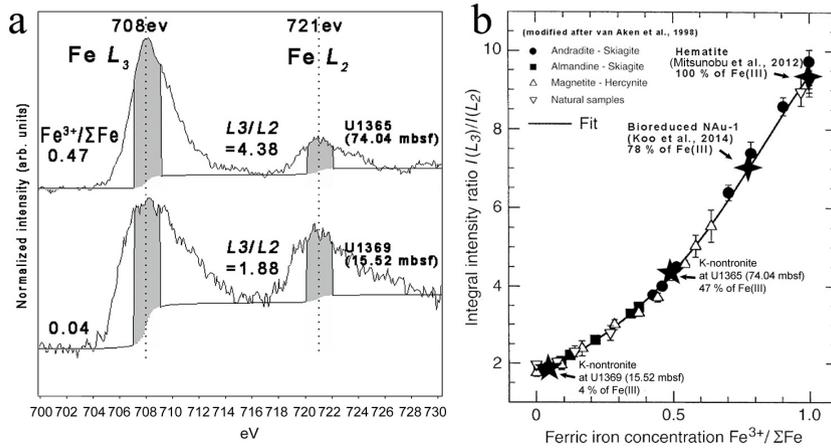
전자 에너지 손실 분광 스펙트럼을 이용하여 시료를 정성/정량 분석을 진행할 때, 중요한 것은 에너지 분해능이며(energy resolution), 영손실 피크의 반폭치(FWHM, full-width-at-half-maximum)를 확인하는 방법으로써 투과전자현미경의 에너지 분해능을 측정한다. 일반적으로 전계 방사형 전자총(FEG, field emission gun)을 사용하는 투과전자현미경에서 에너지 분해능은 1.0~1.5 eV 수준을 나타내며, 단색기(monochromator)가 장착되어있는 최신의 투과전자현미경에서는 0.1 eV 이하의 매우 높은 에너지 분해능을 가진다. 본 연구에서는 1.0 eV의 에너지 분해능의 투과전자현미경 시스템을 자연 광물 분석에 사용하였다. 또한, 시편의 두께가 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼 분석에서 중요한 변수가 되며, 전자 에너지 손실 분광 분석에서는 투과된 비탄성산란 전자를 검출하므로, 일반적으로 시편이 얇을수록 분석에 유리하다. 따라서,

초박편 미세 절단기(Ultramicrotome), 집속 이온 빔(FIB, focused ion beam), 이온 밀링(ion-milling) 등의 방법을 이용하여 시편을 최대한 얇게 만들어야 하며, 통상적으로 70 nm 이하에서 분석을 진행한다.

### EELS 스펙트럼의 획득

본 연구에서 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼은 한국기초과학지원 연구원(KBSI, Korea Basic Science Institute) 서울센터에 설치되어있는 가속전압 300 kV의 TECNAI G<sup>2</sup> F30 ST FE-TEM (FEI Company, USA)에 장착되어있는 Tridiem Gatan Imaging Filter (GIF) 전자 에너지 손실 분광 분석기로 측정되었다. 스펙트럼의 획득 조건은, 수렴각(convergence angle,  $\alpha$ ) = 0.5 mrad, 수집각(collection angle,  $\beta$ ) = 20 mrad, 입사 조리개(entrance aperture) = 2.0 mm, 에너지 분산(energy dispersion) = 0.1 eV/channel (0.1 eV/channel × 1024 pixels = 102.4의 field of view), 에너지 분해능(energy resolution) = 1.0 eV이며, 스펙트럼의 획득 시간(acquisition time)은 5초로 진행하였다. 모든 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼의 획득은 주사투과전자현미경(STEM) 모드에서 진행하였다. 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼의 획득은 다음과 같은 순서로 진행하였다.

1) 측정하려는 관심 샘플 설정 : 투과전자현미경 Cu-grid 위에 올려 있는 샘플에서 원하는 관찰 지역을 투과전자현미경 명시야상 모드에서 확인을 한다. 본 연구에서는 남태평양 현무암질 해양지각과 맞닿아 있는 심해저 퇴적층에서 확보한 K-논트로나이트 점토 광물에 대하여서 분석을 진행하였



**Fig. 3.** EELS spectra of Fe L<sub>2,3</sub> for the K-bearing Fe-rich smectite (nontronite) at the basalt/sediment interface showing (a) distinct peaks separation at 708 and 721 eV, and (b) the plotted integral ratio of Fe L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> on the universal curve as a function of Ferric iron concentration and Fe L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> (Data from Yang *et al.*, 2016).

다(site U1365 70.16 mbsf, meters below seafloor, site U1369 15.52 mbsf)(Fig. 2). K-nontronite 점토광물에 대한 세부 정보는 Yang *et al.* (2016) 선행 연구에 기술되어있다. 고배율 TEM 명시야상 이미지와 동일한 점토광물에서 진행된 EDS 스펙트럼의 분석을 통하여, 본 연구에 사용된 두 개의 점토광물은 Fe의 함량이 높고, K를 함유하고 있는 K-논트로나이트임을 확인하였다(Fig. 2). 이와 같이 K를 함유하고 있는 특성은 동일지역 상층부 퇴적층에 있는 논트로나이트에서는 발견할 수 없었으며 해양지각 현무암 경계의 하부 퇴적층에서만 발견이 되었다. 따라서 K-논트로나이트가 발견되는 하층부 퇴적층 부분적으로 환원 환경을 가질 것으로 예상되기에 K-논트로나이트에서 구조 내 철의 산화수 측정을 진행하였다(Yang *et al.*, 2016).

2) EELS 스펙트럼 획득 : K-논트로나이트 점토광물에서 Fe-L<sub>2,3</sub> 이온화 에지 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼을 획득하였다. Fe-L 에지는 700-730 eV에서 나타난다(Fig. 3). Fe-L 에지의 신호(signal)는 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼에서 배경 값(background)이 제거된 값으로, 본 연구에서는 power law 배경 값 제거 함수를 적용하였다. 함수 적용을 위하여 참조 범위를 지정해야 하며, Fe-L<sub>3</sub> 에지의 이온화 지점 앞 구간의 30 eV를 선정하여 적용하였다(van Aken *et al.*, 1998)(Fig. 3. a). 배경 값 제거 함수 적용은 Gatan Digital Micrograph s/w ver. 1.8을 사용하였다.

### 정량적 철 산화수 측정

산화수에 따른 Fe-L 에지의 에너지 손실 에지 근방 구조(ELNES)의 변화를 이용하여, 광물에 포함되어 있는 철의 산화수 측정에 대한 시도가 계속하여 진행되어 왔으며, Fe-L<sub>2,3</sub> 에지의 백색선(white line) 적분비(L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub>)를 정량적 철 산화수 측정에 사용되었다(Taft and Krivanek, 1982; Leapman *et al.*, 1982). 최근에는 나노 스케일의 철 환원 박테리아와 자철석 간의 반응 작용으로 인한 철 산화수 변화와 능철석으로의 변이 과정에서 철 산화수 변화를 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼을 이용하여 정량적 측정이 진행된 바가 있으며(Kim and Dong, 2011), 남태평양 심해저 퇴적물에서 K-논트로나이트의 형성에서 구조 내 철의 산화수 변화를 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼의 Fe-L 에지의 L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub>의 면적비를 이용하여 정량적 측정이 진행되었다(Yang *et al.*, 2016). 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼을 이용한 광물에 포함되어 있는 철의 정량적 산화수 계산은 아래와 같은 순서로 진행되었다.

1) 배경 신호 값 제거(background signal removal) : 주사투과전자현미경(STEM) 모드에서 획득한 Fe-L<sub>2,3</sub> 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼에서 배경 신호 값을 제거하여, 에지 신호(edge signal)만을 획득한다(Fig. 3. a).

2) EELS 에지 신호의 정규화(normalization) : 정량적 철 산화수 측정 방법에는 여러 방법이 보고

되어있으나, 본 연구에서는 Fe(III)의 비율( $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ )과, 적분 면적비(L3/L2)의 상관관계를 나타낸 표준 곡선을 적용하여 분석을 진행하였다(van Aken *et al.*, 1998)(Fig. 3. b). 주의해야 할 것은 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼은 나노미터 스케일의 미세 부위를 측정하게 되므로, 측정 부위의 두께의 차이가 전체적인 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼의 강도(continuum signal) 차이를 초래할 수 있다. 따라서 정량적 철 산화수 계산에서는 이미 power law 함수를 적용하여 배경 값이 제거된 신호에서, continuum 신호 값을 추가적으로 제거하며, 이산화 에지의 적분 면적 또한, 정해진 영역만을 계산(피크 최고점 기준  $\pm 1.0$  eV, 총 2 eV의 energy window)하여, 시료의 두께에 정규화(normalized)된 EELS 에지 신호 값을 얻게 된다. 정규화된 전자 에너지 손실 분광 에지 신호 값을 얻기 위하여, Double-Arctangent 함수를 적용하였으며, Gatan Digital Micrograph s/w ver. 1.8에서 진행하였다(van Aken *et al.*, 1998).

3) Fe(III) 표준곡선(standard curve) 적용 : 정규화된 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼에서 Fe-L<sub>3</sub>와 Fe-L<sub>2</sub> 백색선(white line) 에지의 적분 면적을 계산하여 L3/L2 값을 구하였다(Fig. 3. a 회색 음영). 계산된 면적비를 van Aken *et al.* (1998)의 Fe(III) 표준곡선(standard curve)에 적용하여 광물 구조 내 철의 정량적 산화수를 측정할 수 있다. 본 연구에서 site U1365 70.16 mbsf의 K-논트로나이트는 L3/L2 = 4.38이며, 이를 통하여서 약 ~47%의 Fe(III) 정량적 철 산화수를 계산하였으며, site U1369 15.52 mbsf의 K-논트로나이트에서는 L3/L2 = 1.88, 약 ~4%의 Fe(III) 정량적 철 산화수를 계산하였다(Fig. 3). 중요한 점은, Fe(III) 표준곡선을 적용하여 정량적 철 산화수 계산을 하기 앞서, van Aken *et al.* (1998)의 표준곡선이, 이용하고 있는 투과전자현미경-전자 에너지 손실 분광 시스템에서 사용이 가능한지 확인하기 위하여 이미 철 산화수를 알고 있는 시료를 이용한 검증이 수반되어야 한다. 본 연구에서는 100% Fe(III)로 구성되어 있는 적철석(hematite) 철 산화광물과 습식 화학분석(wet chemistry) 방법을 이용하여서 철 산화수를 알고 있는 미생물에 의해 환원된 논트로나이트(bio-reduced nontronite, N<sub>Au-1</sub>)점토광물을 사용하였으며, 이미 알고 있는 산화수와 전자 에너지 손실 분광을 통하여서 측정된 산화수가 일치하여, 표준 곡선을 본 투과전자현미경-전자 에너지 손실 분광 시

스템에 적용 가능함을 확인하였다(Mitsunobu *et al.*, 2012; Koo *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2016).

## 결 론

광물 시료의 정량적 철 산화수 측정을 하기 위한 다른 분석 방법들(포스바우어 분광법, EPMA, 습식 분석)과 비교하여, 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼을 이용한 측정법은 높은 공간 분해능(spatial resolution)을 가지는 장점이 있다. 통상적인 투과 전자현미경-전자 에너지 손실 분광 시스템에서 0.3 nm의 공간 분해능을 가짐으로써 나노 스케일의 광물 분석과 미세 부위의 광물 변이(alteration) 분석에 강점을 가진다. 또한 광물 시료에 대한 투과전자현미경/주사투과전자현미경 직접 관찰과 함께 분석이 진행됨으로써 광물의 텍스처 변화와 같은 성질 변화의 확인과 동시에 정량적 금속 산화수 변화의 측정이 가능한 장점이 있다. 특히 미생물과 광물 간의 반응 작용과 같은 sub-micron 단위의 연구에도 적용이 될 수 있는 미세 분석방법이다. 최근 단색화(monochromator) 장치와 수차 보정장치(Cs, Cc corrector)가 부착된 첨단 투과전자현미경-전자 에너지 손실 분광 시스템이 보급이 늘어나고 있으며, 이에 따른 전자 에너지 손실 분광 스펙트럼의 에너지 분해능과 공간 분해능이 점점 더 좋아지고 있는 추세이다. 따라서 향후 전자 에너지 손실 분광 분석법을 적용한 광물 내 금속의 정성/정량 산화수 측정방법은 더욱 정교해질 것으로 예상되며, 앞으로 광물 연구에 있어서 많은 도움이 될 것으로 기대된다.

## 사 사

이 논문은 2016년도 해양수산부 재원으로 한국 해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(국제해저지각시추사업).

## REFERENCES

- Calvert, C. C., Brown, A., and Brydson, R. (2005) Determination of the local chemistry of iron in inorganic and organic materials. *J. Electron Spec. Relat. Phenom*, 143, 173-187.
- Calvert, C. C., Gutzmer, J., Banks, D. A., and Rainforth, W. M. (2008) EELS characterisation and

- valence determination of Mn minerals from the Kalahari manganese field in South Africa. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 126, No. 1, p. 012045). IOP Publishing.
- Cavé, L., Al, T., Loomer, D., Cogswell, S., and Weaver, L. (2006) A STEM/EELS method for mapping iron valence ratios in oxide minerals. *Micron*, 37(4), 301-309.
- Choi, S. Y. (2013). Analysis of Scanning-Transmission Electron Microscopy (STEM). *Ceramist*, 16(3), 17-26.
- Colella, M., Lumpkin, G. R., Zhang, Z., Buck, E. C., and Smith, K. L. (2005). Determination of the uranium valence state in the brannerite structure using EELS, XPS, and EDX. *Physics and chemistry of minerals*, 32(1), 52-64.
- Daulton, T. L. and Little, B. J. (2006). Determination of chromium valence over the range Cr (0)-Cr (VI) by electron energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*, 106(7), 561-573.
- Garvie, L. A. J. and Craven, A. J. (1994). High-resolution parallel electron energy-loss spectroscopy of Mn L<sub>2, 3</sub>-edges in inorganic manganese compounds. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21(4), 191-206.
- Garvie, L. A. and Buseck, P. R. (1998). Ratios of ferrous to ferric iron from nanometre-sized areas in minerals. *Nature*, 396(6712), 667-670.
- Garvie, L. A., Burt, D. M., and Buseck, P. R. (2008). Nanometer-scale complexity, growth, and diagenesis in desert varnish. *Geology*, 36(3), 215-218.
- Kim, J. and Dong, H. (2011). Application of electron energy-loss spectroscopy (EELS) and energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) to the study of mineral transformation associated with microbial Fe-reduction of magnetite. *Clays and Clay Minerals*, 59(2), 176-188.
- Koo, T. H., Jang, Y. N., Kogure, T., Kim, J. H., Park, B. C., Sunwoo, D., and Kim, J. W. (2014). Structural and chemical modification of nontronite associated with microbial Fe (III) reduction: Indicators of "illitization". *Chemical Geology*, 377, 87-95.
- Leapman, R. D., Grunes, L. A., and Fejes, P. L. (1982). Study of the L 23 edges in the 3 d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *Physical Review B*, 26(2), 614.
- Mitsunobu, S., Suzuki, Y., and Kim, J. W. (2012). Analysis of Secondary Mineral Found at Basalt sediment Interface by  $\mu$ -XAFS, EPMA, and TEM. IODP 331 and 329 Joint Post-cruise Meeting, 12th-14th November, Kona, Hawaii. Poster Presentation.
- Schmid, H. K. and Mader, W. (2006). Oxidation states of Mn and Fe in various compound oxide systems. *Micron*, 37(5), 426-432.
- Taft, J. and Krivanek, O. L. (1982). Site-specific valence determination by EELS. *Phys. Rev. Lett*, 48, 560-563.
- Van Aken, P. A., Liebscher, B., and Styrsa, V. J. (1998). Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe L<sub>2, 3</sub>-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(5), 323-327.
- Van Aken, P. A., and Liebscher, B. (2002). Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: new evaluation schemes of Fe L<sub>23</sub> electron energy-loss near-edge spectra. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29(3), 188-200.
- Yang, K. and Kim, J. W. (2012). Quantitative Determination of Fe-oxidation State by Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS). *Economic and Environmental Geology*, 45(2), 189-194.
- Yang, K., Kim, J. W., Kogure, T., Dong, H., Baik, H., Hoppie, B., and Harris, R. (2016). Smectite, illite, and early diagenesis in South Pacific Gyre subseafloor sediment. *Applied Clay Science*.
- Zhang, S., Livi, K. J., Gaillot, A. C., Stone, A. T., and Veblen, D. R. (2010). Determination of manganese valence states in (Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>) minerals by electron energy-loss spectroscopy. *American Mineralogist*, 95(11-12), 1741-1746.

---

Received June 7, 2016, Revised June 14, 2016, Accepted June 18, 2016, Associate Editor: Jinwook Kim