

古磁氣學연구를 위한 磁性鑛物論*

金 仁 洙**

Magnetic Mineralogy in Palaeomagnetism

In-Soo Kim**

Abstract: palaeomagnetism is a major implement to define tectonic provinces and to estimate their past relative position quantitatively. In this sort of investigation it is tacitly assumed that the magnetization of the rocks under study was acquired at the time of their formation. However, because of the possibility of secondary alteration and/or replacement of magnetic minerals, this assumption is not always legitimate. To secure reliable palaeomagnetic data it is therefore fundamental to identify the carrier mineral of magnetization.

This paper reviews magnetic mineralogy relevant to palaeomagnetism of terrestrial rocks. Under the heading of each mineral its genesis, crystal structure, magnetic properties, criteria for ore microscopic determination and secondary alteration are summerized.

This paper should also be helpful in application of magnetic mineralogy to geothermometry and oxygen barometry in igneous petrology, diagenesis and provenance study in sedimentary petrology, metamorphic temperature determination and genesis study of ore deposits.

1. 서 언

암석자기학은 1960년대에 지질학계가 경험한 paradigm의 대변혁을 이룩하는데 두가지 측면에서 주된 역할을 담당하였다. 첫째는 고자기학(palaeomagnetism)적인 방법을 통하여 각 지질시대에 생성된 암석의 자화방향을 측정함으로써 육괴의 이동경로를 추적하여 대륙표이설을 입증하도록 이끌었으며, 둘째는 해저자기 이상대(marine magnetic anomaly)의 원인이 해저확장의 결과이며 이는 지구자기장의 역전으로 설명될 수 있음을 제시함으로써 오늘날의 판구조론(plate tectonics)의 확립에 결정적인 기여를 하였다. 앞으로도 암석자기학은 국지적인 지구조구(geotectonic province)의 설정 및 이들의 지구조운동해석 및 지층대비문제에서 중요한 기여를 할 것으로 기대되고 있다.

그러나 연구대상 암석의 연령이 높아지고 해당지역의 지사가 복잡하여질 수록 data 해석에서 곤란과 의견 불일치의 경우가 빈번해지고 있다. 즉 연령이 높은 암석에서 흔히 나타나는 여러개의 자화방향벡터와 암석의 생성연대와의 관계 및 산화작용에 의한 암석자기의

이차적인 변화와 역전여부의 문제가 그것이다. 이러한 문제들은 물론 중첩된 화성활동이나 변성작용과 같은 근본적인 지사적 복잡성에 기인되고 있기는 하나 많은 경우에 있어서는 그 암석이 지니는 자성광물들의 종류 상호조직 및 공생관계나 자화시기의 판별로 부터 해결의 실마리를 찾을 수 있다. 이같은 연구는 광석현미경 관찰, 열자기분석(thermomagnetic analysis), X선분석, 전자현미분석(EPMA)등에 의해서 추진된다. 그러나 국내에서 이러한 출발을 시도하고자 할 때, 이 방면의 기본적인 자료들이 각종 문헌들에 광범위하게 흩어져 있어 입수가 용이하지 않음을 느끼게 된다. 본 논문은 이러한 자료들을 수집, 정리함으로써 앞으로의 발전을 위한 편이한 길잡이가 되는데 그 목적이 있다. 특히 자성광물에 대한 광석현미경적 연구는 별다른 고가의 설비가 없이도 상당한 효과로 수행해 나갈 수 있다는 장점이 있으므로 앞으로의 우선적인 과제라고 생각된다.

한편 자성광물의 연구는 화성암에서 지질온도측정(geothermometry) 및 산소분압측정(oxygen geobarometry)에 의한 암석생성환경의 파악, 퇴적암에서 퇴적물의 근원지(provenance study)와 속성작용(diagenesis)의 연구, 변성암에서 변성온도와 변성작용의 종류(절축, 교대등)의 규명과 광상의 생성환경파악 등 광범

*이 논문은 1981년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 연구되었음

**부산대학교 자연과학대학 지질학과

위한 적용잠재력이 있음을 부연한다.

2. 자성광물에 관한 문헌

자성광물에 대한 모든 문헌을 한곳에 빠짐없이 망라하여 열거한다는 것은 불가능한 일이다. 그러나 고자기학 및 암석자기학 연구를 시작하려는 사람을 위한 안내로써 이 방면의 기본문헌을 여기에 간추려 보았다. 더욱 자세한 문헌들은 다시 이들에게서 소개되는 것을 참조하기 바라며 또한 본 논문에서 인용된 것들을 추적하는 것도 하나의 방법일 것으로 믿는다.

자성광물의 결정구조에 대해서는 Nicholls(1955), Gorter(1957), Goodenough(1963)가 있고 최근 Lindsley(1976)는 특히 산화철광물에 대해서 상세히 다루었다. 또한 Nagata(1961)는 각 자성광물의 특성을 그들의 결정구조와 관련하여 설명하였다. x선법에 대한 자료는 일례로써 Berry & Thompson(1962)에서 발견할 수 있다. 자성광물의 광물학적 특성에 대해서는 위의 Nicholls(1955)와 Nagata(1961) 외에 Lindsley(1966) 등, Akimoto(1967), Stacey & Banerjee(1974) 및 Haggerty(1978)에서 교과서적으로 다루고 있다. 한편, Fuller(1970)는 적철석에 대하여 Strangway(1968) 등 및 Turner(1989)는 퇴적기원 자성광물에 대하여 비교적 상세히 다루고 있으며 Schwarz(1975)는 자류철석의 원위자이다. Deer(1962) 등은 자성광물을 하나의 조암광물로 보고 결정학적, 광물학적, 화학적, 물리학적 성질로 나누어 설명한다. Nagata(1967)는 자성광물의 격자상수와 Curie 온도를 측정함으로써 화학분석을 대신할 수 있음을 보였다. 자성광물의 현미경적 조직에 대한 연구는 Rumble(1976)에서 가장 상세히 소개되고 있다. 일반 광석현미경에 대한 지침서로는 Schneiderhöhen(1952), Cameron(1961), Galopin & Henry(1972) 및 Craig & Vaughan(1981)이 있다. Short(1940), Shouten(1962)과 Uytenbogaardt & Burke(1971)는 모든 불투명 광물들의 감별기준을 망라한 편람식의 책이며 그 중 Short는 현미화학분석을 중심으로 다루고 있다. Bastin(1950)과 Edwards(1954) 및 Millman(1957)은 각종 불투명 광물들의 조직에 대해서 논의하고 있으며 Maucher & Rehwald(1961)와 Oelsner(1966)는 현미경사진의 atlas이다. 한편 Battey(1967)는 불투명 광물을 감별하는 방법을 요약적으로 소개하였다.

끝으로 자성광물 특히 산화철광물의 지질온도계, 산소분압계로서의 응용에 대한 논의는 Buddington(1955) 등 Abdullah & Atherton(1964), Buddington & Lindsley(1964), Carmichael & Nicholls(1967) 및 Anderson

(1968)에서 발견할 수 있다.

3. 자성광물

암석은 여러가지 광물의 집합체이다. 따라서 암석의 자기적 성질을 고찰하기 위해서는 거기에 함유되어 있는 광물의 자기적 특성을 파악하는 것이 중요하다. 광물들은 다시금 여러가지 원자로 구성되어 있고 이들 모든 원자들은 외부자장을 받으면 자성을 띌 수 있다. 자성은 물리학적 견지에서 diamagnetism, paramagnetism, ferromagnetism, antiferromagnetism 및 ferrimagnetism으로 분류된다. Diamagnetism은 전자의 공전 운동에 기인하는 것으로써 모든 원자들의 공통적인 성질이다. 반면 나머지 것들은 전자의 자전운동에 의하여 야기되므로 우선 원자나 이온이 자성을 갖기 위해서는 충만되지 못한 전자각이 존재하여야만 한다. 자유원소나 이온의 경우에는 일단 이러한 조건이 충족되면 자성이 생기게 되나 고체의 경우에는 주위의 자성이온들과의 양자역학적 상호작용이 고려되어야 한다. 단지 paramagnetism의 경우에는 이 상호작용이 무시할 정도로 작기 때문에 자유이온의 경우와 같이 취급될 수 있다(예를 들어 Chikazumi 1964 참조). 한편 인접하는 자성이온간의 상호작용에 의하여 전자의 자전축이 서로 평행하게 된 경우(positive interchange coupling)에는 ferromagnetism이 일어나고 반평행(antiparallel)하게 된 경우(negative interchange coupling)에는 antiferromagnetism 및 ferrimagnetism이 일어나게 된다. Diamagnetism 및 paramagnetism의 경우를 볼 때 나머지 세가지의 경우와 비교하여 대자율이 10^6 분의 1 정도로 미약하기 때문에 이들의 효과는 암석자기학의 논의에서 제외시켜도 무방하다. 따라서 암석의 경우 ferromagnetism, antiferromagnetism 혹은 ferrimagnetism을 갖는 광물들이 그 암석의 자기적 성질을 지배하게 된다. 자성이온으로서 조암광물의 구성 성분으로 중요한 것은 3d orbital이 다 채워지지 않은 철족 전이원소 이온들로서 Fe^{3+} , Fe^{2+} 및 Mn^{2+} 가 주된 역할을 담당하고 있다. Fe 원소는 지각에 가장 풍부하게 함유된 원소로써 암석자기의 대부분은 할티탄 산화철광물(iron-titanium oxides)중 Curie point가 $20^{\circ}C$ 이상되는 ferrimagnetic 혹은 비정규적인 antiferromagnetic(즉 vcanted antiferromagnetic 혹은 parasitic ferromagnetic) 광물들에 기인한다. 그외에 자류철석과 같은 유화철광물들(iron sulfides)과 침철석(goethite)과 같은 수산화철광물들(ferric oxyhydroxides)도 ferrimagnetism을 띠게되어 암석자기에서 일부의 역할을 담당한다. 아래에 이 세가지 그룹에 대해서 상세히 논

의할 것이다. 한편 Ferromagnetism 을 띠는 광물들은 순수한 철이나 철-니켈 합금으로서 ophiolite(Deutsch 등 1972)나 serpentinite(Haggerty 1978)에서 나타나는 것으로 믿는 학자들이 있으나 지구상에서는 극히 드물게 나타나며 단지 운석이나 월석에서 중요하다. Diamagnetism 을 보이는 광물들은 흑연, 형석, 석영, 방해석, 암염, 석고, 장석 등과 같이 Fe 를 포함하지 않는 것들이고 paramagnetism 을 보이는 광물들은 감람석, 휘석류, 감섬석류, 흑운모, 준장석류 등과 같이 Fe 를 포함하면서도 자성이온간에 강력한 상호작용을 갖지 못하는 광물들이다.

4. 합티탄 산화철광물

이들은 모두 불투명 광물로서 암석내에 불과 수 % (0.1~10%, Stacey 1977)의 용적을 차지하고 있으면서 그 암석의 자기적 성질을 주도하고 있다. 이들의 화학 성분이나 modal 함유량은 근원 마그마의 총체적인 화학 성분, 산분소압(oxygen fugacity)과 같은 휘발성 성분(volatile elements)의 양, 냉각속도 및 관입(emplacment) 깊이와 같은 환경적 요인들에 복잡하게 좌우되고 있다(Akimoto & Katsura 1959). Petersen(1976)에 의하면 이 광물들은 대부분 마그마 온도 1000~1200°C 에서 정출되며 간혹 석기의 탈유리화작용(devitrification)이나 감람석 혹은 휘석류에 함유된 paramagnetic Fe 의 산화물로서 생성되기도 한다. 입자의 크기는 보통 1~100μ 이다.

이들 산화철 광물들은 Fig. 1 에서와 같이 FeO-TiO₂-Fe₂O₃ 의 3 성분계 diagram 으로 나타내는 것이 편리하다. 이 3 성분계에는 다음과 같은 3 가지 중요한 고용체(solid solution series)가 있다.

- 1) 티탄자철석계열(titanomagnetites, β series) : 자철석(magnetite, Fe₃O₄)과 울브스피넬(Ulvöspinel, Fe₂TiO₄)의 고용체, 등축 spinel 구조
- 2) 티탄적철석계열(titanohaematites, α series) : 적철석(haematite, α-Fe₂O₃)과 티탄철석(ilmenite, FeTiO₃)의 고용체, 능면체구조
- 3) 슈도브루카이트계열(pseudobrookites, ω series) : pseudobrookite(Fe₂TiO₅)와 ferropseudobrookite(FeTi₂O₅)의 고용체, 사방구조

과거에는 한 때 자철석과 티탄철석의 고용체가 존재하는 것으로 믿었으나 근년에 와서는 이들이 티탄자철석의 산화물인 티탄마그헤마이트인 것으로 밝혀졌다.(Buddington & Lindsley 1964, Eisenach 1978).

상기 고용체중 가장 중요한 것은 티탄자철석계열 광물들과 그의 산화물인 티탄마그헤마이트계열 광물들인

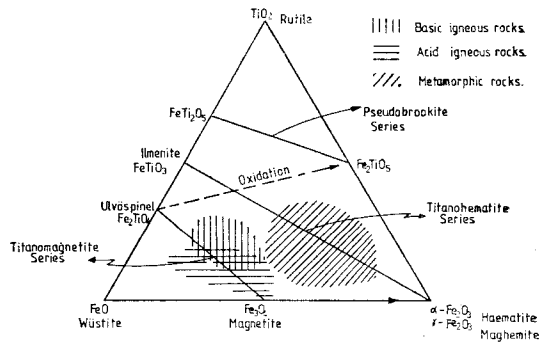


Fig. 1 FeO-Fe₂O₃-TiO₂ ternary diagram showing three iron-titanium oxide solid solution series. Hatched areas represent the average composition of magnetic minerals in three kinds of igneous rocks.

데 화강암에서는 마그마정출광물로, 퇴적암에서는 쇠설성광물로 나타난다. 화성암의 경우 일반적으로 염기성일수록 Fe 와 Ti 의 함량이 높다. 한편 SiO₂ 의 양이 증가되어 산성으로 되어감에 따라 FeO, TiO₂ 와 미량 불순물인 Cr₂O₃ 의 함량이 낮아지게 된다. 고자기학적 연구에 주요한 암석은 염기성 암석인 현무암이나 안산암이다. Ti 함량이 높은 자철석과 티탄철석은 용융마그마온도에서 생성되고 부성분 티탄철석은 그후 규산염광물과 동시에 정출된다(Buddington 등 1955). Petersen(1976)에 의하면 현무암의 경우 Fe 가 차지하는 무게적 함량은 평균 약 8%이며 그 중 반이 합티탄 산화철광물에 함유되어 있고 나머지 반은 규산염광물에 들어있다고 한다. Akimoto(1957)에 의하면 일본산 화성암의 경우 99%이상이 티탄자철석계열에 의해서 자성을 띠고 있으며 티탄적철석계열의 기여도는 나머지 1%미만이라고 한다.

적철석은 산화된 화성암 및 퇴적암 특히 적색층에서 많이 나타나는 광물이다. 티탄철석은 낮은 Néel 온도 (T_N=-213°C)로 인하여 상온에서 paramagnetic 이므로 암석자기학에서 의미가 없다.

티탄적철석계열의 중간성분광물들은 드물게 나타나지만 가끔 급냉 화산암이나 화강암, 또는 편마암과 같은 변성암에서 발견되고 있다(Balsley & Buddington 1958). 한편 Buddington & Lindsley(1964)에 의하면 600~1300°C 의 온도범위에서 티탄자철석계열 및 티탄적철석 계열내 각 단성분의 구성비는 정출온도와 산소분압에 의하여 결정된다고 한다. 따라서 이 두 고용체 각각의 단성분 함량비는 암석생성환경의 지질온도계(geothermometer) 및 산소분압계(oxygen barometer)로 이용될 수 있다.

아래에 각 고용체와 그들의 단성분 광물에 대해서 더욱 자세히 논의하겠다.

4.1 티탄자철석계열

티탄자철석계열은 ulvöspinel(Fe_2TiO_4)과 자철석(Fe_3O_4)의 고용체광물로서 일반화학적식은 $xFe_2TiO_4(1-x)Fe_3O_4$ (혹은 $Fe_{2+2x}^{2+}Fe_{1-x}^{3+}Ti_x^{4+}O_4^{2-}$)이다. 여기서 x는 ulvöspinel의 mol 비율(fraction)을 나타낸다. 염기성으로 갈수록 ulvöspinel의 함량이 높아지고 이에 따라 $2Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ 의 치환이 일어나면서 Ti 성분이 증가된다. 또한 염기성암석일 수록 Ti 함량이 높아 $0.5 < x < 0.8$ 이 가장 일반적이며 산성암의 경우에는 이보다 낮은 값을 보인다(Fig. 1). 한편 Fe^{2+} 이온은 미량의 Mg, Mn, Zn, Ni 등의 이온으로, Fe^{3+} 이온은 미량의 Al, V, Cr 등의 이온으로 치환되는 수가 있다. 이 티탄자철석계열은 엄격히 말할 때 양이온/음이온 비율이 3/4인(즉 $z=0.4$, 2절 참조) Fe-Ti spinel이나 자연에서 이렇게 산출되는 경우는 드물기 때문에 넓은 의미에서의 산화물인 티탄마그네사이트계열(4.2절 참조)을 포함시켜서 말하기도 한다. 그러나 특별히 양자를 구별할 경우에는 $z=0.1$ 을 그 경계로 한다(O'Reilly 1976).

이 고용체의 광물은 마그마온도 $1150 \sim 1250^\circ C$ 사이에서 정출되고(Miltzner 1963) $600^\circ C$ 이상에서는 완전 고용체를 이룬다. 온도가 내려감에 따라 Ti가 풍부한 상(phase)이 용리(exsolution)되게 된다.

결정구조: 기본 결정구조는 음이온 면심입방격자인 입방최밀격자(cubic close packed anion lattice)에 8개의 four-fold coordination site(=tetrahedral site 혹은 A site)와 16개의 six-fold coordination site(=octahe-

dral site 혹은 B site)를 가진 등축 inverse spinel 구조이다(Fig. 2).

Spinel oxide의 일반구조식은 $Me_2^{2+}Me_4^{3+}(Me_{2-2x}^{2+}Me_{1+x}^{3+})O_4^{2-}$ 로 쓸수 있으며 이와같은 기본구조 8개가 모여 하나의 분자를 이루게 된다. 괄호밖은 A site를, 괄호안은 B site를 뜻하고 각각 4개 및 6개의 산소이온으로 둘러 쌓여있다. 여기서 x는 $0 \leq x \leq 1$ 의 범위를 차지하는데 $x=1$ 인 경우에는 $Me^{2+}(Me^{3+})O_4^{2-}$ 가 되어 normal spinel, $x=0$ 인 경우에는 $Me^{3+}(Me^{2+}Me^{3+})O_4^{2-}$ 가 되어 inverse spinel이라고 부른다. Normal spinel의 경우는 Me^{2+} 이온이 A site에 들어가 있으나 inverse spinel의 경우에는 B site로 들어가고 그대신 그 자리에 있던 한개의 Me^{3+} 이온이 A site로 옮겨져 있는 것에 유의하기 바란다. 어느 이온이 어느 자리에 들어가느냐하는 것은 이온반경이 큰 것이 B site를 차지한다는 Goldschmidt의 법칙에 지배된다. 위의 일반식에서 +3가의 Me 이온이 Fe^{3+} 인 경우에는 ferrite spinel이라고 칭한다.

자철석의 경우에는 구조식이 $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4^{2-}$ 인 inverse spinel 구조이며 A site와 B site 내에 들어있는 Fe^{3+} 이온은 강한 negative exchange coupling으로 자기방향이 서로 반평행하게 배열되어 있다. 이것과 Fe^{2+} 이온의 효과가 합쳐진 것이(즉 $Fe^{3+} \downarrow [Fe^{2+} \uparrow Fe^{3+} \uparrow] O_4^{2-}$) ferrimagnetism 발생의 이유이다. Ulvöspinel의 경우에는 $2Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ 로 치환된 Ti가 B site로 들어가게 되어($Fe^{2+} \downarrow [Fe^{2+} \uparrow Ti^{4+}] O_4^{2-}$) A site와 B site의 자기방향이 서로 상쇄되어 antiferromagnetism이 일어난다.

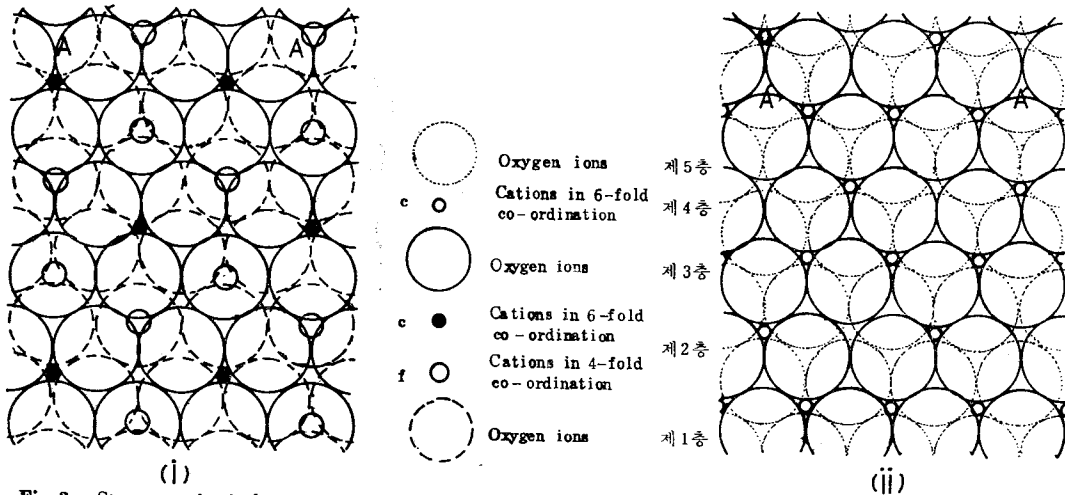


Fig. 2a Structure of spinel group titanomagnetite series projected along a triad axis. By superposition of (ii) on (i) so that A' overlies A, a five-layered structure is generated. Successive cation layers are dissimilar, those in which all the cations are in 6-fold co-ordination alternating with those in which 2/3 are in 4-fold and 1/3 in 6-fold co-ordination. this is a ABCABC..... structure.

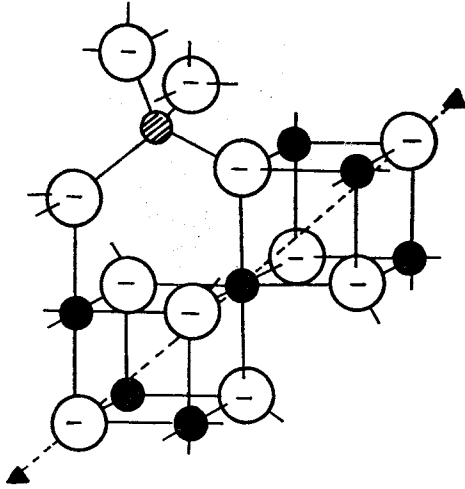
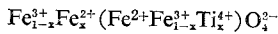


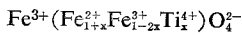
Fig. 2b A part of spinel unit cell. Large open circles represent anions, small filled circles, octahedral site cations, and small hatched circle, tetrahedral site cation. The broken line shows the trigonal axis.

한편 티탄자철석계열 중간성분의 양이온 배열에 대해서는 여러가지 model들이 제안되고 있다. 이들 중 오래전부터 알려지고 있는 것들은 Ti^{4+} 가 B site에 들어간다는 statistical model 들인데 즉

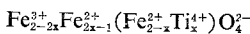
Akimoto model(1954) :



Chevallier, Bolfa & Mathieu model(1955) :

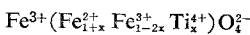


$0 \leq x \leq 0.5$ 의 경우

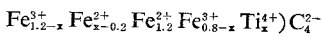


$0.5 \leq x \leq 1$ 의 경우

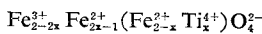
O'Reilly & Banerjee model(1965) :



$0 \leq x \leq 0.2$ 의 경우



$0.2 \leq x \leq 0.8$ 의 경우



$0.8 \leq x \leq 1$ 의 경우

들이다. 또한 최근에는 온도에 따라 양이온 분포가 달라진다는 Stephenson(1969)과 Hauptmann(1974)의 model들이 제안되고 있으니 참조하기 바란다. 정확한 양이온의 분포에 대해서는 앞으로 해결하여야 할 과제이다(Lindsley 1976 참조).

티탄자철석계열의 화학성분과 자기적 성질 및 격자상수는 서로 긴밀한 연관이 있다. 따라서 x선에 의하

여 격자상수를 결정함으로써 화학분석을 대신할 수가 있으며 다시금 이로부터 해당암석의 자기적 성질을 유추할 수가 있다. Akimoto(1962)와 Lindsley(1962)의 연구에 의하면 Ti 함량의 증가에 따라 자철석의 격자상수 $a=8.396 \text{ \AA}$ 으로부터 ulvospinel의 $a=8.538 \text{ \AA}$ 으로 직선적으로 증가한다고 한다(Akimoto 1967 및 Fig. 3 참조).

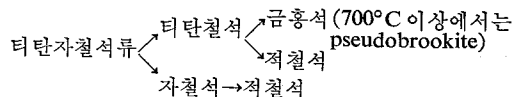
자기적 성질 : Curie 온도(T_c)는 상기 격자상수와는 반대의 변화를 보여 Ti의 증가에 따라 직선적으로 하강한다.

자철석의 Curie 온도는 578°C 이며 ulvospinel의 경우는 -153°C 이다(Akimoto 1967) (엄밀히 말해서 ulvospinel은 antiferromagnetism을 보이기 때문에 Néel 온도라고 말함이 옳다). x 값이 약 0.8 이하로 내려가면 Curie 온도는 실온에 다다르게 된다. 현무암의 경우에는 $0.5 < x < 0.8$ 에 해당되므로 그 값은 실온대지 200°C 범위에 들어가게 된다.

포화자화도(saturation magnetization) 역시 Ti 함량에 따른 변화를 보여서 Ti의 증가에 따라 감소한다. 일부학자는 그 경향이 직선적이 아니고 가운데가 약간 아래로 처진 모양이어야 할 것이라고 주장하고 있다(Akimoto 1967, Lindsley 1976) (Fig. 3). 이는 $2Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ 치환이 A, Bsite에서 같은 속도로 일어나지 않기 때문인 것으로 설명된다(Nagata & Ozima 1967). 그러나 이 변화곡선의 정확한 모양에 대해서는 아직 여러가지 의견이 있다. 이는 이 티탄자철석의 중간성분에서 양이온의 분포가 어떻게 되어 있느냐에 좌우되는데 이에 대해서는 위에서 언급한 바와 같이 여러가지 상이한 model들이 있다.

변화 : 티탄자철석계열광물에서 가장 중요한 변화는 산화이다. Verhoogen(1962)에 의하면 상온인 25°C 에서 안정을 유지할 수 있는 산화철광물은 오직 적철석과 금홍석 뿐이라고 한다. 따라서 티탄자철석계열의 광물들은 강한 산화경향을 갖게 된다. 이 때 어떠한 형태의 산화작용이 일어나게 되는가 하는 것은 주위의 온도에 의해서 결정된다. 산화작용의 상세한 mechanism과 자기적 성질에 미치는 영향은 상당히 방대한 주제이므로 이에 대한 자세한 논의는 다른 기회로 미루고 그 줄거리만을 아래와 다음 항에서 요약하기로 한다.

약 600°C 이상의 온도조건과 비교적 높은 산소공급하에서 일어나는 산화작용은 고온산화라 하며 주로 마그마가 냉각되는 과정에서



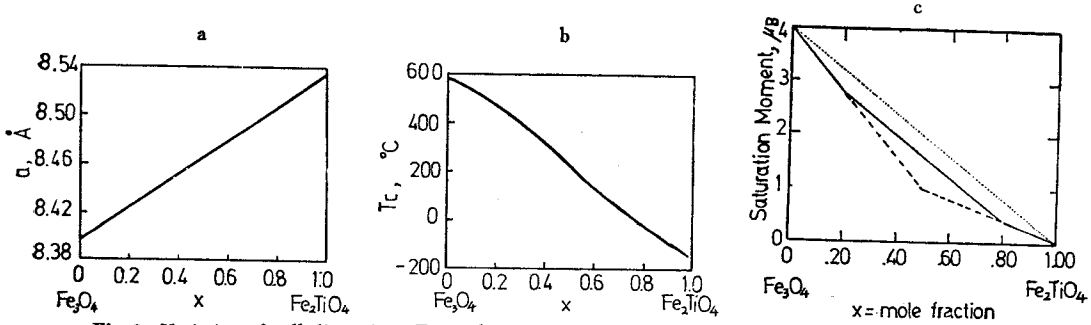


Fig. 3 Variation of cell dimension, T_c , and saturation magnetization moment in titanomagnetite series.

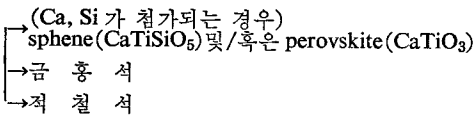
c : Three models in saturation moment.

-Stephenson(1969)
- Akimoto(1962), O'Reilly(1967)
- Néel(1955)

의 반응으로 진행된다. 첫 단계에서는 자철석이 생성됨으로써 T_c (Curie 온도)와 자기강도가 증가되고 두번째 단계에서는 적철석으로의 변화가 일어나게 되어 T_c 는 더욱 증가되나 자화강도는 반대로 떨어지게 된다(Petersen 1966).

한편 300°C 이하의 온도에서는 저온 산화가 일어난게 되는데 이는 특히 해저 tholeiite 에서 많이 관찰된다. 이때의 반응은 다음과 같다.

티탄자철석류 → 티탄마그네사이트류 →



첫 단계에서는 티탄마그네사이트가 형성되면서 약간의 T_c 증가가 일어나는 반면 자화강도는 약간 감소된다. 두번째 단계에서의 변화는 고온산화에서의 경우와 같다. 때에 따라 저온산화로 인하여 자화방향이 바뀌게 되는 수도 있다(Schult 1968, Reedman & O'Reilly 1972).

중간온도인 약 300~500°C 사이에서는 두가지 산화작용이 동시에 진행된다.

고온산화작용의 속도는 주로 마그마온도, 냉각속도, 산소분압등의 요인에 의하여 결정된다. 저온산화의 경우는 암석내의 균열이나 방사성 광물의 존재로 가속되기도 한다(Stiller 1967). Krugljakov(1960)는 황철석이 존재하는 경우 산화에 용이한 환경이 조성되어서 수개월내에 산화가 완료된다고 주장하였다(Rother 1971로부터 인용).

현미경 관찰 : 티탄자철석계열의 광물들은 현무암에서 보통 입자크기 1~100 μ 로 나타나며 함량은 평균 2~10 vol%이고(Petersen 1976) 산성암의 경우에는 이보다 낮다. 이들은 보통 자형내지 반자형 혹은 수지상

으로 나타나기 때문에 쉽게 식별될 수 있다. 더구나 대부분의 경우 이들 결정내에 (111)에 평행한 티탄철석의 엷은 판(lamellae)이 발달되고 있어 감별을 용이하게 한다. 이와같이 티탄철석류 혹은 순수한 자철석 내에서 선명하고 깨끗한 경계면을 가지며 나타나는 티탄철석은 서서히 냉각되는 마그마에서 이루어진 고온산화(>600°C)의 산물로 생각된다. Buddington 과 Lindsley(1964)는 티탄철석의 연경(intergrowth)을 다음과 같이 분류하였다.

- 1) trellis type : 가장 흔하게 나타나며 티탄자철석류의 산화물인 것이 확실하다.
- 2) composite type : 드물게 나타난다. 아마도 산화
- 3) sandwich type : 산물이 아니고 티탄철석이 직접적으로 마그마로부터 정출되는데에 기인한 것으로 보인다.

때로는 (111)을 따라 티탄철석외에 금홍석, 더욱 드물게는 적철석이 나타나는 경우가 있다. 이는 산화작용의 진행정도가 높음을 지지하는 것으로써 보다 느린 냉각속도에 기인하는 것으로 보인다(Gorter 1955). Millman(1957)은 티탄철석이 모체광물의 연변부를 따라 작은 입자들의 집합체로 나타날 수도 있음을 기재하였다.

일반적으로 산화작용의 온도가 낮을수록 미세한 구조를 갖게 되며(Petersen 1980) 저온산화물들은 모체광물내의 균열이나 연변부를 따라 미세한 점조적으로 발달된다.

티탄자철석계열의 광물들은 등축정계에 속하기 때문에 반사현미경하에서 등방성이다. 그러나 급냉된 고용체의 경우 약간의 비등방성을 보이기도 한다(anomalous anisotrophism).

자철석은 회색을 띠는 반면 티탄자철석은 희게 빛난

다. 그러나 적철석 보다는 어둡다. 자철석보다 약간 높은 경도를 가지며 Vickers 경도지수는 715~734이다.

4. 1. 1. 자철석

생성: 대부분이 액체 마그마로부터 1150~1250°C의 온도범위에서 정출된다. 때로는 접촉변성시 기성작용에 의해서, 혹은 광역변성 작용시 적철석으로부터 환원되어 생성되기도 한다. 자연산 암석에서 순수한 자철석으로 나타나는 경우는 많지 않다.

결정학적 성질: 구조식 $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4^{2-}$ 인 최밀면심입방격자의 inverse spinel 구조이다. A site에 양이온이 한개 들어있는 반면 B site에 2개가 들어 있어 ferrimagnetism을 보인다. 최근의 연구에 의하면 엄격한 구조식은 $Fe^{3+}(Fe^{2.5+}Fe^{2.5+})O_4^{2-}$ 으로 나타내는 것이 정확하다고 한다. 이는 B site의 두 양이온간에 electron hopping이 일어나서 중간산화단계를 이룬 현상을 감안한 식이다. $a=8.396\text{\AA}$ 이다.

-153°C(120K)이하에서는 결정구조가 등축정계로부터 사방정계로 전환된다(=Verwey transition). TiO_2 성분이 혼입되면 이 전이온도는 하강한다(Yama-Ai 1965).

자기적 성질: Tc는 578°C(851K)이면 상온에서 ferrimagnetism을 보이거나 -145°C이하에서는 paramagnetism을 띤다(Ozima 등 1964). 자기적으로 비등방성을 가져서 상온에서는 (111)이 가장 용이하게 자화되는 방향, (100)이 가장 난이하게 자화되는 방향이나 130K이하에서는 가장 용이한 방향이(100)으로 바뀐다. 포화자화도는 $92Am^2 Kg^{-1}$ 이며 magnetostriction은 양이다. 초기 대자율은 10, 항자력(Hc)은 2mT, 잔류항자력(coercivity of remanance)은 10~50mT이다.

현미경 관찰: 반사현미경하에서 엷은 갈색조를 띠는 회색의 광물로서 많은 경우에 자형으로 나타난다. 적철석 보다는 어둡고 티탄철석 보다는 밝다. Ti의 불순물이 들어가면 엷은 적갈색의 색미를 띠고 Mn의 불순물은 회색조를 강화시키며 연두색미, Al 및 Mg는 황색미를 띠게하고 Cr은 어두운 회색을 띠게하는 수가 있다. 그러나 색조의 변화와 화학성분의 대비가 항상 명확한 것은 아니다(Ramdohr 1975). 순수한 자철석은 광학적으로 등방성이나 급냉암의 경우 TiO_2 가 14%까지 고용체로 들어가는 경우가 있고 이때는 약한 비등성을 보이게 된다. 지질구조운동에서 야기되는 내부장력도 비등방성을 일으키게 하는 요인이다. 반사도는 공기중에서 21%로 중간경도이다(황철석 표준치로 54.5%). Vickers 경도지수는 530~599이다.

변화: 열수액의 작용으로 산화되어 적철석($\alpha-Fe_2O_3$)이나 maghemite($\gamma-Fe_2O_3$)로 변화된다. 이때의 화학반응식은 $2Fe_3O_4+O \rightarrow 3Fe_2O_3$ 이며 결정의 균열이나 주변부로 부터 침범되어 팔면체열개(parting)를 따라 진행되며 대자율을 감소시킨다. 자철석이 산화되면 궁극적으로 적철석으로 변화되나(=martitization) 중간에 반드시 maghemite의 단계를 거치게 되는가에 대해서는 상당히 논란이 있어왔다. 최근 Gallagher 등(1968)의 연구 결과에 의하면 격경 3000Å 이상의 입자의 경우에는 직접 $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ 로 산화되고 그 이하의 입자는 maghemite의 중간단계를 거쳐 $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ 로 산화된다고 한다.

또한 Millman(1957)은 현미경관찰을 통하여 자철석이 지하수작용으로 인하여 침철석으로 변화함을 추적한 바 있다.

4. 1. 2. 울브스피넬

Ulvöspinel의 자연산 독립결정은 드물고 자철석내에 용리물로서 나타난다. 상온에서 paramagnetic하고 $T_N = -153^\circ C$ 이하에서는 antiferromagnetic하다($Fe^{2+} \downarrow [Fe^{2+} \uparrow Ti^{4+}] O_4^{2-}$). $a=8.538\text{\AA}$

현미경 관찰: Ulvöspinel은 현미경감별이 용이하지 않은 광물이다. 그러나 자철석내에 (100)면에 평행한 용리물로 나타나며 반사도가 자철석보다 낮아 어렵게 보임으로써 식별될 수 있다. 자철석은 단순히 갈색미를 띠는 반면 이는 더 짙은 갈색이고 반사도는 떨어진 다. 티탄철석은 자철석에서 (111)면에 평행한 방향으로 용리되므로 구별된다. 티탄철석은 비등방성인 반면 ulvöspinel은 등방성이다. 또한 높은 배율하에서 형광과 같은 구조(petit-point texture)를 보인다(Millman 1957, Ramdohr 1975). 경도는 자철석보다 약간 높은 것으로 알려지고 있으나 Vickers 경도지수의 data는 없다.

변화: 산화되어 티탄철석 혹은 티탄철석+자철석+금속철의 집괴체로 변한다. 산화산물인 티탄철석은 정축에 대하여 사소광을 하기 때문에 마그마 정출 기원의 것과 구별된다(Deer 등 1962).

4. 2. 티탄마그헤마이트계열

암석자기학에서 가장 중요한 광물들은 $FeO-TiO_2-Fe_2O_3$ 3성분계 digram에서 $Fe_3O_4-Fe_2TiO_4-Fe_2TiO_5-Fe_2O_5$ 사각형내에 떨어지는 spinel 구조의 광물들이다. 이들은 티탄자철석계열과 그의 산화물인 티탄마그헤마이트계열광물들이다. 이 사각형의 왼쪽 변은 티탄자철석계열을, 밑변은 자철석과 maghemite($\gamma-Fe_2O_3$)의 고용체를 나타낸다. 사각형내의 위치를 표시하기 위해서는 좌표(x, z)를 사용하여 왼쪽변은 $z=0(0 \leq x \leq 1)$, 밑변은 $x=0(0 \leq z \leq 1)$ 으로 나타낸다. 여기서 z

를 산화지수(oxidation parameter)라고 부르는데 $z=1$ 이면 모든 Fe 이온이 Fe^{3+} 로 산화되었음을 뜻한다. 사각형내의 한 점에 대한 일반공식은 $Fe_{2-2x+z(1+x)}^{2+}Fe_{x(1+x)}^{3+}Ti_{\frac{2}{3}(1-R)}^{4+}O_{2-}^-$ $R=8/8+z(1+x)$ 이다.

이보다 간단하고 널리 쓰이는 화학식은 티탄자철석류의 $Fe_{2-2x}^{2+}Fe_{x(1+x)}^{3+}Ti_{\frac{2}{3}}^{4+}O_{2-}^-$ 로 부터 yFe^{2+} 이온 대신 $\frac{2}{3}yFe^{3+}$ 이온 및 $y/3$ 의 빈자리로 치환하여 유도된 $Fe_{(2-2x)+(2/3)y}^{2+}Fe_{\frac{2}{3}(1+x)}^{3+}Ti_{\frac{2}{3}}^{4+}O_{2-}^-$ 이다. 한편 O'Reilly(1971)는 철의 원자수를 따지지 않고 일반식 $Fe_aTi_bO_4$, $a+b+c=3$ 으로 표시하였다,

티탄마그네사이트계열은 티탄자철석계열의 산화생성물이다. 티탄자철석이 산화되는 때는 (=maghemitization) 두 가지 과정이 있는데 하나는 약 $600\sim 1000^\circ C$ 의 온도에서 마그네이트의 가스작용으로 인하여 양이온이 결손된 격자가 안정을 이룬 고온산화(=deuteric oxidation)이고 다른 하나는 $600^\circ C$ 이하에서 Fe^{2+} 이온이 Fe^{3+} 로 산화되는 저온산화이다. 후자는 특히 해저 현무암에서 흔한 현상이다(=submarine weathering).

결정구조: 티탄마그네사이트의 결정구조는 등축 양이온결손 spinel 구조이다. 격자내에서는 상세한 양이온 및 결손격자의 분포에 대해서는 아직 논란이 많으며 상기 두 산화과정의 산물이 동일한 결정구조를 갖는지도 불명하다. 특히 고온산화물에 대해서는 x 선 data 마져 결핍된 실정이다(Lindsley 1976). 저온산화물의 경우 산화됨에 따라 격자상수가 감소함이 밝혀졌다.

자기적 성질: 티탄마그네사이트류는 결손격자에 의해서 ferrimagnetism 을 보인다. 티탄자철석류가 티탄마그네사이트로 산화되면 Tc가 증가하고 초기대자율은 떨어지게 된다. Tc는 티탄자철석류에서와 같은 변화양상을 보이므로 격자상수로 부터 결정해낼 수 있다. 포화자화도는 복잡한 양상을 보여서 Fe_2TiO_4 의 함량이 낮은 경우는 감소되고 높은 경우에는 증가된다. 그러나 대부분의 시료에서 그 값은 $50\sim 85 Am^2Kg^{-1}$ 으로써 자철석보다 낮은 값을 보인다. 이는 티탄마그네사이트를 티탄자철석류의 고용체로 간주하여 계산한 값과 같다(Nagata 1962).

티탄마그네사이트류는 $350\sim 400^\circ C$ 이상에서 불안정하여 티탄철석에 유사한 Ti가 풍부한 능면체상과, 자철석에 유사한 Ti가 결핍된 등축상으로 분해되게 되는데 이 때 자기역전(scif reversal)이 가능하다(Angenheister & Soffel 1972).

변화: $350\sim 400^\circ C$ 이상에서 상기반응을 거쳐 결국 적철석+금홍석으로 전환된다. 이같은 반응은 열자기 분석(thermomagnetic analysis)시 비가역적인 자기곡선으로부터 확인될 수 있으며 주요한 티탄마그네마

이트의 감별수단으로 이용된다(Kim 1981).

현미경 관찰: 독립된 상태로 있는 티탄마그네사이트는 감별이 용이하지 않다. 그러나 티탄자철석의 산화물이므로 이들 결정의 연변부나 균열을 따라 혹은 자철석/티탄철석의 경계부를 따라 보다 밝은색으로 치환하며 나타난다. 티탄마그네사이트는 이들에 비해서 청색미를 나타내는 것이 특징이다. 티탄자철석 보다는 밝고 적철석 보다는 어둡다. 티탄마그네사이트에 대한 현미경적 기재는 대단히 드문편이다. Maghemite의 기재를 참고하면 큰 착오가 없을 것이다.

4. 2. 1. 마그네사이트

생성: 자철석의 산화물로서 혹은 lepidocrocite(γ -FeOOH)의 탈수물로써 생성된다.

결정학적 성질: 등축 양이온결손 inverse spinel 구조를 가지며 산소에 의한 격자는 자철석의 경우와 동일하나 양이온이 결손되어 있다. 일반화학식은 γ - Fe_2O_3 혹은 $Fe_{\frac{8}{3}}^{3+}O_{1/3}^{2-}$ ($x=0, z=1$)이며 이온구조식은 Fe^{3+} ($Fe_{5/3}O_{1/3}$) O_2^{2-} 으로써 자철석내 24개의 Fe 자리에서 1/9이 비어있는 상태이다. $a=\pm 8.36\text{\AA}$.

변화: 결손격자 때문에 불안정하여 온도가 올라가면 적철석으로 전이된다. 전이 온도는 시료의 이력(previous history)이나 불순물의 존재에 따라 다른 값을 보이는데(Deer 등 1962: $200\sim 700^\circ C$, Gallagher 등 1968: $250^\circ C$, Petersen 1980: $400\sim 800^\circ C$) 대부분의 경우 약 $300^\circ C$ 이다. 또한 Kushiro(1960)는 이 전이온도가 압력에 의하여 변함을 발견하였다($T=500^\circ C-10 p/3$, p는 bar로 표시). 이에 의하면 상온 150 bar 이상의 압력(약 500m의 깊이에 해당)에서는 maghemite는 존재할 수 없다.

자기적 성질: 적철석과 화학식이 같으나 결손격자를 가짐으로 인하여 ferrimagnetism 을 띤다. 포화자화도는 $83.5 Am^2Kg^{-1}$ 으로써 자철석에 비견할만 한다. 상술한 바와 같이 마그네사이트는 약 $300^\circ C$ 이상에서 적철석으로 변화하기 때문에 직접 Tc를 측정하는 것은 불가능하다. Tc 측정을 위한 한 방법은 불순물을 첨가시키면 전이온도가 올라가는 성질을 이용(Grant & Weat 1965) 불순물의 양을 증가시켜가며 Tc를 측정하여 직선으로 연결하고 불순물이 없을 때의 Tc, 즉 Tc 축의 절편을 읽는 외삽법을 사용한다. 이렇게 얻은 값 $675^\circ C$ 는 적철석의 Tc와 같다(Nagata & Ozima 1967).

현미경 관찰: 등축정계에 속하기 때문에 등방성이다. 그러나 적철색으로 전이되기 시작하면 약한 비등방성을 보인다. 엷은 청색미를 띤 회색으로 나타나며 자철색보다 환하고 적철색보다는 어둡다. 반사도는 25

%이다. 경도는 자철석보다 약간 강하고 적철석 보다는 부드럽다. Vickers 경도지수는 412 이나 적철석으로 절이되기 시작하면 이 보다 높아진다.

내부반사는 매우 드물게 관찰되나 적갈색으로 나타나는 수가 있다. 이 경우에는 적철석보다는 황색이고 침철석보다는 붉은 빛이다.

자철석이 산화되면 적자상수가 감소되기 때문에 수축균열을 보인다. 티탄자철석의 산화물인 경우에는 용리 티탄철석은 변화없이 원형을 보존하는 반면 maghemite가 이외의 경계부를 따라 발달되기 시작한다.

4. 3. 티탄적철석계열

티탄적철석계열은 티탄철석($FeTiO_3$)과 적철석($\alpha-Fe_2O_3$)의 고용체 광물로서 일반화합식은 $xFeTiO_3(1-x)Fe_2O_3$ (혹은 $Fe_{2-x}^{2+}Fe_x^{3+}Ti^{4+}O_3$)이다. 여기서 x는 티탄철석의 mol 비율로써 산성화성암으로 갈수록 그 값이 떨어진다. 티탄자철석류에서의 치환방정식 $2Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ 가 여기에서도 성립한다.

이 티탄적철석계열은 거의 모든 화성암에서 부성분 자성광물로서 나타나고 있으며 주성분 자성광물인 티탄자철석류에 비해 암석의 자성에 기여하는 정도가 미약하다. 단지 간혹 강력한 magnetic coupling의 능력으로 인하여 자기역전(self reversal)을 초래하는 수가 있어 중요한 의미를 갖는다. Turner(1980)에 의하면 적철석이 풍부한 고용체는 산성관입암 및 anorthosite

에 국한되며 산성암, 거정질 화강암, 화성탄산암(carbonatite)에서는 Mn이 풍부하여 pyrophanite($MnTiO_3$)가 적철석을 대신한다고 한다. 한편 퇴적암 특히 적색층에서는 적철석이 주된 자성광물로서 막강한 위치를 차지하며 또한 심성화성암과 변성암에서 자성에 기여하는 정도도 화산암의 경우에서 보다 높다. 티탄적철석계열은 변성암에서 넓은 범위의 암상 및 변성도에 걸쳐서 나타나고 있다.

이 티탄적철석계열은 약 $1000^\circ C$ 이상(Basta 1960 : $1050^\circ C$ 이상, Carmichael 1961 : $960^\circ C$ 이상, Lindsley 1973 : $800^\circ C$ 이상)에서 완전고용체를 이루며 그 이하의 온도에서는 용리현상이 일어난다. 이 용리현상은 단성분 함량이 10% 이상일 때 가능한 것으로 알려지고 있다(Deer 등 1962). 이와같은 용리현상 때문에 중간성분의 단상은 드물게 나타나나 급냉 분출암에서는 가능하다. 한편 Fe^{2+} , Fe^{3+} 및 Ti^{4+} 이외의 다른 이온들은 용리작용을 억제시키는 것으로 알려지고 있다.

결정구조 : 티탄적철석계열의 결정구조는 산소가 육방최밀격자(hexagonal close packed lattice)를 이루고 있는 능면체구조이다(Fig. 4a). 상온에서 티탄철석은 정돈된(ordered) $R\bar{3}$ 구조이며 적철석은 정돈되지 않은(disordered) $R\bar{3}C$ 구조로서 공간격자의 형태가 다르기 때문에 서로 고용체를 이룰 수가 없다. 이 때문에 저온에서 용리현상이 일어나게 된다. 그러나 고온에서는 티탄철석도 $R\bar{3}C$ 의 구조를 갖게 되어 자철석과 고

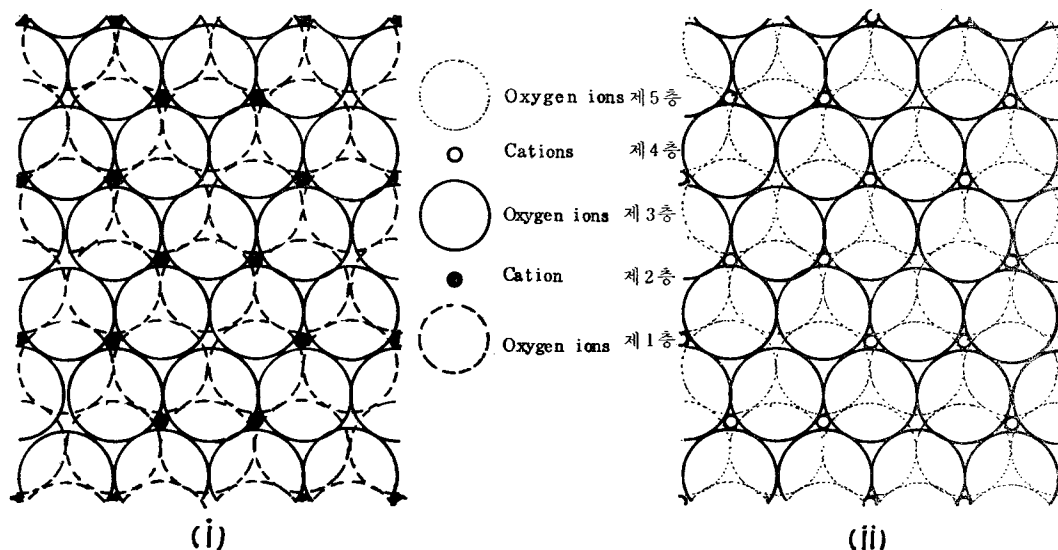


Fig. 4a Structure of rhombohedral group haematite projected along a triad axis. By superposition of (ii) on (i) a five-layered structure is generated. This is a ABAB..... structure.

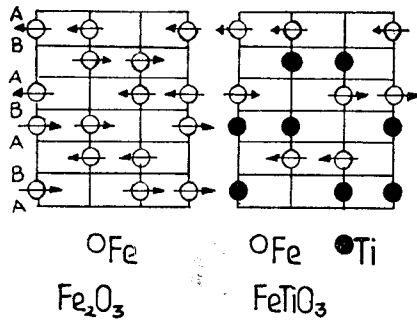


Fig. 4b A diagrammatic comparison of the distribution of the metal atoms in haematite and ilmenite. The structures are viewed on(2110). Horizontal lines A, B indicate the positions of the close-packed layers of oxygen atoms.

용체를 형성한다. Fig. 4b는 단성분인 적철석(α - Fe_2O_3)과 티탄철석($FeTiO_3$)의 결정구조 및 이온자기방향을 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 두 단성분은 antiferromagnetism을 띠게 된다. 두 단성분이 고용체를 이루는 경우 $0 \leq x \leq 0.5$ 에서 Ti 이온은 통계적으로(statistically)분포되어 antiferromagnetism을 보이고 $0.45 \leq x \leq 1$ 의 범위에서는 Ti 이온이 많은 층과 작은 층이 교호되며 ferrimagnetism을 보이게 된다(Angenheister & Soffel 1972).

티탄적철석계열에서도 티탄자철석계열에서와 마찬가지로 Ti 성분이 증가되면서 격자상수가 적절적으로 증가하게 된다(Fig. 5).

자기적 성질 : $0 \leq x \leq 0.5$ 범위에서 canted antiferromagnetism을, $0.45 \leq x \leq 0.95$ 범위에서 ferrimagnetism을 보이며 $0.95 \leq x \leq 1$ 범위에서는 antiferromagnetism을 갖는다. $0.45 \leq x \leq 0.5$ 사이에서 자기적으로 두가지 성질이 중복되는 것은 연구에 사용되었던 인공시료가 열처리때 따라 각기 다른 성질을 보이기 때문이다. Ishikawa & Akimoto(1957)에 의하면 이 범위에서의 order-disorder 전환온도는 약 $600^\circ C$ 라고 한다. 자기역전을 보이는 일본 하루나산 시료는 $0.45 \leq x \leq 0.60$ 사이의 성분이다. 이에 덧붙여 Carmichael(1961)은 자기역전을 보이는 성분범위로서 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 를 추가하였다.

Curie 온도(T_c)는 Ti의 증가에 따라 적절적으로 감소하여(Fig. 5) 적철석의 경우 $680^\circ C$ 이며 티탄철석의 경우는 $-213^\circ C$ 이다. 따라서 $x < 0.75$ 성분만이 상온에서 자성을 가질 수 있다.

포화자화도는 티탄자철석계열과는 달리 약간 복잡한 양상을 보인다. 즉 Ti의 증가에 따라 $0.5 < x < 0.8$ 에서 약한 최고치($21 A m^2 Kg^{-1}$)를 보이다가 다시 0까지

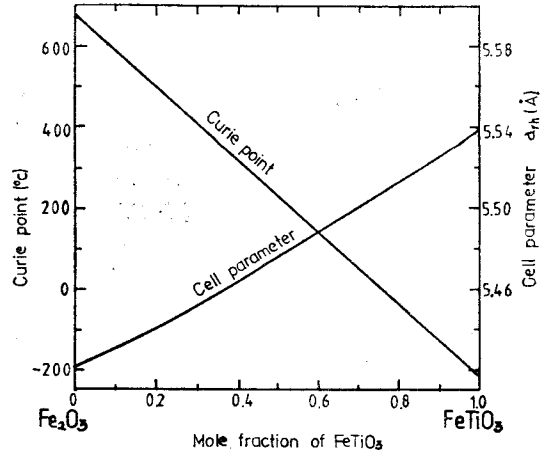


Fig. 5 Variation of T_c and unit cell parameter with composition of the titanohaematite series.

하강한다(Negata 1961). Nagata & Akimoto(1956)는 이 현상을 x 값이 증가하게 되면 $2Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ 의 치환반응에 따라 새로 들어온 Fe^{2+} 의 영향으로 ferrimagnetism이 생겨나서 포화자화도는 최고치에 이르렀다가 x 값이 더욱 커지게 되면 T_N 의 하강으로 말미암아 다시 0으로 떨어지게 된다고 설명하였다. 한편 Angenheister에 의하면(Augenheister & Soffel 1972) 이는 T_N 의 하강뿐만이 아니라 antiferromagnetism을 띠는 티탄철석에 가까워짐에 따라 내부 이온들의 자성상쇄효과가 증가하는 데에 그 원인이 있다고 한다.

티탄적철석계열에서 높은 항자력(Hc)을 보이는 성분은 티탄철석함유율이 낮은 canted antiferromagnetism을 보이는 상이다. 이들은 안정된 NRM을 보이기 때문에 고자기학에서 중요하다. 상온 $0 < x < 0.55$ 의 범위에서 Hc는 수십 mT에 달한다. 그러나 $0.55 < x < 0.75$ 의 범위에서는 항상 5 mT 이하이다. $x > 0.75$ 에서의 T_c 는 상온이하이다(Nagata & Akimoto 1956).

현미경 관찰 : 티탄적철석계열은 능면체면인(0001)을 따라 장방형, 방추형의 용리 구조를 보인다. 때로는 용리광물내에 반복적으로 또 다른 용리를 보이는 수가 있다. 또한 Millman(1957)은 용리된 광물들이 seriated 분포를 보이는 것이 이 계열광물의 특징이라고 지적하였다. 그러나 이러한 용리구조는 서서히 냉각된 심부 관입암체 특히 anorthosite나 염기성암에 국한되고 있으며 산성암에서는 비교적 드물게 나타난다(Haggerty 1978).

Buddington 등 (1963)은 티탄적철석계열의 현미경적

기재를 위하여 다음과 같은 용어를 정의하였다.

Ferrianilmenite: Fe_2O_3 성분을 함유하고 있는 티탄철석 상.

Titanhaematite: FeTiO_3 성분을 함유하고 있는 적철석 상. 자기역전을 보임

Haemo-ilmenite: ferrianilmonite 내에 titanhaematite 의 엽편상구조가 나타날때

Ilmeno-haematite: titanhaematite 내에 ferrianilmenite 의 엽편상구조가 나타날 때

Titanhaematite 의 현미경적 특성은 적철석에 비하여 회백색이며 반사도가 낮고 진홍색 내부반사가 나타나지 않는다는 점이다. 강한 비등방성을 보인다. 한편 haemo-ilmenite 는 갈색을 띠는 다색성을 보이며 또한 강한 비등방성을 보인다. 나머지 두 상에 대해서는 각각 적철석과 티탄철석의 특징에 준한다.

Millman(1957)은 적철석과 티탄철석의 능면체면에 따라 금홍석이 나타날 수 있다고 기재하였다. 이들은 용리물일 수도 있고 경우에 따라서는 초기구상정출물일 수도 있다. 그는 또한 특이한 현상의 하나로 Scotland 산 적철석지료에서 저면을 따라 나타나는 금홍석을 발견한 바 있다. 이상의 모든 금홍석들은 사소광을 보인다.

4. 3. 1. 적철석

생성: 적철석은 우선 화성기원으로써 자철석 보다는 저온에서 액체마그마로부터 정출되거나 열수작용에 의하여 생성된다. 때로는 탄산암에서 교대작용(metasomatism)에 의해서 생성되거나 또는 광역변성작용으로 인한 경우도 있다(Philipsborn 1964).

적철석은 특히 퇴적암의 잔류자기 연구에 중요한 광물이다. 이는 쇄설성 퇴적암에서 복결정립자(=specularite)로서 혹은 석기를 이루는 다른 입자들을 코팅하는 물질(=pigment)로서 나타나며 적색층의 색깔을 좌우한다.

적철석은 또한 상술한 바와 같이 티탄자철석에서 용리광물로서 나타나기도 하고 $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O} \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 반응에 의하여 티탄자철석이나 자철석이 산화됨으로써 생성된다(martite). 이들은 CRM 을 띠게 되기 때문에 고자기학적 해석에서 주의가 필요하다. 적철석은 또한 감람석류, 휘석류 및 각섬석류와 같이 Fe 가 들어있는 paramagnetic 광물들이 붕괴되어 생성되기도 한다. 이러한 광물들의 붕괴현상은 지표 가까운 곳에서의 풍화도 물론 중요하지만 흔히는 1000 Ma 이상의 암석에서 시간의 경과에 따라 점진적으로 자연히 진행되게 된다. 이같은 현상들은 CRM 을 초래하게 되기 때문에 면밀히 검토하여야 한다.

결정구조: 능면체 강옥구조이다. 산소로 이루어진 육방최밀격자 사이에 양이온인 Fe^{2+} 가 채워진 형태이다(Fig. 6). 때로는 Fe 를 Ti, Al, Mn 등이 치환한다. 능면체의 단위격자는 6개의 음이온과 4개의 양이온으로 이루어져 있다. $a_{\text{th}}=5.42\text{\AA}$, $\alpha_{\text{th}}=55^\circ 17'$ 이며 삼방정계로 취급하는 경우에는 $a=5.035\text{\AA}$, $c=13.749\text{\AA}$ 이다.

자기적 성질: 적철석은 본질적으로 antiferromagnetism 의 광물이나($T_N=725^\circ\text{C}$) 실질적으로는 $0.2\sim 0.4 \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$ 의 포화자화율을 보인다. 이의 이유에 대해서는 여러가지 설명이 있으나(Stiller 1967) 그 중에서 자기이온이 서로 정확하게 반평행하지 않기 때문에 canted antiferromagnetism($T_c=680^\circ\text{C}$)이 나타난다는 설이 가장 유력하다. 이에 대하여 격자내에 소량의 능면체 Fe_3O_4 (= δ -magnetite) 또는 변형된 maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)가 끼어드는 데에 기인한다는 설도 있다(Deer 등 1962). 약 -20°C 이하에서는(Akimoto 1967: 250K, Fuller 1970 : 260K, Rother 1971: -15°C , Stacey 1977 : -25°C) 저면에 평행하던 이온의 자기방향성이 저면에 수직한 방향으로 전환(=Morin transition)되며 canted ferromagnetism 이 없어지게 된다. 또한 이 전환에 수반하여 대자율이 급격히 떨어지며 등방성에서 비등방성으로 변화하게 된다. 이와같은 전환이 일어나는 온도는 TiO_2 성분이 들어가기 시작하면 하강하고 1%이상의 TiO_2 에서는 전환이 일어나지 않는다. 또한 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} 등의 불순물도 전환온도를 하강시키게 된다. 그러나 자연산의 적철석에서는 이와같은 전환현상이나 나타나지 않는다(Tarling 1971).

적철석은 높은 항자력(10^2m T 단위)을 보이기 때문에 고자기학적 연구에서 교류세척이 용이하지 않다.

적철석의 자기적 성질은 대단히 복잡하며 완전한 토론을 위해서는 많은 지면이 필요하다. 더 자세한 논의는 Smith & Fuller(1967), Fuller(1970)와 Dunlop (1970, 1971)을 참고하기 바란다.

변화: 점촉변성작용에 의하여 자철석으로 변화된다(Batley 1967). 또한 퇴적암이 광역변성작용을 받을때 자철석으로 환원된다(Balsley & Buddington 1958).

현미경 관찰: 적철석은 자철석이나 티탄철석에 비하여 반사도가 높아서 백색으로 밝게 빛나는 광물이다. 경우에 따라 혹은 관찰자에 따라 청색미 혹은 회색미가 느껴진다. 반사도는 25.0~30.0%이다. 그러나 무엇보다도 적철석을 특징지우는 것은 선홍색의 내부반사와 현저한 비등방성이다. 백색대지 매우 약한 회청색의 다색성을 보인다. Vickers 경도지수는 결정도에 따라 73~106이다.

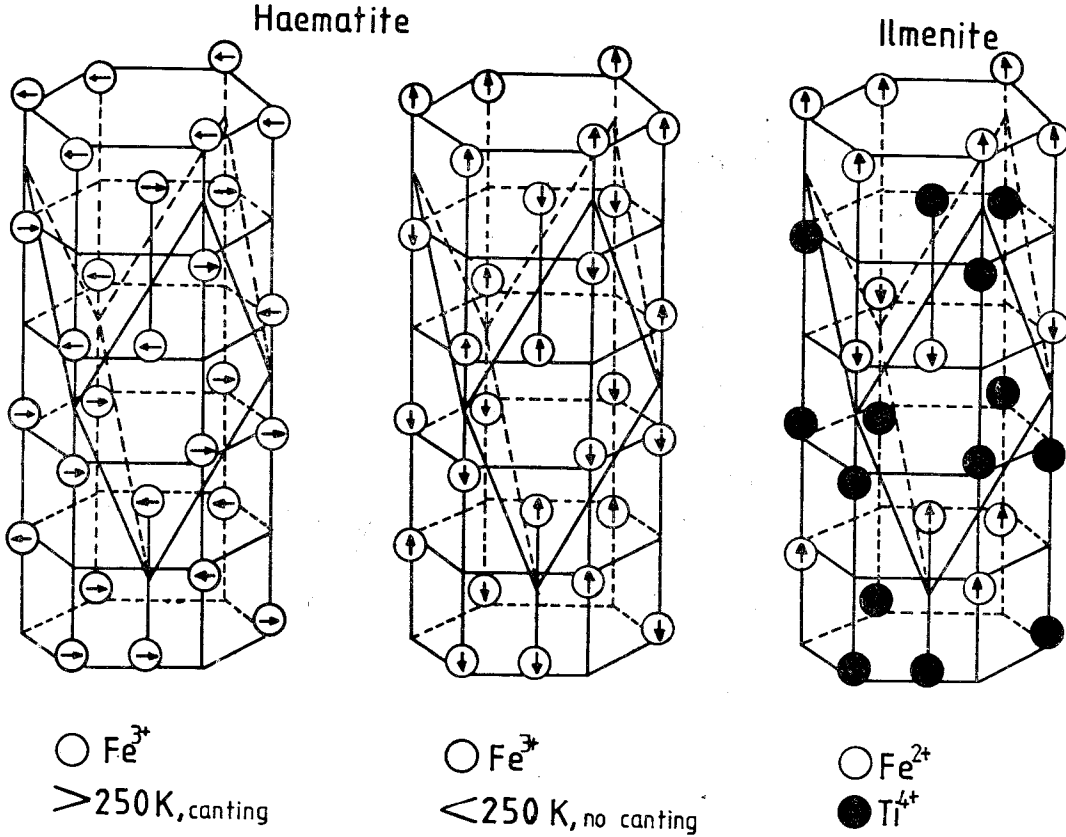


Fig. 6 Crystal structure and magnetization direction of metal ions in haematite and ilmenite.

(0001)을 따라 티탄철석의 박편상 용리구조가 나타나기도 한다. 때로는 이 방향을 따라 금홍석이 관찰된다. 티탄철석은 길이방향으로 적소광을 하고 금홍석은 사소광을 하므로 구별이 가능하다.

4. 3. 2. 티탄철석

생성: 티탄철석은 500°C 이상의 마그마에서 초기 및 후기 정출물로 생성되며 독립결정이나 해정으로 정출되는 성향이 있다. 또한 풍화에 강하여 퇴적층내에서 해설성입자로도 발견된다.

결정구조: 적철석과 유사한 능면체구조로서(Fig. 6) Fe 이온의 절반이 Ti 로 치환되어 [0001]축을 따라 Fe-Ti-□-Ti-Fe-□-Fe 의 사슬을 이룬다. 여기서 □는 산소로 이루어진 층이다(Fig 4b). $a_{rh}=5.534\text{Å}$, $\alpha_{rh}=54^\circ 51'$ 이며 삼방정계로 보았을 때는 $a=5.089\text{Å}$, $c=14.163\text{Å}$ 이다.

자기적 성질: 통상 $T_N=60K(-213^\circ C)$ 로 표시하나 자연산 결정과 합성결정의 T_N 값이 다소 다르다(각각 평균 60K 및 55K). 티탄철석 자체로서는 antiferromagnetism 을 보이며 더구나 상온에서 paramagnetism

을 갖기 때문에 암석자기학적인 직접적인 의미는 없다. 그러나 다른 자성광물의 감별과 변화과정추적에 중요한 가치를 가진다.

자기적으로 비등방성이다.

변화: 티탄철석은 변화에 대한 저항력이 강한 광물이다. 자철석+티탄철석의 용리구조를 가진 티탄자철석계열이 산화되면 전자 두 광물사이의 경계를 따라 적철석이 생성되어 결국은 자철석은 전체가 치환되거나(=martitization) 티탄철석은 그 가상내에 잔존된다(Ramdohr 1975). 때로는 자철석이 금홍석에 의하여 치환될 때까지도 티탄철석은 완전히 보존된 채로 남아 있을 수 있다(Millman 1957). 용리된 티탄철석이 산화되면 적철석+금홍석으로 변화하고 초기정출의 티탄철석결정이 산화되면 백티탄석(leucoxene)으로 변화된다. Bailey 등(1956)에 의하면 이 산화과정은 티탄철석 → 비정형 철, 티타늄 산화물 → 백티탄석의 3 단계로 진행된다고 한다.

700°C 이상의 고온에서는 pseudobrookite+금홍석으로 변화된다. 이밖에 티탄철석의 변화과정에 대한 자

제한 현미경적 기재는 Rumble(1976)내의 Haggerty 에서 발견할 수 있다.

현미경 관찰 : 티탄철석은 회백색 내지 갈색을 보이는 광물이다. 때로는 연분홍 혹은 자주빛 색감을 보이기도 한다. 반사도는 약 18%로서 자철석이나 적철석보다 어둡다. 강한 비등방성 및 다색성(연두빛 회색~갈회색)을 보인다. 내부반사는 갈색이나 매우 드물게 나타나고 Mg를 포함한 경우에 더 잘 나타나는 것으로 알려지고 있다. 양호한 조개집이 발달하는 일이 없으며 길이방향에 대해서 직소광을 하는 것이 특징이다. 때로는 (0001)저면을 따라 자철석 혹은 적철석이 용리되는 경우가 있는데 이들은 작은입자 크기로 인하여 (SD) 높은 자기적 안정성을 보이므로 고자기학에서 중요하다. 용리된 적철석결정의 크기가 큰 경우에는 그 내부에 다시 티탄철석이 용리되는 등 여러 세대에 걸친 반복적 용리현상이 있을 수 있다.

연마에 대한 강도는 자철석 보다 크고 적철석 보다 작으며 Vickers 경도지수는 501~751이다.

4. 4. 슈도브루카이트 계열

Pseudobrookite 계열은 Pseudobrookite(Fe_2TiO_5)와 Ferropseudobrookite($FeTi_2O_5$)의 고용체이다. 이들은 기성작용으로 생성될 수도 있으나 거의가 티탄자철석 광물이나 특히 티탄철석의 산화작용으로 생겨난다. 액체질소온도이상에서 paramagnetism을 보이며 대자율이 $(40-60) \times 10^{-6} Am^2Kg^{-1}$ 의 범위에 불과하므로 이들의 암석자기에 기여하는 정도는 무시할 정도이다. 단지 다른 자성광물의 산화정도를 지시하는 것으로 의의가 있다. 즉 pseudobrookite의 등장은 높은 산화도를 뜻한다. 아주 저온에서는 antiferromagnetism을 보일 것으로 믿어진다.

Pseudobrookite는 사방정계에 속하는 옅은 회색~회색광물로서 뚜렷한 비등방성을 보인다. 반사도는 약 15%이다. 때로는 자형으로 나타나는 수가 있으나 대부분의 경우 티탄철석 및 티탄자철석의 산화물로서 적철석과 연정을 보인다. 때로는 금홍석, 티탄자철석, 침철석내에서 포유물로 나타난다. pseudobrookite는 금홍석과 대단히 유사하나 적황색의 내부반사로써 구별될 수 있다. 이에 대하여 금홍석은 담황색 내부반사를 보인다. 연마에 대한 저항성은 금홍석에 비하여 작다.

Vickers 경도지수에 대한 측정치는 알려지지 않고 있다.

4. 5. 기타 함티탄 산화철광물

자철석-적철석 고용체

자철석과 적철석의 고용체광물은 비정상적으로 높은

정출온도에서 생성된다(Nicholls 1955). 그러나 상온에서도 어느정도(<10%) 고용체상태를 유지한다(Angenheister & Soffel 1972). 자철석에 Fe_2O_3 가 포함되면 Curie 온도가 올라가는 반면 적철석내에 들어간 Fe_3O_4 성분은 Curie 온도를 떨어뜨린다. 이 자철석과 적철석의 고용체에 대해서는 아직 상세한 연구가 알려지지 않고 있다.

자철석-적철석 고용체광물은 용리구조의 균일한 분포와 일정한 폭으로부터 산화된자철석(=martite)과 구별된다(Nicholls 1955). 이에 반하여 martite는 균열과 결정경계면을 따라 발달된다.

Ferric titanate($Fe_4Ti_3O_{12}$ 혹은 $2Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$)

이는 TiO_2 와 적철석의 고용체광물로서 자연에서 대단히 드물게 나타난다. Nicholls(1955)의 인용에 따르면 이 광물은 정방정계에 속하며 $a=9.30\text{\AA}$, $c=9.50\text{\AA}$ 이다. 또한 약한 자성을 보이며 Curie 온도는 $240^\circ C$ 로 알려지고 있다.

치환된 자철석, 마그헤마이트, 적철석

자연산의 광물들은 화학적으로 순수한 경우가 드물다. 위에서 논의한 자성광물들도 예외는 아니어서 Mg, Mn, Ca, Al, Cr, Co, Ni, V 등에 의해서 치환되어 있다. 비록 이들은 미량이지만 일반적으로 Curie 온도를 하강시키는 등(Ni는 상승시킴)의 자기적 성질의 변화를 초래한다. 또한 격자상수등의 결정학적인 변화물 일으키기도 한다. 따라서 자세한 자성광물의 연구에서는 이들의 효과를 무시할 수 없다. 이에 대해서 Nicholls(1955)와 Nagata(1961)를 참조하기 바란다.

5. 산화철광물(Iron oxides)

상기한 이외의 산화철광물들은 일반적으로 대단히 드물게 나타나기 때문에 보통의 고자기학적 연구에서는 별다른 주의를 필요로 하지 않는다. 그러나 많은 자화배터리를 가진 암석이나 광상의 생성연구에서는 이들은 때로 중요한 고려의 대상이 될 수 있다. 이들의 대부분은 ferrite에 속하는데 ferrite란 화학식이 $Me^{2+}O \cdot Fe^{3+}O_3$, Me=금속이온으로 표시되는 물질을 총칭하는 말이며 Me 자리에 Fe, Co, Mn, Cu, Mg, Zn, Cd 등이 들어가게 된다. Fe가 들어간 자철석도 ferrite의 일종이다. 이들은 모두 spinel 구조를 가진다(spinel의 화학식은 $MgO \cdot Al_2O_3$). 상기 원소중 Zn, Cd를 제외한 다른 원소들이 들어가는 경우에는 spinel 구조의 A-B site 간의 negative coupling에 의하여 ferrimagnetism을 가지게 된다. 이들은 모두 음의 magnetostriktion을 보인다.

아래 Tab. 1에 그들의 특성을 총합하였다.

Table 1. 각종 forrite의 특성

화 학 식	Spinel 구조형	포화자화도	Curie 온도
$FeO \cdot Fe_2O_3$	inverse	$92Am^2Kg^{-1}$	$578^\circ C$
$CoO \cdot Fe_2O_3$	"	80	520
$MnO \cdot Fe_2O_3$	"	80	300
$NiO \cdot Fe_2O_3$	"	50	585
$CuO \cdot Fe_2O_3$	"	25	455
$gO \cdot Fe_2O_3$	"	27	440
$ZnO \cdot Fe_2O_3$	normal	.	.

Jacobsite ($MnO \cdot Fe_2O_3$)

Jacobsite란 표제와 같은 엄격한 화학식보다도 haumannite(Mn_3O_4)와 자철석(Fe_3O_4)의 고용체인 $xMn_3O_4(1-x)Fe_3O_4$ 계열에서 등축 spinel 상에 적용하는 말이다. 이의 화학성분은 $0 \leq x \leq 0.6$ 에 해당된다. 한편 나머지 $0.6 \leq x \leq 1$ 에 해당되는 상은 정방정계에 속한다. x 값이 증가함에 따라 Tc는 거의 직선적으로 하강하고 자기강도는 $MnFe_2O_4$ 근처에서 최대치를 보인다. 엄격한 화학식에 의거한 경우 $a=8.51\text{\AA}$ 이다.

Jacobsite는 현미경하에서 일반적으로 올리브 황색미를 띠는 회백색으로 나타나나 Mn 함량에 따라 다소 색깔이 달라진다. 즉 Mn 함량이 낮은 경우에는 장미빛 색깔을 보이며 높은 경우에는 회색이 강화된다. 자철석과 유사하나 올리브색으로 인하여 구별된다. 진홍색의 내부반사를 보이는 경우가 많으며 Mn 함량이 높을수록 더 잘 관찰된다. 반사도는 약 20%, 연마에 대한 저항도는 자철석과 비슷하고 Vickers 경도지수는 690~875이다. 때로는 부분적으로 침철석이나 적철석으로 변화된다.

Trevorite ($NiO \cdot Fe_2O_3$)

남아의 Transvaal에서 알려진 회색광물. 자철석과 아주 유사하나 순수한 회색을 띠는 점이 다르다. 반사도 20%이며 내부반사는 없다. Vickers 경도지수는 773으로 보고 되었다. 때로는 자철석에 의하여 치환되기도 함. $a=8.43\text{\AA}$.

Cubanite ($CuO \cdot Fe_2O_3$)

마그마 온도가 하강함에 따라 철분을 많이 포함한 황동석으로부터 용리되어서 생성되거나 방연석 혹은 자류철석내에 포유물로서 나타난다. 자철석에 유사하나 크립같은 감각이나 연분홍 색깔, 또는 약한 연마경도로부터 구별할 수 있다. 반사도 약 40% 붕괴되면 황동석, 자류철석, 자철석, 황철석 등으로 혼합된 연정으로 변한다. Cubanite는 등축정계와 사방정계의 두 가지 상이 있어 현미경적으로 간단하지 않으므로 이의 존재가 의심되는 경우에는 여러 문헌들을 비교 검토하

여야 한다.

Magnesioferrite ($MgO \cdot Fe_2O_3$)

순수한 magnesioferrite는 드물고, 보통 Fe^{2+} , Mn, Al, Ti를 함유한다. 주로 화산암이나 화산분기공 주변에서 발견되며 자형으로 나타난다. 적철석과 공생하는 경우가 많다. 자연산 철이 변질된 부분에 신장상으로 나타나기도 한다. 때로는 접촉변성암이나 교대광상에서 발견되기도 한다.

이는 현미경하에서 갈색미를 띠는 회색광물이다. 자철석보다는 연마에 대한 저항이 다소 강한 편이나 적철석에는 훨씬 뒤진다. 자철석에 대해서는 무엇보다도 진홍색 내부반사에 의해서 구별된다. Vickers 경도지수는 627~925로서 Mg 성분이 증가할수록 높아진다. 반사도는 약 17%에 달한다. $a=8.383\text{\AA}$.

Franklinite ($ZnO \cdot Fe_2O_3$)

Zn^{2+} 이온은 자성이 없기 때문에 표제와 같은 화학식으로는 암석자기에 기여하지 못한다. 그러나 자연산 franklinite에서는 Fe^{2+} 와 Mn^{2+} 가 Zn을 치환하고 Mn^{3+} 가 Fe를 치환하여 $(Fe, Zn, Mn)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$ 로 되기 때문에 자성을 갖게 된다. 이는 미국 New Jersey의 Franklin에서 아연광상의 Willemite(Zn_2SiO_4)의 사문암화작용에 의하여 이의 포유물로 산출되는 흔하지 않은 광물이다. x선 연구에 의하면 자성을 띠는 franklinite는 $a=8.420\text{\AA}$ 이고 자성이 없는 것은 $a=8.51\text{\AA}$ 이라고 한다(Deer 등 1962).

Franklinite는 현미경하에서 녹색색조를 띠는 회색광물로 관찰된다. 자철석과는 회록색조에 의해서, 적철석과는 더 어두운 색깔에 의해서 구별된다. 반사도는 약 18%이다. 원래는 등방성이나 지질구조작용에 의해서 미미한 비등방성을 보이기도 한다. 짙은 적색의 내부반사를 나타낸다. Vickers 경도지수는 667~847이다. 쪼개짐이 발달되고 (111) 및 (100)면으로 쌍정이 나타나고 누대구조를 보인다. 자철석, 적철석 등과 용리구조를 보인다.

마지막으로 이상의 ferrite 계열광물 이외에 크롬철석(chromite)과 magnesiochromite 및 철회토류산화물을 언급하겠다.

Chromite (크롬철석, $FeO \cdot Cr_2O_3$)

Ferrite와 동일한 구조로서 Fe^{3+} 대신 Cr^{3+} 가 들어가 있다. $a=8.378\text{\AA}$. 감람암 등의 초염기성암에 초기 마그마정출물로서 혹은 하철이나 해빈사에 세철성 물질로서 들어 있다. 사문암화된 초염기성암내에서도 발견할 수 있으며 많은 경우에 maghemite로 코팅되어 있는 수가 있다. 또한 운석에서도 발견된 바가 있다.

현미경하에서 갈회색 내지 암회색으로 보이며 반사

도는 12%로 낮은 편이다. 자철석이나 티탄철석보다 훨씬 어둡다. 원래는 등방성이나 지질구조작용에 의하여 약한 비등방성을 보이는 경우가 있다. 연마에 대한 저항은 자철석보다는 세고 적철석보다는 약하다. 입자 내에서의 화학성분의 차이로 누대구조를 보이는 경우가 많다. 통상 연변부는 Fe 및 Cr 함유량이 높고, Mg 및 Al 함유량이 높은 중심부에 비하여 밝다. 때로는 이와 반대로 연변부가 어둡게 보이는 경우가 있는데 이때는 이곳에 Zn 함유량이 많기 때문이다. 때로는 (111)에 평행한 자철석, 적철석, 티탄철석, 금홍석, ulvöspinel 등의 용리구조를 보인다. Vickers 경도지수는 약 1200으로써 자철석의 배가 된다.

변화되면 maghemite 혹은 티탄철석이나 자철석으로 변한다.

Magenesiochromite ($MgO \cdot Cr_2O_3$)

자연산의 광물의 경우 Fe^{2+} 이온이 Mg 이온을 상당량 치환하고 있기 때문에 미약하나마 자성을 띠게 된다. 현미경하에서 크롬철석보다 어둡게 나타나고 Vickers 경도지수는 1200~1385에 달한다. 순수한 magnesiochromite의 경우 $a=8.334 \text{ \AA}$.

$Fe_5(\text{rare earth})_3O_{12}$

이들도 자성을 띠 수 있으나(Tarling 1971) 자연에서 극히 드물게 나타나는 예외적인 광물이다.

6. 수산화철광물

수산화철광물들은 호수퇴적물이나 풍화된 퇴적층의 잔류자기연구에 중요한 광물이다. 그러나 아직 체계적이고 광범위한 연구가 실시되지 아니하여 자료가 부족한 실정이다. 여기에 여러가지 문헌으로부터 그들에 관련된 사항들을 한데 모아 보았다.

수산화철광물들은 상기한 호수퇴적물이나 적색층 외에 해안 가까이에서 생성된 해성사암이나 점토퇴적층에서 점질물로 나타난다. 그들의 입자는 대단히 작아서 직경 0.1μ 단위 혹은 그 이하가 보통이다. 석회암이나 심해퇴적물에서는 드물게 발견된다(Grant & West 1965).

Ferric hydroxide($Fe(OH)_3$)는 퇴적후 시간이 경과됨에 따라 침철석(goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$) 혹은 드물게 lepidocrocite($\gamma\text{-FeOOH}$)로 변화되고 이들은 다시 암석으로 고화될 때(lithification) 각기 적철석($\alpha\text{-Fe}_2O_3$) 및 maghemite($\gamma\text{-Fe}_2O_3$)로 전환된다. 또한 변성작용도 이같은 반응을 조장시키는 것으로 알려지고 있다. 반면 환원환경에서는 FeO 쪽으로 성분이 변화된다.

비정형 ferric oxyhydroxides

화학성분이 확립되지 않은 갈철석(limonite)의 비정

질 주 구성물을 총칭하는 말이다. 편의상 $Fe(OH)_3$ 로 표시한다. 수분의 존재하에서 적철석의 붕괴로부터 생성된다.

Ferrihydrite

결정을 이루는 정도가 빈약한 교질물질로서 성분은 $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ 에 가깝다. 뒤틀린 적철석구조를 가진다. Fe^{3+} 이온용액이 bacteria에 의해서 산화됨으로써 생성된다.

Goethite(침철석, $\alpha\text{-Fe OOH}$)

갈철석의 주 구성광물이며 사방정계에 속한다. $a=4.59$, $b=9.93$, $c=3.02\text{ \AA}$. 수분의 존재하에서 산화작용의 산물인 적철석이 붕괴되어 비정형 ferric oxyhydroxides와 함께 생성된다(Tarling 1971). 또한 다공질 사암등에서 지하수작용으로 산화철이 용해운반되어 다시 퇴적될 때 침철석으로 퇴적되는 수가 있다(Strangway 등 1968). 때로는 황철석이나 능철석의 가상으로 나타난다.

침철석은 탈수작용이나 aging에 의하여 다시 적철석으로 전환된다. 실험실에서 관찰한 바에 의하면 이때 NRM은 소멸된다고 한다(Strangway 등 1968). 350°C 이상 가열되면 역시 적철석으로 전환된다. 이때의 반응은 흡열반응이다.

침철석은 구조상 antiferromagnetism을 보여야 하나 자기이온의 불완전한 상쇄에 의하여 parasitic ferromagnetism을 보인다. Néel 온도는 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 이다.

현미경하에서 침철석은 회색으로 나타나는 사방정계 광물이다. 때로는 청색미를 보인다. 반사도는 $15\sim 20\%$ 로써 비교적 낮고 적철석이나 lepidocrocite보다 어둡게 보인다. 현저한 비등방성을 보이며 갈황색, 적갈색의 내부반사를 보이는 것이 특징이다. 미정질에서 내부반사가 더 현저하다. 연마에 대한 저항성은 lepidocrocite보다는 다소 높으나 자철석, 적철석, 티탄철석, maghemite보다는 낮다. Vickers 경도지수는 $525\sim 824$ 이며 입자가 굵을수록 강하다. 흔히 교질구조, 구과상구조로 나타나며 적철석과 호상구조 혹은 연정을 이루는 경우가 많다.

Akaganeite($\beta\text{-Fe OOH}$)

정방정계($a=10.48$, $c=3.02\text{ \AA}$) 광물로서 운석이나 월석에서 lawrencite($FeCl_2$)나 철니켈합금의 산화생성물로서 나타나나 지구상에서는 드문 광물이다. 지구상에서는 다른 $FeOOH$ 광물과 비슷하게 지하수 침전물 혹은 자류철석변환물로서 생성된다.

Lepidocrocite($\gamma\text{-FeOOH}$)

공생관계가 침철석과 비슷하며 이와 함께 나타나나(때로는 침철석내에 관찰상) 훨씬 드문 광물이다.

또한 자연수로 부터 침전되어 생성되거나 황철석이나 유비철석의 변화생성물로서 가상으로 나타난다. 침철석과 같은 사방정계 광물. $a=3.87\text{\AA}$, $b=x2.53\text{\AA}$, $c=3.06\text{\AA}$. 탈수작용으로 maghemite 로 변화된다.

Lepidocrocite 는 반사도가 15~25%로서 침철석보다 약간 밝은 회백색 광물이다. 그러나 비등방성 및 적색 혹은 적갈색 내부반사가 특징적이다. 침철석에 비하여 연마에 대한 저항이 낮으며 Vickers 경도지수는 690~782 정도이다.

7. 유화철광물

유화철광물은 분출암에서보다 관입암 변성암 및 퇴적암에서 더 많이 나타난다. 그 이유는 유황이 화산가스로서 일탈되기 쉽기 때문이다. 그러나 심해저 현무암에서는 중요한 광물이다. 화성기원인 경우에는 마그마 작용—기성작용—열수작용의 광범위한 환경에서 생성되고(Philipsborn 1964) Fe 대신 Ni, Co, Mn 이 1%까지 치환될 수 있다. 산성화성암에서 주된 유화철광물은 자성이 없는 황철석이고 열기성으로 갈수록 자성광물인 자류철석의 함량이 높아진다. 변성작용시에는 유화철성분이 mobilize 되어 주변 다른 암석에 유화철광물로 재침전되는데 대표적으로 점판암에서 이같은 현상을 관찰할 수 있다. 퇴적암으로서는 해저 및 호수퇴적층에서 자성유화철광물이 발견되는데 이들은 퇴적물이 고화되어 암석으로 변하는 과정에서 황철석과 함께 생성된 것이다. 이같은 현상은 특히 argillaceous muds 에서 shale 로 변화하는 과정에서 현저하다. 이밖에 유화철광물은 운석이나 월석에서 나타나고 있다. 지상의 화성암에서는 유화철광물의 함량이 미소하기 때문에 암석의 자성에 큰 영향을 미치지 못한다.

유화철광물에서 자성(이 경우 ferrimagnetism)을 가지는 광물은 자류철석, greigite, γ -유화철에 국한된다.

7. 1. 자류철석

자류철석은 보통 FeS_{1+x} 로 표시한다. 그러나 결정구조 및 비중측정실험결과에 의하면 $Fe_{1-y}S$ 로 표시하는 것이 정확하다. 즉 유황이 과다하게 들어가 있거나 철을 치환하고 있는 것이 아니고 철이 결핍된 상태이다. 그러나 아직도 많은 문헌에서 과거의 관습을 따르고 있다. 필요한 경우 $y=x/(1+x)$ 식에 의하여 환산될 수 있다. 양 극단으로서 $x=0$ 이면 troilite(FeS), $x=1$ 이면 황철석이나 백철석(FeS_2)이 된다. 자류철석은 화학적으로 $0 < x < 0.14$ 에 속하고 염결함을 요구하지 않는 경우 보통 Fe_7S_8 (즉 $FeS_{1.14}$)로 표시한다. 자연산 자류철석에서 모든 범위의 x 값이 나타나지는 않으며 대부분 Fe_9S_{10} 과 Fe_7S_8 사이의 성분이다. 유황성분이 $x >$

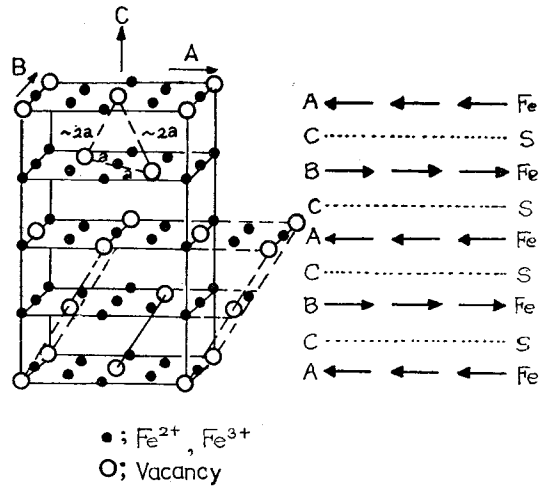


Fig. 7 Lattice vacancies in pyrrhotite represented by open circles, with solid circles giving the positions of Fe ions. For simplification layers of S ions are omitted. This is a ACBCAC.....structure. In troilite(FeS) the lattice sites are all occupied.

0.14 가 되도록 충분한 경우는 황철석이 침전되기 시작하고, 마그마온도 650°C 부근에서 $0 \leq x \leq 0.25$ 성분이 정출되며 300°C 부근에서는 $0 \leq x \leq 0.14$ 성분이 정출(Nicholls 1955)되는 것으로 보아 자류철석은 황철석보다는 후기정출물인 것으로 보인다.

결정구조: 자류철석은 여러가지 상이 존재하고 있어 결정 및 자기적인 구조가 상당히 복잡하다. 그러나 ferrimagnetism 을 보이는 4C형 Fe_7S_8 자류철석의 결정구조가 가장 대표적이고 중요하다(Schwarz 1975). 다른형의 구조에서는 이온층의 배열방식이 다를 뿐이다. 이는 우선 유황이온이 육방최밀격자를 이루며 ABAB AB...의 순서로 쌓여있고 각 층사이에 입방최밀격자를 이루는 철이온층 C가 끼어있어 전체적으로 ACBCA CBC...의 형태로 되어있는 구조이다(Fig. 7). C층내의 Fe 결손숫자의 차이 때문에 ferrimagnetism 을 보이게 된다. 구조식은 $Fe_{0.5}^{2+}[Fe_{0.5-3y}^{2+}Fe_y^{3+}]S^{-2}$ 이며 Fe_7S_8 인 경우에는 $Fe_{7/8}[\square_{1/8}S]$ 가 된다.

자기적 성질: 자기적 성질은 x 값에 따라 변화한다. 즉 $0 \leq x \leq 0.09$ 에서는 antiferromagnetism 을, $0.09 \leq x \leq 0.14$ 에서는 ferrimagnetism 을, $x \geq 0.14$ 에서는 paramagnetism 을 보인다. Ferrimagnetism 의 원인은 A 층위에 있는 C 층의 자기방향과 B 층위에 있는 C 층의 자기방향이 서로 반평행이며 이들 각각의 C 층내에서 Fe 결손숫자가 동일하지 않기 때문이다.

$x=0.13$ 에서 최대포화자화율을 보이며 그 값은 약 $20 \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$ 이다. Curie 온도는 시료에 따라 $300\sim 325^\circ\text{C}$ 범위의 값들이 측정되었으며 예외적으로 500°C 가 관찰된 바도 있다. 자류철석은 항자력이 낮은 광물이며 자기적으로 비등방성이다. Magnetostriction은 음이다. 자류철석을 함유하는 암석에서 종종 자기역전(self reversal)이 보고되고 있음이 유의할 만하다.

현미경 관찰 : 여러가지 암석의 종류에 따른 일반적인 유화철광물의 현미경관찰에 대해서는 다소 넓은 감이 있으나 Newhouse(1936)가 가장 광범위하게 실시하였다.

자류철석은 현미경하에서 분홍 혹은 붉은 빛이나 갈색광물이며 크립과 같은 감각을 주는 한편 강한 비등방성, 연파면에서 표면의 색깔이 녹슬듯 쉽게 변색되는 것 등이 특징이다. 적갈색내지 갈색의 다색성을 보인다. 반사도는 $30\sim 40\%$ 로서 황철석보다 어둡고 갈색이다. 흔히 균열이나 경계면, (0001)면에 평행한 방향등을 따라 pentlandite(FeNiS)가 화염상구조, 용리구조 등으로 나타난다.

변화 : 쉽게 풍화되며 수산화작용(oxyhydration)의 조건에서 자철석+점철석으로, 강한 환원환경에서 $\alpha\text{-Fe}$ 금속으로 변화된다.

7. 2. 기타 유화철광물

Greigite (Fe_3S_4)

Greigite는 호수퇴적물등과 같은 저온환경에서 생성되며 열에 약한 불안정(?) 광물이다. 미국에서는 3기 퇴적층에서 종종 발견된다. 결정구조는 자철석과 같이 등축 spinel 구조이며 ferrimagnetism을 보인다. 포화자화율은 $20\sim 35 \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$ 이며 Curie 온도는 $300\sim 340^\circ\text{C}$ 이다. 현미경하에서 회색으로 나타나며 Vickers 경도지수는 312로 측정되었다.

γ -유화철광물 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$)

이는 greigite와 유사한 spinel 구조의 광물이다. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 자철석의 관계와 동일하게 greigite와 관련되어 있다. Ferrimagnetism을 보이는 등 자기적 성질도 greigite와 유사하다. 자연산으로는 아직 발견되지 않았기에 자세한 특성에 대한 연구가 아직은 결핍된 상태이다.

8. 결 언

지상화성암 및 해저현무암에서 주된 자성광물은 티탄자철석계열과 티탄마그네사이트계열의 광물들이다. 미고화 퇴적층에서는 적철석과 수산화철광물들이 주구성광물이며 적색퇴적층에서는 적철석이 주된 역할을 담당하고 있다. 한편 변성암에서는 적철석과 유화철광

물이 중요하다. 이 밖에 티탄철석과 pseudobrookite는 보통온도에서 자성을 띠지 않으므로 직접적인 자기학적 중요성은 없으나 다른 자성광물들의 산화정도, 생성조건 등을 파악하는 열쇠로서 가치를 가진다. 한편 자기역전(self reversal)이 관찰된 암석에서는 티탄마그네사이트나 티탄적철석 혹은 자류철석이 함유되어 있다.

티탄자철석계열과 티탄적철석계열광물들은 함께 지질온도 측정 및 산소분압 측정에 유용하고 자류철석은 다른 유화광물들과 함께 광상의 성인, 생성시기의 연구에 중요한 역할을 담당한다. 퇴적암내의 적철석을 비롯한 합티탄 산화철광물들의 쇄철성 입자들은 퇴적물의 근원지 파악에, 다른 광물입자들을 피복하는 적철석색소는 축적작용과 지하유체의 이동에 관한 정보를 얻는데 유용하다. 호수퇴적물 등의 미고화 퇴적물을 이용한 세밀한 근년 지구자장의 영년변화를 연구하기 위하여서는 수산화철광물의 특성이 파악되어야 할 것이다.

한편 고자기학에서 중요한 가정의 하나는 암석의 생성연대와 자화시기가 같다는 것이다. 그러나 암석의 연령이 높아지는 경우에는 변성작용이나 지구구조작용, 깊은 매몰 등의 영향을 받을 확률이 증가되어 이같은 가정이 반드시 맞는 것인지 의문이 생기게 된다. 따라서 올바른 고자기학적 data를 확보하기 위하여서는 항상 자성광물의 종류 및 생성시기를 파악하는 것이 중요하다. 이같은 과제는 대부분 광석현미경적 연구를 통하여 효과적으로 수행될 수 있다. 본 논문은 특히 이를 위한 기반을 제시하는데 주력하였다. 또한 자성

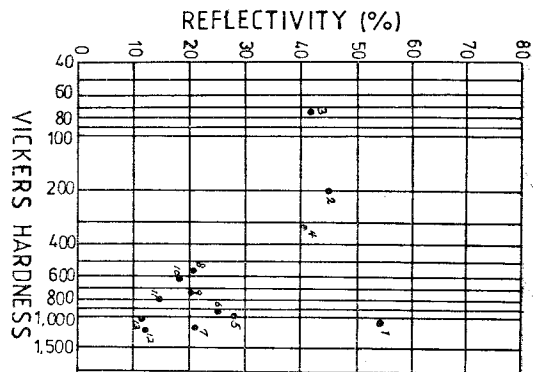


Fig. 8 Identification of magnetic minerals by reflectivity and Vickers hardness number. For comparison common nonmagnetic minerals are also included.

- 1. pyrite, 2. chalcopyrite, 3. galena, 4. pyrrhotite,
- 5. haematite, 6. maghemite, 7. rutile, 8. magnetite,
- 9. lepidocrocite, 10. ilmenite, 11. goethite, 12. chromite, 13. cassiterite

광물의 감별을 위한 첫걸음으로써 Fig. 8 와 Tab. 2 를 참고하기 바란다.

앞을 내다보건데 고자기학을 위한 기초 연구로서 마그네트출자성광물의 정확한 경출시기, 퇴적층내에서의 자생광물의 생성시기와 숙성작용 및 고화작용에 관련된 변화양상의 파악이 이루어져야 할 것이고 또한 자성광물의 이차적 변화시에 기존의 자화방향이 보존, 전수되는지의 검토가 필요하다.

끝으로 필자는 본 연구를 가능케 하여 준 문교부 당국과 관계자 여러분에게 깊은 감사사를 드립니다.

Table 2. 자성광물의 현미경적 감별을 위한 분류표

편광광석현미경하에서 분해편광렌즈(analyzer)를 삽입하지 않았을 때의 색깔을 첫 단계 분류기준으로 하였다. 색깔은 상당한 개인차가 있음을 감안하여 경우에 따라 동일광물을 여러곳에 중복소속시켰다. 이 분류표를 이용하여 몇가지 대상에 오르는 광물들을 선별하고 각각에 대한 기재물 본 논문의 각론이나 자세한 광석현미경책(예를들어 Ramdohr 1975)을 통하여 대조 검토하라.

회 색 광 물	
비 등 방 성	현저한 반사도변화 : 주석석, cubnite, 금홍석 약한 반사도변화 : 적철석, pseudobrookite, 침철석, lepidocrocite, 금홍석

등 방 성	현저한 반사도변화 : magnesioferrite, wüstite, franklinite, trevolite, jacobsite, spinel 약한 반사도변화 : 없음 반사도 변화없음 : 자철석, maghemite, 크롬철석, magnesiochromite, greigite
갈 색 광 물	
비 등 방 성	반사도 변화 : 티탄철석, 자류철석, cubanite
등 방 성	반사도 변화 : magnesioferrite, ulvöspinel, cubanite, jacobsite
기 타 색 광 물	
백 색 광 물	철, 티탄자철석, 티탄마그네사이트, maghemite, 적철석, lepidocrocite, 황철석
분 홍 색 광 물	등축 cubanite, 자류철석
황 색 광 물	황철석, 황동석
올리브색광물	jacobsite
녹 색 광 물	franklinite

References

Abdullah, M. I. & Atherton, M. P. (1964) The thermometric significance of magnetite in low grade metamorphic rocks. *Am. J. Sci.*, **262**, 904-917

Akimoto, S. (1954) Thermomagnetic study of ferromagnetic minerals contained in igneous rocks. *J. Geomag. Geoelectr.*, **6**, 1

Akimoto, S. (1957) Magnetic properties of ferromagnetic oxide minerals as a basis of rock-magnetism. *Adv. Phys.*, **6**, 288-298

Akimoto, S. (1962) Magnetic properties of FeO-Fe₂O₃-TiO₂ system as a basis of rock magnetism. *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, Suppl. B1(, 706-710

Akimoto, S. (1967) Magnetic properties of minerals. In: Runcdrn, S. K. (ed.) *International Dictionary of Geophysics*. Pergamon, p. 861

Akimoto, S. & Katsura, T. (1959) Magnetochemical study of the generalized titanomagnetite in volcanic rocks. *J. Geomag. Geoelectr.*, **10**, 69-90

Anderson, A. T. Jr. (1968) The oxygen fugacity of alkaline basalt and related magmas, Tristan da Cunha. *Am. J. Sci.*, **266**, 704

Angenheister, G. & Soffel, H. (1972) *Gesteinsmagnetismus und Paläomagnetismus*. Gebrüder Borntraeger. Berlin

Bailey, S. W., Cameron, E. N., Spedden, H. R. & Weege, R. J. (1956) The alteration of ilmenite in beach sands. *Econ. Geol.*, **51**, 263

Balsley, J. R. & Buddington, A. F. (1958) Iron titanium oxide minerals, rocks and aeromagnetic anomalies in the Adirondack area, New York. *Econ. Geol.*, **53**, 777-805

Basta, E. Z. (1960) Natural and synthetic titanomagnetites (the system Fe₃O₄-Fe₂TiO₄-FeTiO₃). *N. Jb. Min. Abh.*, **94**, 1017-1048

Bastin, E. S. (1950) Interpretation of Ore Minerals. *Geol. Soc. Am. Memoir* 45

- Batty, M. H. (1967) The identification of the opaque oxide minerals by optical and x-ray methods. In: Collinson, Creer & Runcorn (eds.) *Methods in Palaeomagnetism*, Elsevier
- Berry, L. G. & Thompson, R. M. (1962) X-ray powder data for ore minerals. *Geol. Soc. Am. Bull.* **85**
- Buddington, A. F., Fahey, J. & Vlisidis, A. (1955) Thermometric and petrogenetic significance of titaniferous magnetite. *Am. J. Sci.*, **253**, 497-532
- Buddington, A. F., Fahey, J. & Vlisidis, A. (1963) Degree of oxidation of Adirondack iron oxide and iron-titanium oxide minerals in relation to potero-geny *J. Petrol.*, **4**, 138-169
- Buddington, A. F., Lindsley, D. H. (1964) Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.*, **5**, 310-357
- Cameron, E. N. (1961) *Ore Microscopy*, John Wiley
- Carmichael, C. M. (1961) The magnetic properties of ilmenite-hematite crystals. *Proc. R. Soc. London*, **A263**, 508-530
- Carmichael, I. S. E. & Nicholls, J. (1967) Iron-titanium oxides and oxygen fugacities in volcanic rocks. *J. Geophys. Res.*, **72**, 4665-4687
- Chevallier, R., Boldfa, J. & Mathieu, S. (1955) Titanomagnétites et ilménites ferromagnétiques. (1) Etude optique, radiocristallographique, chimique. *Bull. Soc. Franc. Min. Crist.*, **78**, 307
- Chikazumi, S. (1964) *Physics of Magnetism*. John Wiley
- Craig, J. R. & Vaughan, D. J. (1981) *Ore Microscopy and Ore Petrography*. John Wiley
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1962) *Rock-Forming Minerals*, vol. 5 Non-Silicates. Longmans
- Deutsch, E. R., Rao, K. V., Laurent, R. & Seguin, M. K. (1972) New evidence and possible origin of native iron in ophiolites of eastern Canada. *Nature*, **269**, 684-685
- Dunlop, D. J. (1970) Haematite: intrinsic and defect ferromagnetism. *Science*, **169**, 858-860
- Dunlop, D. J. (1971) Magnetic properties of fine-particle haematite. *Ann. Geophys.* **27**, 269-293
- Edwards, A. B. (1954) *Textures of the Ore Minerals and Their Significance*. Aust. Inst. Min. Metall. Melbourne
- Eisenach, P. (1978) *Magnetomineralogische Untersuchungen an Ozeanbasalten des DSDP*. Dissertation, Universität München, 185 pp.
- Fuller, M. D. (1970) Geophysical aspects of palaeomagnetism. *CRC Critical Rev. in Solid State Sciences*, **1**, 137-219
- Gallagher, K. J., Feitrecht, W. & Mannweiler, U. (1968) Mechanism of oxidation of magnetite to α -Fe₂O₃. *Nature*, **217**, 1118-1121
- Galopin, R. & Henry, N. F. M. (1972) *Microscopic Study of Opaque Minerals*. W. Heffer and Sons
- Goodenough, B. (1963) *Magnetism and the Chemical Bond*. John Wiley
- Gorter, E. W. (1957) Chemistry and magnetic properties of some ferrimagnetic oxides like those occurring in nature. *Adv. phys.*, **6**, 336-361
- Grant, F. S. & West, G. F. (1965) *Interpretation Theory in Applied Geophysics*. McGraw-Hill
- Harggerty, S. E. (1978) Mineralogical constraints on Curie isotherms in deep crustal magnetic anomalies. *Geophys. Res. Lett.* **5**, 105-108
- Hauptmann, Z. (1974) High temperature oxidation, range of non-stoichiometry and Curie point variation of cation deficient titanomagnetite Fe_{2.4}Ti_{0.6}O_{4+y}. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, **38**, 29-47
- Ishikawa, Y. & Akimoto, S. (1957) Effect of heat treatments on the magnetic properties of the FeTiO₃-Fe₂O₃ solid solution series. *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 834
- Kim, I. S. (1981) *Paläomagnetische Untersuchungen an alt paläozoischen Diabasen und Pillow-Laven aus dem Frankenwald in Nordost-Bayern*. Dissertation, Universität München, 251pp
- Kushiro, I. (1960) γ - α transition in Fe₂O₃ with pressure. *J. Geomag. Geoelectr.* **11**, 148-151
- Lindsley, D. H. (1962) *Investigations in the system FeO-Fe₂O₃-TiO₂*. Carnegie Inst. Washington Year Book **62**, 60
- Lindsley, D. H. (1973) Determination of the haematite-ilmenite miscibility gap. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **84**, 657-662
- Lindsley, D. H. (1976) The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides. In: Rumble, D. III (ed.) *Oxide Minerals*, Mineral. Soc. Am. Short Course Notes, Vol. 3, L-1~L-60
- Lindsley, D. H., Andreasen, G. E. & Balsley, J. R. (1966)

- Magnetic properties of rocks and minerals. Geol. Soc. Am. Mem, 97, 544
- Maucher, A. & Rehwald, G. (1961) Bildkartei der Erzmikroskopie. Umschau Verlag, Frankfurt
- Millman, A. P. (1957) Reflection microscopy of ferromagnetic minerals. Adv. Phys., 6, 323-326
- Miltzner, W. (1963) Der Einfluss von Entmischung und Oxydation auf die magnetische Eigenschaften der Titanomagnetite in Basalten bei 250 °C und 350 °C. Beitr. Min. u. Petrogr., 9, 320-352
- Nagata, T. (1961) Rock Magnetism. Rev. ed., Maruzen, Tokyo.
- Nagata, T. (1962) Magnetic properties of ferrimagnetic minerals of Fe-Ti-O system. Proc. Benedum Symp. Earth Magnetism, Pittsburgh, 69-88
- Nagata, T. (1967) Identification of magnetic minerals in rocks using methods based on their magnetic properties. In: Collinson, Creer & Runcorn (eds.) Methods in Palaeomagnetism, Elsevier, 501-513
- Nagata, T. & Ozima, M. (1967) Paleomagnetism, In: Matsushita & Campbell (eds.) Physics of Geomagnetic Phenomena, 103-180
- Newhouse, W. H. (1936) Opaque oxides and sulfides in common igneous rocks. Bull. Geol. Soc. Am., 47, 1-52
- Nicholls, G. D. (1955) Mineralogy of rock magnetism Adv. Phys., 4, 113-190
- Oelsner, O. W. (1966) Atlas of the Most Important Ore Mineral Paragenesis Under the Microscope. Pergamon
- O'Reilly, W. (1976) Magnetic minerals in the crust of the Earth. Rep. Prog. Phys., 39, 857-908
- O'Reilly, W. & Banerjee, S. K. (1965) Cation distribution in titanomagnetites $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4-x\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ Phys. Lett., 17, 237
- Ozima, M., Ozima, M. & Akimoto, S. (1964) Low temperature characteristics of remanent magnetization of magnetite. J. Geomag. Geoelectr., 16, 165-177
- Petersen, N. (1966) Beobachtung einiger mineralogischer und magnetischer Eigenschaften dreier Basaltproben nach unterschiedlicher thermischer Behandlung. J. Geomag. Geoelectr., 18, 463-479
- Petersen, N. (1966) Notes on the variation of magnetization within basalt lava flows and dikes. Pageoph., 114, 171-113
- Petersen, N. (1980) personal communication
- Philipsborn, H. V. (1964) Erzkunde. Enke, Stuttgart
- Ramdohr, P. (1975) Die Erzminerale und Ihre Verwachsungen. 4. Auflage. Akademie-Verlag, Berlin. English translation: The Ore Minerals and their Intergrowths, 2nd ed. (1980). Vol. 1+2, Pergamon
- Reedman, P. W. & O'Reilly, W. (1972) Magnetic properties of oxidized (cation-deficient) titanomagnetites $(\text{Fe}, \text{Ti}, \square)_3\text{O}_4$. J. Geomag. Geoelectr., 24, 69-90
- Rother, K. (1971) Gesteins- und palaeomagnetische Untersuchungen an Gesteinsproben vom Territorium der DDR aus dem Präkambrium bis zum Tertiär und Folgerung für die Veränderungen des geomagnetischen Hauptfeldes sowie für geologisch-geotektonische Interpretationsmöglichkeiten Veröffentlichungen des Zentralinstituts Physik der Erde, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, GDR
- Rumble, D., III (ed.) (1976) Oxide Minerals. Mineral Soc. Am. Short Course Notes, Vol 3
- Schneiderhöhen, H. (1952) Erzmikroskopisches Praktikum. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- Schult, A. (1968) Self reversal of magnetization and chemical composition of titanomagnetites in basalts. Earth Planet. Sci. Lett., 4, 57-63
- Schwartz, E. J. (1975), Magnetic properties of pyrrhotite and their use in applied geology and geophysics. Pap. 74-59, Geol. Surv. Canada
- Short, M. N. (1940) Microscopic Determination of the ore Minerals. 2nd ed., U. S. Government Printing Office
- Shouten, E. (1962) Determination Tables for Ore Microscopy. Elsevier
- Smith, R. W. & Fuller, M. (1967) Alpha-hematite: stable remanence and memory Science, 156, 1130-1133
- Stacey, F. D. (1977) Physics of the Earth. 2nd ed., John Wiley
- Stacey, F. D. & Banerjee, S. K. (1974) The Physical Principles of Rock Magnetism. Elsevier
- Stephenson, A. (1969) The temperature dependent cation distribution in titanomagnetites. Geophys.

- J. R. astr. Soc., **18**, 199
- Stiller, H. (1967) Die thermoremanente Magnetisierung von Ergussgesteinen. Abh. Geomag. Inst. Potsdam Nr. 39
- Strangway, D. W., Honea, R. M., McMahon, B. E. & Larson, E. E. (1968) The magnetic properties of naturally occurring goethite. Geophy. J. R. astr. Soc., **15**, 345-359
- Tarling, D. H. (1971) Principles and Applications of Palaeomagnetism. Chapman & Hall
- Turner, P. (1980) Continental Red Beds. Elsevier
- Uytenbogaardt, W. & Burke, E. A. J. (1971) Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals. 2nd ed., Elsevier
- Verhoogen, J. (1962) Oxidation of iron-titanium oxides in igneous rocks. J. Geol., **70**, 111-181
- Yama-Ai, M. (1965) Low-temperature characteristic of remanent magnetization of magnetite and titanomagnetite and application to paleomagnetic study. Thesis, Univ. of Tokyo. 90 pp.