

ガーネットの話題の中で、地球の内部構造の遷移層はスピネル型とガーネット型の珪酸塩鉱物で構成されていることに触れました。ここでは、スピネル型の Fe 酸化物（正確には逆スピネル型）についても紹介したいと思います。

逆スピネル型の Fe 酸化物はマグネタイト (Magnetite, Fe_3O_4) で、和名は磁鉄鉱です（本稿の鉱物としての記述では磁鉄鉱とします）。磁鉄鉱は人類が最初に手にした磁石だと考えられています。スピネル型の鉱物では赤い宝石のスピネル (Spinel, MgAl_2O_4) が有名ですが、ルビーと間違われることがあるそうです。パリの鉱物博物館には、直径が 1 m は有ろうかと思われる巨大な単結晶スピネルが窓際の机の上に鎮座しています (写真-1)。赤みを帯びた褐色の巨大な塊で、単結晶の結晶面 (ファセット) が太陽の光を反射していました。



(写真-1: パリの鉱物博物館のスピネル単結晶)

磁性物理が専門の私は、やはりフェリ磁性体のマグネタイトに興味がありましたので、様々な試料や標本を収集していました。その中でも、地学のある先生から頂いた磁鉄鉱は貴重な標本です。それは、長野県小布施町近郊の鉱山に露頭している磁鉄鉱から採集された塊の一部を提供して頂いた試料です。この標本が珍しいのは、弱いながらも永久磁石になっていることです (写真-2)。この磁鉄鉱が磁化した原因は、露頭している磁鉄鉱の鉱床の近くに落雷があり、地中に電流が流れたためと考えられているそうです。人類が最初に手にした永久磁石の成因も同様だと理解されており、イギリスの Lord Stone や中国の指南車に利用されていた磁針も磁鉄鉱だと考えられています。



(写真-2: クリップが付いている小布施の磁鉄鉱)

しかしながら、一般的に酸化物は電気を通さない絶縁体なので、磁鉄鉱に電流が流れたという説明はとても不可解です。実は、マグネタイトは $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ とも表される様に 2 価と 3 価の Fe イオン (Fe^{2+} , Fe^{3+}) で構成されています。温度が室温付近の高温では、2 価と 3 価の Fe イオンが乱雑に配置しているので、電荷 (電子) が Fe イオン間を飛び移って移動可能なのです。これはホッピング伝導と呼ばれており、マグネタイトは電気を通す酸化物の珍しい例と言えます。一方、温度が低下して 120 K (-153°C) になると、 Fe^{2+} と Fe^{3+} のイオンが規則的に整列 (ウィグナー結晶と呼ばれる) するので、電子の飛び移りが困難になって電気抵抗が 2 桁以上も上昇してしまい、電気伝導性が低下して半導体に変化します。また、結晶構造も磁気特性も大きく変化します。

低温で起こるこの現象はフェルベール転移と呼ばれており、マグネタイトにおける金属・絶縁体転移として物性物理学の大変有名な研究テーマのひとつで、今も電子論的なミクロな視点からの議論が盛んです。

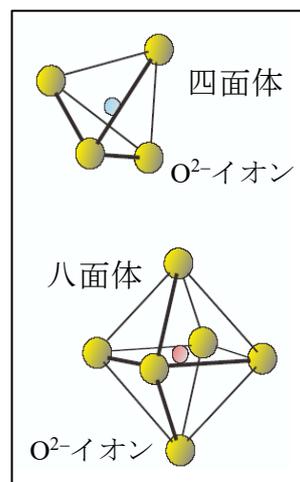
ところで、逆スピネル構造の Fe_3O_4 から組成式が AFe_2O_4 (A は Mn、Co、Ni、Cu、Zn 等) で表されるフェライト磁石が、1930 年 (昭和 5 年) に東京工業大学の加藤・武井両先生によって発明され、後に東京電気化学工業 (現在の TDK) によって工業化されました。フェライト磁石は日本発の優れた磁性材料のひとつです。安価で化学的安定性と大きい電気抵抗の特性を持つことから、幅広い用途に利用されています。私達が日常的に使っているマグネット玉やボンド磁石 (フェライト磁石の粉末をゴムやプラスチックと混ぜて作製された柔軟性のある磁石) として多用されています。更に、フェライト磁石の粉末を塗布した磁気テープや磁気乗車券など磁気記録媒体への応用としても実用性の高い素材です。電子機器や電気製品で高周波の電流 (雑音) を除去するフィルターとして使用されるチョーク・コイルのコア (鉄芯) もフェライトです。

フェライト磁性材料のメーカーとして有名な広島の戸田工業をご存じでしょうか。戸田工業のホームページ (<https://www.todakogyo.co.jp/>) に依ると、1933 年 (昭和 8 年) に広島市横川にベンガラ製造販売を事業目的として設立され、昭和 16 年に硫酸鉄を利用する方法を開発して、生産力を高めることに成功したそうです。私は現役の時に、戸田工業からマグネタイトの粉末試料を提供して頂いたことがあります。その時に、レーザープリンターや複写機のトナー (黒インク) はマグネタイトの微粉末 (粒径: 約 $0.2\ \mu\text{m}$) だと教えられて驚きました。

地球内部を構成する鉱物のスピネル (写真-3) とガーネットは共に珪酸塩鉱物です。両者と同じ結晶構造を持つ鉄酸化物は磁性材料や光学素子などとして多用されています。これらの鉱物では、珪素(Si)や鉄(Fe)の陽イオンを 4 個の酸素(O)陰イオンが囲む四面体と 6 個の酸素イオンが囲む八面体がユニット (図-1) の基本構造です。これらの多面体ユニットは高い対称性をもつ極めて安定な構造です。パワーストーンのパワーは、多面体ユニットの中心を占める陽イオンの化学的・物理的特性に由来するところが大きいと考えられます。因みに、スピネル型構造では陽イオンが占める 2 種類の位置が交互に配列しており、2 価と 3 価の陽イオンの入り方の相異から (正) スピネル型と逆スピネル型に区別されています。



(写真-3 : 私が持っているスピネルの標本)



(図-1 : 四面体と八面体のユニット)

(2021 年 7 月 23 日)