

위단자구 티탄자철석의 수성 저온산화에 따른 자성변화

석동우*

한양대학교 지구해양학과, 경기도 안산시 사1동 1271

Low-temperature Aqueous Oxidation of Titanomagnetites: Changes in Magnetic Properties of Pseudo-single Domain Particles

Dongwoo Suk*

Department of Earth and Marine Sciences, Hanyang University

Titanomagnetites, the primary magnetic mineral in submarine basalts, generally has undergone some degree of low temperature oxidation to cation-deficient titanomaghemites. Synthetic analogues of natural titanomaghemite have been prepared by the removal of iron mechanism employing a low-temperature aqueous oxidation method. Along with the low-temperature oxidation of titanomagnetite, magnetic properties of titanomagnetite change sensitively. The results show that as the degree of oxidation increases, the Curie temperature (T_c) increases from 166°C to 400°C, saturation magnetization (M_s) at room temperature decreases from 126.30 kA/m (25.26 emu/g) to 16.55 kA/m (3.31 emu/g) monotonously, and coercive force (H_c) and coercivity of remanence (H_{cr}) increase from 6.13 kA/m (77 Oe) and 23.24 kA/m (292 Oe) to 38.83 kA/m (488 Oe) and 47.03 kA/m (591 Oe), respectively. Low field susceptibility (χ) decreases from 2023×10^{-6} SI to 84×10^{-6} SI. Based on the results of this study, it is interpreted that the NRM intensity variations of the oceanic crust of present day to 30 Ma is due to the formation of titanomaghemites of various degree of oxidation by the low-temperature aqueous oxidation of titanomagnetite, while the magnetic intensity changes of the oceanic crust older than 30 Ma is presumably caused by the combined effect of the formation of titanomaghemites and subsequent inversion of titanomagnetites. Detailed causes of the variations of NRM intensity of the oceanic crust may be revealed by systematic studies of the oceanic-floor basalts in the future.

Key words : titanomagnetite, titanomaghemite, aqueous low-temperature oxidation, removal of iron mechanism

티탄자철석(titanomagnetite)은 해양지각을 이루는 현무암에 존재하는 중요한 자성광물로서 일반적으로 저온산화에 의해 양이온이 결핍된(cation-deficient) 티탄맥히마이트(titanomaghemite)로 변한다. 실험실에서 철성분 제거방식(removal of iron mechanism)을 통해 자연에서 일어나는 티탄자철석의 수성 저온산화(low-temperature aqueous oxidation)를 재현하였으며, 산화도에 따라 티탄맥히마이트의 자기적 특성이 민감하게 변화하는 것을 관찰하였다. 본 실험 결과 산화도에 따라 티탄자철석의 큐리온도(T_c)는 166°C에서 400°C로 증가하였고, 상온에서의 포화자화강도(M_s)는 126.30 kA/m(25.26 emu/g)에서 16.55 kA/m(3.31 emu/g)로 감소하였으며, 항자기력(H_c)은 6.13 kA/m(77 Oe)에서 38.83 kA/m (488 Oe)로 잔류항자기력(H_{cr})은 23.24 kA/m(292 Oe)에서 47.03 kA/m(591 Oe)로 증가함을 관찰하였다. 또한 대자율(χ)은 2023×10^{-6} SI에서 84×10^{-6} SI로 감소함을 나타내었다. 이와 같은 결과를 근거로 현재에서 30 Ma까지의 해양지각의 자화 강도의 변화는 티탄자철석의 저온산화에 의한 결과로 해석하였으며 30~120 Ma에 이르는 해양지각의 자화 강도의 변화는 해양지각에 포함된 티탄자철석의 산화와 산화에 수반되는 광물전이에 의한 결과로 추정하였으며 보다 구체적인 원인은 해양지각에서 채취한 시료에 대한 체계적인 연구를 통해서 밝혀질 것으로 기대된다.

주요어 : 티탄자철석, 티탄맥히마이트, 수성 저온산화, 철성분 제거방식

*Corresponding author: dwsuk@email.hanyang.ac.kr

1. 서 언

해양지각을 구성하는 현무암의 주요 자성광물은 티탄자철석(titanomagnetite)으로서 화학식은 $Fe^{2+}_{1+x}Fe^{3+}_{2-2x}Ti^{4+}_xO^{2-}_4$ 이며 x 는 일반적으로 0.58에서 0.66의 값을 갖는다(Johnson, 1979). 티탄자철석은 해양환경에서 저온산화에 의해 비정량적(non-stoichiometric) 티탄자철석인 티탄랙히마이트(titanomaghemite)로 변한다. 티탄랙히마이트는 $Fe^{2+}_{1+x-y}Fe^{3+}_{2-2x+(2/3)y}Ti^{4+}_x\Box_{y/3}O^{2-}_4$ 의 화학식을 가지며 이는 티탄자철석의 분자당 yFe^{2+} 가 $(2/3)yFe^{3+}$ 로 치환되며 \Box 로 표시된 $y/3$ 의 격자공간(lattice vacancy)을 형성함으로써 만들어진다(Stacey and Banerjee, 1974). 이와 같은 산화과정을 '랙히마이트화(maghemitization)'라 하며, 락히마이트화는 초기 시료에 존재하는 Fe^{2+} 의 양 중 산화를 통하여 Fe^{3+} 로 바뀐 양의 비로 정의되는 산화계수(oxidation parameter) 'z'로 표현되는 비 산화되지 않은 초기상태를 $z=0.0$ 으로 완전히 산화된 상태를 $z=1.0$ 으로써 나타낸다. 저온산화는 티탄자철석의 양이온의 자리(cation site)에 격자공간을 형성함으로써 양이온이 결핍된 균질한 스핀넬(spinel) 구조를 갖는 티탄랙히마이트를 만드는 것으로 요약되며, 격자공간은 결정격자에 산소가 첨가됨으로써 격자공간을 생성하는 산소 첨가방식(addition of oxygen mechanism), 또는 철성분이 결정격자에서 제거됨으로써 격자공간을 형성하는 철성분 제거방식(removal of iron mechanism)을 통하여 형성된다. 대부분의 실험실에서 수행되는 티탄자철석의 산화는 공기 중에서 적용방법이 비교적 단순한 산소첨가방식을 이용하여 이루어져 왔다(Ozima and Skamoto, 1971; Readman and O'Reilly, 1972; O'Donovan and O'Reilly, 1977; Ozdemir and O'Reilly, 1981a, Nishitani and Kono, 1982). 그러나 해양지각의 변질작용이 일어나는 해양환경은 공기 중과 같은 기성환경(gaseous environment)이 아닌 해수의 존재가 큰 영향을 미치는 수성환경(aqueous environment)으로써 단순한 산소첨가방식에 의한 티탄자철석의 저온산화는 해양지각에서의 산화과정을 정확히 재현한다고 할 수 없다.

해저중양해령 부근에서의 열수용액의 작용은 해양지각을 구성하는 현무암의 변질작용을 유발하는 중요한 요인이며, 현무암의 변질작용은 중양해령으로부터 멀어짐에 따라 해양지각의 자연잔류자화 강도의 감소를 유발한다(e.g. Wolery and Sleep, 1976). 실험실에서 열수용액의 영향을 모의한 해수와 현무암의 가열반응 후 변질된 현무암에 대한 광물학적 변화와 반응 후의 해

수에 대한 화학성분 분석은 이미 수 차례에 걸쳐 상세한 부분까지 연구되었으며(e.g. Hajash, 1975), 해수-현무암 반응체계는 반응 후 해수의 Fe의 농도와 pH값을 근거로 해수우세체계(seawater-dominated system)와 암석우세체계(rock-dominated system)로 구분되었다. 미세 분말 암석시료에 대한 해수우세체계와 암석우세체계의 전이는 암석에 대한 해수의 질량 비율이 50 ± 5 가 되는 점을 기준으로 일어나며(Seyfried and Mottl, 1982), 반응후의 해수의 화학성분의 차이에 근거해서 서로 다른 체계에서의 해수-현무암 반응 양상은 확연히 다를 수 있다. 해수우세체계에서 해수-현무암 반응 후의 해수는 초기에 pH값이 감소하여 계속 낮은 값을 유지하는 반면 Fe 농도는 증가하여 계속 높은 값을 나타낸다. 한편 암석우세체계에서의 반응은 해수의 pH 값을 초기에는 감소시키나 반응시간이 길어짐에 따라 해수의 pH는 중성에 가까운 값을 보이고, Fe 농도는 초기에는 급격히 상승하나 점차 낮은 값을 나타내는 것으로 관찰되었다(Mottl and Seyfried, 1980). 해양지각의 열수용액에 의한 변질과 함께 티탄자철석은 산화작용을 통해 티탄랙히마이트로 변화되며, 산화정도의 차이에 따라 티탄랙히마이트의 광물학적 자성적 특징의 변화가 수반된다. Worm and Banerjee(1984)는 해양지각에 포함된 티탄자철석의 Fe/Ti의 비가 해양지각의 변질정도에 따라 점차 감소하는 양상을 나타내는 것을 근거로 하여 지화학 분야에서 연구된 해수-현무암 반응체계를 적용하여 티탄자철석의 수성 저온산화 방법(low-temperature aqueous oxidation method)을 개발하였으며, 수성 저온산화 방법에 의한 티탄자철석의 산화정도는 반응용액의 pH 값에 따른 Fe 성분의 용해도에 비례함을 관찰하였다. 자성광물인 티탄자철석은 저온산화 정도에 따라 큐리온도(Curie temperature, T_c), 포화자화강도(saturation magnetization, M_s), 항자기력(coercive force, H_c), 잔류항자기력(coercivity of remanence, H_{cr}) 및 대자율(magnetic susceptibility, χ) 등의 자기특성이 민감하게 변화한다. 그러나 산화정도에 따른 자기특성의 변화 양상은 실험실에서 사용한 산화 방법에 따라 큰 차이를 나타내므로 자연적으로 산출되는 티탄랙히마이트의 자기특성 변화의 해석에 직접적으로 적용하기에는 충분하지가 않다. 따라서 본 연구의 목적은 해양지각에서 일어나는 티탄자철석의 산화방법과 유사한 철성분 제거방식에 의한 수성 저온산화 방법을 이용하여 티탄랙히마이트를 생성하여 산화정도에 따른 체계적인 자기특성 변화를 밝히고 선행 연구의 결과와 비교함으로써 티탄랙히마이트의 자기특

성 변화를 체계화하는데 있다.

2. 티탄자철석 합성

실험실에서 티탄자철석을 수성 저온산화 방법에 의해 티탄랙히마이트로 산화시키기 위해서는 특정한 자기적 특성을 갖는 일정 성분의 티탄자철석 시료가 필요하며, 이를 위해 Ti 성분 $x=0.6$ 의 티탄자철석을 실험실에서 합성하여 사용하였다. $x=0.6$ 의 성분을 갖는 정량적(stoichiometric) 티탄자철석($Fe_{2.4}Ti_{0.6}O_4$)은 감마페릭 철산화물($\gamma-Fe_2O_3$)과 티탄산화물(TiO_2)을 4:1의 비율로 혼합하여 만든 시료를 1000°C의 석영관(silica tube) 안에서 산소분압(PO_2)을 조정하여 가열함으로써 합성하였다. 이때 1000°C에서의 산소분압은 CO/CO₂ 기체의 비율을 조정함으로써 $10^{-14.7}$ 기압이 되도록 설정하였다(Deines *et al.*, 1974). 가열 후 시료는 마노절구(agate mortar)에서 아세톤을 사용하여 분쇄되었으며, 그물 간격 10~20 μm 인 체를 이용하여 10~20 μm 크기의 티탄자철석 입자를 선별하였다. 티탄자철석이 성공적으로 합성되었는지는 큐리온도(Tc)와 포화자화강도(Ms)의 측정 및 X선 회절분석법을 이용하여 확인하였다. 합성된 티탄자철석의 큐리온도는 166°C이며 포화자화강도는 126.30 kA/m(25.26 emu/g)이었으며, X선 회절분석법을 통해서 합성시료 내에는 격자상수(cell parameter, a_0)가 8.479 인 스피넬 단일 구조만 존재하는 것을 확인하였다. Moskowitz와 Banerjee (1981)는 선행된 연구의 $x=0.6$ 의 성분을 갖는 티탄자철석의 큐리온도, 포화자화강도 및 격자상수의 값을 평균하여 $Tc=177 \pm 17^\circ C$, $Ms=134 \pm 14$ kA/m(26.8 ± 2.8 emu/g), $a_0=8.479 \pm 0.003 \text{ \AA}$ 으로 보고하였으며, 이는 본 연구를 위하여 합성된 티탄자철석의 값들과 잘 일치함으로써 $x=0.6$ 의 성분을 갖는 정량적 티탄자철석의 합성은 성공적인 것으로 판단되었다.

3. 실험방법 및 결과

점진적으로 증가하는 산화정도를 갖는 철성분 제거 방식에 의한 티탄랙히마이트의 생성을 위해 티탄자철석을 수성 저온산화 방법을 이용하여 산화시켰다. 티탄자철석의 수성 저온산화는 10~20 μm 크기의 티탄자철석 130 mg을 pH2.0, pH2.5, pH3.0과 pH3.5인 용액 130 ml에 섞어 150°C에서 반응시간을 달리하여 가열함으로써 이루어졌다. 반응용액은 중류수와 염산을 사용하여 각각의 pH를 적정하였으며, 반응용기는 금으

로 도금된 압력용기(gold-lined pressure vessel)를 사용하였다. 150°C에서 일정시간 가열한 후 압력용기는 서서히 상온으로 냉각되었으며, 산화된 티탄자철석과 반응용액은 자기특성측정, X선 회절분석 및 성분분석 등의 실험을 위하여 유리병에 보관하였다. 산화된 티탄자철석(티탄랙히마이트)은 열자성곡선(thermo-magnetic curve)과 자기이력곡선(hysteresis loop) 측정을 위하여 비자성 물질인 CaF₂에 시료 무게비 5%가 되도록 골고루 확산시켜 시료를 준비하였다. 열자성곡선은 진동자력계(vibrating sample magnetometer, Princeton Measurements Corp. Model 2900)를 사용하여 79.58 kA/m(1000 Oe)의 자기장 하에서 측정하였으며, 측정 시 시료를 포함하는 부분(sample chamber)은 약간의 환원환경의 10^{-6} torr의 진공상태를 유지하였다. 가열과 냉각 속도는 10°C/min로 상온에서 650°C 까지 가열한 후 다시 상온을 지나 -180°C 까지 냉각을 통하여 열자성곡선을 측정하였으며, 큐리온도는 열자성곡선에 Moskowitz((1981)의 도식법을 적용하여 결정하였다. 자기이력곡선은 진동자력계를 이용하여 최대 자장 1074.30 kA/m(13.5 kOe)의 자기장 하에서 측정되었으며, 포화자화강도(Ms)는 측정된 자기이력곡선상의 최대자장으로부터 원점을 향하는 외삽법(extrapolation method)을 사용하여 결정하였다. 격자상수(a_0) 결정은 Norelco사의 X선 회절분석기(X-ray powder diffractometer)를 이용하였으며, 측정은 CuK α 선을 이용하여 가속전압과 전류가 각각 40 kV와 30 mA의 조건에서 2°/min.의 주사속도로 분석하였다. 격자상수(a_0)는 스피넬의(311), (400), (422), (333)과 (440) 회절면에 의한 회절을 이용하여 $\theta=90^\circ$ 로 외삽하여 결정하였으며, 대자율(χ)은 대자율측정기(Bartington Instruments, MS2)를 이용하여 측정하였다. 또한 해수-현무암 가열반응 후 용액 중의 Fe와 Ti의 농도는 원자흡광분광기(atomic absorption spectroscopy, Zeiss AAS4)를 사용하여 분석하였다. 본 연구에서는 티탄자철석에 포함된 Fe³⁺와 Fe²⁺의 양을 분석하지 않았기 때문에 산화계수(z)는 Readman and O'Reilly(1972)와 Nishitani(1979)에 의해 작성된 큐리온도-격자상수 도표(Tc- a_0 contour)에 본 실험을 통해 얻어진 시료의 큐리온도(Tc)와 격자상수(a_0) 값을 이용하여 산출하였다.

산화 실험 이전의 티탄자철석 시료는 166°C의 큐리온도를 나타내었으나 가장 많이 산화된 $z=0.9$ 의 티탄랙히마이트는 400°C의 큐리온도를 보여주었다. 포화자화강도(Ms)와 격자상수(a_0)도 산화실험 전과 가장 많이 산화된 시료에서 각각 126.30 kA/m(25.26 emu/g)에서

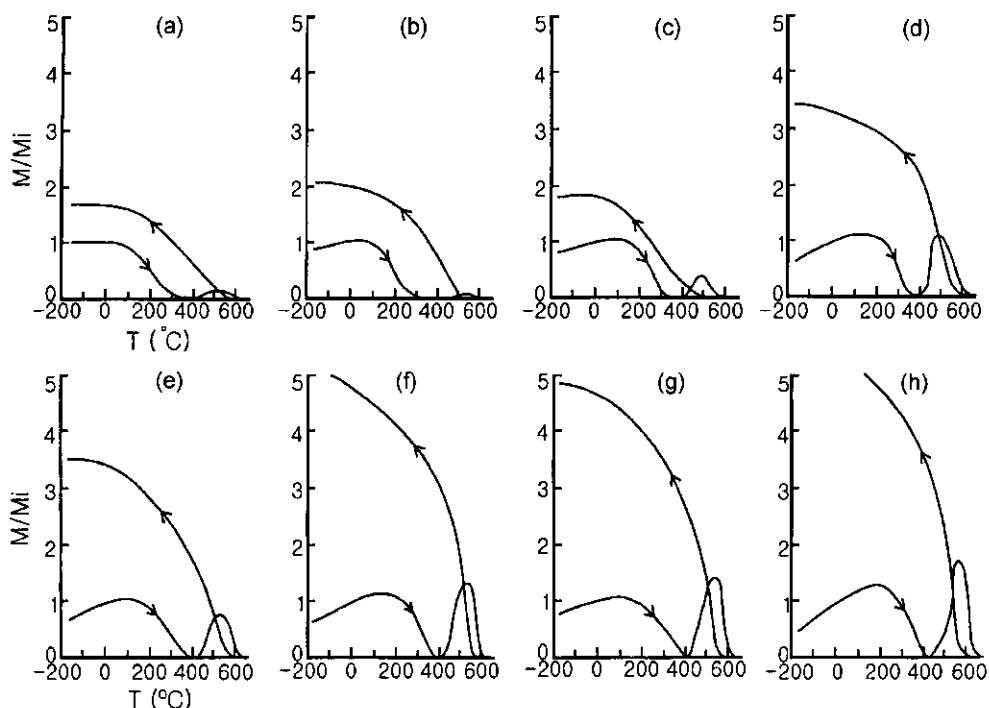


Fig. 1. Thermomagnetic curves of titanomagnetite oxidized in solutions. $H_a=79.58$ kA/m (1000 Oe), $P=10^{-6}$ torr, $dT/dt=10^\circ\text{C}/\text{min.}$ Sample numbers are (a) S-34 (pH3.5, 30hrs), (b) S-30 (pH3.5, 60 hrs), (c) S-12 (pH3.0, 18 hrs), (d) S-5 (pH2.5, 12 hrs), (e) S-4 (pH2.5, 18 hrs), (f) S-1 (pH2.5, 24 hrs), (g) S-31 (pH2.0, 12 hrs), and (h) S-28 (pH2.0, 36 hrs).

Table 1. Properties of oxidized titanomagnetite and concentration of Fe and Ti in solution.

| Sample # | Treatment at 150°C | a_0 (Å) | M_s (kA/m) | T_c (°C) | | Oxidation parameter (z) | Concentration in solution | |
|----------|--------------------|-----------|--------------|------------|---------|-------------------------|---------------------------|----------|
| | | | | heating | cooling | | Fe (ppm) | Ti (ppb) |
| starting | none | 8.479 | 126.30 | 166 | 166 | 0.00 | - | - |
| S-34 | 30 hr, pH3.5 | 8.466 | 92.00 | 258 | 515 | 0.40 | 0.1 | 0 |
| S-32 | 44 hr, pH3.5 | 8.432 | 90.20 | 258 | 514 | 0.54 | 0.32 | 0 |
| S-30 | 60 hr, pH3.5 | 8.430 | 83.35 | 262 | 522 | 0.58 | 0.80 | 0 |
| S-12 | 18 hr, pH3.0 | 8.425 | 85.65 | 312 | 514 | 0.52 | 30.1 | 0 |
| S-15 | 30 hr, pH3.0 | 8.414 | 74.55 | 318 | 554 | 0.63 | 26.04 | 1 |
| S-16 | 42 hr, pH3.0 | 8.409 | 65.10 | 321 | 551 | 0.68 | 26.6 | 1 |
| S-19 | 72 hr, pH3.0 | 8.404 | 54.15 | 338 | 569 | 0.72 | 26.3 | 2 |
| S-5 | 12 hr, pH2.5 | 8.410 | 65.60 | 345 | 572 | 0.62 | 99.6 | 1 |
| S-4 | 18 hr, pH2.5 | 8.392 | 55.75 | 368 | 578 | 0.76 | 97.3 | 3 |
| S-1 | 24 hr, pH2.5 | 8.384 | 43.65 | 368 | 585 | 0.81 | 103 | 4 |
| S-31 | 12 hr, pH2.0 | 8.383 | 33.10 | 393 | 581 | 0.81 | 238 | 8 |
| S-27 | 24 hr, pH2.0 | 8.374 | 26.60 | 394 | 587 | 0.86 | 232 | 6 |
| S-28 | 36 hr, pH2.0 | 8.365 | 16.55 | 400 | 589 | 0.90 | 251 | 4 |

a_0 : cell parameter, M_s : saturation magnetization, T_c : Curie temperature

16.55 kA/m(3.31 emu/g)로, 8.479Å에서 8.365Å으로 감소하였다. 서로 다른 산화정도를 갖는 단일 큐리온도를 나타내는 대표적인 티탄백허마이트 시료의 열자성

곡선을 Fig. 1에 도시하였다. 항자력(H_c)과 잔류항자력(H_{cr})은 산화실험 이전의 시료에서는 각각 6.13 kA/m(77 Oe)와 23.24 kA/m(292 Oe)인 반면 최대

Table 2. Hysteresis properties of oxidized titanomagnetite.

| Sample # | Treatment at 150°C | Hc (kA/m) | Hcr (kA/m) | Hcr/Hc | Mrs/Ms | χ ($\times 10^{-6}$ SI) |
|----------|--------------------|-----------|------------|--------|--------|-------------------------------|
| starting | none | 6.13 | 23.24 | 3.79 | 0.42 | 2023 |
| S-34 | 30 hr, pH3.5 | 12.01 | 20.93 | 1.69 | 0.28 | 434 |
| S-32 | 44 hr, pH3.5 | 13.93 | 21.41 | 1.54 | 0.25 | 404 |
| S-30 | 60 hr, pH3.5 | 15.52 | 22.93 | 1.48 | 0.26 | 366 |
| S-12 | 18 hr, pH3.0 | 18.78 | 25.78 | 1.37 | 0.54 | 474 |
| S-15 | 30 hr, pH3.0 | 23.24 | 30.64 | 1.32 | 0.54 | 297 |
| S-16 | 42 hr, pH3.0 | 25.39 | 31.35 | 1.24 | 0.58 | 254 |
| S-19 | 72 hr, pH3.0 | 26.74 | 34.54 | 1.92 | 0.57 | 194 |
| S-5 | 12 hr, pH2.5 | 25.23 | 33.66 | 1.33 | 0.59 | 329 |
| S-4 | 18 hr, pH2.5 | 31.67 | 39.95 | 1.26 | 0.60 | 314 |
| S-1 | 24 hr, pH2.5 | 39.39 | 46.39 | 1.18 | 0.71 | 184 |
| S-31 | 12 hr, pH2.0 | 35.33 | 44.56 | 1.26 | 0.49 | 163 |
| S-27 | 24 hr, pH2.0 | 37.56 | 45.76 | 1.22 | 0.53 | 119 |
| S-28 | 36 hr, pH2.0 | 38.83 | 47.03 | 1.21 | 0.61 | 84 |

Hc: coercive force, Hcr: coercivity of remanence, Ms: saturation magnetization, Mrs: saturation of remanence, : magnetic susceptibility

산화정도($z=0.9$)를 갖는 티탄맥히마이트에서는 38.83 kA/m(488 Oe)와 47.03 kA/m(591 Oe)로 증가하였다. 한편 대자율(χ)은 2023×10^{-6} SI에서 84×10^{-6} SI로 산화실험 후 감소하였다. X선 회절분석과 자기특성 측정 결과는 티탄자철석이 수성 저온산화 실험에 의해 자철석, 적철석 및 기타 광물상을 포함하지 않는 단일 성분의 티탄맥히마이트로 산화되었음을 잘 나타내고 있다. Table 1과 Table 2에는 실험조건, 산화실험 전과 실험 후의 산화계수에 따른 큐리온도(T_c), 포화자화강도(M_s), 격자상수(a_0) 및 산화계수(z), 그리고 자기이력 곡선으로부터 구해진 자기이력계수(hysteresis parameters)를 요약하였다.

4. 고 찰

본 연구에서 티탄자철석은 수성 저온산화 방법에 의해 단일 성분의 티탄맥히마이트로 산화되었으며, 이는 티탄맥히마이트가 X선 회절분석법을 통해 자철석, 적철석 및 기타 광물상을 포함하지 않는 점으로써 확인되었다. 수성 저온산화에 의해 형성된 티탄맥히마이트의 큐리온도는 산화정도에 따라 증가함을 나타내는데, 반응용액의 pH가 감소함에 따라 큐리온도가 단계적으로 증가하는 양상을 나타낸다. 즉 pH3.5의 반응용액에서는 250°C 정도, pH 3.0에 대해서는 320°C, pH2.5에 대해서는 360°C, 그리고 pH2.0에 대해서는 400°C 정도의 큐리온도를 나타내고 있다. 또한 반응실험 후

반응용액의 Fe 농도는 반응용액의 pH가 감소함에 따라 증가하지만 Ti 농도는 매우 낮은 값을 나타내고 있다(Table 1). 큐리온도와 포화자화강도는 티탄자철석의 Ti 성분(x)과 산화계수(z)에 민감하게 변화하는 반면 광물입자의 크기와 모양에는 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. O'Reilly(1983)는 Stephenson(1972)의 평균자장 모델(mean field model)을 이용하여 철성분 제거방식과 산소 첨가방식에 대하여 티탄자철석의 Ti 성분(x)과 산화계수(z)에 따른 큐리온도(T_c)를 계산하였으며, 큐리온도는 산화방식에는 상관없이 산화계수가 증가함에 따라 증가하며 증가 양상은 티탄맥히마이트의 Ti 성분(x)에 민감하다는 결론을 발표하였다. 본 실험의 결과 산화계수의 증가에 따른 큐리온도의 증가와 산화실험 후의 반응용액 내의 Fe 농도의 증가는 반응용액의 pH의 감소와 밀접한 상관관계를 나타내며 그 이유는 티탄자철석이 철성분 제거방식에 의한 수성 저온산화를 통하여 반응용액으로 Fe를 잃음으로써 상대적으로 티탄맥히마이트의 Ti 성분(x)이 초기 값에 비하여 증가되는 결과를 초래함으로써 티탄맥히마이트의 Ti 성분(x)에 민감한 큐리온도가 반응용액의 pH에 따라 단계적으로 증가하는 양상이 이루어졌다고 해석할 수 있는데, 이는 앞서 언급한 O'Reilly(1983)의 결론과도 잘 일치하고 있다.

반면 포화자화강도는 티탄자철석의 산화방식에 민감하게 변화한다. 본 실험에서 관찰된 포화자화강도의 산화정도에 따른 지속적인 감소(Fig. 2)는 자연시료에서

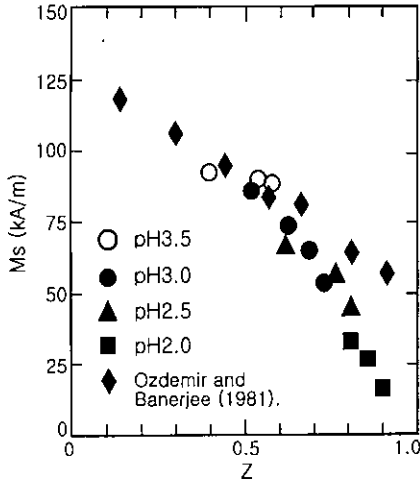


Fig. 2. Saturation magnetization (Ms) vs. Oxidation parameter (z).

관찰된 결과와 잘 일치하고 있다(Prevot *et al.*, 1981; Beske-Diehl and Sokora, 1984; Ozdemir and Banerjee, 1981; Ozdemir and O'Reilly, 1982). O'Reilly(1983)는 Néel-Chevallier의 초기 티탄자철석의 양이온(Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+}) 모델을 이용하여 철성분 제거방식과 산소 첨가방식에 대하여 산화계수(z)와 산화방식에 따른 포화자화강도를 계산하였는데, 그 결과 포화자화강도는 산화정도가 증가함에 따라 산소 첨가방식 보다 철성분 제거방식에서 보다 빨리 감소하며, 철성분 제거방식에 의한 산화과정에서는 산화정도가 더욱 증가함에 따라 포화자화강도가 다시 증가한다고 발표하였다. 그러나 본 연구 결과는 O'Reilly(1983)의 계산 결과와 일치하지 않으며, 이와 같은 차이는 티탄자철석의 초기 양이온 분포의 차이에 기인한 것으로 사료된다.

산화계수(z)는 초기 시료에 존재하는 Fe^{2+} 의 양 증산화를 통하여 Fe^{3+} 로 바뀐 양의 비로 정의되며, 이는 $Fe^{2+} + z/2 O \rightarrow z Fe^{3+} + (1-z) Fe^{2+} + \frac{1}{2}O^2$ 로 표현된다. 만약 산화실험 전후 시료내의 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 의 양을 알고 있으면 산화계수(z)를 직접 계산할 수 있으나 본 실험에서는 Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 의 양을 측정하지 못하였으므로 큐리온도-격자상수 도표(T_c - a_0 contour)에 결과를 도식하여 구하는 간접적인 방법을 택하였다. 산화계수(z)를 결정하기 위하여 Fig. 3a와 3b에 나타난 것처럼 산화실험을 통한 티탄맥히마이트 시료의 큐리온도(T_c)와 격자상수(a_0)를 Readman-O'Reilly(1972)와 Nishitani(1979)의 큐리온도-격자상수 도표에 각각 도시하였다. Readman-O'Reilly의 도표에 의해 구해진 산화계수가

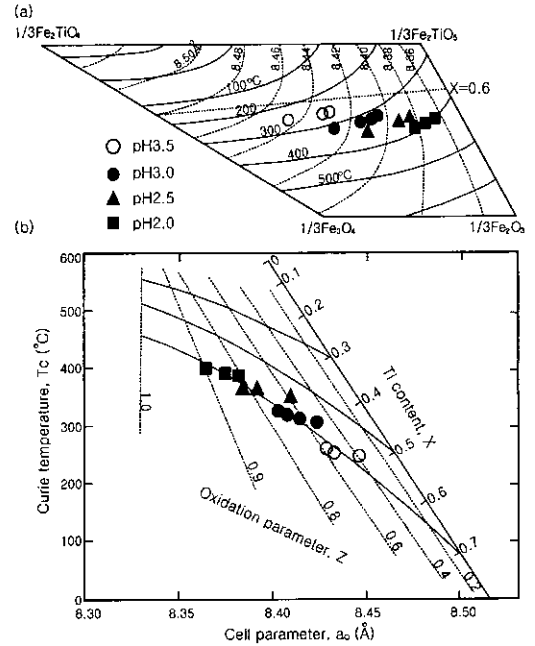


Fig. 3. Results plotted on the contours of (a) Readman and O'Reilly (1972) where straight dotted line represents Ti content $x=0.6$, and (b) Nishitani (1979).

Nishitani의 큐리온도-격자상수 도표에 의해 구해진 산화계수보다 약간 큰 값을 가지는데, 이들 두 값의 평균을 본 연구 결과의 산화계수로 사용하였다(Table 1). 본 실험에서 얻어진 티탄맥히마이트의 큐리온도와 격자상수를 Readman-O'Reilly의 도표에 도시하였더니 이 값들은 Ti의 성분 $x=0.6$ 을 나타내는 선 아래로 도시되었다. 본 실험은 앞서 논의한 큐리온도의 변화와 반응액 내의 Fe 농도의 변화 양상에서 보았듯이 철성분 제거방식에 의해 티탄자철석이 산화된 것이므로 티탄맥히마이트 시료내의 Ti 성분은 최소한 $x=0.6$ 또는 그 이상을 유지하여야 한다. Readman-O'Reilly의 T_c - a_0 도표에 사용된 큐리온도와 격자상수의 적합성을 검증하기 위하여 본 연구의 결과를 Ti 성분 $x=0.6$ 에 유지시키기 위한 큐리온도와 격자상수의 범위를 알아보았다. 만약 격자상수를 고정시키고 큐리온도를 변화시킴으로써 실험결과를 Readman-O'Reilly의 T_c - a_0 도표의 Ti 성분 $x=0.6$ 에 근접시키기 위해서는 큐리온도는 적어도 $50\sim 100^\circ C$ 이상 낮아져야 하며, 반대로 큐리온도를 고정시키고 격자상수를 조정하여 Ti 성분 $x=0.6$ 을 유지하기 위해서는 격자상수가 0.03\AA 이상 감소되어야만 한다. 이러한 차이는 실험오차를 벗어나는 큰 차이이다. 이와 같이 본 연구의 결과와 Readman-

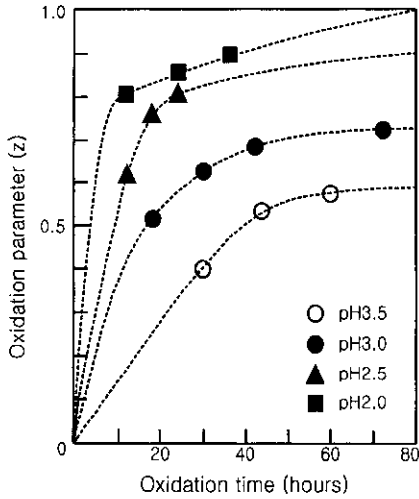


Fig. 4. Oxidation parameter (z) vs. oxidation time for solutions with different pH values.

O'Reilly의 도표가 불일치 하는 것은 Readman-O'Reilly 도표에 사용된 큐리온도가 너무 낮은 값을 사용했기 때문이며, 이는 철성분 제거방식에 의한 티탄 자철석의 산화에 대한 결과에 Readman-O'Reilly 도표를 적용하는 것은 적당하지 않음을 나타내고 있다. 반면 Nishitani의 Tc_a 도표는 산화후의 티탄맥히마이트의 Ti 성분이 $x=0.7$ 내외의 값을 갖는 범위에 도시됨을 보여주고 있다(Fig. 3b). 그러나 흥미 있는 점은 이러한 차이에도 불구하고 이 두 도표로부터 구한 산화계수는 매우 근사한 값을 갖는다는 점이다. 산화계수(z)와 산화반응시간의 관계를 Fig. 4에 도시하였다. 이 그림은 낮은 pH 값을 갖는 반응용액에서는 반응시간이 짧더라도 높은 산화정도를 얻을 수 있음을 보여줌으로써 반응용액의 pH가 반응시간보다 산화정도에 더 영향이 큼을 지시하고 있다.

자기이력곡선으로부터 얻어지는 포화자화강도(M_s), 포화잔류자화강도(M_{rs}), 항자기력(Hc), 잔류항자기력(Hcr) 및 자기이력계수(M_{rs}/M_s , Hcr/Hc)는 산화에 따른 광물의 자기구역상태(magnetic domain state)의 변화를 지시한다(Day *et al.*, 1977). 항자기력(Hc)과 잔류항자기력(Hcr)의 산화(z)에 따른 변화는 Fig. 5a와 5b에 도시되었는데 산화정도의 증가에 따라 이들 값이 모두 증가함을 보여주고 있다. 본 연구의 항자기력(Hc)과 잔류항자기력(Hcr)의 변화 양상은 자연시료(Johnson and Atwater, 1977; Beske-Diehl and Sokora, 1984)와 합성시료(Rahman and Parry, 1978)에서 관찰된 값의 변화와 잘 일치하고 있다. 항자기력과 잔류항자기력은

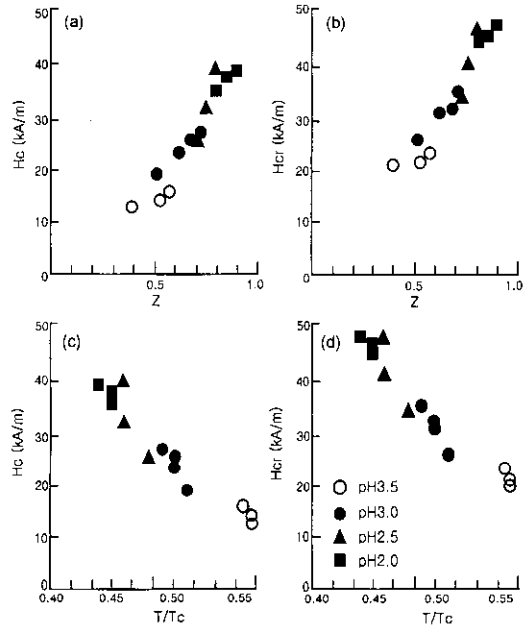


Fig. 5. (a) Coercive force (Hc) vs. oxidation parameter (z), (b) coercivity of remanence (Hcr) vs. z, (c) Hc vs. magnetic temperature (T/T_c), and (d) Hcr vs. T/T_c .

위단자구(pseudo-single domain) 또는 다자구(multi-domain) 자성광물의 자기구역의 회전을 방해하는 요소에 따라 변하며, 따라서 광물의 결정자성적 이방성(magnetocrystalline anisotropy)은 이들 값에 큰 영향을 미친다. Rahman과 Parry(1978)는 Ti의 함량이 $x=0.6$ 인 티탄자철석의 경우 산화에 따른 결정자성적 이방성의 증가가 항자기력과 잔류항자기력 증가의 원인을 관찰하였다. 한편 Ozdemir and O'Reilly (1981b)는 합성된 티탄자철석의 항자기력을 온도를 증가시키면서 측정하였으며, 온도에 따른 항자기력의 변화는 측정온도가 큐리온도에 접근함에 따라 급격히 감소함을 관찰하였다. 이와 같은 항자기력과 온도와의 관계는 큐리온도가 점차 증가하는 시료군의 항자기력을 상온에서 측정함으로써 관찰 할 수 있는바, 이는 본 연구를 통해 산화된 시료들의 항자기력과 잔류항자기력 값을 측정온도(T)와 큐리온도(T_c)의 비, 즉 자성온도(magnetic temperature, T/T_c)에 대해 도시한 Fig. 5c와 5d에 잘 나타나고 있다. 따라서 산화정도에 따른 항자기력과 잔류항자기력의 증가는 이들 값이 온도중속적인 특성에 기인한다고 해석할 수 있다.

M_{rs}/M_s 와 Hcr/Hc 같은 자기이력계수(hysteresis ratio)는 자성광물의 자성구역상태를 지시한다(Day *et al.*, 1977). 산화실험 이전의 시료는 Hcr/Hc 의 값이

3.79와 Mrs/Ms의 값이 0.42로써 위단자구(pseudo-single domain) 입자임을 지시하나, 산화계수 $z=0.6$ 이상의 산화정도를 갖는 시료는 Mrs/Ms 값이 0.5 이상과 Hcr/Hc 값이 1.5 미만인 단자구(single domain) 입자로 변한 것을 관찰 할 수 있다(Table 2). 티탄자철석의 입자 크기는 산화실험 전후에 현미경 관찰을 통하여 측정하였는데, 자성으로 인한 입자들의 응집으로 인하여 측정의 어려움이 있으나 실험 전후를 통하여 광물입자의 분열(cracking)로 인한 입자크기의 감소는 관찰되지 않았으며 $10 \pm 2 \mu\text{m}$ 크기의 입자가 가장 많은 비중을 차지하고 있었다. 실질적인 입자크기의 감소는 입자의 자기구역 상태의 변화를 유발하여 항자기력을 증가시키나, 본 연구에서는 실질적인 입자 크기의 감소 없이 산화계수 $z=0.6$ 이상에서 위단자구 입자가 단자구 입자로 변화되었다. 이와 같은 변화양상은 Beske-Diehl과 Sokora(1984)의 자연시료 관찰에서도 보고된 바 있다. 또한 Moskowitz(1980)는 Ti 성분 $x=0.6$ 인 직육면체(parallelepiped) 형태의 티탄자철석 입자의 단자구와 위단자구 입자의 경계크기를 산화정도에 따라 이론적으로 계산하였으며, 산화계수가 $z=0.0$ 에서 0.8로 증가함에 따라 단자구/2자구(two domain) 입자크기 경계는 $0.54 \mu\text{m}$ 에서 $13.6 \mu\text{m}$ 로, 2자구/3자구(three domain) 입자경계는 $1.6 \mu\text{m}$ 에서 $49 \mu\text{m}$ 로 증가함을 보고하였다. 특히 산화계수 $z=0.6$ 에서의 단자구/2자구 입자경계는 $1.70 \mu\text{m}$, 2자구/3자구 입자경계는 $5.04 \mu\text{m}$ 임을 보고하였다. 이와 같은 자구 입자 크기의 경계는 본 실험에 사용된 티탄자철석의 크기보다 훨씬 작은 값이나, 산화정도에 따라 자구 입자크기 경계치의 증가 양상은 본 실험 결과와 일치함을 알 수 있다.

대자율(χ)은 가해진 자기장에 대한 자화강도의 비이며 자성광물의 크기와 모양의 영향을 받는다. 본 연구의 실험에 의한 티탄맥히마이트의 대자율은 산화정도에 따라 계속 감소하며(Table 2), 이러한 양상은 자연시료에서 잔류자화강도의 감소와 이에 상응하는 대자율의 감소로써 설명되고 있으며(Beske-Diehl and Sokora, 1984; Johnson and Atwater, 1977; Hamano *et al.*, 1979), 본 연구에서 관찰된 이와 같은 포화자화강도와 대자율의 관계는 Fig. 6에 명백하게 도시되어 있다.

Ti 성분 $x=0.6$ 의 티탄자철석은 수성 저온산화에 의해 티탄맥히마이트로 변화하였으며, 이는 철성분 제거 방식에 의한 것으로 해석되었다. 산화계수의 증가와 함께 티탄맥히마이트의 큐리온도, 항자기력 및 잔류항자

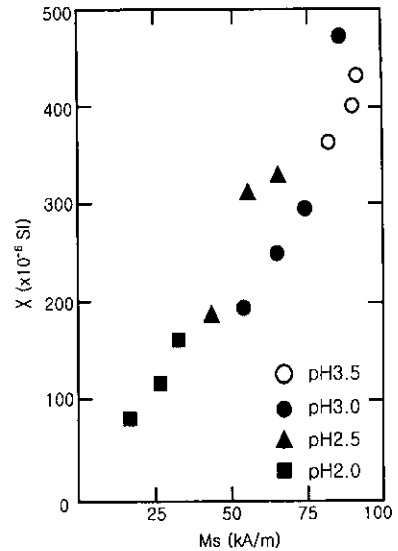


Fig. 6. Low field susceptibility (X) vs. saturation magnetization (M_s).

기력은 증가하고 포화자화강도와 포화잔류자화강도는 감소하며, 광물입자 크기의 실질적인 감소 없이 위단자구 상태에서 단자구 상태로 자기구역의 감소가 수반되었다. 이러한 티탄자철석의 수성 저온산화의 결과는 해양지각의 자화 강도의 변화에 대한 원인 설명을 하는데 이용될 수 있다. 해양지각의 자화 강도가 최초 50만년간의 티탄자철석의 저온산화에 의해 급격히 감소하는 것은 일반적으로 받아들여지고 있는 사실이다 (Johnson and Atwater, 1977). Bleil and Petersen (1983)은 해양지각의 자화 강도가 최초 3-5 Myr 동안은 급격히 감소하여 10-30 Ma에서 최소값을 나타낸 후 다시 120 Ma까지 점진적으로 증가한 후 유라기에 다시 감소한다고 보고하였으며, 이와 같은 해양지각의 자화 강도변화를 티탄자철석의 저온산화에 의한 결과로 설명하고 있다. 본 연구의 결과는 산화계수가 $z=0.9$ 에 이르기까지 티탄맥히마이트의 포화자화강도가 계속적으로 감소함을 나타내므로 최초 30 Ma까지의 해양지각 자화 강도의 감소는 잘 설명 할 수 있으나 그 이후 자화 강도의 증가는 본 연구에서 얻어진 티탄자철석의 수성 저온산화의 직접적인 결과로는 설명하기가 어렵다. 그러나 불안정한 비정량적 티탄맥히마이트는 350°C 이상의 온도로 가열하면 자철석과 보다 안정된 Fe-Ti 산화물의 연정(intergrowth)으로 전이(inversion)됨으로써 포화자화강도의 증가가 수반되는데(Readman and O'Reilly, 1970) 이와 같은 현상은

Fig. 1의 열자성곡선에서 냉각 시 포화자화강도의 증가로 나타나고 있다. 자연계에서 30 Ma 이상 오래된 해양지각이 350°C 이상의 온도의 영향을 받을 가능성은 많지 않으나 티탄자철석의 산화정도는 최초 10 Ma까지는 매우 빠른 속도로 진행되나 그 후 120 Ma까지의 저온산화는 매우 느리게 진행되므로(Bleil and Petersen, 1983), 실험실에서 재현되지 못한 수 백만년 또는 수 천만년 간에 걸친 티탄자철석의 저온산화가 티탄맥히마이트의 광물전이를 수반 할 가능성을 완전히 배제하기는 어렵다. 한편 32 Ma에 형성된 해양지각을 구성하는 현무암에 대한 연구에 의하면 현무암의 유리질 조직 내에 전혀 산화되지 않은 단지구 크기의 티탄자철석이 존재함을 보고하였으며(Zhou *et al.*, 1999), 또한 최근 분출한 해양 현무암에서는 다양한 Ti 성분(평균 $x \sim 0.45$)을 갖는 전혀 산화되지 않은 티탄자철석의 존재를 발견하였다(Zhou *et al.*, 2000). 이와 같은 연구 결과는 해양지각을 구성하는 현무암에 포함되는 티탄자철석의 특성이 매우 다양하다는 것을 지지하며 따라서 현생 해양지각에서부터 120 Ma에 이르는 오래된 해양지각의 자화 강도의 변화에 대한 구체적인 원인은 해양지각에서 채취한 시료에 대한 보다 체계적인 연구를 통해서 밝혀질 것으로 기대된다.

5. 결 론

티탄자철석(titanomagnetite)은 해양지각을 이루는 현무암에 존재하는 중요한 자성광물로서 일반적으로 저온산화에 의해 양이온이 결핍된(cation-deficient) 티탄맥히마이트(titanomaghemite)로 변화하며, 산화정도에 따라 자성광물의 자기적 특성도 변화한다. 그러나 산화정도에 따른 자기특성의 변화 양상은 실험실에서 사용하는 산화 방법에 따라 큰 차이를 나타내므로 자연적으로 산출되는 티탄맥히마이트의 자성변화의 해석에 직접적으로 적용하기에는 충분하지가 않았다. 따라서 본 연구는 해양지각에서 일어나는 티탄자철석의 산화 방법과 유사한 수성 저온산화 방법을 이용한 철성분 제거방식에 의해 티탄맥히마이트를 생성하여 산화정도에 따른 체계적인 자성변화를 밝히고 선행연구의 결과와 비교함으로써 티탄맥히마이트의 자화특성 변화를 체계화하는데 목적을 두었다. 실험실에서 일정 성분의 특정한 자기적 특성을 갖는 정량적(stoichiometric) 티탄자철석($Fe_{2.4}Ti_{0.6}O_4$)을 합성하였으며, 합성된 티탄자철석을 이용하여 철성분 제거방식을 통해 자연에서 일어나는 티탄자철석의 수성 저온산화를 재현하였다. 실험

결과 산화정도에 따라 티탄자철석의 큐리온도(T_c)는 166°C에서 400°C로 증가하였고, 상온에서의 포화자화강도(M_s)는 126.30 kA/m(25.26 emu/g)에서 16.55 kA/m(3.31 emu/g)로 감소하였으며, 항자기력(H_c)은 6.13 kA/m(77 Oe)에서 38.83 kA/m(488 Oe)로 잔류항자기력(H_{cr})은 23.24 kA/m(292 Oe)에서 47.03 kA/m(591 Oe)로 증가함을 관찰하였다. 또한 대자율(χ)은 $2023 \times 10^{-6} SI$ 에서 $84 \times 10^{-6} SI$ 로 감소함을 나타내었다. 이와 같은 결과를 근거로 현재에서 30 Ma까지의 해양지각의 자화 강도의 변화는 티탄자철석의 저온산화에 의한 결과로 해석하였으며 30~120 Ma에 이르는 해양지각의 자화 강도의 변화는 해양지각에 포함된 티탄자철석의 산화와 산화에 수반되는 광물전이에 의한 결과로 추정하였으며 보다 구체적인 원인은 해양지각에서 채취한 시료에 대한 체계적인 연구를 통해서 밝혀질 것으로 기대된다

참고문헌

Beske-Diehl, S. and Sokora, W.L. (1984) Magnetic properties of variably oxidizing pillow basalt. *Geophys. Res. Lett.*, v. 11, p. 225-228.
 Bleil, U. and Petersen, N. (1983) Variations in magnetization intensity and low temperature titanomagnetite oxidation of ocean floor basalts. *Nature*, v. 301, p. 384-388.
 Day, R., Fuller, M. and Schmidt, V.A. (1977) Hysteresis properties of titanomagnetite: grain size and compositional dependence. *Phys. Earth Planet. Int.*, v. 13, p. 260-275.
 Deines, P., Nafziger, R.H., Ulmer, G.C. and Woermann, E. (1974) Temperature-oxygen fugacity tables for selected gas mixture in the system C-H-O at atmosphere total pressure. *Bulletin of Earth and Mineral Sciences Experimental Station*, No. 88.
 Hajash, A. (1975) Hydrothermal processes along mid-ocean ridges: An experimental investigation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 53, p. 205-226.
 Hamono, Y., Nishitani, T. and Kono, M. (1979) Magnetic properties of basalt samples from Deep Sea Drilling Project holes 417D and 418A. In *Initial Rep. Deep Sea Drilling Proj.*, v. 51, 52, 53 (part 2), p. 1391-1405.
 Johnson, P. (1979) Magnetization of the ocean crust. *Rev. Geophys. Space Phys.*, v. 17, p. 215-226.
 Johnson, P. and Atwater, T. (1977) Magnetic study of basalts from the Mid-Atlantic Ridge, lat. 37°N. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v. 88, p. 637-647.
 Moskowitz, B.M. (1980) Theoretical grain size limits for single domain, pseudo-single domain and multi-domain behavior in titanomagnetite ($x=0.6$) as a function of low temperature oxidation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 47, p. 285-293.
 Moskowitz, B.M. (1981) Method for estimating Curie temperature of titanomaghemite from experimental

- Js-T data. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 53, p. 84-88.
- Moskowitz, B.M. and Banerjee, S.K. (1981) A comparison of the magnetic properties of synthetic titanomagnetites and some oceanic basalts. *J. Geophys. Res.*, 86, No.B12, 11869-11882.
- Mottl, M.J. and Seyfried, W.E. (1980) Subseafloor hydrothermal systems: rock vs. seawater dominated, in *Hydrothermal Systems*, Rona, P.A. and Lowell, R.D. (eds.), Bowden, Hutchinson and Ross, pp. 66-82.
- Nishitani, T. (1979) Grain size effect on the low-temperature oxidation of titanomagnetite. *Rock Magnetism and Paleogeophysics*, v. 6, p. 128-136.
- Nishitani, T. and Kono, M. (1982) Grain size effect on the low-temperature oxidation of titanomagnetite. *J. Geophys.*, v. 50, p. 137-142.
- O'Donovan, J.B. and O'Reilly, W. (1977) Monodomain behavior in multiphase oxidized titanomagnetite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 34, p. 396-402.
- O'Reilly, W. (1983) The identification of titanomagnetites: model mechanism for the magnetization and inversion processes and their magnetic consequences. *Phys. Earth Planet. Int.*, v. 31, p. 65-76.
- Ozdemir, O. and Banerjee, S.K. (1981) An experimental study of magnetic viscosity in synthetic monodomain titanomagnetite: Implications for the magnetization of the ocean crust. *J. Geophys. Res.*, v. 86, p. 11864-11868.
- Ozdemir, O. and O'Reilly, W. (1981a) Laboratory synthesis of aluminum-substituted titanomagnetites and their characteristic properties. *J. Geophys.*, v. 49, p. 93-100.
- Ozdemir, O. and O'Reilly, W. (1981b) High temperature hysteresis and other magnetic properties of synthetic monodomain titanomagnetite. *Phys. Earth Planet. Int.*, v. 25, p. 406-418.
- Ozdemir, O. and O'Reilly, W. (1982) Magnetic hysteresis properties of synthetic monodomain titanomagnetites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 57, p. 437-447.
- Ozima, M. and Sakamoto, N. (1971) Magnetic properties of synthesized titanomagnetite. *J. Geophys. Res.*, v. 76, p. 7035-7046.
- Prevot, M., Lecaillon, A. and Mankinen, E.A. (1981) Magnetic effects of magnetization of ocean crust. *J. Geophys. Res.*, v. 86, p. 4009-4020.
- Rahaman, A.A. and Parry, L.G. (1978) Titanomagnetite prepared at different oxidation conditions: hysteresis properties. *Phys. Earth Planet. Int.*, v. 16, p. 232-239.
- Readman, P.W. and O'Reilly, W. (1970) The synthesis and inversion of non-stoichiometric titanomagnetites. *Phys. Earth Planet. Int.*, v. 4, p. 121-128.
- Readman, P.W. and O'Reilly, W. (1972) Magnetic properties of oxidized (cation deficient) titanomagnetites. *J. Geomag. Geoelec.*, v. 24, p. 69-90.
- Seyfried, W.E. and Mottl, M.J. (1982) Hydrothermal alteration of basalt by seawater under seawater-dominated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 46, 985.
- Stacey, F.D. and Banerjee, S.K. (1974) *The Physical Principles of Rock Magnetism*. Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 195pp.
- Stephenson, A. (1972) Spontaneous magnetization curves and Curie points of spinels containing two types of magnetic ion. *Phil. Mag.*, v. 25, p. 1213-1232.
- Wolery, T.J. and Sleep, N.H. (1976) Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges. *J. Geol.*, v. 84, p. 249-275.
- Worm, H.U. and Banerjee, S.K. (1984) Aqueous low-temperature oxidation of titanomagnetite. *Geophys. Res. Lett.*, v. 11, p. 169-172.
- Zhou, W., Van der Voo, R., and Peacor, D.R. (1999) Preservation of pristine titanomagnetite in older ocean-floor basalts and its significance for paleointensity studies. *Geology*, v. 27, p. 1043-1046.
- Zhou, W., Van der Voo, R., Peacor, D.R. and Zhang, Y. (2000) Variable Ti-content and grain size of titanomagnetite as a function of cooling rate in very young MORB. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 179, p. 9-20.