자철석의 저온 자화특성

Magnetic Properties of Magnetites at Low Temperatures

홍 화 빈(Hoabin Hong)·유 용 재(Yongjae Yu)*

충남대학교 지질환경과학과

(Department of Geology and Earth Environmental Sciences, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

요약 : 지구의 암권에서 가장 중요한 자성광물은 자철석이다. 암석 내에 존재하는 자철석의 성분과 입자 크기에 관한 정보를 알아내는데 저온 자화특성을 이용하려 한다. 물리적 방법의 하나인 저온 자화특성 실 험은 비파괴적이며 운석과 같이 연구 대상 시료의 수량이 제한된 경우 특히 유용하게 사용된다. 금번 연구 에서는 세 종류의 합성 자철석 시료와 세 종류의 자철석 함유 암석 시료에 대해 저온포화잔류자화의 가열 실험과 실온포화잔류자화의 냉각/가열 실험을 수행하였다. 실험 결과 저온포화잔류자화는 가열함에 따라 자철석의 버웨이변환온도(~105~120 K)를 지나며 급격히 감소한다. 자철석의 버웨이변환온도와 등방점 (135 K)를 모두 거치는 실온포화잔류자화의 냉각과 가열 실험 결과에서는 저온포화잔류자화의 가열 실험 결과와 비교하였을 때 자화회복력이 뛰어나고, 자화상실이 상대적으로 완만히 진행된다. 저온포화잔류자 화와 실온포화잔류자화 모두 자철석의 입자 크기가 증가할수록 소실되는 포화잔류자화의 비가 증가한다. 결국 저온포화잔류자화기억도와 실온포화잔류자화기억도 모두 자철석의 입자가 커질수록 감소한다. 따라 서 저온 자화특성을 이용하면 암석 내 자철석 입자의 크기를 비파괴적인 방법으로 유추할 수 있다.

주요어 : 자철석, 포화잔류자화, 자화기억도, 버웨이변환, 등방점

ABSTRACT : Magnetic properties at low-temperatures can diagnose the presence of certain magnetic minerals in rocks. At the Verwey transition temperature (T_v , ~105~120 K), magnetite transforms from monoclinic to cubic structure as the temperature increases. At the isotropic point (T_i , ~135 K), magnetocrystalline anisotropic constant of magnetite passes through zero (from negative to positive) as the temperature decreases so that its optimal remanence acquisition axis changes from [111] to [001]. A sharp remanence drop was observed at T_v during warming of LTSIRM (low-temperature saturation isothermal remanent magnetization). For cooling of RTSIRM (room-temperature saturation isothermal remanent magnetization), the remanence decreased on passing T_i and T_v . On warming of RTSIRM, remanence recovery becomes more prominent as the average grain size of magnetite increases. In summary, the SIRM memory decreases with increasing grain size of magnetite. A similar, but rather gradual, remanence transition occurs for natural samples due to contribution of cations other than Fe. As a non-destructive tool, low-temperature magnetic behavior is sensitive to unravel the magnetic remanence carriers in terrestrial rocks or meteorites.

Key words : Magnetite, saturation remanent magnetization, remanence memory, Verwey transition, isotropic point

^{*}교신저자: yongjaeyu@cnu.ac.kr

서 론

지질학의 주 연구 대상인 지표 암석은 거의 예외 없이 모두 자성광물을 함유한다. 암석 내 존재하는 자성광물은 암석의 생성 및 유지와 관련된 지질학 적 조건과 지구자기장의 존재라는 지구물리학적 조 건이 충족되면 잔류자화(remanent magnetization)를 획득할 수 있다. 예를 들어 연속적으로 퇴적된 호 성/하성 퇴적물의 자성광물은 퇴적 당시의 지구자 기장 방향으로 퇴적잔류자화를 기록하게 된다. 또 한 화산암과 심성암의 자성광물은 각기 마그마의 분출과 관입 후 냉각되는 과정에서 당시의 지구자 기장 방향으로 열잔류자화(thermoremanent magnetization)를 획득한다. 상술한 방법에 의해 형성된 잔류자화는 granulite facies 정도 이상의 고변성작 용에 노출되지 않는 한, 오랜 지질시대를 거쳐도 안정적으로 유지될 가능성이 높다.

지구의 암권에서 자화를 안정적으로 유지하는 자성광물의 종류는 다양하지만, 암권 자화의 95% 이상을 설명하는데 필요한 자성광물은 자철석(magnetite, Fe₃O₄)-울보스피넬(ulvöspinel, Fe₂TiO₄)고용 체로 대표된다. 해양지각이 생성되며 탄생하는 중 앙해령현무암(mid-ocean ridge basalts)은 전 지구적 으로 성분이 균질하다. 특히, 자성광물의 성분은 티 탄철석₆₀(titanomagnetite₆₀, Fe_{2.4}Ti_{0.6}O₄)으로 매우 일 정하다. 반면 대륙지각 내의 다양한 암석은 여러 자성광물을 보유할 수 있으나, 지체구조학적으로 중요한 대륙지각 암석의 자성광물은 대부분 자철석 이다.

자철석을 함유한 암석이 일단 획득한 자화를 오 랜 지질시기동안 안정적으로 유지하려면 두 가지 전제조건이 충족되어야 한다. 첫째, 자성광물을 포 함한 암석이 자화상실온도 이상의 고변성작용에 노 출되지 말아야 한다. 만약 고변성작용에 노출된다 면, 자성광물은 결정생성 당시의 자화 정보를 상실 하고 고변성 이후 냉각 당시의 자화 정보로 새로운 잔류자화를 기록하게 된다. 둘째, 자철석의 입자 크 기는 반드시 수십 마이크로미터보다 작아야 한다. 단자기구역(single-domain: 자철석의 경우 대략 25 nm 이상 65 nm 이하)이나 위단자기구역(pseudosingle-domain; 자철석의 경우 대략 65 nm 이상 15 um 이하)정도의 크기를 지니는 세립 자철석은 안 정된 자화를 반영구적으로 보유할 수 있다. 반면 다자기구역(multidomain; 자철석의 경우 대략 15 µm 이상)의 조립 자철석은 외부의 작은 조건(온도, 압 력, 외부자기장의 크기 및 방향)에도 자화의 벡터 정보가 쉽게 변하게 된다.

지체구조학적 고지자기연구(tectonic paleomagnetism), 퇴적물의 자기층서연구(sedimentary magnetostratigraphy), 광물학적 암석자기연구(mineralogic rock magnetism), 고기후 및 환경자기연구(paleoclimatology and environmental magnetism) 모두 자철석의 성분 및 입도에 관한 정보를 중요하게 다룬다. 자철석의 성분과 입도에 관한 가장 신뢰할만한 정보는 가열 이 필수적인 열소자(thermal demagnetization)같은 물 리적인 실험과 주사전자현미경을 이용한 EDA (energy dispersive analysis)나 미세탐침성분분석(electron probing microanalysis) 같은 화학적인 분석으 로 얻어진다. 그러나 상술한 방법 모두 일정 부분 시료의 파손이나 변질이 불가피하다. 특히 운석같 이 시료의 수량이 제한적이고 비파괴 실험이 전폭 적으로 요구되는 경우 기존의 물리/화학적인 분석 을 재고할 필요가 있다. 이에 자료의 정확도를 유 지하되 비파괴적이며 상대적으로 빠르게 실험을 완 수할 수 있는 저온 자화특성 실험이 각광받고 있다 (Hodych et al., 1998; Moskowitz et al., 1998; Yu et al., 2003; Carporzen et al., 2006; Kohout et al., 2007; Liu et al., 2008).

자철석

자철석([Fe³⁺] < Fe³⁺Fe²⁺>O₄)의 단위격자(unit cell) 는 24개의 양이온과 32개의 산소 음이온으로 구성 된다. 24개의 양이온은 16개의 3가철(Fe³⁺)과 8개의 2가철(Fe²⁺)로 구성된다. 이 가운데 8개의 3가철 [Fe³⁺]은 사면체(tetrahedron) 구조를 형성하고, 나머 지 8개의 3가철과 8개의 2가철<Fe³⁺Fe²⁺>은 팔면체 (octahedron) 구조를 이룬다. 실온 이하에서 자철석 (Fe₃O₄)은 두 가지 물리학적 변화를 보여준다.

첫째, 자철석은 버웨이변환온도(T_v: verwey transition temperature)인 105~120 K 구간보다 고온에 서는 등축정계이지만, 저온에서는 단사정계의 광물 구조를 지닌다(Verwey, 1939). 120 K 이하에서 자 철석의 팔면체 배열에 포함되는 2가철(Fe²⁺)과 3가 철(Fe³⁺)은 규칙적인 배열(ordered array)을 이룬다. 이로 인해 양이온의 팔면체 배열 방향을 따라 결정 축이 휘며 단사정계 구조를 보인다. 반면 120 K 이 상에서는 2가철(Fe²⁺)의 전자유동성이 증가하며 쉽 게 3가철(Fe³⁺) 위치로 넘나들어 [100]축의 이방성 이 소멸되고 등축정계로 전환된다(Moloni *et al.*, 1996). 이와 같은 전자유동성의 변화에 따라 결정 변화 온도 전후로 극적인 전기전도도와 자화특성의 차이가 나타난다(Verwey, 1939; Aragon, 1992).

둘째, 자철석의 자기결정이방성 상수(magnetocrystalline anisotropy constant)는 등방점(T_i: isotropic point)으로 알려진 125~135 K에서 0이 되며, T_i를 기준으로 고온에서는 음의 값을, 저온에서는 양의 값을 보인다. 따라서 자철석을 냉각시키는 과정에 서 T_i를 지날 때 자기결정이방성의 최적자화방향 (magnetocrystalline easy direction)이 [111]축에서 [001]축으로 옮겨간다(Syono, 1965; Abe *et al.*, 1976). 특히 다자기구역 자철석의 경우 T_i 이하에서는 [001] 방향에 평행한 층상자기구역(lamellar domains) 이 생성되지만, T_i 이상에서는 폐쇄자기구역(closure domains)을 주로 형성한다(Medrano *et al.*, 1999).

시료 및 저온 자화특성 실험

지구의 암권을 대표하는 자성광물인 자철석의 저온 자화특성을 측정하기 위하여, 실험실에서 합 성된 인조 자철석과 자연산 자철석을 함유하는 암 석시료를 각각 세 종류씩 비교하였다. 합성된 세 종류의 인조 자철석은 입자의 평균 크기가 각기 65 nm, 1.06 µm, 18.3 µm로 전술한 단자기구역, 위단 자기구역, 다자기구역을 대표한다. 암석시료 TU2A (Yu and Dunlop, 2001), AN3E (Yu *et al.*, 2003), SH5D (Dunlop *et al.*, 1984)는 각기 단자기구역 자 철석을 함유하는 반려암(gabbro), 위단자기구역 자 철석을 함유하는 안산암(andesite), 다자기구역 자철 석을 함유하는 화강암(granite) 시료이다.

등온포화잔류자화(saturation isothermal remanent magnetization, SIRM)는 연구 대상 시료를 지구평 균자기장의 10,000배를 상회하는 1 T 이상의 강한 유도자기장에 짧은 시간동안 노출시킨 후 획득된 잔류자화이다. SIRM은 외부 자기장에 평행한 방향 으로 시료 내의 자성광물을 최대한 배열시킬 수 있 는 정도를 나타내며, 시료 내의 자성광물 함량에 비례한다. 실온의 SIRM 획득 실험과 달리 저온포 화잔류자화 획득실험은 고가의 MPMS (magnetic properties measurement system)를 이용하여 측정한다.

자철석의 저온 자화특성을 연구하기 위해 모든 시료를 대상으로 저온포화잔류자화(low-temperature SIRM, LTSIRM) 가열 실험과 실온포화잔류자화 (room-temperature SIRM, RTSIRM) 냉각-가열 실험 을 수행하였다. 우선 LTSIRM 가열 실험을 위해 시



Fig. 1. (a) Normalized low-temperature saturation isothermal remanent magnetization (LTSIRM) curves of synthetic magnetites during warming from 20 K to 300 K in zero field. (b) Normalized temperature variation of room-temperature saturation isothermal remanent magnetization (RTSIRM) of synthetic magnetites during zero field cooling from 300 K to 20 K and zero field warming back to 300 K. SIRM was produced in a field of 2 T.

료를 외부자기장이 차폐된 환경에서 20 K까지 냉 각시킨 후, 20 K에서 시료에 2 T의 유도자기장을 가한다. 이후 시료를 300 K까지 가열하며 5 K 간



Fig. 2. Grain-size dependence of LTSIRM memories (circles) and RTSIRM memories (squares). Previous data from Özdemir (2000) and Özdemir *et al.* (1993, 2002).

격으로 LTSIRM을 측정한다. LTSIRM 가열 실험 이후 RTSIRM 냉각-가열 실험을 수행하였다. 실온 에서 시료를 2 T의 유도자기장 환경에 노출시켜 RTSIRM을 획득시킨다. 이후 시료를 300 K부터 10 K로 냉각하며 5 K 간격으로, 그리고 10 K부터 300 K까지 가열하며 역시 5 K 간격으로 RTSIRM의 변 화를 측정한다. 실험의 신뢰도를 높이기 위해 자기 차폐환경은 지구자기장의 약 0.5%인 250 nT 이하 를 항시 유지하였으며, 완만한 온도 변화를 위해 가열/냉각시 온도 증가/감소율은 4.5 K/min을 유지 하였다. 모든 실험은 미국 미네소타대학 지질지구 물리학과 부설 암석자기연구소의 MPMS (qunatum designs MPMS2 cryogenic susceptometer)를 이용하 여 수행하였다.

자철석의 저온자화 특성

우선 합성 자철석의 LTSIRM 가열 실험 결과를 살펴보면 온도가 증가함에 따라 LTSIRM은 감소한 다. 특히 T_v라 여겨지는 105~120 K을 지나면서 급격히 감소하며, 120 K보다 고온에서는 거의 일 정하게 유지된다(그림 1(a)). 또한 온도가 증가할 때 T_v를 지나며 상실되는 LTSIRM 양은 자철석의 입자 크기가 증가할수록 늘어난다(그림 1(a)).

합성 자철석의 RTSIRM은 20 K까지 냉각시키는 동안 300~100 K의 범위에서 꾸준하게 세기가 감

Table 1. 자철석의 포화잔류자화기억도

입자크기	저온포화잔류 자화기억도	실온포화잔류 자화기억도
65 nm	0.323	0.906
1.06 µm	0.204	0.697
18.3 µm	0.087	0.388

소하나 이후의 가열 과정에서 세기가 약간 증가하 여 기존 RTSIRM의 일부가 회복되는 것으로 관찰 된다(그림 1(b)). 시료를 실온에서부터 20 K까지 냉 각시킨 후 다시 가열시키며 측정한 RTSIRM (그림 1(b))은 20 K부터 온도를 증가시키며 측정한 LTSIRM (그림 1(a))에 비해 T_v를 지나며 상대적으로 낮은 자화상실력을 보여준다. 특히 가열시 나타나는 자 화회복의 온도 구간이 100~135 K에 걸쳐 광범위 하여, LTSIRM의 급격한 자화상실과는 뚜렷이 구 분된다(그림 1(b)). 이러한 결과는 시료의 냉각과정 에서 T_v 이전에 T_i를 거치며 일부 RTSIRM을 미리 상실한 것으로 해석된다. LTSIRM과 RTSIRM 모 두 T_v를 지나며 나타나는 자화 세기의 변화는 자철 석의 입자 크기가 증가할수록 증대된다(그림 1(b)).

실온까지의 가열 이후에도 측정된 LTSIRM 세기 와 20 K에서 획득한 초기 LTSIRM 세기의 비율을 저온포화잔류자화기억도(LTSIRM memory)라 한 다. 또한, RTSIRM 냉각-가열 실험 후에 측정된 RTSIRM 세기와 초기 RTSIRM 세기의 비율을 실 온포화잔류자화기억도(RTSIRM memory)로 정의한 다. 저온포화잔류자화기억도와 실온포화잔류자화기 억도 모두 자철석의 입자가 커질수록 감소한다(그 림 2). 금번 실험에서 얻은 자화기억도 결과를 자료 로 정리하여 표 1에 제시하였다. 기존에 보고된 자 료(Özdemir, 2000: Özdemir et al., 1993, 2002)와 취합하여 자철석의 포화잔류자화기억도를 입자의 크기와 대비하였다(그림 2). 입자의 크기는 로그단 위로 표현하였으며, 자철석의 평균 입자 크기가 증 가할수록 포화잔류자화기억도가 감소하는 경향성 이 나타난다(그림 2). 이런 저온 자화특성의 경향성 을 이용하면 추후 암석 내 자철석 입자의 크기 유 추가 가능하다.

합성 광물을 이용한 자철석의 자화특성 결과가 자연 시료에서도 유사하게 적용되는지 알아보기 위 해 대표적인 자철석 함유 암석시료를 사용하였다. 단자기구역 자철석을 함유하는 반려암(Yu and Dunlop, 2001) 시료인 TU2A는 65 nm 자료와 유사



Fig. 3. (a) Normalized low-temperature saturation isothermal remanent magnetization (LTSIRM) curves of magnetite-bearing rocks during warming from 20 K to 300 K in zero field. (b) Normalized temperature variation of room-temperature saturation isothermal remanent magnetization (RTSIRM) of magnetitebearing rocks during zero field cooling from 300 K to 20 K and zero field warming back to 300 K. SIRM was produced in a field of 2 T.

한 경향성을 보이며 상대적으로 높은 저온/실온 포 화잔류자화기억도를 보여준다(그림 3). 다자기구역 자철석을 함유하는 화강암(Dunlop *et al.*, 1984) 시

료인 SH5D는 18.3 μm와 유사한 경향을 보이고 매 우 낮은 포화잔류자화기억도를 나타낸다(그림 3). 위단자기구역 자철석을 함유하는 안산암(Yu et al., 2003) 시료인 AN3E은 1.06 µm과 유사하며 마치 TU2A와 SH5D를 2:1 비율로 섞어놓은 양상이다 (그림 3). 그러나 자연 시료에 대한 LTSIRM 가열 실험에서 세기가 급격히 감소하는 온도 구간이 합 성시료의 경우에 비해 넓게 나타나는 것으로 밝혀 졌다(그림 3). 특히 100 K 이하에서도 발생하는 자 화 상실의 규모는 입자 크기가 증가할수록 늘어난 다(그림 3). 따라서 자연상의 자철석의 경우 합성 자철석과 달리 결정 생성 과정에서 Al, Mg, Ti 등 철 이외의 양이온이 섞여들며 T_v를 낮추기 때문에 (Aragon et al., 1985; Brabes et al., 1998; Moskowitz et al., 1998) 100 K 이하에서도 약간의 자화상실이 진행되는 것으로 해석된다(그림 3).

결 론

지구의 암권에서 가장 중요한 자성광물인 자철 석의 성분과 입도에 관한 정보를 비파괴적인 방법 으로 획득하기 위하여 저온 자화특성 연구를 수행 하였다. 자철석의 버웨이변환온도(T,)를 기점으로 저온포화잔류자화는 급격히 감소하며, 감소의 폭은 입자 크기가 증가할수록 늘어난다. 자철석의 등방 점(T_i)과 T_v를 차례로 거치는 실온포화잔류자화의 냉각-가열 실험 결과는 저온포화잔류자화의 가열 실험 결과와 비교하였을 때 자화회복력이 뛰어나고. 자화상실이 상대적으로 적고 완만한 기울기로 나타 난다. 저온포화잔류자화와 실온포화잔류자화 모두 T_v를 지나며 나타나는 자화 세기의 변화량이 자철 석의 입자 크기가 증가할수록 커진다. 결국 저온포 화잔류자화기억도와 실온포화잔류자화기억도 모두 자철석의 입자가 커질수록 감소하며, 이러한 저온 자화 특성을 이용하면 시료를 파괴하지 않은 상태 에서 암석 내에 분포하는 자철석 입자 크기에 대한 정보를 제공할 수 있다.

사 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0020956). 창의적인 제안을 해주신 박용희 교수님, 김원년 박사님, 그리고 정기영 편집위원장님께 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

- Abe, K., Miyamoto, Y., and Chikazumi, S. (1976) Magnetocrystalline anisotropy of low temperature phase of magnetite. J. Phys. Soc. Japan, 41, 1894-1902.
- Aragon, R. (1992) Magnetization and exchange in nonstoichiometric magnetite. Phys. Rev., 46, 5328-5333.
- Aragon, R., Buttrey, D.J., Shepherd, J.P., and Honig, J. M. (1985) Influence of nonstoichiometry on the Verwey transition. Phys. Rev., 31, 430-436.
- Brabes, V.A.M., Walz, F., and Kronmuller, H. (1998) Impurity effects upon the Verwey transition in magnetite. Phys. Rev., 58, 14,163-14,166.
- Carporzen, L., Gilder, S.A., and Hart, R.J. (2006) Origin and implications of two Verwey transitions in the basement rocks of the Vredefort meteorite crater, South Africa. Earth Planet. Sci. Lett., 251, 305-317.
- Dunlop, D.J., Schutts, L.D., and Hale, C.J. (1984) Paleomagnetism of Archean rocks from northwestern Ontario, 3, Rock magnetism of the Shelley Lake granite, Quetico Subprovince. Can. J. Earth Sci., 21, 879-886.
- Hodych, J.P., Mackay, R.I., and English, G.M. (1998) Low-temperature demagnetization of saturation remanence in magnetite-bearing dolerites of high coercivity. Geophys. J. Int., 132, 401-411.
- Kohout, T., Kosterov, A., Jackson, M., Pesonen, L.J., Kletetschka, G., and Lehtinen, M. (2007) Low-temperature magnetic properties of the Neuschwanstein EL6 meteorite. Earth Planet. Sci. Lett., 261, 143-151.
- Liu, Q., Yu, Y., Muxworthy, A.R., and Roberts, A.P. (2008) Effects of internal stress on remanence intensity jumps across the Verwey transition for multidomain magnetite. Phys. Earth Planet. Inter., 169, 100-107.
- Medrano, C., Schlenker, M., Baruchel, J., Espeso, J., and Miyamoto, Y. (1999) Domains in the low-temperature

phase of magentite from synchrotron-radiation x-ray topographs. Phys. rev., 59, 1185-1195.

- Moloni, K., Moskowitz, B.M., and Dahlberg, E.D. (1996) Domain structures in single crystal magnetite below the Verwey transition as observed with a low-temperature magnetic force microscope. Geophys. Res. Lett., 23, 2851-2854.
- Moskowitz, B.M., Jackson, M., and Kissel, C. (1998) Lowtemperature magnetic behaviour of titanomagnetites. Earth Planet. Sci. Lett., 157, 141-149.
- Özdemir, Ö. (2000) Coercive force of single crystals of magnetite at low temperatures, Geophys. J. Int., 141, 351-356.
- Özdemir, Ö. and Dunlop, D.J. (1993) The effect of oxidation on the Verwey transition in magnetite. Geophys. Res. Lett., 20, 1671-1674.
- Özdemir, Ö., Dunlop, D.J., and Moskowitz, B.M. (2002) Changes in remanence, coercivity, and domain state at low temperature in magnetite. Earth Planet. Sci. Lett., 194, 343-358.
- Syono, Y. (1965) Magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction of Fe₃O₄-Fe₂TiO₄ series with special application to rock magnetism. Jap. J. Geophys., 4, 71-143.
- Verwey, E.J.W. (1939) Electronic conduction of magnetite and its transition point at low temperatures. Nature, 144, 327-328.
- Yu, Y. and Dunlop, D.J. (2001) Paleointensity determination on the late Precambrian Tudor Gabbro. Ontario, J. Geophys. Res., 106, 26, 331-26, 343.
- Yu, Y., Dunlop, D.J., and Özdemir, Ö. (2003) On the resolution of multivectorial remanences. Earth Planet. Sci. Lett., 208, 13-26.

접수일(2011년 3월 9일), 수정일(1차 : 2011년 3월 15일), 게재확정일(2011년 3월 23일)