

西南日本の玄武岩中の チタノマグネタイトについて

西 田 潤 一

1. はじめに

岩石が微弱ながら磁気をもっているということは18世紀末には既に知られていた。この岩石の残留磁化が、地質学及び地球物理学のこの10年間における革命的な進歩の原動力となることを予想した人は少なかった。Matuyama (1929) は日本・朝鮮及び満州の第三紀玄武岩の自然残留磁化の方向を測定した結果、そのあるものは現在の地球磁場と丁度 180 度逆方向に帯磁していることを発見した。この現象の解釈として彼は「地球磁場が現在と逆方向に帯磁していたと考えるならば説明できる。」とした。この地球磁場反転の仮説に対して Néel (1955) は岩石の残留磁化が外部磁場と逆方向に帯磁するいくつかのモデルを提起している。一方自然に産する磁気鉱物の研究が日本の研究者達 (Akimoto et al. 1957, Akimoto, 1962) によって報告されている。彼等の研究によれば、天然の岩石中の強磁性鉱物としては、磁鉄鉱 (Fe_3O_4) とウルボスピネル (Fe_2TiO_4) の固溶体及び赤鉄鉱 (Fe_2O_3) とチタン鉄鉱 (FeTiO_3) の固溶体が多くの岩石に共存していることが判明している。実際の岩石の残留磁化の担い手としては磁鉄鉱-ウルボスピネル固溶体 (以下これをチタノマグネタイトと称する。) がより多くの役割を果していることが知られている。天然に存在するチタノマグネタイトは多少なりとも低温酸化 (註1) を受けてチタノマグヘマイト化 (註2) していることが知られている。

註1 350°C 以下で酸化することを指しそれ以上の温度での酸化と異なり、立方晶形の結晶格子は変らない酸化をさす。

註2 天然に産するスピネル構造をした鉄酸化物の中には化学組成が Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 線からかなり離れて Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 - Fe_2O_3 及び Fe_2TiO_5 で囲まれた範囲で存在するものがある。これを総称してチタノマグヘマイトと呼びチタノマグネタイトと区別する。

Akimoto (1957) はこれらのチタノマグヘマイトのキュリー温度、格子定数、

飽和磁化のダイアグラムを与えたが、その後の研究 (Ozima 1970) によって彼の用いた試料は単純な一相酸化物ではないことが確認された。このチタノマグヘマイトの格子定数及びキュリー温度のダイアグラムについては、Readman 等 (1972) と Ozima 等 (1971) が各々報告しているが、両者のダイアグラムには非常に大きな差違が認められる。

天然に産するチタノマグネタイトの化学組成を推定するには簡便な方法として、そのキュリー温度と格子定数から上記ダイアグラム上での交点をとる方法を用いることがある。ところがその基準となる可きダイアグラムにこのような不一致が存在することは非常に不都合をしばしばもたらす。事実 Ozima 等のダイアグラムを用いた場合には交点が得られないことがしばしばある一方、Readman 等の求めたダイアグラム上では必ず交点が得られるかわりに、その化学組成は極めて低温酸化の進んだものになってしまうことがよくある。もしも Readman 等のダイアグラム上で推定されるチタノマグヘマイトが事実ならば、非常に多くの岩石の残留磁化について自己反転現象の高い確率があると考えねばならないことになる (O'Reilly et al. 1966)。事実筆者等 (1973, 1974) 及び Schult (1968) は Néel (1955) によって想定された N-型磁化曲線をもつチタノマグネタイトが天然に存在していることを確認して報告している。但しこの N-型試料の場合には、その残留磁化が自己反転を起す温度 (補償温度) が常温以下であり、直接的にはこれまでの古地磁気学の成果に影響を及ぼすものではない。更に筆者の研究 (1974) によればこのような N-型磁化を持つ磁気鉱物は極めて熱的に不安定であり、N-型から P-型へ 350°C で簡単に变化することが判明している。

一方天然に産するチタノマグネタイトの化学組成をエレクトロンプローブマイクロアナライザーを用いて測定する試みは近年多くの研究者達 (Schult 1968, Prévot et al. 1973, Creer et al. 1972) によって報告されている。しかしこの方法では、二価の鉄 (Fe^{2+}) と三価の鉄 (Fe^{3+}) の区別ができないために低温酸化の程度を決定することができないという欠陥がある。Creer 等 (1972) は上記のダイアグラムの不一致の原因を Fe^{2+} , Fe^{3+} を置換する Mg^{2+} , Al^{3+} に求めている。いずれにせよ低温酸化の状態を決定して自己反転の可能性を探るといふ目的のためには、 Fe^{2+} , Fe^{3+} を直接化学分析する必要があると考えられる。

2. 分析結果

この研究に用いられた試料は西南日本各地から採集されたアルカリ玄武岩類

である。各岩石試料の強磁性鉱物を反射顕微鏡下で観察した結果、二相に分離していると確認されたものは熔岩噴出後受けた高温酸化の結果であると推定されるため除外した。用いられた岩石の生成年代は京都府北部の間人粗粒玄武岩が鮮新世である他は全て更新世のものであると考えられる。

玄武岩中の強磁性鉱物は細かく砕く過程での空気中での酸化を避けるためにエチルアルコール中で瑪瑙の乳鉢ですりつぶした後、磁石で分離してとり出した。分離された試料は顕微鏡下で他の造岩鉱物の混合が10%以下であると思われるまで精選された。筆者の行った分離では試料が非常な細粒であるという困難もあり、これ以上の純度を達成することができなかった。得られた試料の磁気的性質は磁気天秤を用いて測定した。飽和磁化(J_s)は上述のように純度に多少の問題があるために、実際の値は測定値よりも10~15%は高いと考えられる。キュリー温度についてはこのようにウルボスピネルの量の多いチタノマグネタイトでは自発磁化の消滅する温度が極めて不明瞭であるのが通例である。本稿では仮に通常用いられている方法、即ち温度磁化曲線に於て最も急激に磁化が減少する部分の延長と温度軸との交点をキュリー温度として用いた。また各チタノマグネタイトの格子定数(a_0)は鉄の対陰極を用いたX線回析装置を用いて測定した。このようにして求めた飽和磁化、キュリー温度及び格子定数は表1にまとめて示してある。なおX線回析のデータから上に述べた不純物は主として斜長石及び斜方輝石であると推定された。試料の化学分析は東京工業大学桂研究室に依頼して行った。表2にはこれらの抽出したチタノマグネタイトの化学分析値を重量%で示してある。既に述べたように抽出された強磁性鉱物がかなりの不純物を含んでおり、かつ粒子が非常に細かいところからそれ以上の分離が不可能であるために、第2表に示されるようにならぬ珪酸塩鉱物が試料中に混在していることは目的とするチタノマグネタイトの化学組成を指定する

第1表 各試料のキュリー温度、格子定数及び飽和磁化。

試料	番号	キュリー温度(°C)	格子定数(Å)	飽和磁化(e.m.u./g)
広島県 岩ヶ瀬	B-2	100	8,472	8
広島県 宇根	B-4	0	8,485	7
島根県 大糞山	B-5	150	8,446	7
佐賀県 高島65	B-6	180	8,467	8
京都府 夜久野	B-9	250	8,462	17
島根県 隠岐西郷	B-10	120	8,462	21
京都府 間人	B-11	250	8,451	14

第2表 各試料の化学分析値の重量%。

番号	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂
B-2	37.95	26.74	19.97	6.56	4.69	1.55	1.91
B-4	41.46	17.51	21.31	9.61	4.11	1.47	4.86
B-5	40.51	20.62	19.46	10.61	4.65	1.25	2.92
B-6	40.25	22.69	21.50	6.10	5.23	0.75	2.99
B-9	41.35	25.08	19.23	7.01	3.51	0.83	3.55
B-10	30.69	29.33	15.12	7.48	8.92	2.05	5.96
B-11	39.44	30.66	21.17	5.60	1.56	—	1.31

上で非常な困難をもたらしている。何等かの手段により珪酸塩鉱物の化学組成を第2表の化学分析値より差し引く必要があると考えられる。この目的で以下に述べる手順で珪酸塩鉱物の化学組成を推定して除去した。

始めに重量%で表わされた各分析値をモル%に計算し直しておく。次に混入している不純物としてアノーサイト (Al₂O₃, CaO, 2SiO₂) を仮定して可能な限り除去する。更に SiO₂ が残っている場合にはエンスタタイト (MgO, SiO₂) に相当する組成を差しひいた。もちろんこの手続きは仮りの手続きであり、本当の混入物としてはアルバイトとアノーサイトの中間的なものを仮定し、斜方輝石としてはエンスタタイトでひいた Mg に Ca, Fe が入ったものを仮定するのが妥当であろう。しかし乍ら Na₂O の定量がないためアルバイトの量の推定は不可能であり、また仮にアノーサイトとして除去してもそうでない場合とそれ程大きな異りは生じないと考えられる。このような手続きで残った成分がチタノマグネタイトの化学組成であるとして、それらをモル%で第3表にまとめて示した。

第3表をみて直ちに気付くことはこのように珪酸塩鉱物を差し引いた残りにも多量の Mg や Al があることである。この結果はX線アイクプロブを用いて得られた結果の報告 (Ceer 1972, Prévot 1973) よりは多少 Mg や Al が多いと感じられる。しかし乍ら上述の操作に対して他の珪酸塩鉱物を仮定してもやはり多量の Al や Mg が残ることから、これらの Al や Mg はチタノマグネタイトに混入していると考えないといけないことになる。但し不純物として混入している鉱物の化学組成を上述のように単純に考えたため、以下の考察では±0.5%以下の値は切り捨てて考えることにする。

3. 考察

第1表に示したキュリー温度と格子定数を用いて Ozima 等(1971)のダイア

第3表 各試料の珪酸塩を除去した後の化学組成(モル%)。

番号	FeO	$\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$	TiO ₂	$\frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO
B-2	39.84	25.25	18.84	7.30	8.77
B-4	45.36	17.23	20.95	10.68	5.77
B-5	42.07	19.27	18.17	12.18	8.31
B-6	42.67	21.65	20.48	7.06	8.13
B-9	44.43	24.24	18.57	8.32	4.44
B-10	34.11	29.34	15.10	5.87	15.57
B-11	41.45	28.99	20.00	8.29	1.28

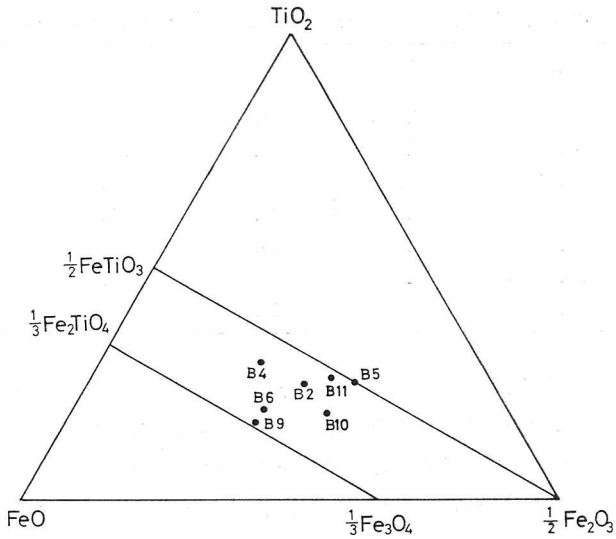
グラムを用いるならば、その交点から化学組成を求めることができない。一方 Readman 等 (1972) のダイアグラム上でその化学組成を求めるならば第1図に示されるように極めて低温酸化の進んだチタノマグヘマイトが考えられる。一方第3表に示した結果から MgO, Al₂O₃ をそれぞれ FeO, Fe₂O₃ に加えて $\text{MO} - \frac{1}{2}\text{M}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 三成分ダイアグラム上にその化学組成を推定するならば、第2図に示すような結果を得る。この結果からはこの7個の試料中6個がほぼ完全なチタノマグネタイトであり全んど低温酸化の影響を受けていないことが指摘できる。これは第1図に示された結果と著るしく喰い違ふことになる。このことについて考察するために各チタノマグネタイトの化学組成を $\text{Fe}_a^{3+} \text{Fe}_b^{2+} \text{Ti}_c^{4+} \text{Al}_d^{3+} \text{Mg}_e^{2+} \square_f \text{O}_4$ と表わしてみた。但しここで $a+b+c+d+e+f=3$ であり \square は空格子である。各試料についての a, b, c, d, e, f の量を計算した結果が第4表に示してある。第4表に示される結果から直ちに判ることは \square の量が第1図に推定されるものよりはるかに少ないことである。

Readman 等の求めた結果はいうまでもなく純粋の鉄チタン酸化物を用いているのに対して天然のチタノマグネタイトには大量の Mg 及び Al が入っている。この結果はエレクトロンマイクロプローブによっても確認されている (Creer 1972, Prévot 1973)。このような置換するイオンがキュリー温度及び格子定数に影響を与えることは十分考えられる。

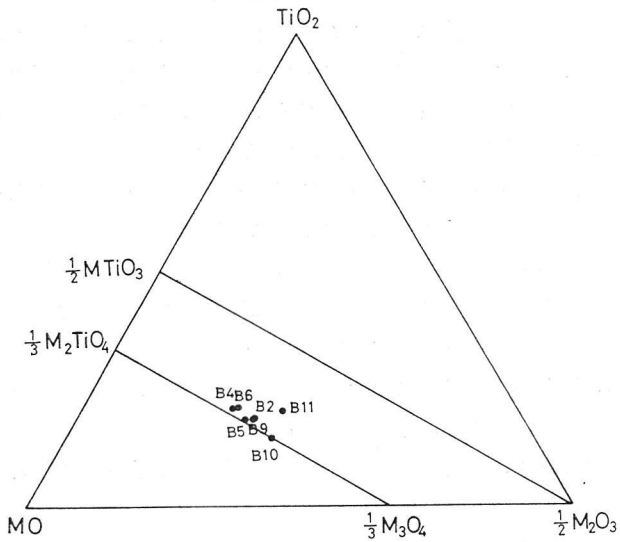
Creer 等(1972)はこの問題について Al と Mg の格子定数に与える変化を次式のように推定している。

$$a = 8.394 + 0.136[\text{Ti}] - 0.147[\text{Al}] - 0.034[\text{Mg}]$$

しかしこの式に第3表の値を入れて計算した結果は第1表に示した格子定数とはあまりよい一致をみない。この事実は海洋底の玄武岩を用いて計算した結



第1図 Readman 等のダイアグラムを用いて第1表のキュリー温度及び格子定数から推定されるチタノマグネタイトの三成分ダイアグラム。



第2図 第3表の化学組成より計算されるチタノマグネタイトの三成分ダイアグラム。但し $MgO+FeO$ を MO に $Fe_2O_3+Al_2O_3$ を M_2O_3 にまとめて計算した。

第4表 第3表の化学組成から推定されるチタノマグネタイトを
 $\text{Fe}_a^{3+} \text{Fe}_b^{2+} \text{Ti}_c^{4+} \text{Al}_d^{3+} \text{Mg}_e^{2+} \square_f \text{O}_4$ と表わしたときの a,
 b, c, d, e, f の値。

番号	a	b	c	d	e	f
B-2	1.18	0.75	0.56	0.22	0.26	0.03
B-4	1.35	0.51	0.62	0.32	0.17	0.03
B-5	1.26	0.58	0.54	0.36	0.25	0.01
B-6	1.27	0.64	0.61	0.21	0.24	0.03
B-9	1.32	0.72	0.55	0.25	0.13	0.04
B-10	1.03	0.88	0.46	0.18	0.47	0.00
B-11	1.20	0.84	0.58	0.24	0.04	0.11

果 (Johshima, 1973) と同様である。

以上のことから天然のチタノマグネタイトの化学組成を人工物を用いて作ったダイアグラムから推定する試みは、化学分析の結果と著しく喰い違ふことがはっきりした。また低温酸化の進行について言うならば、第4紀の玄武岩中のチタノマグネタイトについては全くと言ってよい程低温酸化は進行していないことが確認できる。今回用いた試料で第4表中□の多いものはB-11であるが、この試料のみは鮮新世のものであり他は全て更新世の岩石である。この事は陸上の岩石については低温酸化の進行は鮮新世より古いものについては考察の必要があるが、それより若い岩石に対しては不必要ではないかと考えさせる。

以上の結果はN-型自己反転現象についての筆者 (1974) 及び Schult (1968) の解釈に対して疑問を投げかけている。即ち両者がともに自己反転現象が低温酸化の結果起きていると考えている根拠は Readman 等のダイアグラムに直接彼等のデータを乗せてその交点より求めた酸化度である。ところが本研究で明らかにされた事は彼等の推定の根拠となったダイアグラムに天然のチタノマグネタイトを適用することはできないということである。

就中筆者の報告したN-型自己反転現象を示す岩石は第1表に示されるB-2及びB-4と全んど同時期の岩石と考えられる。この事実は□の量として多くを期待できないことを示している。

この点については筆者に課せられた今後の問題として研究を続けて行く可きであらう。

参考文献

1. Akimoto, S., (1962). Magnetic properties of FeO-Fe₂O₃-TiO₂ system as a basis of rock magnetism, J. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. B-1, 706~710.
2. Akimoto, S., T. Katsura and Y. Yoshida, (1957). Magnetic properties of the TiFe₂O₄-Fe₃O₄ system and their change with oxidation, J. G. G., 9, 165~178.
3. Creer, K. M. and A. Stephensen, (1972). Some consequences of aluminium and magnesium impurities in naturally occurring titanomagnetites, J. G. R., 77, 3698~3710.
4. Johshima, M., (1973). Magnetization of oceanic basalts, Rock magnetism and Poleogeophysics, 1, 9~12.
5. Matuyama, M., (1929). On the direction of basalt in Japan, Tyosen and Manchuria, Proc. Imp. Acad. Japan, 5, 203~205.
6. Néel, L., (1955). Some theoretical aspects of rock magnetism, Advan. Phys., 4, 191~243.
7. Nishida, J., (1973). Magnetic properties of alkali basalts from Southwest Japan, Ph. D. Thesis, Kyoto University.
8. Nishida, J. and S. Sasajima, (1974). Examination of self-reversal due to N-type magnetization in basalt, Geophys. J. R. astr. Soc., 37, 453~460.
9. O'Reilly, W. and S. K. Banerjee, (1966). Oxidation of titanomagnetites and self-reversal, Nature, 211, 26~28.
10. Ozima, M. and E.E. Larson, (1970). Low and high temperature oxidation of titanomagnetite in relation to irreversible changes in the magnetic properties of submarine rocks, J. G. R., 75, 1003~1017.
11. Ozima, M. and N. Sakamoto, (1971). Magnetic properties of synthesized titanomagemite, J. G. R., 76, 7035~7046.
12. Prévot, M. and J. Mergoil, (1973). Crystallization trend of titanomagnetites in an alkali basalt from Saint-Clément (Massif Central, France), Mineral. Mag. 39, 474~481.
13. Readman, P. W. and W. O'Reilly, (1972). Magnetic properties of oxidized (cation deficient) titanomagnetites, J. G. G., 24, 69~90.
14. Schult, A., (1968). Self-reversal of magnetization and chemical composition of titanomagnetite in basalts, Earth, Planet. Sci. Letters, 4, 57~63.

(本学専任講師 自然科学)