

メスbauer分光法による天然マグネタイトの空孔量測定

Measurements of the vacant sites in crystal structure of magnetite by Mossbauer spectroscopy

富田 千尋^{1*}, 篠田 圭司¹, 小林 康浩²

TOMITA, Chihiro^{1*}, SHINODA, Keiji¹, Yasuhiro Kobayashi²

¹ 大阪市立大学大学院理学研究科, ² 京都大学 原子炉研究所

¹Graduate school of Department of Geosciences, Faculty of Science, Osaka City University, ²Kyoto University Research Reactor Institute

マグネタイト ($[\text{Fe}^{3+}] [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}] \text{O}_4$) は、強い磁性をもつ鉄酸化鉱物であり、岩石中に多く分布する。また天然のマグネタイトには主として Ti^{4+} や Al^{3+} が固溶原子として含まれ、ウルボスピネル ($[\text{Fe}^{2+}] [\text{Fe}^{2+} \text{Ti}^{4+}] \text{O}_4$) との間での固溶体はチタノマグネタイト ($\text{Fe}_{3-x} \text{Ti}_x \text{O}_4$) と称される。マグネタイトは 400 度以下の低温で酸化されると六配位席に空孔が導入され、マグヘマイト ($[\text{Fe}^{3+}] [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}_{2/3} \text{O}_4$ (は空孔を示す)) となる。マグネタイトは空孔の増加につれて、マグヘマイトへ変化していくため、試料中のマグネタイトの空孔量を調べることで、そのマグネタイトがどれだけ低温酸化を受けているかを推定することが可能となる。Nishitani and Kono(1982) によればチタノマグネタイトの低温酸化は粒子径が大きく影響するとされている。チタノマグネタイトを $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径で加熱するとチタノマグヘマイトになり、 $1 \mu\text{m}$ 以上ではチタノマグネタイトとイルメナイト ($\text{Fe}^{2+} \text{Ti}^{4+} \text{O}_3$) の二層に分離することが分かっている (Nishitani, T. and M. Kono. 1982)。Nishitani and Kono(1982) の研究では X 線回折法で求めた格子定数とキュリー温度からチタノマグネタイトの酸化の程度を推定した。チタノマグネタイトの空孔量を求める方法としてメスbauer分光法がある。メスbauer分光法を用いると X 線回折法より精密な酸化状態が測定出来ることが期待されている。本研究ではメスbauer分光法を用い、チタノマグネタイト中の空孔量を精密測定することを目的とした。

本研究で使用したのは、茨城県大洗で採取した砂鉄試料である。複数の粒子径を用意した試料を同じ温度・時間で加熱した。その後粉末 X 線回折法で加熱した試料を測定し、低温酸化、もしくは二層分離したか測定した。低温酸化を受けたと考えられる試料をメスbauer分光法で測定し、酸化の程度を推定する。

メスbauer分光法の場合、磁鉄鉱の内部磁場により、6本の吸収ピークからなる磁気分裂スペクトルが2組観測される。1組の吸収スペクトルは6配位席にある Fe^{2+} と、その等量の Fe^{3+} による吸収ピークで、その面積を P2 とする。もう1組の吸収スペクトルは4配位席の Fe^{3+} と6配位席の残りの Fe^{3+} によるピークで、その面積を P1 とする。P1 と P2 の比から空孔を算出できる。天然のマグネタイトには主として Ti^{4+} や Al^{3+} が固溶原子として含まれるが、メスbauer分光法において固溶原子は空孔として測定される。このように固溶原子は空孔量の測定に影響を与えるが、空孔量算出の補正法は確立されていない。そのため独自に補正式を作り、空孔量の補正を行った。補正に必要な固溶原子の測定には SEM/EDS を用いて、試料に含まれる $\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ 量を測定し、その測定結果を用いた。

キーワード: メスbauer分光法, 磁鉄鉱, チタノ磁鉄鉱

Keywords: Mossbauer spectroscopy, Magnetite, Titanomagnetite