資料解説

造岩鉱物の磁氣的性質

Magnetic Properties of Rock-forming Minerals

秋本 俊一 (Shun-iti Akimoto)*

小嶋 美都子 (Mituko Ozima)**

地球物理学者は岩石のもつ微少な残留磁化の測定から、地質時代の地磁氣の変遷を論じ、ついには地質地代における大規模な大陸移動や磁極の移動までも推論している。これらの推論も結局は岩石中にごく少量含まれている強磁性鉱物の磁化に由来することを思えば、造岩鉱物の磁性研究が、古地磁氣学、岩石磁氣学の基礎としていかに重要であるかが理解できよう。造岩鉱物を磁氣的性質という見地から分類すれば、反磁性鉱物、常磁性鉱物、強磁性鉱物（鉱物の場合にはげんみつにはフェリ磁性鉱物）に分けることができる。

造岩鉱物の大部分を占める珪酸塩鉱物のうち、磁氣イオン (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} 等) を含むもの（たとえば olivine, pyroxene, biotite 等）は常温で常磁性を示し、磁氣イオンを含まないもの（たとえば, quartz, feldspar 等）は反磁性を示す。フェリ磁性を示す珪酸塩鉱物はまだ発見されていない。

珪酸塩鉱物の他に、岩石にごく少量含まれる酸化鉱物と硫化鉱物の中にフェリ磁性を示すものがある。従って、岩石の磁性は、實質的には非磁性体であるとみなされる珪酸塩鉱物の間に分散して存在する少量の酸化鉱物または硫化鉱物の磁性に帰することができる。

酸化鉱物は、硫化鉱物よりも普遍的に多く産するので岩石の磁性にとってより重要な鉱物である。magnetite, titanomagnetite, maghemite, titanomaghemite, hematite, ilmenite, hematite-ilmenite 固溶体等の鉄の酸化鉱物は典型的なフェリ磁性または反強磁性酸化鉱物であり、これらの鉱物のどれかはほとんどすべての岩石に含

* 東京大学物性研究所

** 東京大学理学部地球物理学教室

まれている。硫化鉱物は鉱床として産することが多いので強磁性硫化鉱物は経済的に極めて重要である。硫化鉱物のうちふつうの火成岩や堆積岩の磁性にとって重要なものは pyrrhotite のみである。

1. 珪酸塩鉱物の磁性

一般に、遷移元素、稀土類元素、アクチノイド類元素のイオンを含む珪酸塩鉱物は常磁性を示す。造岩珪酸塩鉱物にごく普通に含まれる陽イオンのうち、 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} のみが磁気モーメントを持ち他のイオン（たとえば、 Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} , Ti^{4+} 等）は磁気モーメントを持っていない。従って、fayalite (Fe_2SiO_4), tephroite (Mn_2SiO_4), orthopyroxene ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{SiO}_3$), rhodonite (MnSiO_3), garnet, biotite, amphibole, cordierite 等は典型的な常磁性鉱物であるが、quartz (SiO_2), orthoclase ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$), albite ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$), anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), forsterite (Mg_2SiO_4), enstatite (MgSiO_3), wollastonite (CaSiO_3) 等は反磁性を示すのみで、常磁性は示さない。

ある珪酸塩鉱物の単位グラム中に含まれる Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} のグラムイオン数をそれぞれ x , y , z とし、これらのイオン間に磁氣的相互作用がないと仮定するとき、その鉱物 1 グラム当りの帯磁率 χ は、Langevin の理論から次の式で表される。

$$\chi = -\frac{\mu_B^2}{3RT} [x\mu_B^2(\text{Fe}^{2+}) + y\mu_B^2(\text{Fe}^{3+}) + z\mu_B^2(\text{Mn}^{2+})]$$

ここで、 R , T , μ_B , μ_B はそれぞれ、気体常数、絶対温度、ボーア・マグネトン、ボーア・マグネトン単位で表した有効磁気モーメントの大きさである。 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}

第1表 常磁性珪酸塩鉱物の帯磁率とネール点、常磁性キュリー点

鉱物	常温での帯磁率	ネール点	常磁性キュリー点
fayalite, Fe_2SiO_4	$10.0 \times 10^{-6} \text{emu/g}$	62, 23*°K	-165°K
olivine, $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	0.4~10.3 "		
orthoferrosilite, FeSiO_3	11.2 "	43, 10*	30
orthopyroxene, $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$	0.31~7.34 "		
monoclinic pyroxene	1.53~6.20 "		
amphibole	1.3~8.0 "		15~43
biotite	0.4~7.8 "		30~52
garnet	3.1~5.9 "		15~25
cordierite	0.6~3.3 "		5~33

* Fe_2SiO_4 , FeSiO_3 にはネール点に対応する帯磁率—温度曲線のピークが2回観測される。

の μ_B の値は、Stoner¹⁾ により、それぞれ、5.58, 5.25~5.53, 5.58 と与えられている。種々の常磁性珪酸塩鉱物の帯磁率の測定値が得られているが²⁻⁶⁾、それらの値は、上式を用いて計算した値とよく合う。第1表に、典型的な常磁性珪酸塩鉱物の常温での帯磁率の測定値を示した。

最近、ある種の珪酸塩鉱物の磁気イオン間に、低温で反強磁性的相互作用が存在することが発見された。即ち、fayalite とその高压相たる Fe_2SiO_4 spinel はどちらも低温で反強磁性を示し Néel 点は、それぞれ 62°K, 15°K と測定されている。極低温に於ても、普通の造岩珪酸塩鉱物にフェリ磁性的相互作用の存在はまだ観測されていない。

2. 酸化鉱物の磁性

岩石に含まれる強磁性不透明鉱物の化学成分を調べてみると、大部分は、主に FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 から成り立ち、時には少量の MnO , MgO , Al_2O_3 , V_2O_5 等を含む金属酸化物であることがわかる。従って、強磁性酸化鉱物の磁性は、 FeO - Fe_2O_3 - TiO_2 三成分系の磁性と考えてよい。この系の中には、岩石磁気学上重要な鉱物である magnetite (Fe_3O_4), ulvöspinel (Fe_2TiO_4), maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), ilmenite (FeTiO_3), wüstite (Fe_{1-x}O), pseudobrookite (Fe_2TiO_5) 等が含まれる。この三成分系の性質の研究は、1950年に Pouillard により着手され、次いで Chevallier, Mathieu, Bolfa により引き継がれ、最近では、秋本・桂・吉田・庄野等^{7,8)} により更にくわしい研究がなされた。この三成分系の高温での相図は、Taylor⁹⁾ 等により確立されている。

この三成分系には三つの基本的な固溶体が存在する。即ち、

- (I) spinel 構造の $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_4$ (titanomagnetite 系列)
- (II) rhombohedral 構造の $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ - $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ (ilmenite-hematite 系列)
- (III) orthorhombic 構造の $\text{Fe}_2^{3+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_5$ - $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2^{4+}\text{O}_5$ (pseudobrookite 系列)。

これらの三つの固溶体の他に、spinel 構造を持ち、金属イオン格子に空席があるものが、 Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 系列を酸化することにより作られることが確かめられている。それらは一般に、titanomaghemite と呼ばれている。

2.1. Titanomagnetite 及び titanomaghemite

フェリ磁性酸化鉱物の主なものは、ほとんどの場合、titanomagnetite か titanomaghemite の、spinel 構造をした相である。第1図に、自然産の spinel 構造のフェリ磁性酸化鉱物の化学成分を黒丸で示した。図からわかるように、大部分の成分は、 Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 固溶体線に近いところにあるが、いくつかの成分は Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 線から極端に離れて、 Fe_2O_3 - FeTiO_3 線に近いところにある。

第1図 自然産強磁性酸化鉄物の化学成分

- : spinel 相 (titanomagnetite 及び titanomaghemite)
- : rhombohedral 相 (ilmenite-hematite 系列)

示した。格子常数は、 Fe_3O_4 の $8.39\text{\AA}$ から Fe_2TiO_4 の $8.53\text{\AA}$ へと、 Fe_2TiO_4 の量が増すにつれ単調に増加する。

この固溶体系列は、低温になるに従い、存在範囲が限られ、 Fe_3O_4 と Fe_2TiO_4 の中間の成分のものが冷却するにつれて二つの spinel 相に分離する。第3図に、この系列

Titanomagnetite

magnetite (Fe_3O_4) と ulvöspinel (Fe_2TiO_4) は、両者とも inverse spinel 構造を持ち、高温では全範囲にわたって完全な固溶体を作ることができる。spinel の単位格子は八分子より成り、面心立方格子を作って配列している酸素イオンの間に二種類の金属イオン位置がある。一つは、4 個の酸素イオンに囲まれる四面体位置 (A-site)、他は、6 個の酸素イオンに囲まれる八面体位置 (B-site) である。 Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 固溶体系列のイオンの置換は、 $2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ と表される。

第2図に、この系列の組成 (Fe_2TiO_4 モル%) と格子常数の関係を

第2図 Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 系列の格子常数

の現在最も確かな solvus 線を示した。

キュリー点と飽和磁化の値は、合成した多結晶について秋本¹⁰⁾が測定した。キュリー点と組成との関係は第4図に示してある。キュリー点は Fe_3O_4 の 575°C から Fe_2TiO_4 に近づくにつれ、連続的に低下し、80 モル% Fe_2TiO_4 は、常温に近いキュリー点を持つ。図から、純粋な Fe_2TiO_4 のキュリー点を外挿すると、およそ 120°K となる。 Fe_2TiO_4 は、理論的には反強磁性を示すものと考えられるが、実測では 120°K 以下の温度でフェリ磁性を示す。

第5図は、 0°K へ外挿した飽和磁化の値と

第3図 Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 二成分系の solvus 曲線

第4図 Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 系のキュリー点

組成との関係を表したものである。 Fe_2TiO_4 モル%数が増すに従い飽和磁化の値は減少する。実測値は、Néel 等^{11),12)}により出された理論値よりも常に大きな値が得られている。この理論値は、 Ti^{4+} , Fe^{2+} が優先的に B-site に入るイオン配置、

即ち、 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}_{1+x}\text{Fe}^{3+}_{1-2x}\text{Ti}^{4+}_x)\text{O}^{2-}_4$, $x < 1/2$

$\text{Fe}^{3+}_{2-2x}\text{Fe}^{2+}_{2x-1}(\text{Fe}^{2+}_{2-x}\text{Ti}^{4+}_x)\text{O}^{2-}_4$, $x > 1/2$

第5図 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 系の 0°K での飽和磁化の値。実線は Néel による理論値。

(ここでカッコ内は B-site, カッコの左は A-site, x は Fe_2TiO_4 モル% 数 $\times 1/100$ をそれぞれ意味する) から得られるもので, $x < 1/2$ では $4-6x$, $x > 1/2$ では $2-2x$ ボア・マグネトンとなる。実測値と理論値の差は, Ti^{4+} が少量, A-site にも入るためであると説明された¹³⁾。最近の中性子線回折による研究によると, Fe^{2+} , Ti^{4+} は B-site に優先的に入ることがわかったので, 上の説明は正しくないことになった¹⁴⁾。恐らく Fe^{2+} の quench されていない

軌道角運動量がこのずれに寄与しているのであろう。

最近になって, この系列の単結晶が作られ, 結晶磁気異方性常数 K_1 , K_2 と飽和磁歪常数 λ_{100} , λ_{111} がくわしく調べられた⁸⁾。第6, 7図に, それぞれこの系列の K_1 と λ_{100} , λ_{111} と組成との関係を示した。第8, 9図は, それぞれ K_1 と λ_{100} , λ_{111} の温度変化を, 試料のキュリー点で規格化した温度目盛に対して表したものである。これらの

第6図 $x\text{Fe}_2\text{TiO}_4 \cdot (1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$ の化学成分と 290°K , 220°K , 150°K での結晶磁気異方性常数 K_1 との関係

第7図 $x\text{Fe}_2\text{TiO}_4 \cdot (1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$ の化学成分と, 290°K , 80°K での磁歪常数 λ_{100} , λ_{111} との関係

第 8 図 $x\text{Fe}_2\text{TiO}_4 \cdot (1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$ の K_1 の温度変化 (キュリー点で規格化した温度 T/T_c を目盛にしてある)

第 9 図 $x\text{Fe}_2\text{TiO}_4 \cdot (1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$ の $\lambda_{100}, \lambda_{111}$ の温度変化

実験結果から, titanomagnetite 系列 ($x\text{Fe}_2\text{TiO}_4 \cdot (1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$) の磁性は, (i) $0 < x \leq 1/6$, (ii) $1/6 \leq x < 1/2$, (iii) $1/2 < x$ の三つの成分範囲に分けられる。(i) は Fe_3O_4 とよく似た性質を示し, K_1 の符号が変わる温度は, Fe_3O_4 では 130°K であるが x が増すにつれ低温側に移動する。(ii) の K, λ は (i) とはちがった温度変化の様子を示す。(iii) では K, λ とも低温になるに従い指数関数的に大きくなる。低温での K_1 は, Fe_3O_4 の K_1 のおよそ 100 倍の大きさにもなり, 液体窒素温度での λ の値は 10^{-8} 程度になる。

Fe_3O_4 は 119°K 以下の温度では orthorhombic 構造をとる。この結晶変態は, B-site 内で Fe^{2+} と Fe^{3+} とが規則配列をとることに起因するもので, 変態にともなって電気伝導度と比熱の異常, 磁化の急激な減少等が観測されている。この変態点は Ti^{4+} の量の増加に従い急激に低下し, $x=0.1$ の試料では 44°K になる⁸⁾。

Titanomagnetite 系列の熱残留磁気, 抗磁力の値は Fe_3O_4 の値に比して大きい。これは上に述べたように K, λ の値が大きいためであると解釈される。

Titanomaghemite

火成岩に含まれる spinel 構造をした鉄の酸化鉱物の化学成分は一般には $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ 線上ではなく, $\text{Fe}_2\text{TiO}_4, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeTiO}_3$ で囲まれた範囲内にある (第 1

図)。これらを titanomaghemite と総称する。秋本等⁷⁾ は、 Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 系列を、spinel 構造を保ったまま酸化することにより、種々の成分の titanomaghemite を作ることに成功した。この相は、spinel 構造の金属イオン位置のいくつかが空席になっているもので、酸化の程度が進むに従って空席の数が増加するものと考えてよい。

第 10 図 火山岩に産する titanomagnetite, titanomaghemite の格子常数。曲線は、人工物についての測定から得られた等格子常数線

第 11 図 火山岩に産する titanomagnetite, titanomaghemite のキュリー点。曲線は人工物から得られた等キュリー点線

第 12 図 火山岩に産する titanomagnetite, titanomaghemite の常温での飽和磁化値。曲線は人工物から得られた常温での等飽和磁化線

第 10, 11, 12 図に、秋本等によって測定された titanomaghemite の格子常数、キュリー点、常温の飽和磁化値をそれぞれ等高線で示した。図から、 Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 系列の酸化が進むにつれて、格子常数は減少、キュリー点は上昇するが、常温の飽和磁化値は Fe_2TiO_4 成分の多いところでは増加、少ないところでは減少することがわかる。

Maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) は Ti を含まない、酸化の最も進んだ titanomaghemite である。これは Fe_3O_4 と同様に、inverse spinel 構造をしているが、金属イオン位置に空席がある。その空席は B-site にのみできることが、X 線解析¹⁵⁾、中性子線解析¹⁶⁾ から確かめられている。従って、単位格子は、 $\text{Fe}_8^{3+}(\text{Fe}_{13.33}^{3+} \square_{2.67})\text{O}_{32}^{2-}$ と表すことができる。ここで $\square_{2.67}$ は 2.67 個の空席を意味する。0°K での磁気モーメントの測定値は鉄原子 1 個当り 1.18 ボア・マグネトンである¹⁷⁾。空席が B-site にのみあるとすると期待される値は 1.25 ボア・マグネトンで、これらの値はよく一致しているといえよう。 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の格子常数の最も正確な値は $8.350 \text{ \AA}$ とされている。

厳密にいうと、maghemite の構造や成分は完全に明らかにされているわけではない。maghemite は $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_{1.67}^{3+}, \square_{0.33})\text{O}_4$ と水素フェライト $\text{H}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ との混合体であるという考えもある¹⁸⁾。この考えによれば、maghemite の中に約 1% の水を含んでいるもののある事実を説明することができる。

Maghemite は不安定相であるため、熱すると非可逆的に構造が変わって $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) に転移する。その $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移温度は試料により異なり、およそ 300~800°C

である。静水圧下ではこの転移温度は低下する¹⁹⁾。加熱により相転移を起すので、**maghemite** のキュリー点を直接測定することは困難であるが、他の金属イオンを加えて安定化した固溶体を作り、そのキュリー点から推定すると 675°C となる。

2.2. Ilmenite-hematite 系列

Hematite, **ilmenite** は両者とも **rhombohedral** 構造を持ち、高温で完全な固溶体を作ることができる。第 13 図はこの系列の **solvus** 線を表している²⁰⁾。

火山岩では **ilmenite-hematite** 系列は **spinel** 相に比して含まれる量は少ない。しかし、この系列のある成分範囲のものは熱残留磁化の自己反転現象を示すことがあるので、岩石磁気にとって重要な鉱物である。深成岩、変成岩においても **ilmenite-hematite** 系列が自然残留磁化を担うことがある。赤色砂岩の磁化は **hematite** の微粒子によることもよく知られている。

第 13 図 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeTiO}_3$ 系列の **solvus** 線

——: 上田,: Carmichael による

主として火山岩から分けられた **ilmenite-hematite** 系列鉱物の化学組成は、第 1 図に白丸で示してある。**spinel** 相の鉱物に比して、狭い範囲に分布していることが特徴である。第 14 図に、この系列の格子常数と組成との関係を示した。

Hematite の磁性の研究は、現在迄に数多くなされている²¹⁾。**hematite** は典型的な寄生強磁性物質で磁化は次式で表される。

$$\sigma(T, H) = \sigma_0(T) + \chi(T)H$$

ここで σ_0 は自発磁化、 χ は反強磁性帯磁率である。 σ_0 (およそ 10^{-2} ボア・マグネトン程度の値) のキュリー点は 950°K である。250°K にも磁気の変態点があって、この温度で σ_0 は消失する (**hematite** の低温変態)。 χ も 250°K 以上では等方的で 1 グラム当り 2×10^{-5} であったものが 250°K 以下では結晶の方向によって異なる値をとる。**spinel** 構造は中性子線回折により決定された²²⁾。即ち、スピンは反強磁性配列をしていて、250°K 以上で反強磁性のスピ軸が *c* 面内にあり面内では自由に回転できる。250°K 以下ではスピ軸は *c* 軸方向をとる。また、反強磁性の破れる温度 (Néel

第 14 図 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeTiO}_3$ 系列の格子常数

点)は 948°K である。従って, hematite の低温変態は反強磁性のスピン軸の方向変化に対応していることになり, スピン軸が面内に存在する時のみ弱い強磁性が発生することがわかる。また, 反強磁性帯磁率が 250°K 以下で異方的な値をとることも, スピン軸の方向変化でよく説明される。

Hematite に不純物として少量の Ti^{4+} , Al^{3+} 等が加わると低温変態点が下る²³⁾。また, specularite と呼ばれる hematite は変態を起すが, 赤色砂岩に含まれている hematite は, 不純物を非常に少量しか含まないにもかかわらず, 変態を起さないことが知られている²³⁾。

最近, hematite の微粒子の磁性がくわしくしらべられた。帯磁率は粒子の大きさが細くなるに従って増大する。帯磁率の温度変化は, 粒子が細くなるに従って, 反強磁性のそれとは違って, Néel 点以下の温度でも, 温度が下るに従って帯磁率が増大する。粒子が $300\text{\AA}$ 以下の大きさになると, 低温変態も起らなくなる²⁴⁾。このような hematite 微粒子の磁性は Néel によりうまく説明された (superantiferromagnetism)²⁵⁾。赤色砂岩の hematite が低温変態をおこさないのは微粒子のためだと解釈されている。

Hematite の弱い強磁性の発生機構については, いくつかの説があるが, hematite の結晶の対称性のために スピン配列が 反強磁性の配列からわずかに 外れているために

強磁性が現れるという説明が最も確からしい²⁶⁾。

Hematite の残留磁化は、変態点を通過する際、やゝ複雑な振舞をする。常温で磁化し残留磁化をあたえた後無磁場中で冷却すると、250°K でその磁化は消える。再び加熱すると、外部から磁場をかけていないのににも拘わらず、はじめに与えた磁化と同じ方向の磁化が 250°K で現れる。その強度は、はじめの磁化の強度の約 1/2 程度である (残留磁化の記憶現象)。この現象は、隣接した hematite 粒子のスピンの交換相互作用を考慮することにより説明されている²⁷⁾。

第 15 図 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeTiO}_3$ 系列の磁氣的相図

×: 規則—不規則転移温度

○: 規則配列した試料のキュリー点

●: 不規則配列、または部分的に規則配列した試料のキュリー点

る規則的配列をしているために、フェリ磁性が発生する。もし、この $R\bar{3}$ 対称性が全組成範囲にわたって保たれ、そして、互いに隣り合う陽イオン層のスピンの反強磁性的に結びついていると仮定すると、この系列の飽和磁化として $M_s = 4x$ ボア・マグネトンという値が期待される。第 16 図に実線でこの値を示した。図からわかるように、 $0.8 > x > 0.5$ の範囲でのみ、上にのべた磁気構造が成り立っていることになる。III, IV の範囲におけるキュリー点も第 15 図に示してある。常温で強いフェリ磁性を示し、従って、岩石磁気に直接寄与するのは、非常に限られた組成のものだけである ($0.8 \geq$

同じ方向の磁化が 250°K で現れる。その強度は、はじめの磁化の強度の約 1/2 程度である (残留磁化の記憶現象)。この現象は、隣接した hematite 粒子のスピンの交換相互作用を考慮することにより説明されている²⁷⁾。

Ilmenite-hematite 系列の磁性については、数多くの研究がなされてきた。最近、石川、秋本等により、この系列に特徴的な磁氣的性質が明らかにされた。第 15 図に、ilmenite-hematite 系列の磁氣的相図を示した²⁸⁾。図に示したように、ilmenite-hematite 系列は、磁気構造によって、I~IV の 4 つの範囲に分けられる。即ち、IV ($0.5 > x \geq 0$, ここで x は FeTiO_3 モル% 数 $\times 1/100$) は、反強磁性 + 寄生強磁性を示す範囲で、 $R\bar{3}c$ という結晶対称性を持つ。Ti⁴⁺, Fe²⁺ イオンは、 c 面に平行な陽イオン層の各々に平等に入る不規則的配列をしている。III ($0.8 > x > 0.5$) の領域では $R\bar{3}$ の対称性を持ち、Ti イオンは、選択的に一枚おきの層に入る

第 16 図 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeTiO}_3$ 系列の 4.2°K で外部磁場 $20,000\text{ Oe}$ をかけた時の磁化の値

$x \geq 0.45$). II は超常磁性を示す領域で, III でできたフェリ磁気的な規則的配列は一団 (cluster) となって結晶内部に部分的に存在しているにすぎない. III, IV とはちがって, II では明確なキュリー点は存在しない. Ilmenite に極めて近い組成領域には低温で新しい強磁性相 (I) が現れる. 超常磁性からこの強磁性に変る温度は, Fe_2O_3 が増すに従い低下する. 純粋な FeTiO_3 は反強磁性を示し, 自然産単結晶の Néel 点は

第 17 図 $x\text{FeTiO}_3 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ の磁化の温度変化. 外部磁場は 8500 Oe . 数字は, FeTiO_3 モル%数を示す.

68°K と測定されている。

Ilmenite-hematite 系列の磁性のうちで最も興味ぶかい特性は、フェリ磁性を示す範囲の磁化の温度変化が直線的であること (第 17 図)、また、 $0.7 > x > 0.4$ の試料が熱処理によって、フェリ磁性の状態から反強磁性の状態へ、または、その逆の転移を起すことである。この転移は、Fe, Ti イオンの配列の規則—不規則転移によるものであることが知られている。第 15 図にはこの規則—不規則転移の起る温度と成分との関係も示した。この規則—不規則転移は、熱残留磁化の自己反転現象と密接な関係があり、岩石磁気学上重要である。

2.3. Magnetite-ilmenite 固溶体

岩石中には、 Fe_3O_4 と Fe_2TiO_4 が共存している強磁性鉱物粒が時に見出される。然し、 FeTiO_3 が Fe_3O_4 と共存している場合の方が非常に多い。また、強磁性酸化鉱物の化学組成は、多くの場合、magnetite+ilmenite の形に書くことができる。このため、一部で、magnetite と ilmenite の高温での固溶体が信じられていた。即ち、高温で一様だった magnetite-ilmenite 固溶体が、冷却するに従い exsolution を起した結果、自然界に多くみられるような magnetite と ilmenite の intergrowth が現れるのだと説明されていた。最近、Buddington, Lindsley の実験により²⁹⁾、この、magnetite-ilmenite 固溶体説は完全に否定された。彼等によれば、titanomagnetite が高温で晶出した後の冷却の過程で ($T \geq 600^\circ\text{C}$) 酸化を受けると ilmenite が生じ残りの titanomagnetite の成分が magnetite の成分に近づく。即ち、titanomagnetite の ulvöspinel 成分が次のような形で magnetite+ilmenite に変化する。

この事実は、岩石磁気学上大きな意味を持っている。titanomagnetite 粒子中に ilmenite のラメラが発生するということは、元来比較的キュリー点が低く、飽和磁化も小さい鉱物を、実質的には非磁性体である ilmenite の壁で細かく分割することになる。しかも、Ti が ilmenite ラメラに集中するので、分割された鉱物のキュリー点、飽和磁化の値が増大する。従って、細分割により、その鉱物は、強く安定な残留磁化を持つことになる。

2.4. Pseudobrookite 系列

Fe_2TiO_6 - FeTi_2O_6 系列の完全な固溶体は、秋本等により合成された。この系列は orthorhombic 構造を持ち、液体窒素温度以上では常磁性を示す。 Fe_2TiO_6 については、ごく低温で反強磁性を示すと考えられている。第 2 表には、 Fe_2TiO_6 と FeTi_2O_6 の格子常数 a, b, c と、常温での帯磁率の値を示した。この系列は、titanomagnetite、または、ilmenite-hematite 系列が極端に酸化された場合にできるものであるが、あ

第2表 Fe_2TiO_5 と FeTi_2O_5 の格子常数と帯磁率

鉱 物	格 子 常 数 ($\text{\AA}$)			20°C での帯磁率
	a	b	c	
Fe_2TiO_5 (pseudobrookite)	9.767	9.947	3.717	$43 \times 10^{-6} \text{emu/g}$
FeTi_2O_5	9.798	10.041	3.741	$53 \times 10^{-6} \text{emu/g}$

まり多くは産出しないし、帯磁率も小さいので、岩石磁気にとってそれ程重要ではない。

2.5. Fe_3O_4 - Mn_3O_4 系列

Mn_3O_4 (hausmannite) は Fe_3O_4 と固溶体を作ることはよく知られている。Mn 鉱床鉱物の一つとして重要な jacobsite は、この magnetite-hausmannite 系列の cubic 相の名称で、それは、しばしば強い残留磁化を示す。magnetite-hausmannite 系列は、結晶構造により二つに分けられる。即ち、60 モル % Mn_3O_4 の成分で結晶構造が変化し、それより Fe_3O_4 寄りでは cubic, Mn_3O_4 寄りでは

第18図 Mn_3O_4 - Fe_3O_4 系列のキュリー点 第19図 Mn_3O_4 - Fe_3O_4 系列の磁気モーメント。成分は $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の x で表してある。

は tetragonal 構造をしている。第 18, 19 図には、それぞれ、キュリー点と飽和磁化の値の成分との関係を示した。キュリー点は Mn の量が増すに従って単調に低下するが、飽和磁化の値は、 MnFe_2O_4 で表される成分のあたりで極大値をとる（1 分子当り 4.5 ボーア・マグネトン）。

2.6. 他の金属イオンで置換された magnetite, maghemite, hematite

自然産強磁性酸化鉱物の化学成分をみると Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} の他に少量の Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , 等を含んでいる。厳密に言えば、それらのイオンが少量でも含まれると、結晶学的または磁氣的に、 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 三成分系や $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 系列とは異なるはずである。これらの研究は、主に Michel 等によりなされた。

置換された magnetite

Fe_3O_4 の Fe^{2+} をアルカリ金属のような一価のイオン Me^+ で置換することは、一般に、 $[\text{Fe}_{2+x}^{3+}\text{Fe}_{1-2x}^{2+}\text{Me}_x^+]\text{O}_4^{2-}$ と表すことができる。キュリー点は Me^+ の量 x が増すに従って低下する。例えば、 $[\text{Fe}_{2.16}^{3+}\text{Fe}_{0.72}^{2+}\text{Na}_{0.16}^+]\text{O}_4^{2-}$ のキュリー点は 535°C であると報告されている。同様に、 Fe^{2+} が二価のイオン (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) で置換された場合の、キュリー点と格子常数の変化を第 3 表に示した。 Fe^{3+} と他の三価のイオンとの置換によってもキュリー点は低下する。例えば、 $[\text{Fe}_{1.7}^{3+}\text{Al}_{0.3}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$, $[\text{Fe}_{1.7}^{3+}\text{Cr}_{0.3}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4^{2-}$ のキュリー点は、それぞれ 535°C , 563°C である。

第 3 表 Mg, Co, Ni の二価イオンで置換された magnetite のキュリー点と格子常数

置換された magnetite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MeO mol } \%$	Mg		Co		Ni	
	T_c	a	T_c	a	T_c	a
0	575°C	$8.39\text{\AA}$	575°C	$8.39\text{\AA}$	575°C	$8.39\text{\AA}$
20	555					
25			555	8.375		
40					575	8.36
50			540	8.37		
60	530	8.37			580	8.35
75	490		530	8.36		
100	440	8.36	520	8.355	585	8.34

置換された hematite 及び maghemite

$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の Fe^{3+} の一部も他の三価金属イオン (Al^{3+} , Cr^{3+} 等) で置換する

ことができる。 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の Fe^{3+} が Al^{3+} , Cr^{3+} と置換すると、キュリー点は非常に低下する。 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ と rhombohedral titanate (NiTiO_3 , CoTiO_3 , MnTiO_3) との固溶体の場合には、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$ 系列の場合と同様にあるかぎられた成分範囲にフェリ磁性が発生する。

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgFe}_2\text{O}_4$, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnFe}_2\text{O}_4$ 系のキュリー点は、Benard によりしらべられた。 MgFe_2O_4 または MnFe_2O_4 の量が増すに従いキュリー点は低下する。40% $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\%\text{MgFe}_2\text{O}_4$, 40% $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$ のキュリー点はそれぞれ、 520°C , 300°C である。Pouillard によれば、Al を含む $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ のキュリー点、格子常数は、 Al_2O_3 の量が増すに従って減少する。純粋な $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ は、熱処理に対して非常に不安定であるのに反して、Al を含む $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ は、熱処理に対して安定である。

3. 硫化鉱物の磁性

硫化鉱物は 実用的に重要な鉱物である。自然に産する硫化鉱物の内で、フェリ磁性を示し、かつ、多く産するのは pyrrhotite のみである。pyrrhotite は、しばしば火成岩や堆積岩の自然残留磁化を担うことがあり、古地磁気学に重要な役割を持っている。

Pyrrhotite, (FeS_{1+x})

自然に産する鉄の硫化鉱物として、troilite (FeS), pyrrhotite (FeS_{1+x}), pyrite (FeS_2), markasite (FeS_2) 等が知られているが、それらの内でフェリ磁性を示すのは pyrrhotite のみで、その磁性は古くからよく研究されている。

FeS_{1+x} 系で、pyrrhotite は $0 < x \leq 1/7$ の範囲に限られている。即ち、 $x > 1/7$ になると、pyrite ($x=1.0$) が析出し、1 相だけでは存在しない。pyrite は、常磁性を示すが、普通の常磁性体と異って、帯磁率の値がきわめて小さく、かつ、帯磁率は温度変化をしない (Pauli 常磁性)。

FeS は NiAs 型 hexagonal 構造をしている。格子常数は $a=5.946\text{\AA}$, $c=11.720\text{\AA}$ である。 Fe_7S_8 では結晶が変形していて、monoclinic になる。 $(a=11.9\text{\AA}$, $b=6.865\text{\AA}$, $c=22.72\text{\AA}$, $\beta=89^\circ 33'$)。pyrrhotite の成分が FeS からはずれるのは、 FeS の Fe イオン位置の一部に空席ができていたためである。従って、pyrrhotite の成分は、 $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ ($\delta > 0$) と表した方がよい。pyrrhotite の全成分範囲にわたっての磁性は、Haraldsen⁸⁰⁾ により研究された。それによると pyrrhotite は、磁性により次の三組成領域に分類される。

- (i) $0 < x < 0.1$, 常温で反強磁性
- (ii) $0.1 < x < 1/7$, 常温でフェリ磁性
- (iii) $x \sim 0.1$, (i) と (ii) の中間 (限られた温度範囲でのみフェリ磁性が現れる)

第 20 図 pyrrhotite の磁氣的相図。

第 20 図に、pyrrhotite の磁氣的相図を示した。図中の T_α , T_β , T_γ は、それぞれ α , β , γ 変態点である。 α 変態は $0 < x < 0.09$ の範囲のものに帯磁率のピークとして現れ、電気伝導度の測定、X 線解析でも検出できる。 T_α は x が増すに従い 138°C から 78°C 迄変化する。この α 変態は、反強磁性のスピンの軸の方向の変化によるものであることがわかっている。即ち、 T_α 以下ではスピン軸は c 軸方向にあるが、 T_α 以上では c 面内にある。 β 変態は x の全範囲に、やはり帯磁率のピークとして現れる。 T_β は x によってほとんど変化せず、およそ 330°C である。 T_β は、反強磁性が壊れて常磁性に変わる普通の Néel 点に相当している。 γ 変態は、 $0.06 < x < 0.11$ で T_α と T_β

の間に帯磁率のピークとして現れる。このピークは x が増すにつれ顕著になり、 $x=0.10$ 近くでは I 型自発磁化発生に移ってゆく。 $x=0.11$ では普通の Weiss 型自発磁化と I 型自発磁化が重っており、 $x=0.12$ 以上では Weiss 型自発磁化のみとなる。この I 型自発磁化は顕著な熱履歴現象を示し、温度により非可逆的に帯磁率が変化する。

フェリ磁性を示す自然産 Fe_7S_8 単結晶の X 線解析により、Bertaut³¹⁾ は、Fe イオンの空席が一枚おきの層に限られているという規則的配列をした構造を明らかにした。従って、空席のない層 (A 格子) と空席のある層 (B 格子) で Fe イオンの数が異なることになり、 T_β 以下で、A, B 格子のスピンの反強磁性的結合をしているとすると、打ち消されない部分ができることになり、これがフェリ磁性となると考えられる。いま、空席を□で表すと、pyrrhotite $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ は

と書くことができる。 Fe^{2+} , Fe^{3+} が A, B 格子にどのように分布するかによって、異なった飽和磁化の値が得られる。 Fe_7S_8 ($\delta=0.125$) の場合のイオン配置を、 $\{\text{Fe}_{0.5}^{2+}\}[\text{Fe}_{0.5-3\delta}^{2+}\text{Fe}_{2\delta}^{3+}\square_{\delta}]\text{S}^{2-}$ の様に仮定すると、(ここで { }, [] はそれぞれ A 格子, B 格子を示す) 飽和磁化の値として、1 分子当り 0.25 ボーア・マグネトンという値が計算される。この値は実測値とよく一致している。フェリ磁性を示す pyrrhotite の容易磁化方向は c 面内にある。

Fe イオン空席が規則的配列をしている pyrrhotite は、フェリ磁性を示すはずであるが、この規則的配列は、高温で壊れてしまう。規則的配列が壊れる温度 (空席の規則一不規則転移点) は図中に T_v で示してある。 T_v は熱履歴を有し $320^\circ\sim 350^\circ\text{C}$ に存在する。図からわかるように、フェリ磁性 pyrrhotite は、温度を上げると、フェリ磁性から反強磁性を経て常磁性になる。

Chalcopyrite 及び cubanite

Cu-Fe-S 系では、chalcopyrite (CuFeS_2) と cubanite (CuFe_2S_3) が磁性鉱物として知られている。

Chalcopyrite の結晶及び磁気構造は、Donnay 等により決定された。最近、磁気異方性、帯磁率とそれらの温度変化もくわしく測定されている。それらの結果を総合すると、chalcopyrite は、Néel 点を 550°C に持つ典型的な反強磁性体である。

Cubanite は、pyrrhotite や chalcopyrite に伴って産する。結晶構造は、常温では orthorhombic である。 $(a=6.46\text{\AA}, b=11.11\text{\AA}, c=6.27\text{\AA})$ その磁性は、沢田³²⁾ 等によって明らかにされ、常温で弱い強磁性を示すこと (飽和磁化は 1 グラム 当り 0.87 emu)、キュリー点は 270°C であることが報告されている。真空中で加熱すると、非可逆的に磁性を失う。これは、結晶構造が、orthorhombic から cubic ($a=5.295\text{\AA}$)

に転移したためであると考えられている。

(1966年10月12日受理)

参 考 文 献

- 1) Stoner, E. C. "Magnetism and Matter" Methuen, London pp. 312-316 (1934).
- 2) Nagata, T., Yukutake, T. and Uyeda, S. (1957) J. Geomag. Geoelectr. **9**, 51.
- 3) Kondo, H. and Miyahara, S. (1966) J. Phys. Soc. Japan **21**, 2193.
- 4) Akimoto, S., Hôrai, K. and Boku, T. (1958) J. Geomag. Geoelectr. **10**, 7.
- 5) Chevallier, R. and Mathieu, S. (1959) Bull. Soc. Chim. France **9**.
- 6) Syono, Y. (1960) J. Geomag. Geoelectr. **11**, 85.
- 7) Akimoto, S., Katsura, T. and Yoshida, M. (1957) J. Geomag. Geoelectr. **9**, 165.
- 8) Syono, Y. (1964) Jap. Journ. Geophys. **4**, 71.
- 9) Taylor, R. W. (1961) Thesis, Penn. State University.
- 10) Akimoto, S. (1962) J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 706.
- 11) Néel, L. (1955) Advanc. Phys. **4**, 191.
- 12) Chevallier, R., Bolfa, J. and Mathieu, S. (1955) Bull. Soc. France Miner. Crist. **78**, 307.
- 13) Gorter, E. W. (1957) Advanc. Phys. **6**, 336.
- 14) Forster, R. H. and Hall E. O. (1965) Acta Cryst. **18**, 859.
- 15) Verwey, E. J. W. (1935) Zeits. Krist. **91**, 65.
- 16) Ferguson, G. A. Jr. and Hass, M. (1958) Phys. Rev. **112**, 1130.
- 17) Henry, W. E. and Boehm, M. J. (1956) Phys. Rev. **101**, 1253.
- 18) Aharoni, A., Frei, E. H. and Schieber, M. (1962) J. Phys. Chem. Solid **23**, 545.
- 19) Kushiro, I. (1960) J. Geomag. Geoelectr. **11**, 148.
- 20) Carmichael, C. M. (1961) Thesis, Univ. of London.
- 21) Néel, L. and Pauthenet, R. (1952) C. R. Acad. Sci., Paris **234**, 2172.
- 22) Shull, C. G., Strauser, W. A. and Wollan, E. O. (1951) Phys. Rev. **83**, 333.
- 23) Haigh, G. (1957) Phil. Mag. **2**, 505.
- 24) Cohen, J., Creer, K. M., Pauthenet, R. and Srivastava, K. (1962) J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 685.
- 25) Néel, L. (1962) J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 676.
- 26) Zyaloshinsky, J. (1958) J. Phys. Chem. Solid **4**, 241.
- 27) Iwata, T. (1963) J. Phys. Soc. Japan **18**, 1100.
- 28) Ishikawa, Y. (1962) J. Phys. Soc. Japan **17**, 1835.
- 29) Buddington, A. F. and Lindsley, D. H. (1964) J. Petrology **5**, 310.
- 30) Haraldsen, H. (1941) Zeits. f. anorg. allg. chem. **246**, 169, 195.
- 31) Bertaut, F. (1953) Acta Cryst. **6**, 557.
- 32) Sawada, M., Ozima, M. and Fujiki, Y. (1962) J. Geomag. Geoelectr. **14**, 107.