

## 天然産磁硫鉄鉱の磁氣的性質について

齊藤 友三郎\*

## On the Magnetic Properties of Natural Pyrrhotite

By

Tomosaburō Saitō

## Abstract

The magnetic properties of pyrrhotite in nature are examined.

The samples are collected from several mines in Japan.

The main results are as follows.

- 1) The intensity of natural remanent magnetism of pyrrhotite is comparable or a little stronger than the intensity of induced magnetization.
- 2) The intensity of the thermo-remanent magnetism of pyrrhotite is very strong, and it is nearly comparable to the intensity of magnetite.
- 3) The Curie point of pyrrhotite in nature is measured to be 310-320°C.
- 4) As regard to the thermo-magnetic curve of pyrrhotite in nature, two different types are found. One is the Weiss type and the other is the type having a single sharp peak at 220-230°C.

## 1. 緒言

磁硫鉄鉱 (pyrrhotite) は自然界において磁鉄鉱 (magnetite) に次いでしばしば見掛けられる磁性鉱物であり、また同じ Fe と S の化合物である黄鉄鉱 (pyrite) が常磁性 (paramagnetism) を示すのに対して、磁硫鉄鉱は特異な磁性を現わすこともかなり古くから知られていた。

磁硫鉄鉱は六方晶系に属し、その結晶構造は面心立方、Ni As 型をなし、軸方向では常磁性であるが、底面方向では磁性が強く、容易磁化 (easymagnetization) の方向は六方面内で 60° の周期をもっている<sup>1)2)3)</sup>。

最近の学説によれば、磁硫鉄鉱 ( $\text{Fe}_{2x}\text{S}_{1+x}$ ) の磁性は反強磁性 (antiferromagnetism) の FeS から S の量が増すと Fe<sup>2+</sup> のほかに Fe<sup>3+</sup> が生じ、これら 2 種の鉄イオンは互いに反強磁性的配列をしているが、ボーア磁子 (Bohr magneton) の値に相違があるため、その差の間接交換作用 (super exchange) が働き磁区を生じることによるもので、したがってフェリ磁性 (ferrimagnetism) に属するものと考えられている<sup>4)5)6)</sup>。

磁硫鉄鉱の化学組成と磁性 (帯磁率) との関係については、いま Fe-S 系を  $\text{FeS}_{1+x}$  という化学式で表わしたとき、 $x=0$  附近では反強磁性的性質を示して磁性は弱い<sup>7)8)9)</sup>が、 $x=0.12$  (硫黄原子率 52.8%) に近づくとした

がつて急激に磁性を増し、 $0.15 < x < 0.91$  (硫黄原子率 53.5~65.6%) の領域では S の量が増すにしたがい直線的に磁性が弱まり、ついには常磁性の黄鉄鉱に移行するという結果が得られている<sup>7)8)9)10)</sup>。

$0.15 < x < 0.91$  範囲のものは、X線試験の結果、磁硫鉄鉱 (troilite) のほかに黄鉄鉱 (pyrite) の廻析線が認められることから、両端 2 種の鉱物の単なる混合物からなるものとも考えられている<sup>11)12)</sup>。

磁硫鉄鉱の熱磁気試験の結果によれば、キュリー点 (Curie point) は 300~325°C を示し、 $J_s-T$  曲線 (飽和磁気と温度との関係を表わす) は  $x=0.1$  附近のものでは 220°C に 1 つの鋭いピーク (peak) が現われるに対して、 $0.1 < x < 0.94$  の領域のものでは普通のワイス型 (Weiss type) を示すことが確かめられている<sup>4)5)9)</sup>。

以上の結果は主として人工的に合成された Fe-S 系 (以後簡単に人造磁硫鉄鉱と呼ぶ) について得られたものであるが、天然産磁硫鉄鉱についても、一応  $0.06 < x < 0.27$  (硫黄原子率 51.5~56.0%,  $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17} \sim \text{Fe}_4\text{S}_5$ ) のものが発見され、常温における磁性と化学組成との関係は人造磁硫鉄鉱の場合とは一致した結果が得られている<sup>10)</sup>。

磁硫鉄鉱、特に人造磁硫鉄鉱の磁性については、古くから多くの研究者によつてかなり詳しい資料が得られているが、近年著しい発展を遂げつゝある造岩磁性鉱物 (磁鉄鉱・チタン磁鉄鉱・チタン鉄鉱等) の研究<sup>6)</sup> に比較

\* 物理探査部

した場合には、まだ不十分、かつ不明の点も少なくないように思われる。

筆者はここに最近の進歩した“岩石磁気”(rock-magnetism)の知識を応用して天然産磁硫鉄鉱の磁性について2, 3の検討を加えるとともに、近年本所において著しく増加している磁硫鉄鉱床の磁気探査結果の解釈のうえにも参考になるような資料をうるために、まず本邦産磁硫鉄鉱石数個について予察的な実験を行った。

## 2. 測定装置および測定法

今回の実験に用いた磁気測定装置のうち、おもなものは次の通りである。

- 1) 自然残留磁気測定装置<sup>12)</sup>
- 2) 帯磁率測定装置<sup>11)12)</sup>
- 3) 熱残留磁気測定装置<sup>13)</sup>
- 4) 磁気天秤<sup>14)</sup>

これらはいずれも“岩石磁気”部門の研究ではすでに広く用いられている実験装置であり、それぞれの器械の構造・測定法その他の詳細については他の文献に譲るが、概略は次の通りである。

1) 自然残留磁気測定装置 高感度 ( $3 \times 10^{-6}$ e. m. u. / mm) で、しかも附近の強磁性体その他の磁氣的妨害を比較的受けにくい無定位磁力計(astatic magnetometer)に、測定試料を水平または鉛直方向に自由に回転できる万能架台(universal stage)を組み合わせた装置である。

実験にあたっては、試料(塊状)を磁力計から一定の距離に保ち、水平面・磁気子午面およびこれと直角な面内において、 $30^\circ$ ごとに試料を回転して磁力計の偏れを測定した。

自然残留磁気(natural remanent magnetism)の強さは、ほかの磁気量と比較することを考え、単位質量当りの磁気能率として計算した。水平面および磁北線の印されている試料については帯磁の方向も算出した。

2) 帯磁率測定装置 いわゆる弾動法(ballistic method)によるもので、比較的磁性の弱い物質の弱磁場における帯磁率(magnetic susceptibility)の測定には非常に便利な装置である。試料(粉末)を磁化するための外部磁場はソレノイド・コイル(solenoid coil)によつて与えられ、サーチ・コイル(search coil)につながられる弾動検流計(ballistic galvanometer)は感度  $10^{-11}$ A./mmのものを用いた。

実際に求めた帯磁率は外部磁場  $H=0.5$  Oe. における単位質量当りの帯磁率、すなわち比帯磁率である。

3) 熱残留磁気測定装置 上の帯磁率測定装置に試料加熱用電気炉および炉内温度測定用熱電温度計を加えたような装置である。外部磁場の発生にはヘルムホルツ・

コイル(Helmholtz coil)を用い、サーチ・コイルは同種のもの2個を逆向きに接続して、測定の際試料の移動距離を短く、かつ弾動検流計の偏れを大きくするような工夫が施されている。

この装置による実験は次の3種の測定法によつて行つた。すなわち、

a) 外部磁場  $H=0.9$  Oe. を与え試料を磁化した状態で、温度を室温からキュリー点まで上昇させ、その間における検流計の偏れ(感応磁気の強さに比例する)を測定する。

b) 上と同じ磁場をかけた状態で試料の温度をキュリー点から室温まで冷却しながら前と同様の測定を行う。この場合の検流計の偏れは、一応感応磁気(induced magnetization)に熱残留磁気(thermo-remanent magnetism)が加わつた値に比例するものと考えられている。

c) 外部磁場を取り去り、b)によつて生じた熱残留磁気を温度を上げて熱消滅する。

4) 磁気天秤 電磁石の磁場内にある磁性体に働く磁気力を普通の天秤ではなく、感度の高い(7cm/gr)石英スプリング(quartz spring)の伸びによつて測定できるように考案された装置である。試料の加熱および測温装置は3)とほぼ同様である。今回の実験では電源の関係上、一応外部磁場を  $H=500$  Oe. に保ち、空気中で電気炉内の温度を室温からキュリー点まで上昇させ、その間における石英スプリングの伸びを測定した。3) a)の測定との大きな相違は外部磁場が1,000倍に高められていることである。

測定結果の処理は、簡単のため、室温における石英スプリングの伸びを基準にして、各温度における伸びの変化を計算し、同時にキュリー点の決定も行つた。次に実験に用いた試料の量は、各測定装置についてそれぞれ1) 30~300cc, 2) 110cc前後, 3) 8cc前後, 4) 0.001~0.01ccであつて、1)ならびに4)の測定の場合は試料の磁性の強さによつて適宜その量を加減した。

## 3. 測定試料

実験に用いた試料は第1表に示すように、長崎県対州鉱山・岡山県長代鉱山・長野県大深山鉱山・岩手県釜石鉱山・埼玉県秩父鉱山産の磁硫鉄鉱石おのおの1個、合計5個である。

試料のなかには随伴鉱物として多少の黄銅鉱・黄鉄鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱等を肉眼的にも認められるものもあるが、磁硫鉄鉱の磁性を定性的に取扱ううえには、これら常磁性不純物の混入はさほどの障害にはならないこと、および磁気探査の結果の解釈に直接利用できる値はむしろこの種鉱石の磁気量であることを考え、まず原鉱をそ

のまゝ用いることにした。

4. 測定結果

上記の測定装置を用い、前記の試料について実験を行

つた結果は第1表ならびに第1~14図に示す通りである。次に測定の順序にしたがい、各測定量別に多少の説明を加える。

第1表

No.	$I_n$ (e. m. u. /gr)	$\Delta D(^{\circ})$	$I (^{\circ})$	$\chi_{H=0.5}$ (e. m. u. /gr)	$Q_n$	$I_{Tc,H=0.5}$ (e. m. u. /gr)	$Q_T$	$\Theta (^{\circ}C)$
1	$0.64 \times 10^{-3}$	-1.3	48.2	$0.44 \times 10^{-3}$	2.9	$43.6 \times 10^{-3}$	198.	310~20
2	0.28			0.46	1.2	37.6	163.	310~20
3				2.03		160.2	158.	310~20
4	60.78			7.58	16.1	30.5	8.	310~20, 570~80
5	1.28			2.82	0.9	230.8	164.	310~20

産地 1. 長崎県対州鉱山 (Taishū Mine, Nagasaki Prefecture) 2. 岡山県長代鉱山 (Nagashiro Mine, Okayama Prefecture)  
 3. 長野県大深山鉱山 (Omiyama Mine, Nagano Prefecture) 4. 岩手県釜石鉱山 (Kamaishi Mine, Iwate Prefecture)  
 5. 埼玉県秩父鉱山 (Chichibu Mine, Saitama Prefecture)

4.1 自然残留磁気 ( $I_n$ )

第1表に示すように、磁硫鉄鉱石(塊状)の自然残留磁気の強さ ( $I_n$ ) は、いま試料 No.4 (釜石) を除けば、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$  e. m. u. /gr 程度であつて、従来数多くの測定が行われている安山岩等の自然残留磁気に較べて大きい値ではない<sup>6)</sup>。またその方向 ( $\Delta D, I$ ) は、1例にすぎないが、試料 No.1 (対州) の場合は約  $N 1^{\circ} W$  ならびに  $48^{\circ}$  down であつて、大体現在の地球磁場方向に帯磁している。

4.2 比帯磁率 ( $\chi_{H=0.5}$ )

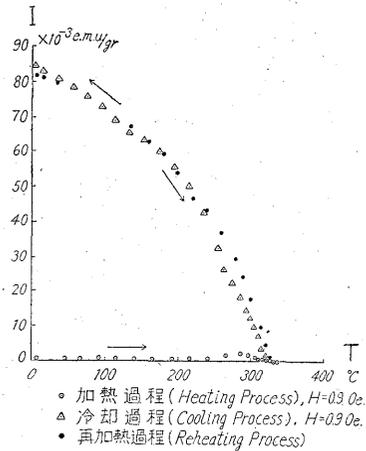
上記の測定に用いた鉱石を 80 mesh に砕いて(自然残留磁気を除き、測定試料の形を円壘状にするため)、外部磁場の強さ  $H=0.5$  Oe. (大体地球磁場の強さに等しい。従来の測定は 100 Oe. 前後で行われたものが多い) で測定した結果は、表に示したように、安山岩等とはほぼ同程度の  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  e. m. u. /gr の値になつている。

4.3 自然残留磁化係数 ( $Q_n = I_n / \chi F_0$ )

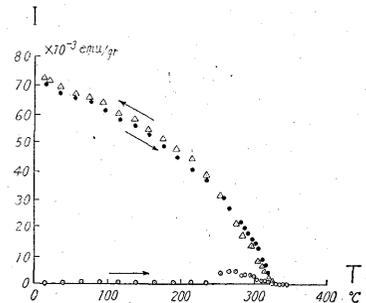
上記の自然残留磁気および比帯磁率の測定値から自然残留磁化係数 ( $Q_n$ ) を計算してみると、その値は約 1~3 となり、磁硫鉄鉱石の場合も、火山岩等においてしばしばみられるように<sup>6)</sup>、感応磁気 ( $\chi F_0$ ) に較べて 1~3 倍の自然残留磁気をもつことを示している。 $F_0$  は試料採取場所の地球磁場の強さであるが、今回は一応 0.5 Oe. として計算してみた。

4.4 熱残留磁気 ( $I_{Tc,H=0.5}$ )

こゝにいう熱残留磁気とは、測定試料を地球磁場程度の弱磁場のなかでキュリー点から常温まで冷却したときに生じる残留磁気のことであつて、第1~5図中の室温における「●」印の値が大体これに相当する。表の値 ( $I_{Tc,H=0.5}$ ) は外部磁場  $H=0.9$  Oe. で測定した値を

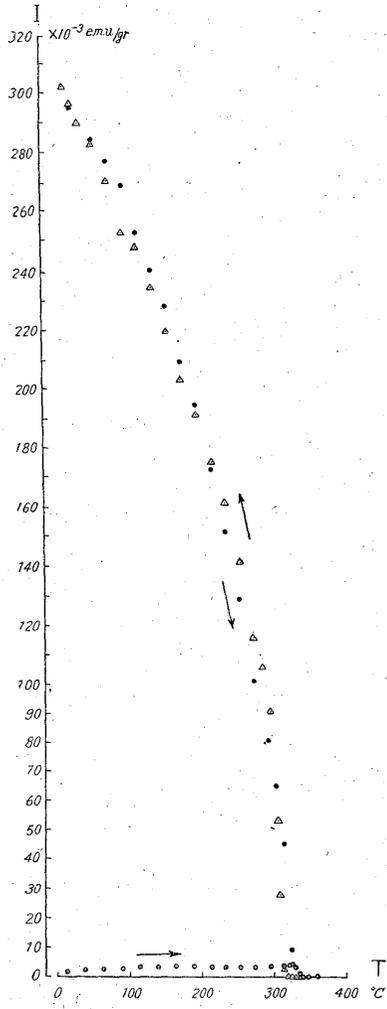


第1図 対州 (Taishū)

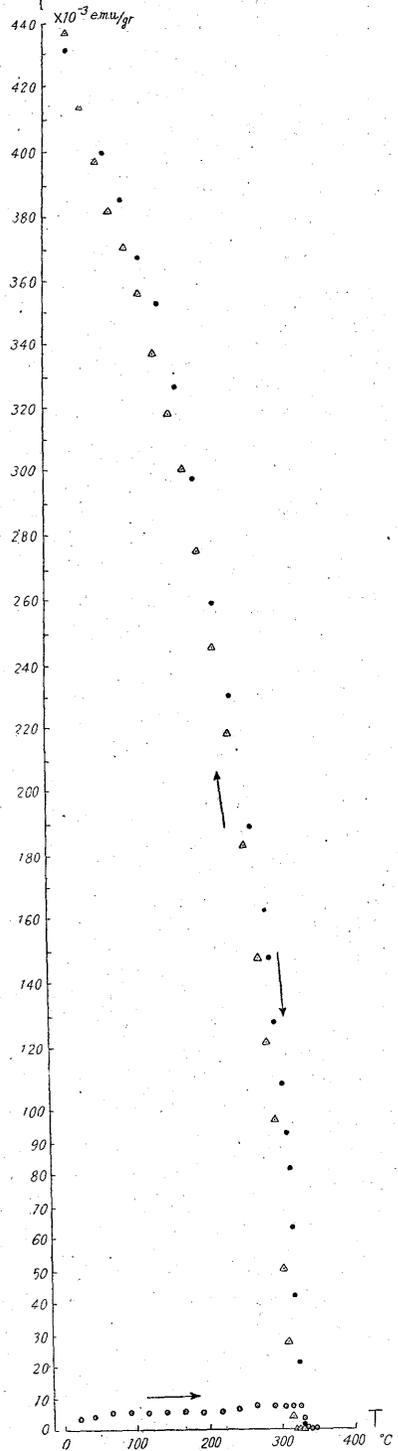


第2図 長代 (Nagashiro)

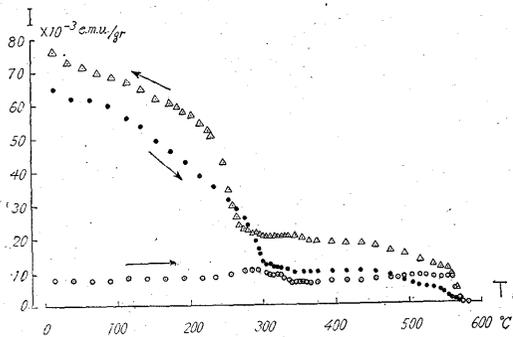
$H=0.5$  Oe. の場合に換算(熱残留磁気の強さは  $H=1$  Oe. 程度までは外部磁場の強さ  $H$  に比例する<sup>6)</sup>。1,2の試料については実際にこのことを確かめた)したものである。その結果は、 $I_{Tc,H=0.5} = 10^{-2} \sim 10^{-1}$  e. m. u. /gr となり、ほとんど磁鉄鉱の熱残留磁気に匹敵する大きな



第3図 大深山 (Omiyama)



第5図 秩父 (Chichibu)



第4図 釜石 (Kamaishi)

値が求められた。

4.5 熱残留磁化係数  $Q_T = I_{Tc, H=0.5} / X F_0$

上記の熱残留磁気および比帯磁率の測定値から熱残留磁化係数を計算すれば、表のように、大体 150~200 の非常に大きな値が得られる。

4.6 キュリー点 ( $\Theta$ )

キュリー点 ( $\Theta$ ) が物質の化学組成と構造とによつて一定であることはよく知られている事実であるが、筆者も今回磁硫鉄鉱を構成する磁性鉱物の特徴を知るためにその測定を行つた。キュリー点は前記の熱残留磁気を測定する過程においても求められるが、測定装置の性質上正確を期し得ないので、磁気天秤を用いて測定した値を採用した。

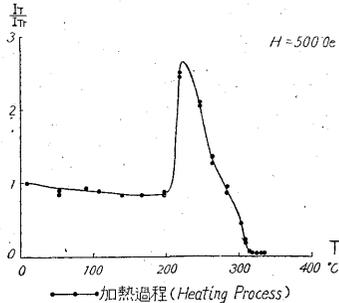
結果は、表のようにいずれの試料についても 310~320°C の値が測定された。試料 No. 4 (釜石) はこのほかに 570~580°C というより高いキュリー点に加わつている。

4.7  $I_T / I_{Tr} - T$  曲線

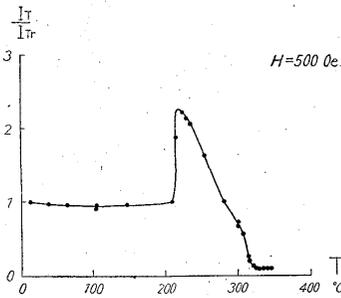
$I_T / I_{Tr} - T$  曲線の求め方については、2. 4) に述べたが、この場合は外部磁場がかなり高い ( $H = 500$  Oe.) た

め、2. 3) a) の実験に較べて、より単純な形の現象を一層高い精度で測定していることになるものと考えられる。 $I_T / I_{Tr} - T$  曲線の形のうえからは、No. 1 (対州), No. 2 (長代) の試料のように (第 6・7 図), 220~230°C にきわめて特徴的なピークの現われるものと、No. 3 (大深山) のように (第 8 図), いわゆるワイス型を示すもののが認められる。No. 5 (秩父) の試料 (第 9 図) は大体はワイス型であるが、僅かにピークが現われている。第 10 図に示した No. 4 (釜石) は同じワイス型でもキュリー点の高いもので、そのうえピークが重なりあつている。

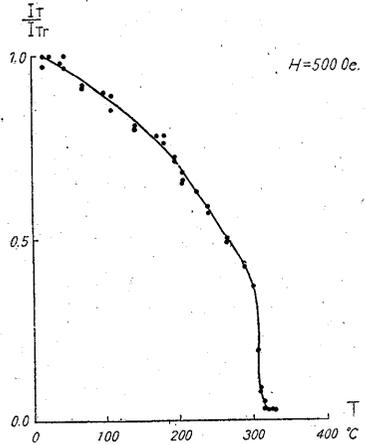
次に No. 5 (秩父) の試料を室温で磁性の強い成分と弱い成分 (詳しい値は計算されていないが、定性的にはピークを現わす型の磁硫鉄鉱は磁性が弱く、ワイス型のもは磁性が強いようである) とに分別し、おのおのに



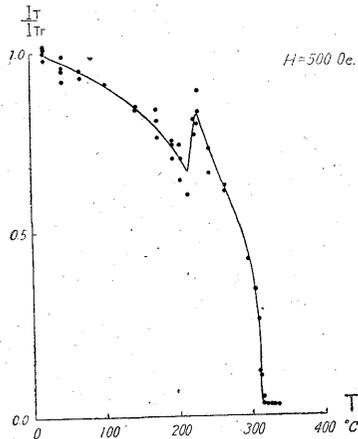
第6図 対州 (Taishū)



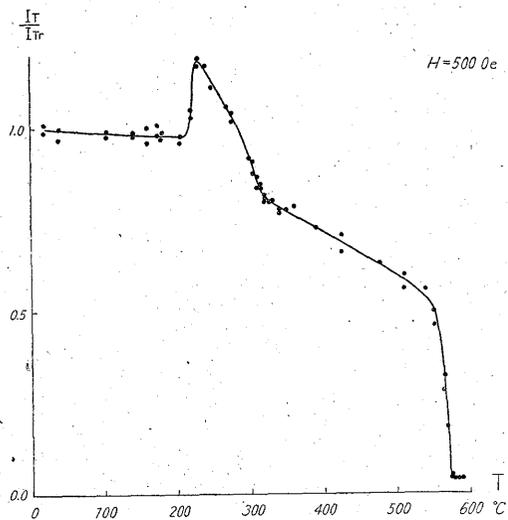
第7図 長代 (Nagashiro)



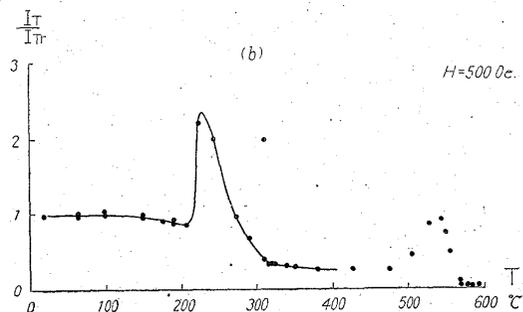
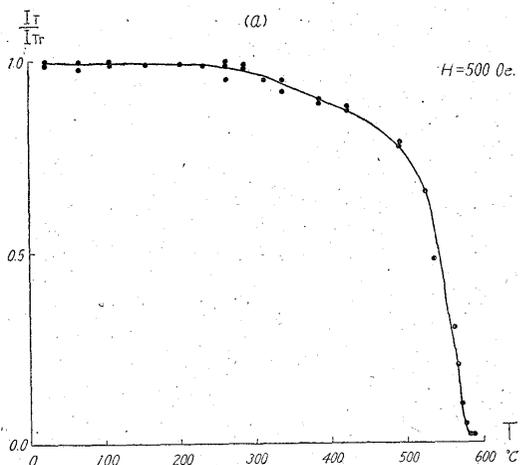
第8図 大深山 (Omiyam)



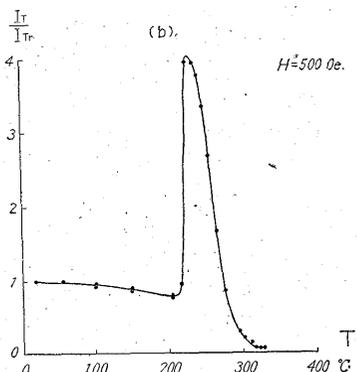
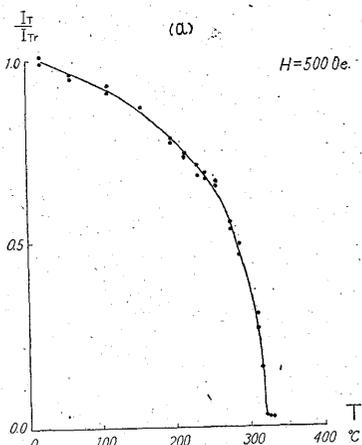
第9図 秩父 (Chichibu)



第10図 釜石 (Kamaishi)

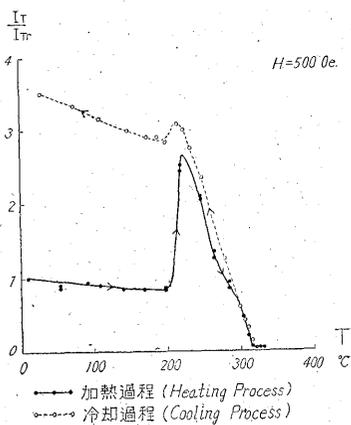


第12図 釜石 (Kamaishi)

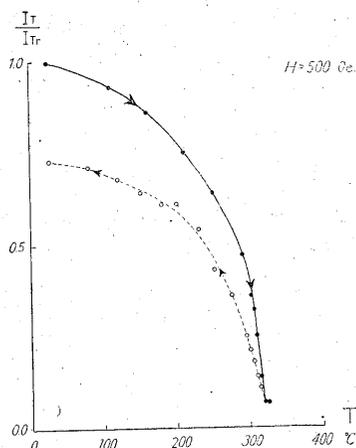


(a) 磁性の強い部分 (Ferromagnetic Constituent)  
(b) 磁性の弱い部分 (Feebly ferromagnetic Constituent)

第11図 秩父 (Chichibu)



第13図 対州 (Taishū)



第14図 大深山 (Omiyama)

ついて  $I_T/I_{Tr}-T$  の関係を測定してみると、第11図のように、一方はピークを現わし、他方はワイス型を示している。No.4 (釜石) の試料の場合は第12図のように No.5 (秩父) のものほど完全ではないが、磁性的異なる成分がそれぞれ一応分離されている。

220~230°C に現われるピークは外部磁場  $H$  を 2,000 Oe. に強めた場合にも  $H=500$  Oe. の場合とほとんど同様な現われ方を示した。

また、No.1 (対州) の試料を空气中でキュリー点附近の温度に約1時間放置した後、冷却過程の  $I_T/I_{Tr}-T$  曲線を測定した結果は、第13図のように、最初加熱の時に現われたピークはほとんど消滅し、室温において3~4倍磁性の強いものに変化してしまうようである。

ワイス型の No.3 (大深山) の試料の場合は、加熱後幾分磁性は弱まるが、No.1 (対州) に較べて遙かに安定した状態を示している (第14図)。

## 5. 考 察

上記の測定結果は、僅か5個の試料について得られたものであり、したがって天然産磁硫鉄鈷鈷石のもつ複雑な磁性の1例を示すにすぎないとも考えられるが、次に今回の実験で得られた結果について、2, 3の考察を加えてみる。

### 5.1 自然残留磁気

天然産磁硫鉄鈷鈷石の自然残留磁気の強さは、測定された範囲では少くとも、比帯磁率から考えられる感応磁気の強さと同程度、またはそれ以上の強さである。その発生原因については、いまのところまだ明らかではないが、今後磁硫鉄鈷鈷石の磁気探索を行う場合、従来もしばしば留意されていた感応磁気のほかに、自然残留磁気につ

いても十分に考慮しなければならないことを示している。自然残留磁気の強さとともに今後はその方向をも測定する必要があるものと考えられる。

### 5.2 熱残留磁気

従来“岩石磁気”の研究においては、火山岩の自然残留磁気は大部分熱残留磁気にその発生原因を求めることができ、また実験的にも確かめられているが<sup>6)</sup>、今回従来と同じ測定装置と測定法とを用いて実験した磁硫鉄鈷鈷石の場合は、自然残留磁化係数と熱残留磁化係数との間に著しい相違があるため、いま直ちに磁硫鉄鈷鈷石の自然残留磁気と熱残留磁気との関係について結論を得ることは難しい。この問題は今後磁硫鉄鈷鈷石の加熱による化学組成の変化、熱残留磁気の温度ならびに磁場に対する安定性等の試験を行った後さらに検討すべきものと考えられる。

### 5.3 熱磁気分析

天然産磁硫鉄鈷鈷石のキュリー点が例外なしに、310~320°C の比較的狭い範囲に一定であることは、従来人造磁硫鉄鈷鈷について得られた結果<sup>7)</sup> とほぼ同様であるが、緒言において概説したX線試験の結果<sup>7)</sup> と対照してみるととき非常に興味のある事実である。

$I_T/I_{Tr}-T$  曲線にピークを現わすものと普通のワイス型を示すものがあることは4.7に記したが、従来人造磁硫鉄鈷鈷について得られた熱磁気試験の結果<sup>7)</sup> を参考にしながらさらに解釈を進めてみると、No.1 (対州)、No.2 (長代) 中の磁性鈷鈷物は、磁硫鉄鈷 ( $FeS_{1+x}$ ) も  $x=0.1$  附近の反強磁性からフェリ磁性に移化する段階にあるものであり、また No.3 (大深山) は  $0.1 < x < 0.94$  の領域にある一般的な磁硫鉄鈷鈷に相当する。

また No.5 (秩父) の場合は上記2種の磁硫鉄鈷鈷が混りあつたものであり、次に No.4 (釜石) の試料は  $x=0.1$  附近の磁硫鉄鈷鈷におそらくは磁鉄鈷 (磁鉄鈷はフェリ磁性を示して磁性が強く、そのキュリー点は 578°C である<sup>8)</sup>。FeS 附近にも同様のキュリー点を示す化合物が存在するが、反磁性で磁性は弱い) が混入したものではないかと考える。

220~230°C に現われるピークについては、加熱によつて試料の化学組成が変化し、磁性の強いものが生じることも考えられるので、今後はこれらの試料の化学分析と平行しながら、さらに詳しい磁氣的試験を行う必要があるものと考えられる。

## 6. 結 語

本研究は実験開始後日も浅く、まだ天然産磁硫鉄鈷鈷の一般的磁性を論じうる段階ではもちろんないが、今回予察的実験を行った結果は大体次のように要約される。

1) 天然産磁硫鉄鉱石の自然残留磁気の強さは比帯磁率から考えられる感応磁気の強さと同程度またはそれより幾分大きい場合が多いようである。

2) 熱残留磁気については、当初予想されたよりも遙かに大きく、ほとんど磁鉄鉱のそれに匹敵する値が測定されたが、幾多の吟味すべき問題を今後に残している。

3) キュリー点は、ほとんど例外なしに 310~320°C の値を示している。

4)  $I_T/I_{Tr}-T$  曲線については、普通のワイス型とピークを現わす型とが認められる。

3) および 4) の事柄は従来人造磁硫鉄鉱について得られた結果とほぼ一致している。

終りに臨み、筆者のところで今回の実験をも含めての「岩石磁気の応用的研究」を開始するにあたり、懇切な御指導を賜わった東京大学永田武教授始め秋本俊一・上田誠也両氏に対して深甚な謝意を表するものである。また佐藤部長・早川課長・金子課長ならびに陶山・小野両技官からは特に指導助言を戴いた。測定試料については原田・本間両技官の好意によるものである。

(昭和30年7月稿)

文 献

- 1) Weiss, P. : Jour. de phys., Tome 4, Fase 469, 829, 1905
- 2) Weiss, P. et Kung, J. : Jour. de phys., Tome 4, Fase 847, 1905
- 3) Honda, K. : Magnetic Properties of Matter, 1928
- 4) Hirone, T. and Tsuya, N. : Phys. Rev., Vol. 83, No. 1063, 1951
- 5) 茅 誠司 : 物質の磁性, 現代自然科学講座, Vol. 6, 1952
- 6) Nagata, T. : Rock-Magnetism, 1953
- 7) Juza, R. und Biltz, W. : Z. Anorg. u. Allg. Chem., Heft 205, Nr. 237, 1932
- 8) Hägg, G. und Sucksdorff, L. : Z. Phys. Chemie., Heft 22, Nr. 444, 1933
- 9) Haraldsen, H. : Z. Anorg. u. Allg. Chem., Heft 231, Nr. 78, 1937
- 10) 早瀬喜太郎・原田種臣 : 日本鉱業会誌, Vol. 67, No. 754, 1951 ; Vol. 68, No. 769, 773, 1952 ; Vol. 69, No. 778, 1953
- 11) Stschodro, N. : Gerl. Beitr. Geophys., Heft 17, Nr. 148, 1927
- 12) Nagata, T. : Bull. Earthq. Res. Inst., Vol. 21, Part 1, 1943
- 13) Nagata, T., Akimoto, S. and Uyeda, S. : Jour. Geomag. Geoelec., Vol. 4, No. 1, 1952
- 14) Akimoto, S. : Jour. Geomag. Geoelec., Vol. 6, No. 1, 1954