

A Study on Scoria at Older Cinder Cone in Jeju Island by Mössbauer Spectroscopy

Jeong Dae Ko

Research Institute for Basic Sciences, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

In Seop Yoon*

Department of Broadcasting Media Technology, Kangwon University, Samcheok 25913, Korea

(Received 9 November 2017, Received in final form 5 December 2017, Accepted 5 December 2017)

Fe compounds of scoria samples distributed at older cinder cone in Jeju Island were investigated by means of X-ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and Mössbauer spectroscopy. We found that samples were typical basic rock which consisted of ferromagnetic hematite, magnetite and paramagnetic augite, anorthite, albite etc. Their total amount of iron compounds including hematite, magnetite and nanophase ferric oxide, pyroxene vary 13.5 wt%~15.7 wt% by resonance absorption area. The Mössbauer spectra of the scoria samples were consisted of two sextets and two doublets. The balance state of Fe ions of all samples were chiefly Fe^{3+} , and Fe^{3+}/Fe_{tot} ratios were 66.55 %~91.06 %.

Keywords : older cinder cone, scoria, XRD, XRF, Mössbauer spectrum, iron compound

모스바우어 분광법에 의한 제주도 전기 분석구 스크리아의 특성 연구

고정대

제주대학교 기초과학연구소, 제주시 제주대학로 102, 63243

윤인섭*

강원대학교 방송영상학과, 강원 삼척시 중앙로 346, 25913

(2017년 11월 9일 받음, 2017년 12월 5일 최종수정본 받음, 2017년 12월 5일 게재확정)

제주도 한라산 산간 지역에 분포하고 있는 전기 분석구 스크리아 시료들에 대하여 Mössbauer 분광법, XRD, XRF 분석으로 물리적 특성을 조사하여 스크리아의 화학적 조성과 시료 내에 존재하는 Fe의 원자가 상태와 자기적 성질을 연구하였다. 제주도 전기 분석구 지역에서 채취한 스크리아 시료들은 알칼리 장석 계열의 광물들이 주 광물로 구성되어 있으며, 휘석과 티탄철석과 감람석이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 이 지역에서 채취한 스크리아는 내륙지역인 철원 한탄강 유역의 화산암에 비하여 상대적으로 많은 양의 Fe 화합물을 포함하고 있으며, 알칼리 함량은 상대적으로 적게 나타나고 있음을 알 수 있었다. Mössbauer 분광 분석 결과로부터 제주도 전기 분석구 지역의 시료들에서 hematite와 magnetite에 포함되어 있는 Fe^{3+} 의 초미세 자기장에 의한 6중선이 나타나며, nanophase ferric oxide들과 감람석에 포함되어 있는 Fe^{3+} 에 의한 2중선이 나타나고 있음을 알 수 있었다. 또한 티탄철석 그리고 휘석 등에 포함되어 있는 Fe^{2+} 에 의한 2개의 2중선들이 나타나고 있음을 알 수 있으며, Fe^{3+}/Fe_{tot} 비가 66.55~91.06 %임을 알 수 있었다.

주제어 : 제주도 전기 분석구, 스크리아, Mössbauer 효과, XRD, XRF, 철 화합물

I. 서 론

일반적으로 스크리아는 화산이 폭발하는 동안 분화구로부터

터 분출되는 안산암질의 구성에서 현무암질에 이르는 다공질 유리 모양의 화산암재(화산쇄설물: pyroclastic material)이다. 대부분의 경우, 자철석 · 티탄철석 · 인회석을 수반하며, 상당한 양(5~10%)의 감람석이나 석영을 함유하는 경우는 감람석 현무암 또는 석영 현무암이라 한다. 또 감람석을 10% 이상 함유하는 현무암은 피크라이트라고 한다. 하석이나 백류석 ·

황장석을 함유하는 경우는 알칼리 현무암이라고 총칭된다.

제주도의 지질층서는 하위로부터 상위로 기반암, 고제주 화산암, 서귀포층, 표선리 현무암군, 탐라층, 현무암질 암맥복합체, 한라산현무암군, 백록담 조면암군, 화산성 암설사태층, 신양리층 및 고해빈-내만시층으로 구분된다.

이 중 표선리 현무암군은 서귀포층을 부정합으로 덮고 있는 현무암질의 파호에호에 용암으로 구성되어 있으며, 제주도를 표선리 현무암군의 분포로 서부지역, 중부지역 및 동부지역으로 구분할 수 있다. 표선리 현무암군의 용암이 중부 지역에 분포하지 않는 것으로 보아 중부지역은 지형이 높았던 것으로 추정된다. 표선리 현무암군의 연대는 약 0.6 Ma(백만년)이며 이 시기에 전기 분석구가 형성되었다[1].

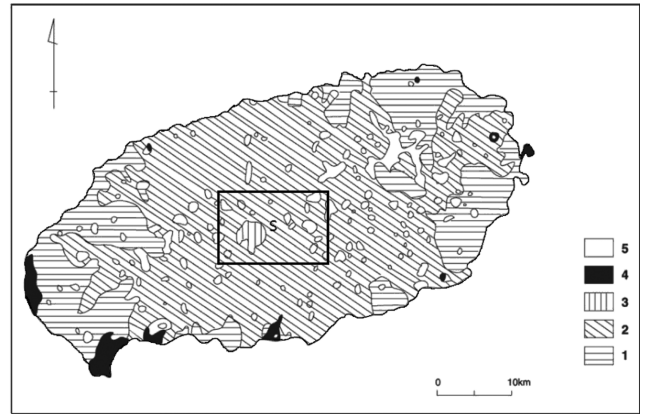
화산암등에 대한 지구물리학 연구에 있어서 SIMS(secondary ion mass spectroscopy), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), XRD(X-ray diffractometry), XRF(X-ray fluorescence spectroscopy)와 Mössbauer 분광법에 의한 물리 화학적 방법이 사용되고 있다. 이 중에서도 Mössbauer 분광법은 미량의 철 원자에 대해서도 다른 실험 방법에 비해 높은 분해능을 가지며 암석 내의 철의 원자가 상태 및 Fe²⁺/Fe³⁺ 비율 등 물리적, 화학적 상태에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있다[2-7]. 그러나 Mössbauer 분광법에 의한 제주 지역 스코리아 내의 철 화합물에 대한 연구는 미약한 수준이며, 분광학적 방법을 사용한 물리적 특성에 관한 기초 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 제주도 전기 분석구 화산암의 주종을 이루는 스코리아의 물리화학적 특성을 조사하기 위해 제주 한라산 일대에 분포하고 있는 전기 분석구 지역의 스코리아들을 시료로 사용하여, XRD 분석과 XRF 분석을 수행함으로써 시료 내 구성 요소에 대한 정성적 및 정량적 분석을 하고, Mössbauer 분광 분석을 통하여 시료에 포함된 철의 원자가 상태, 자기적 특성을 연구하였다.

II. 시료 채취 및 실험

Fig. 1a에서와 같이 제주도는 여러 번의 분화를 거쳐 형성된 지형을 이루고 있으며[8], 지표에 노출된 스코리아들을 채취하였다. Fig. 1b에서 볼 수 있듯이 시료 채취 지역은 전기 분석구로 알려져 있는 기생화산(오름)을 중심으로 시행되었다[1]. 본 연구에 사용된 시료들의 채취 지역과 각 지역에서 채취한 암석의 성질을 Table I에 나타내었다.

제주도 전기 분석구 지역에서 채취한 시료들의 성분을 조사하기 위해 시료들을 증류수로 깨끗하게 세척하여 충분히 건조한 후 분말로 만들어 X-선 회절 실험, X-선 형광 실험의 시료로 사용하였다. Mössbauer 분광 분석을 위해 흡수체로 사용한 시료는 면밀도 10 mg/cm²로 평량한 후, 유압기로



제주도의 지질분포와 시료 채취지역 (S)
 1. 제 1-2 분출기의 현무암과 조면암 2. 제 2-3 분출기의 현무암과 조면암
 3. 제 4 분출기의 현무암 4. 용회암 및 용회질 퇴적암 5. 스코리아
 (a)

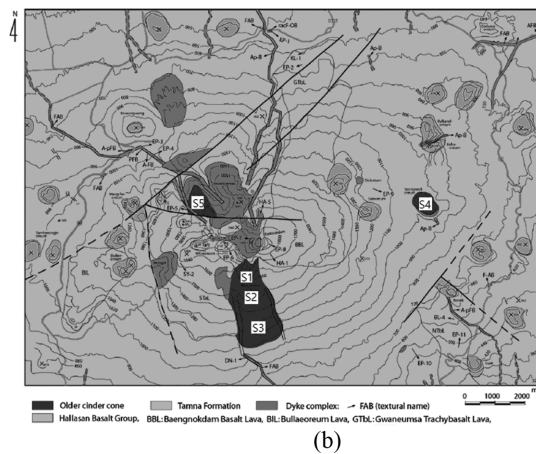


Fig. 1. (a) Geologic map of Jeju Island. (b) The site of sample groups at older cinder cone in Geologic map of Jeju Island.

Table I. The names and groups of samples.

Sample name	Region	Properties	color
S1	웃방에오름	스코리아	적갈색
S2	방에오름	스코리아	적갈색
S3	알방에오름	스코리아	황갈색
S4	성널오름	스코리아	적갈색
S5	민대가리오름	스코리아	적갈색

(where Properties are from data of XRF measurement).

5000 psi의 압력으로 직경 15 mm, 두께 0.7 mm의 디스크로 만들어 사용하였다.

본 연구에 사용된 X-선 회절 분석기(XRD)는 Rigaku 사의 model No. 2200 자동 X-선 회절 분석기였고, X-선은 Ni 필터 장치를 통과하여 얻은 1.542495 Å인 Cu-K α 선이었다. 측정 시 2 θ 의 범위는 5°~50°이며 스캔 속도는 0.01°/min으로 실시하였으며, 측정 조건은 필라멘트의 전류가 200 mA, 가속 전압은 40 kV이었다. X-선 형광 분광계(XRF)는 Rigaku 사

의 모델 ZSX-100e이다. 전압 조건은 40 kV, 30 mA이고, Rh 타겟이 사용되었다. 분석을 위해 이용된 표준물질은 미국 지질 연구소에서 제작한 국제 공인 물질 12개와 상용으로 시판되는 MBH 분석용 표준 물질 12개이며, 이 시료들의 화학 조성의 범위가 한정되어 있으므로 그 범위를 확장시키기 위해 표준물질 및 표준 시약을 사용하였다. 시료 내에 존재하는 철 화합물에 대한 원자가 상태 및 자기적 특성을 조사하기 위해 사용한 Mössbauer spectrometer는 Austin사에서 제작한 S-600이며, Mössbauer spectrum 측정에 사용된 선원은 Rh에 확산시켜 넣은 10 mCi Co⁵⁷이었다. 측정시 사용한 source와 detector 사이의 거리를 120 mm이며, 최대 Doppler 속도는 ± 16 mm/sec가 되도록 조절하였다.

III. 결과 및 고찰

1. XRD 분석

제주도 전기 분석구에서 채취한 스크리아의 결정질 구성 광물을 알아보기 위하여 2θ가 5°~50° 범위에서 XRD 스펙트럼을 조사하였다. 측정된 XRD 회절선은 JCPDS(Joint Committee on Power Diffractions) card와 비교하여 Hanawalt 법으로 구성 광물을 확인하였다[9].

Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 시료에서 화학조성식이 (Na,K)(Si₃Al)O₈인 장석과 화학조성식이 SiO₂인 quartz에 의한 회절선이 많이 관측되었다.

제주도 전기 분석구에서 채취한 시료들의 XRD 분석 실험 결과, Fig. 2에서 보는 바와 같이 화학조성식이 Na(Si₃Al)O₈인 albite은 24.38°와 27.99°에서 나타나고 있으며, 화학 조성식이 CaAl₄Si₄O₈인 anorthite에 의한 강한 회절선이 26.26°와 28.01°에서 나타났다. 또한 화학조성식이 Ca(MgFe)Si₂O₆인 augite의 회절선은 29.70°와 34.90°에서 나타났으며, olivine에 의한 회절선은 35.52°와 36.55°에 나타났다. 한편 hematite에 의한 회절선은 대표적으로 33.08°와 35.55°에서 나타나고 있고, magnetite에 의한 회절선은 대표적으로 37.09°에 나타났으며, ilmenite에 의한 회절선은 53.99°에서 나타났다. 이 외에도 quartz(석영, SiO₂) 그리고 장석 등의 비철 화합물들이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 본 시료

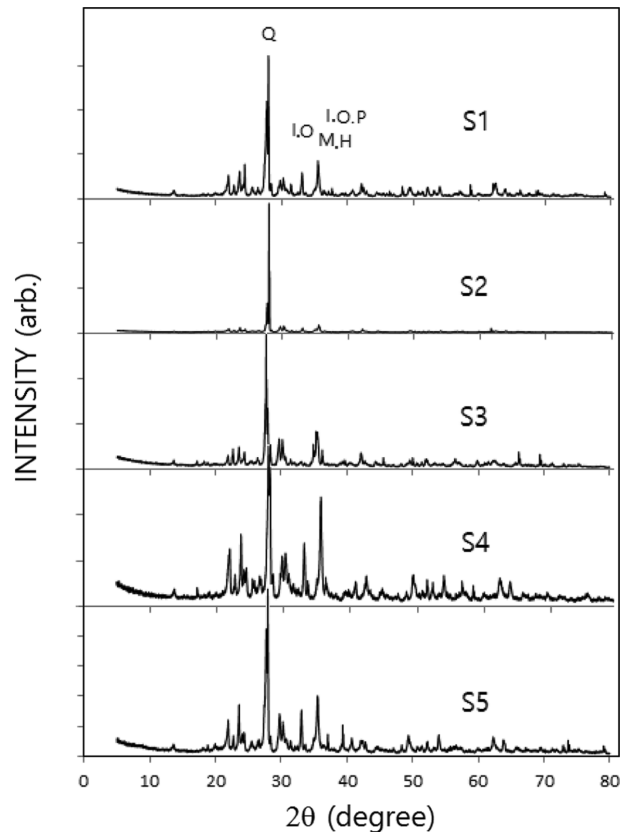


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of scoria samples taken at older cinder cone in Jeju Island. Albite (sanidine) (A), quartz (Q), olivine (O), pyroxene (P) and ilmenite (I).

들은 주로 장석 현무암의 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

2. XRF 분석

제주도 전기 분석구 스크리아 시료들에 대한 XRF 분석 결과는 Table II와 같이 나타났다. 이 지역 스크리아의 SiO₂ 중량 비는 45.2 wt%~48.4 wt%으로 나타나고 있다. 총 Fe 화합물의 중량 비는 13.5 wt%~15.7 wt%의 범위였다.

내륙 지대인 철원 지역의 화산암과 중량 비를 비교하면, 제주도 화산암에서는 SiO₂는 40.9 wt%~47.6 wt%의 범위로 염기성암과 초염기성암으로 분류되었다. 총 Fe 화합물 중량비

Table II. XRF data of samples taken at older cinder cone in Jeju Island.

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	L.O.I
S1 (웃방애오름)	46.7	22.8	3.10	13.5	3.38	7.47	0.324	1.63	0.182	0.659	
S2 (방애오름)	43.9	21.1	3.22	15.6	5.22	8.73	0.229	0.934	0.206	0.609	
S3 (알방애오름)	40.9	25.2	3.44	15.7	4.48	8.12	0.218	0.693	0.203	0.780	
S4 (성널오름)	47.6	19.0	2.91	14.2	5.03	8.05	0.316	1.61	0.193	0.727	
S5 (민대가리오름)	44.3	22.6	3.44	15.0	4.72	7.57	0.263	1.21	0.215	0.562	

Fe₂O₃: Total Fe

L.O.I: Loss on Ignition (unit: wt%)

도 내륙지역인 철원지역 현무암들에 비하여 고철질 광물임을 보이고 있다[9]. XRF 분석 결과로부터 제주도 전기 분석구 스코리아는 알칼리 장석군이 많은 화산암의 특성을 보여주고 있다. 이 장석의 대표적인 중량 비를 조사하여 SiO₂는 64.74 wt%, Al₂O₃는 18.35 wt%, K₂O는 16.91 wt%로 구성되어 있음을 확인하였다[10, 11].

3. Mössbauer 분광 분석

Mössbauer 분광 분석은 화합물, 금속, 혈액 속의 Fe의 원자가 상태와 배위 구조 및 자기적 특성을 조사하기 위해 광범위하게 이용된다. 제주도 전기 분석구 지역에서 채취된 시료들에 대해 Mössbauer 스펙트럼에 나타나는 공명 흡수선들은 Lorentzian 함수를 사용하여 최소제곱법으로 computer fitting을 하였다. 제주도 전기 분석구 스코리아 시료들을 상온(290 K)에서 측정된 Mössbauer 스펙트럼은 Fig. 3과 같다. 이 스펙트럼을 Lorentzian 함수를 써서 least square fitting법으로 구한 Mössbauer parameter 값들을 Table III에 나타내었다.

Fig. 3의 스펙트럼을 XRD와 비교한 결과, 모든 시료들에서 hematite에 의한 6중선과 magnetite에 의한 6중선을 가진 스펙트럼이 확인되었다. 2중선들은 Fe²⁺에 의해 나타나는 2중선 D1과 Fe³⁺에 의해 나타나는 2중선 D2로 분석되었다.

Table I에 나타낸 바와 같이 2개의 6중선들 중 하나는 hematite에 의한 isomer shift(*I. S.*) 값은 0.459 mm/s~0.580 mm/s를 나타내고 있으며, 이로부터 철의 원자가 상태는 Fe³⁺에 의한 것임을 알 수 있었다. 이와 더불어 quadrupole splitting(*Q.S.*) 값은 0.198 mm/s~0.413 mm/s로 나타났으며, magnetic hyperfine field(*H_{hf}*) 값은 503.0 kOe~516.3 kOe의 분포를 보이고 있다. Magnetite는 사면체(*A site*)와 팔면체(*B site*)에 각각 Fe³⁺, (Fe²⁺ or Fe³⁺)의 이온이 점유하는 구조이며, 6중선으로 분석되었다. 이들의 *I. S.*와 *Q. S.* 값은 0.623 mm/s~0.784 mm/s와 0.012 mm/s~0.447 mm/s로써 원자가 상태는 Fe³⁺임을 알 수 있으며, magnetic hyperfine field(*H_{hf}*) 값은 449.2 kOe~491.9 kOe로 분석되었다. 시료들 내의 magnetite에 의한 공명흡수선은 사면체 자리 면적(*A site*)과 팔면체 자리 면적(*B site*)의 스펙트럼의 면적이 상온에서 명확히 구분되지 않고 서로 중첩된 것으로 추정된다[12].

Mössbauer 스펙트럼에 나타나는 2중선 D1는 *I.S.* 값이 1.009 mm/s~1.097 mm/s이었으며, *Q.S.* 값은 2.737 mm/s~3.060 mm/s이었고 이것으로부터 철의 원자가 상태는 Fe²⁺에 의한 것임을 알 수 있다. XRF 분석으로부터 알 수 있듯이 이것은 olivine, pyroxene, ilmenite등에 포함되어 있는 철에 의한 공명흡수선임을 알 수 있다. Olivine의 화학 조성은 연속고용체를 이루며, Mg₂SiO₄(마그네슘 감람석)에서부터

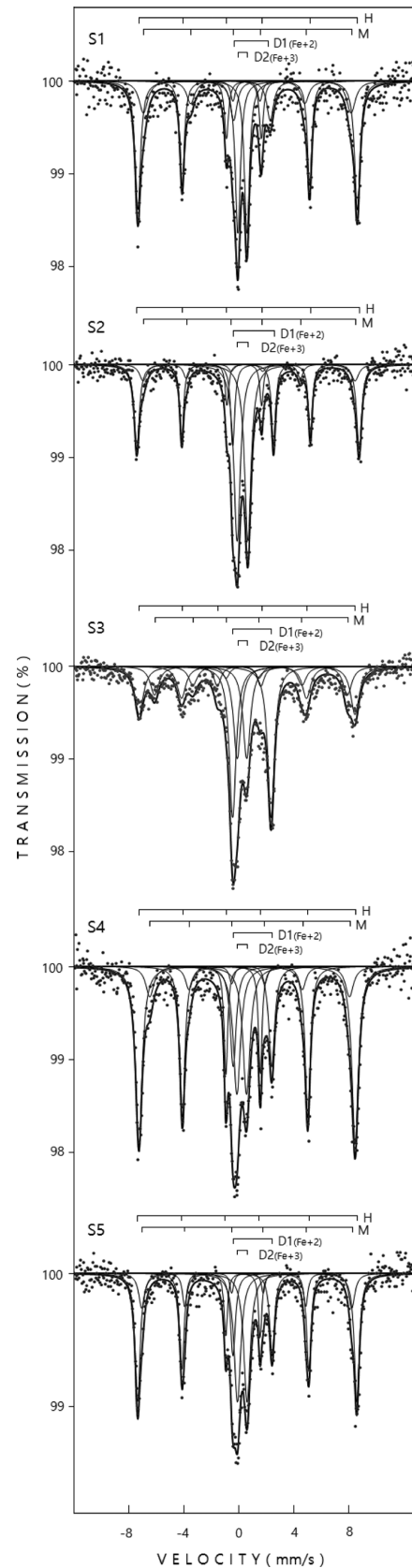


Fig. 3. The Mössbauer spectra of scoria samples taken at older cinder cone in Jeju Island.

Table III. Mössbauer parameters of samples taken at older cinder cone in Jeju Island.

Sample		D1 (Fe ²⁺) doublet		D2 (Fe ³⁺) doublet		Hematite			Magnetite			Fe ³⁺ /Fe _{tot.}
		I.S. mm/s	Q.S. mm/s	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	H _{hf} kOe	I.S. mm/s	Q.S. mm/s	H _{hf} kOe	Area (%)
S1	Parameter	1.009	2.737	0.294	0.680	0.579	0.198	510.5	0.650	0.012	482.9	91.06
	Area (%)	8.94		26.00								
S2	Parameter	1.072	3.050	0.277	0.802	0.580	0.210	516.3	0.623	0.293	491.9	87.20
	Area (%)	12.80		44.21								
S3	Parameter	1.026	2.881	0.289	0.712	0.459	0.413	503.0	0.738	0.447	449.2	66.55
	Area (%)	33.45		22.61								
S4	Parameter	1.097	2.897	0.291	0.726	0.577	0.222	504.9	0.784	0.196	466.0	86.38
	Area (%)	13.62		21.37								
S5	Parameter	1.075	2.930	0.308	0.723	0.563	0.230	510.8	0.627	0.033	489.3	86.41
	Area (%)	13.59		27.60								

Fe₂SiO₄(철 감람석)까지 다양하다. 휘석이라 불리는 pyroxene 은 (Mg,Fe)SiO₃ 또는 Ca(Mg,Fe)Si₂O₆ 등의 복잡한 구조를 가지고 있으며, 칼슘, 마그네슘, 철 등의 함량비에 따라 여러 종류로 구분되며 철은 Fe²⁺와 Fe³⁺ 상태가 공존하는 형태로 존재한다. 티탄철석인 ilmenite(FeTiO₃)는 상부 맨틀에서 소량 포함된 것으로 알려져 있으며 고온에서 hematite 등의 광물과 고용체를 이루고 있고 철 이온은 대부분 Fe²⁺로 존재한다.

이 외에 중앙에 위치한 2중선 D2의 I.S. 값은 0.294 mm/s~0.308 mm/s이고, Q.S. 값은 0.680 mm/s~0.726 mm/s이므로 Fe³⁺로 분석되었다. 이들 성분은 XRD 분석에서는 함량이 적거나, 강한 회절선을 나타내는 다른 광물과 겹쳐져 찾을 수 없었지만, 이들은 소량의 철이 포함된 실리카 광물들의 nanophase ferric oxide와 pyroxene 내에 존재하는 Fe³⁺에 의한 흡수선으로 해석된다[13, 14].

전체 Fe에 의한 공명흡수 면적에 대한 hematite와 magnetite 의 Fe의 공명흡수 면적 비는 43.00%~65.06%로 나타났으며, 이들이 시료 내의 주요 성분임을 알 수 있다. 또한 이것은 시료의 산화 정도를 나타내는 것으로, 이것으로부터 화산 분출시 마그마의 산화 과정이 급격히 진행되었음을 알 수 있으며 이 결과로부터 모든 시료가 육상 분출의 결과로 이루어진 분석구의 시료임을 추정할 수 있다. 이러한 결과는 초기 마그마 내에 있는 감람석 성분이 산화되어 자철석이나 적철석 그리고 Fe³⁺를 포함하는 철 화합물들로 다양하게 변화된 것으로 해석된다[15].

각각의 시료들에 대한 Fe³⁺/Fe_{tot.} 면적 비는 66.55%~91.06% 사이의 값을 나타내고 있으나, 알방에 오름에서 채취한 시료 S3는 상대적으로 Fe²⁺에 의해 나타나는 2중선 D1의 면적이 크게 나타나고 있다. 이러한 시료 S3는 다른 시료들이 적갈색을 띠고 있는 것과는 달리 황갈색을 띠며 XRF

분석 결과에서도 나타난 바와 같이 상대적으로 적은 SiO₂ 함량을 갖고 있는 반면, 상대적으로 많은 Al₂O₃ 함량을 나타내고 있다. 이와 같은 결과들로부터 이 지역의 시료들은 비슷한 시기에 유사한 분화 과정을 통해 생성되었으나 그 성인에 대한 더 많은 연구를 통한 분석이 더 필요할 것이다.

VI. 결 론

제주도 전기 분석구 지역에서 채취한 스크리아 시료를 Mössbauer 분광법과 XRD, XRF 분석을 이용하여 조사한 물리적 특성은 다음과 같다.

XRD 분석으로부터 제주도 전기 분석구 지역의 모든 시료는 일칼리 장석 계열의 광물들이 주 광물로 구성되어 있으며, 이러한 일칼리 장석군에는 화학조성식이 Na(Si₃Al)O₈인 albite와 화학조성식이 (Ca,Fe,Mg)₂(SiO₄)₂인 pyroxene과 ilmenite (FeTiO₃)와 olivine(Mg,Fe)₂SiO₄ 들이 포함되어 있음을 알 수 있다.

XRF 분석으로부터 이 지역의 스크리아들의 SiO₂ 중량 비는 40.9 wt%~47.6 wt%으로 나타나고 있다. 총 Fe 화합물의 중량 비는 13.5 wt%~15.7 wt%의 범위에 있음을 알 수 있었으며, 제주도 전기분석구 지역의 스크리아들은 내륙지역인 철원 지역 한탄강 유역의 화산암에 비하여 상대적으로 많은 양의 Fe 화합물을 포함하고 있다.

Mössbauer 분광 분석 결과로부터 모든 시료에서 소량의 철이 포함된 실리카 광물들의 nanophase ferric oxide와 pyroxene 내에 존재하는 Fe³⁺에 의해 상자성을 나타내고 있는 2중선의 공명흡수선이 나타나며, (Ca,Fe,Mg)₂(SiO₄)₂인 휘석과 티탄철석인 ilmenite(FeTiO₃)와 감람석인 olivine(Mg,Fe)₂SiO₄ 들에 포함되어 있는 Fe²⁺에 의한 2중선의 공명흡수선들도 나타나

고 있다. 또한 모든 시료들에서 강자성을 나타내고 있는 hematite와 magnetite에 의한 6중선의 공명흡수선이 나타나고 있다. 전체 공명흡수면적에 대한 hematite와 magnetite를 포함한 조성광물들의 Fe³⁺의 면적 비 Fe³⁺/Fe_{tot}는 66.55%~91.06%로 나타났으며, 이들이 시료 내의 주요 성분임을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호-620160156).

References

- [1] S. Yoon, W. H. Hyun, and C. Y. Jung, *J. Geol. Soc. Korea* **41**, 481 (2005).
- [2] E. Murad, *Hyperfine Interactions* **111**, 251 (1998).
- [3] J. G. Stevens, A. Khasanov, J. W. Miller, H. Pollak, and Z. Li, *Hyperfine Interactions* **117**, 71 (1998).
- [4] J. M. R. Genin, G. Bourrie, F. Trolard, M. Abdelmoula, A. Jafrezic, P. Refait, V. Maitre, B. Humbert, and A. Herbillon, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1058 (1998).
- [5] E. De Grave, S. G. Eeckhout, and C. A. McCammon, *Hyperfine Interactions* **122**, 21 (1999).
- [6] V. Rusanov, R. G. Gilson, A. Lougear, and A. X. Trauwein, *Hyperfine Interactions* **128**, 353 (2000).
- [7] S. G. Marchetti, R. Spretz, M. A. Ulla, and E. A. Lombardo, *Hyperfine Interactions* **128**, 453 (2000).
- [8] J. K. Won, PhD. Tesis, Konkuk University, Korea (1975).
- [9] I. S. Yoon and S. B. Kim, *J. Korean Magn. Soc.* **25**, 169 (2015).
- [10] J. S. Youn, *Mechanics of Rocks*, Gumi press, Seoul (1955) pp. 12~21.
- [11] H. Blatt, G. Middleton, and R. Murrery, *Origin of sedimentary rocks* 2nd ed, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1980) p. 299.
- [12] J. D. Ko and W. J. Choi, *J. Korean Magn. Soc.* **21**, 37 (2011).
- [13] P. B. Rano, *American Mineralogist* **93**, 1349 (2008).
- [14] Y. Tatsumi, H. Shukuno, M. Yoshikawa, Q. Chang, K. Sato, and M. W. Lee, *J. Petrology* **46**, 523 (2005).
- [15] W. J. Choi and J. D. Ko, *J. Korean Magn. Soc.* **18**, 168 (2008).