

環境磁気学：堆積物中の磁性粒子が示す環境変動

Environmental Magnetism: Environmental Study Based on Magnetic Minerals in Sediments

鳥居雅之 岡山理科大学生物地球システム学科

M. Torii, Department of Biosphere-Geosphere System Science, Okayama University of Science
Voice & Fax: 086-256-9601, E-mail: torii@big.ous.ac.jp

Although the term "environmental magnetism" is not widely known even among natural scientists, it is one of the most efficient and powerful methods for paleoenvironmental study as well as for pollution monitoring. Magnetic minerals in various types of sediments, including soil and roadside dust, can be analyzed to show the pathways used to transport materials over the surface of the Earth, to suggest possible sources of those materials, and further to reveal physicochemical changes in sedimentary basins. The magnetic methods used in analyzing the sediments are basically non-destructive and very rapid. One example of the applications of environmental magnetism is its success in showing paleoenvironmental changes that have occurred on the Chinese Loess Plateau during the last two million years. This review is intended to address the basics of environmental magnetism and also to introduce some of the recent advances in the field.

Key words: sediment, magnetic mineralogy, magnetic granulometry, induced magnetization, remanent magnetization, paleoenvironmental study, pollution monitoring

1. はじめに

環境磁気学とは泥や砂などからできている堆積層、地表に形成されつつある土壌、さらには道端などにたまっているダストなどの中に微量に含まれている広義の強磁性物質に着目して、環境変動の歴史を解析したり、あるいは進行中の環境汚染の広がりなどを調査する研究分野であり、磁性物理学の地球科学への応用である岩石磁気学を、さらに環境科学に適用したものである。しかし、私の勝手な想像では、本誌の読者の多くはこの環境磁気学という用語からは、電磁波によるノイズや健康被害のような内容を思い浮かべるのではないだろうか。

このように、環境磁気学という用語は社会一般ではもちろんのこと、自然科学の専門家の間でも市民権を得ているとは言えないようである。この認知度の低さは、1996年に出版された新版地学事典¹⁾には項目が見当たらないこと、Wikipediaには環境磁気学あるいは environmental

magnetism というコンテンツが見当たらないこと、さらに Google で検索すると、この用語を含むコンテンツは多数見つかるが、「環境磁気学」をテーマにしたサイトはまだ見つからないという事実などで証明される。

このレビューは、環境磁気学という分野の存在を磁性の専門家にも認知してもらうだけでなく、できれば新しい分析技術開発などのための共同研究のきっかけになることを期待して書いたものである。なお、環境磁気学についての教科書には Thompson and Oldfield²⁾, Walden *et al.*³⁾, Evans and Heller⁴⁾ がある。もっとも新しい解説は Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism の中で Maher⁵⁾ によってなされている。日本語による概説には鳥居・福間⁶⁾, 鳥居⁷⁾ などがある。

2. 分析対象は堆積物

環境磁気学には二つの重要なキーワードがある。「堆積物」と「磁性鉱物」である。堆積物とは、海底や湖底のような静かな水底に連続的にたまった泥や砂に代表される、細粒で未固結な碎屑物を指している。他方、流れの速い河床、海岸近くの河口域、氷河などに関係した堆積物では、必ずしも連続的な堆積層になっていない場合もある。また、水中だけでなく風によって運ばれてたまった風成層、地表でその場で形成される土壌、道端や木の葉などにたまるダストなども堆積物として扱う。特殊な例として、南極などの厚い氷床も一種の堆積物と見なすこともできる。

堆積物は多くの場合は層状に重なって地層となり、時間的にほぼ連続的な記録媒体となっている。1枚の地層はちょうど本の1ページのように、そのとき自然界で起こった出来事を記録している。この時間的に連続した記録媒体(完全に連続というわけではないのだが)であることが、分析対象としての堆積物の最大の魅力である。

一方、現在の地表面は、まだ埋め立てられていない進行中の堆積の場、あるいは時間ゼロの堆積面と考えることができ、今まさに進行中のさまざまな事柄がそこに記録されつつある場所である。だから、地表面などにたまっているダストや土壌を分析すれば環境汚染などの研究ができることになる。

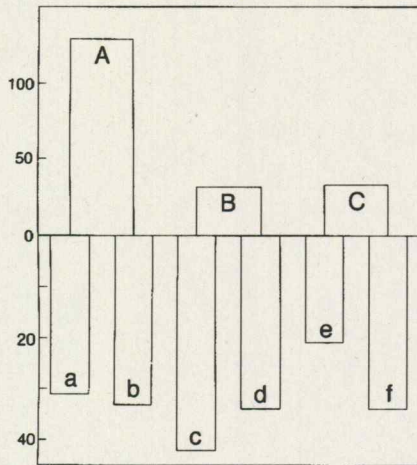


Fig. 1 Results of a computer search for the term "environmental magnetism" in a commercial database, Web of Science (Thomson). The search found 195 papers published since 1998. The upper panel of the figure shows the results of topical searches: A (129) for paleoenvironmental studies; B (32) for pollution related studies; and C (34) for basic studies. The lower panel indicates the types of materials studied: a (21) for deep-sea sediments; b (33) for estuarine sediments; c (21) for lake sediments; d (34) for soil; e (21) for eolian sediments; and f (34) for basic studies identical with C in the upper panel.

ところで、代表的な科学論文のデータベースの一つである Web of Science (Thomson 社) で、Environmental Magnetism というトピックスを検索してみると、1998 年以降で 195 件の論文が検索された (195 件という結果は少なすぎるように思われる)。これらの論文をテーマ別に分けると、古環境をテーマとする論文が 129 件、環境汚染物質の分布調査をテーマとするものが 32 件、基礎的あるいは方法論的研究が 34 件であった (Fig. 1)。つまり、環境磁気学の分野の研究者は、古環境変動か環境汚染調査に主に興味をもっていることになる。もちろん、二つのテーマによって研究者が峻別されているというわけではなく、ほとんどの研究者は二つのテーマにかかわっているといっ

て良いだろう。また、これら 195 件の論文が分析対象とした試料は、深海底堆積物が 31 件、汽水域や河床などのやや特殊な堆積物が 33 件、湖底堆積物が 42 件、土壌が 34 件、中国黄土層などの風成層が 21 件である (Fig. 1)。一般の古地磁気学的研究に比べて、淡水成層や風成層、さらに土壌などの堆積物が研究対象として多いのが特徴である。要するに、環境磁気学は、さまざまな場所 (環境) で形成された試料を時系列に従って解析するのが特徴といっ

3. 磁性鉱物

3.1 磁性鉱物の種類

環境磁気学は、堆積物の示す磁性に基づく分析が手法の中心部分である。堆積物には常磁性物質も反磁性物質も含まれており、重量でいえばそれらは 99% 以上を占めているだろう。しかし、ほとんどすべての堆積物にはわずかではあるが広義の強磁性体^{*1}が含まれている。堆積物中の天然の強磁性体 (磁性鉱物) の含有量は重量にして 0.1% もないだろうが、それらの示す磁気的な反応は背景となっている常磁性や反磁性を圧倒して現れてくるので、磁気的分析を可能としている。

地球上で普通に見られる磁性鉱物は、鉄を主成分とする化合物であり、酸化物、硫化物、水酸化物がほとんどである (Table 1)。Ni, Co, Gd などの元素は堆積物中には普通には見つからない。Cr, Mn などを含む鉱物が強磁性を示すことがあるが、一般的ではないのでここでは取り上げないことにする。また、地球に飛来する隕石などの地球外物質の中には、金属鉄など地表では普通には見られない強磁性鉱物があるが、量的に少ないのでやはりここでは取り上げないことにする⁸⁾。一方、現在では金属製品の破片や粒子状物質 (PM) などの人工的な強磁性物質が環境中にまき散らされている。これらは、環境汚染調査の対象であり、5.2 で述べることにしたい。

3.2 鉄-チタン酸化物

まず堆積物中でもっとも普通に見られる磁性鉱物である鉄-チタン酸化物について述べる。代表的な鉱物はマグネタイト (磁鉄鉱: Fe_3O_4) とヘマタイト (赤鉄鉱: $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) である。これらは Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , O^{2-} によって構成されており、岩石磁気学の分野では $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{2+}\text{O-Fe}^{3+}_2\text{O}_3$ を端成分とする 3 成分系の相図を用いて表す (Fig. 2)。マグネタイトもヘマタイトも火成岩や変成岩など山地を形成する岩石の中に普遍的に存在するため、代表的な碎屑性の粒子としてほとんどすべての堆積物の中に移動してくる。

Table 1 Common magnetic minerals on Earth.

Mineral	Formula	Saturation magnetization (A m ² /kg)	High-temp phase transition (K)	Low-temp phase transition (K)
Magnetite	Fe_3O_4	90~92	848~858	120
Maghemite	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	70~80	~870	—
Hematite	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.4	948	~260
Pyrrhotite	Fe_7S_8	20	593	34
Greigite	Fe_3S_4	~25	—	—
Goethite	αFeOOH	<1	~390	—

*1 フェロ磁性体、フェリ磁性体、寄生強磁性体など残留磁化を示すことのできる広義の強磁性体を以下では強磁性体と呼ぶことにする。

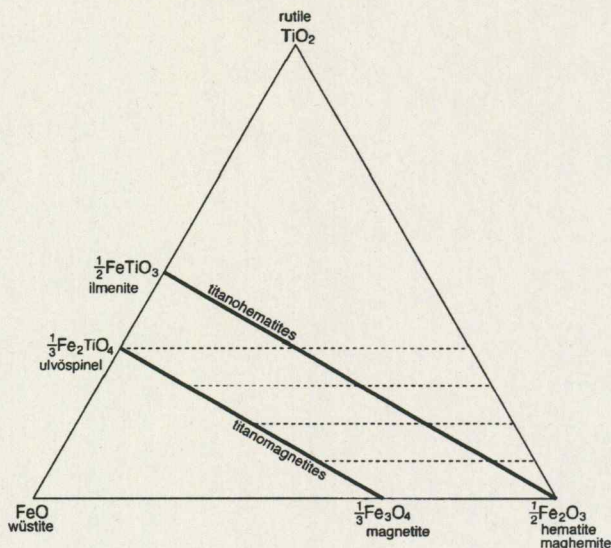


Fig. 2 Fe-Ti-O ternary system. Titanomagnetite and titanohematite solid solution series are indicated by the two thick lines. The dotted lines show the oxidation trend.

マグネタイトもヘマタイトも Fig. 2 に示されるように固溶体系列として出現する。チタノマグネタイトはウルボスピネルとマグネタイトを端成分とする連続固溶体系列として出現し、ウルボスピネルのモル比を x として $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ と表される。地球表面を覆う最大の火山岩体である海底玄武岩には、 $x=0.6$ のチタノマグネタイトが初生的に晶出するため、純粋なマグネタイトよりはチタノマグネタイトのほうが普遍的存在ということができのかもしれない。しかし、実際には多くのチタノマグネタイトは2次的に酸化されたりすることでマグネタイトに変わっていく。これらについては包括的な教科書があるので参照されたい⁹⁾。また、変成岩中に形成されるマグネタイトや、バクテリアが形成するものはチタンを含まない。結果として、堆積物中には純粋なマグネタイトの存在量が多いことになる。ただし、後に述べる低温酸化の影響を受けている場合が非常に多い。

一方、イルメナイトとヘマタイトを端成分とするチタノヘマタイト固溶体系列は連続的ではなく、常温では端成分に近い領域だけが安定に存在できる。この系列の磁性鉱物は離葉する場合も含めて複雑な存在形態を示し、起源地推定には役立つと思われる¹⁰⁾。しかし、自発磁化がマグネタイトの1%以下しかないので、磁気的には検出は必ずしも容易ではない。

マグネタイトあるいはチタノマグネタイトは空気中や水中で、常温でも徐々に酸化され、立方晶のままマグヘマイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) あるいはチタノマグヘマイトに変わっていく。この化学変化は Fig. 2 の底辺に平行な酸化線に沿って進行する。この酸化を岩石磁気学の分野では低温酸化と呼び、鉱物が高温で晶出した直後に起こる高温酸化（あるい

は deuteritic oxidation) と区別している。低温酸化が極端に進行すると、最終的には結晶形が六方晶に変わってしまうのだが、自然界ではそこまで酸化されず、酸化度が1以下のマグネタイトに類似した磁氣的性質を保っているマグヘマイト（チタノマグヘマイト）が多量に存在している。

普通の堆積物中では、マグネタイトの存在が卓越している場合が多い。量的に多いということだけでなく、飽和磁化が鉱物としては最大であること、キュリー点が高いことなどがその理由である (Table 1)。したがって、多くの場合、マグネタイトの存在量によって試料全体の磁性が支配されてしまう。しかし、前に述べたように Ti の含有量や低温酸化の程度によって、磁性は大きく変化する¹¹⁾。この複雑さは両刃の剣で、解析を複雑にすると同時に、起源やプロセスの異なる磁性鉱物を区別するための重要な情報源ともなる。

3.3 硫化鉄

鉄の硫化物の中には強磁性を示す鉱物がいくつかある。これらは還元的环境下で安定に存在できる鉱物であり、環境変動を示す重要な証拠となる¹²⁾。Table 1 にはグレイガイト (グリグ鉱; Fe_3S_4 ; Fe atomic ratio=42.86%) とピロータイト (磁硫鉄鉱; Fe_7S_8 ; Fe atomic ratio=46.67%) を挙げてある。これ以外にスマイサイト ($(FeNi)_9S_{11}$) も強磁性を示すことが知られているが、いまだに詳しいデータがないのでここでは取り上げない。

近年になって、グレイガイトは堆積物の磁性を研究対象とする場合に特に注目されている。飽和磁化がマグネタイトの1/3ほどと十分大きいこと、保磁力も高い場合が多いことから当然といえる。しかし、従来は不安定な鉱物であり、堆積物中に長時間存在できないと考えられていたため無視されてきた感がある。しかし、1990年代になってからさまざまな条件の堆積物の中で発見されたこと、量的にも無視できないこと、さらに堆積物中でその場形成されるため、堆積環境を推定するために重要な鉱物であることが強く認識されるようになった¹³⁾。しかし、その磁性や成因にはまだ十分には理解されていない部分もある。例えば多くの文献ではキュリー点は 320°C 前後と記載されているが、実際には 200°C 以上に加熱されると分解が始まるため、キュリー点が厳密に求められているかどうか疑問である¹⁴⁾。

ピロータイトの磁化はグレイガイトと同程度であり、保磁力はさらに高い (Table 1)。堆積物中で発見されるピロータイトが碎屑性なのか、それともその場形成されたものなのかについては議論があったが、最近 Horng and Roberts¹⁵⁾ によって、海底堆積物中のピロータイト粒子が後背地の山脈を形成している変成岩からもたらされたことが突き止められた。グレイガイトに比べると化学的により安定な鉱物であることから、碎屑物の起源地推定に重要な役割を果たすことが期待される。

硫化鉄と総称される一群の鉱物は複雑であり、スマイトのようにNiを含むもの以外にも、AsやPを不純物として含む場合もある。このような複雑な鉱物は起源地や堆積環境の差を示すのに有効であることが期待されるので、基礎的データの蓄積が望まれる。

3.4 水酸化鉄

赤さびは、自然物でも人工物でもよく見かけるものである。これらはほとんどリモナイト（褐鉄鉱）と総称される複雑な鉄の水酸化物である。例えば、 αFeOOH （ゲーサイト；針鉄鉱）は反強磁性であるが、格子欠陥に基づく弱い磁性を示す。ネール点は 120°C であるので、加熱によって簡単に磁化を失うが、保磁力は10 T以上ある。リモナイトの他の相は常温では常磁性であるが、化学変化によってマグヘマイトに簡単に変わる材料となる。

最近、レピドクロサイト（ γFeOOH ）やフェリハイドライト（ $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）などが、100 K以下の低温域で強い磁化を獲得することがわかってきた。堆積物の低温磁性を考慮するうえでは無視できない存在になるかもしれない¹⁶⁾。

3.5 磁性鉱物の起源

堆積物中に普通に見られる磁性鉱物の起源は大きく分けて二つある。一つは堆積物がたまる場所（堆積盆）の背後にある山地や平野（後背地）などの地層や土壌であり、そこから水か風によって堆積盆に運ばれてくる。一般に後背地を構成している地質体は複雑であり、火成岩、堆積岩、変成岩および土壌などからなっている。したがって、碎屑性の磁性鉱物は地域や時代ごとに異なるものが堆積盆に供給されることになる。

もう一つは、堆積盆の中でその場形成される磁性鉱物である。その場形成は化学的に行われる場合と、生物学的に行われる場合がある。化学的な鉱物形成は、堆積場のレドックスに従って碎屑性の鉄鉱物が溶解し、他の鉄鉱物として再結晶したりする⁴⁾。

最近では生物学的な磁性鉱物の形成が特に注目されている。ある種の細菌が体内でマグネタイトやグレイサイトを生成することはすでによく知られた事実である。これらの細菌は体内の磁性鉱物をナビゲーションのために利用している（走磁性細菌¹⁷⁾）。このとき生成されるマグネタイトは50 nm前後で単磁区構造の下限の大きさであり、しかも不純物や格子欠陥を全く含まないことなどが知られている¹⁸⁾。これら細菌起源の磁性鉱物の量は必ずしも多くないかもしれないが、単磁区構造の下限のサイズにそろっているために特徴的な磁性鉱物の集団として振舞い、その存在を推定することができる。このように微生物の体内での磁性鉱物生成をBiologically Controlled Mineralization (BCM)と呼ぶ場合があるが、それ以外に鉄還元細菌が有機物を消化したあとの老廃物として Fe^{2+} を細胞外に放出し、それが水中で部分的に酸化されてマグネタイトを形成したりすることもある

(Biologically Mediated Mineralization; BMM)。生物が自分の体内あるいは体外に形成する磁性鉱物は、堆積物の磁性を理解するうえで無視することのできない重要な要素であり、今後ますます研究が行われることになるだろう¹⁹⁾。

この後に述べる磁気的方法で、これら堆積物中の磁性鉱物の種類そして起源を推定することができれば、それらがどのように堆積場にもたらされたのか、つまり地球表面で起こった物質移動の過程を知ることができるわけである。

4. 分析手法

4.1 磁気的分析の特長

磁気的分析手法には二つの大きな特長がある。第1は試料中の微量・微細な磁性鉱物の平均粒径を推定できることである。通常分析では、含まれている物質の種類とそれぞれの量や比率を求めることができる。しかし、磁気的分析ではそれに加えて、磁区構造に基づいて平均粒径を推定することができる。これはmagnetic granulometryと呼ばれている。後で述べるように、多くの磁気的パラメータには粒径依存性があり、超常磁性-単磁区構造-疑似単磁区構造-多磁区構造と粒径が粗粒化するに従って非線形的に変化する²⁰⁾。特に超常磁性-単磁区構造の境界付近でさまざまなパラメータが大きな変化を示すことは注目にあたいする。なぜなら、もし支配的な磁性鉱物がマグネタイトだとすると、超常磁性-単磁区構造の境界は約30 nmに相当し、透過型電子顕微鏡でなければ観察できないような大きさである。しかし、このような超微量な磁性鉱物は、風によって長距離を移動してきたり、あるいは細菌起源である可能性が高い。つまり、粒径は環境を強く反映するパラメータだと言うことができる。したがって、magnetic granulometryの精度を上げることは、環境磁気学の発展にとってもっとも重要なことである。しかし、今のところはまだ半定量的な段階であることも否めない。

第2として、ほとんどの磁気的分析が試料を溶解したり燃焼したりする必要がない非破壊分析であり、しかも迅速な分析が可能な場合が多いことである。この非破壊-迅速分析であることの最大のメリットは、一つの試料を次々と異なる方法で続けて分析できること²¹⁾と、および多量の試料を限られた時間内に測定できることである。たとえば、長さ10 mの柱状の堆積物（コア試料）を採取して、2 cmずつに切断すれば500個の試料となる。10 mたまるのに10,000年かかったとすると、2 cmの試料は20年間の出来事を平均して記録していることになる。500個程度の量の試料を測定することは、環境磁気学ではむしろ一般的であり、多数の試料を測定することによって得られる平均値や傾向が、古環境を復元するうえで重要なデータとなっていくのである。

このような分析を行うときに留意しなければならないこ

Table 2 Common magnetic parameters in environmental magnetism, denoted with a mass-specific SI unit.

Quantity	Symbol	Unit	Definition
<i>(Induced magnetization)</i>			
Low-field susceptibility	χ_L	m ³ /kg	A magnetic susceptibility measured in a small magnetic field (~0.1 mT)
Paramagnetic susceptibility	χ_P	m ³ /kg	A magnetic susceptibility measured in a field above the saturation of ferrimagnetism
Ferrimagnetic susceptibility	χ_F	m ³ /kg	= $\chi_L - \chi_P$
Frequency dependency of χ_L	χ_{fd}	%	= $\{1 - \chi_L(\text{high-frequency}) / \chi_L(\text{low-frequency})\} \times 100$
Saturated magnetization	M_s	Am ² /kg	Saturated magnetization at ambient temperature
Coercivity	B_c	mT	A back-field to make M_s zero
<i>(Remanent magnetization)</i>			
Natural remanent magnetization	NRM	Am ² /kg	A remanence acquired through various natural processes
Anhysteretic remanent magnetization	ARM	Am ² /kg	A remanence acquired by a small biasing dc field in a decreasing alternating field
Susceptibility of ARM	χ_{ARM}	m ³ /kg	ARM normalized by a biasing dc field
Isothermal remanent magnetization	IRM	Am ² /kg	A remanence acquired through exposure to a field at ambient temperature
Saturated remanent magnetization	M_{rs}	Am ² /kg	Identical with the saturated isothermal remanent magnetization (SIRM)
Coercivity of remanence	B_{cr}	mT	A back-field to make M_{rs} zero

ととして、分析対象である堆積物中に何種類の磁性鉱物が含まれているのかを、事前に予測することが難しいといふことがある。ほとんどの場合は碎屑性起源のマグネタイトが入っているのだが、それ以外に何が混じっているのかを予測することは難しい。つまり、素性のわかったきれいな試料ではない、ということがすべての分析の前提となっている。複雑で多量の試料を、非破壊で迅速に分析できることが環境磁気学的前提であり、逆にいえばそれができるからこそ、この分野が成立しているといふことができる。

4.2 弱磁場中での測定

環境磁気学でよく用いられている測定方法を整理してみると、磁場中で誘導磁化を測定する方法と、無磁場中で残留磁化を測定する方法に大きく分けることができる (Table 2)。さらにいずれの測定でも、温度に対する変化がよく測定される。以下この分類に従って簡単に説明したい。

磁場中測定は、用いる磁場の大きさでさらに分けることができる。地球磁場程度の弱磁場 (~0.1 mT^{*2}) による誘導磁化を測定すれば、初磁化率 (初帯磁率) を求めることができる。初磁化率は環境磁気学分野ではもっともよく測定される磁性だろう⁶⁾。これには歴史的な事情がある。1982年に Heller and Liu²²⁾ が中国黄土層の初磁化率を測定し、初磁化率のほぼ周期的な変動が黄土層とその土壌化部分 (古土壌) に対応して見られることを発見し、これ

が大陸内部の気候変動の記録であるという考え方を提案した。これは古気候に興味をもっていた人間にとっては極めて魅力的な結果であった。このころ高感度でしかも携帯できる磁化率計が製品化されたこともあり、多くの研究者が競って堆積物の初磁化率を測定するようになった。

初磁化率は、試料中の磁性鉱物の総量に比例しているが、それだけでなく、磁性鉱物種の違いと粒径分布にも支配されている。特に、粒径に対しては複雑な変化を示す。Maher²⁰⁾ が合成した試料を用いて示したように、初磁化率は超常磁性-単磁区境界で極大を示し、粒径が大きくなるに従って減少していく。しかし、50 μm ぐらいの多磁区粒子サイズになると保磁力が減少するので、いったん初磁化率は増加してマイナーピークを示し、さらにサイズが大きくなると減少していく。したがって、試料の初磁化率が大きいからといって、試料中の磁性鉱物の総量が増えたとは簡単に結論できない。中国黄土層の例では、初磁化率のピークは超常磁性-単磁区の境界付近の特定のサイズの粒子が増えたと考えられるべきであるという結論が得られており、このサイズの粒子は土壌形成に伴ってその場形成されたものと考えられている⁶⁾。なお、初磁化率を測定する際に、印加交流磁場の周波数を変えれば、周波数依存性を求めることができる。これによっても上で述べた特定のサイズの粒子が増えたことを示すことができる²³⁾。

一般的にいつて、試料中には強磁性鉱物よりも常磁性や反磁性の鉱物のほうが圧倒的に多く含まれている。そのため深海底でよく見られる生物起源の石灰質や珪質の堆積物では、試料全体としては反磁性が卓越し、初磁化率は負の

*2 地球科学の分野では、1 Oe = 1 G → 0.1 mT という換算をすることで、磁場の単位としてテスラを採用する、いわゆる SI 慣用系が多く用いられている。

値を示すのが一般的である。負のベースライン上でのわずかな変動が強磁性鉱物に関係した変化ということになる。したがって、強磁場中での測定で常磁性（+反磁性）磁化率を求め、初磁化率から引いたものをフェリ磁化率と定義して用いる場合もある²⁴⁾。

温度に対する初磁化率の変化は、最近では高感度の装置が市販されていることもありよく測定されている。多くの場合キュリー点の決定は後述の熱磁気測定と同じように解釈されている。しかし、磁化率はキュリー点付近でHopkinson効果のため発散するので、熱磁気曲線と全く同様には解釈できないことに注意しなければならない²⁵⁾。

4.3 強磁場中での測定

強磁場中での誘導磁化の測定は、磁気物性の研究では主要な測定の一つであろう。なかでもヒステリシス・ループを測定することは、環境磁気学においてもっとも重要な実験方法の一つであると考えられている。ヒステリシスの測定には試料振動型磁力計 (VSM) がよく用いられ、飽和磁化 (M_s)、飽和残留磁化 (M_{rs}) および保磁力 (B_c) が測定される。さらに残留保磁力 (B_{cr}) を測定して、 B_{cr}/B_c を横軸に、 M_{rs}/M_s を縦軸にとる Day-plot²⁶⁾ (Fig. 3) によって試料の平均的な磁区構造を推定している。しかし、Day-plot の解釈はマグネタイトについて経験的に得られたものであり、マグネタイト以外の磁性鉱物や、複数の鉱物が混在している場合にどうなるのかについての実験的・理論的検討が必要とされている²⁷⁾。

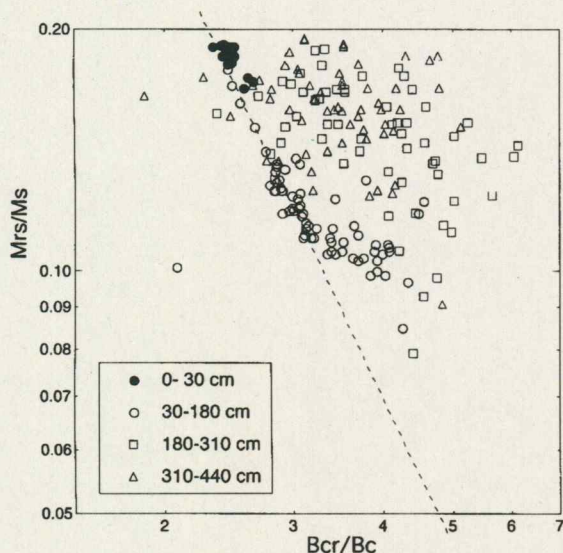


Fig. 3 Example of a logarithmic Day plot for samples from deep-sea sediments (Okhotsk Sea⁵⁰⁾). The mixing line between single-domain and multi-domain magnetite is indicated by the dashed line, after Dunlop and Özdemir⁹⁾. The concentration of data points shifts from the center of the diagram to the right side as the sample positions being deep, suggesting a change in the composition of magnetic minerals.

最近ヒステリシス測定の応用として、First-Order Reversal Curve (FORC) という測定がよく行われるようになってきた。FORC 測定とは、正の方向に飽和させた後、完全に負の飽和点まで戻すことなく、途中で正方向に磁場を逆転させてマイナーな磁化曲線を多数描かせることで、FORC diagram という図を完成させる²⁸⁾。これを用いると、試料中にどのような磁区構造の試料群がいくつ存在しているのかなどを推定できる。複雑な堆積物中の磁性鉱物の性質を知るうえで極めて効果的な方法で、急速に利用が拡大しつつある。低温や高温での FORC 測定も行われている²⁹⁾。

強磁場での誘導磁化の温度変化、熱磁気曲線を求めることは、ヒステリシスと同じく磁性測定の基本の一つである。そのための装置としては熱磁気天秤か VSM が用いられるが、最近では熱磁気天秤をあまり見かけなくなったようである。SQUID 素子と超伝導マグネットを組み合わせた高感度の装置 (MPMS) でも高温測定が可能である。熱磁気曲線から求められるのはキュリー点だけではなく、加熱速度や雰囲気をコントロールすることにより、磁性鉱物の熱的安定性あるいは化学変化についての情報も得ることができる。このため、熱磁気測定 (高温だけでなく低温でも) はこの分野の研究にとっては必要不可欠である。

4.4 残留磁化測定

環境磁気学の分野では広義の強磁性鉱物が主な注目対象であるので、各種の残留磁化の測定が行われる。それらの多くは必ずしも一般的な磁性研究の分野ではなじみがないかもしれないので、以下に説明を試みたい。

4.4.1 自然残留磁化 自然残留磁化 (Natural Remanent Magnetization; NRM) とは、堆積物やその中の磁性鉱物が「自然の原因」によって獲得した残留磁化である。キュリー点以上の高温から磁場中冷却によって獲得される熱残留磁化、磁場中で碎屑粒子が機械的に配向することで獲得される堆積残留磁化、磁場中で鉱物が晶出するときに獲得する化学残留磁化などが主なものである。なお、これらのことを概観するには小玉³⁰⁾を参照されたい。

NRM は堆積物が形成されたときの地球磁場をベクトル的に記録していると考えられている。したがって、地球磁場の方向や強度の時間変動の標準パターンと対照することで、堆積物の年代推定にまず役立つことができる (古地磁気層位学)。堆積物を古環境変動研究の試料として用いるためには年代を知ることが必須なので、古地磁気層位学的な検討は欠かせない。

4.4.2 非履歴性残留磁化 非履歴性残留磁化 (Anhyseretic Remanent Magnetization; ARM) は、100 mT 程度の交流磁場と 0.1 mT 程度の直流磁場を同時に試料に与え、交流磁場だけをスムーズに減衰させたときに獲得される残留磁化である。交流磁場、直流磁場いずれに対しても依存性がある。そのため直流磁場で規格化して ARM 磁化

率として用いる場合が多い。ただし、交流磁場は一般的な装置の上限である 100 mT 程度を使う場合が多い。

ARM は単磁区粒子で効率的に獲得されるという強い粒径依存性がある²⁰⁾。そこで、横軸に初磁化率を、縦軸に ARM 磁化率をとると、堆積物中の磁性鉱物の粒径と含有量の変化をわかりやすく図示することができる。これを King plot³¹⁾ と呼び、標準的な手法として多用されている。

4.4.3 等温残留磁化 等温残留磁化 (Isothermal Remanent Magnetization; IRM) は、試料に直流磁場を印可することで獲得させる残留磁化である。磁場の大きさは地球磁場程度から飽和に至る磁場までさまざまに使い分けられている。また IRM の獲得は常温以外の温度領域で行うこともある。普通の電磁石やパルス・マグネットと磁力計を用いる方法以外に、VSM や MPMS を用いてより効率的に行うことも行われている。

IRM の応用でよく用いられる方法として、いわゆる S ratio といわれている一群の比がある。これらは飽和させた IRM (SIRM) に対する、飽和にまで至らない磁場で獲得させた IRM の比で、よく用いられるものとしては $S_{0.3T}$ がある³²⁾。これは試料をある方向に飽和させたあと、反対方向に -0.3 T の磁場で IRM を獲得させる^{*3)}。0.3 T という磁場は普通のマグネタイトの残留磁化を逆転させるのに必要十分な値である。つまり $S_{-0.3T}$ は試料中のマグネタイトの存在比を示していると解釈できる。この逆磁場の値は、調べたい磁性鉱物に応じてさまざまに変化させて新しいパラメータをつくることできる³³⁾。 $S_{-0.3T}$ とよく似たパラメータに HIRM がある^{*4)}。これは $S_{-0.3T}$ とは逆に、保磁力が 0.3 T 以上の磁性鉱物に起因する IRM の絶対値を示している³⁴⁾。

この方法をより精密に行うのが、IRM 獲得曲線の分解 (IRM unmixing) と総称されている方法である。堆積物中に複数の磁性鉱物の集団が含まれているとすると、それぞれの鉱物集団は特有の保磁力の分布をもっているはずである。それぞれの保磁力分布の集団の磁化曲線を重ね合わせたものが IRM 獲得曲線だと考えて、逆問題として解くのが IRM unmixing である。実際には弱磁場から強磁場まで多段階で IRM を獲得させ、その獲得曲線をいくつかの仮定の下に解析する。このとき用いる保磁力分布のモデルには当然多くの自由度があり、それをどう考えるかで複数の方法が提案されている^{35), 36)}。この方法は試料中の磁性鉱物について非常に豊かな情報を与えてくれるが、あくまでも逆問題であるので、モデル依存性があることに注意が必要である。磁化獲得曲線もできるだけ精密に求める必要があるが、たとえば MPMS を用いれば 100 点以上の磁場に

ついて IRM を求めることもさして苦労なくできる。

最近提案されたパラメータとして L-ratio がある³⁷⁾。これは $IRM_{AF@HmT}/IRM_{AF@LmT}$ という比である。 $IRM_{AF@HmT}$ は IRM を H という磁場で交流消磁した値であり、 $IRM_{AF@LmT}$ は $L(H>L)$ という磁場で交流消磁した値である。提唱した Liu らは $H=300$ mT, $L=100$ mT を用いている。彼らによれば L-ratio は残留保磁力 (B_{cr}) の分布を示す良いパラメータであり、試料中の高保磁力成分を調べるのに効果的だと主張している。ただし、300 mT というような高磁場で交流消磁ができる装置は一般的ではない。

常温で獲得させた IRM を加熱 (熱消磁) して温度特性を調べることもよく行われる。残留磁化は誘導磁化と異なり、温度による緩和 (アンブロッッキング温度) がキュリー点より低温側に移動する場合が多い。これは粒径分布やミクロな保磁力分布の影響が出るためであり、磁性鉱物を区別するための有力な情報になりうる。この方法を極めて巧妙に発展させたのが Lowrie によって考案された方法である³⁸⁾。彼は試料の x 軸方向にまず 1 T 以上の磁場で IRM を獲得させ、つづいて直交する y 軸方向にたとえばピロタイトが IRM を獲得できる 0.4 T で磁化させ、最後の z 軸方向にマグネタイトなどの低保磁力成分を磁化させるのに十分な 0.12 T で磁化させた。これにより、一つの試料に三つの互いに直交した複合 IRM を獲得させることができ、この試料を熱消磁することで異なる保磁力成分ごとの熱特性を同時に調べることができる。この方法は特殊な装置を必要としないが、非常に効果的な優れた方法である。

高温域だけでなく、低温域での磁化測定もよく用いられている。低温での測定は試料の酸化を心配する必要がないので、堆積物中心の環境磁気学には適した方法である。特に MPMS が普及したことで低温での磁気測定の例が増えつつある。よく用いられている方法として、5 K ぐらいの低温で試料に IRM を獲得させ、それを常温まで昇温させながら磁化の変化を見る方法である。試料中にマグネタイトがあれば、約 120 K で Verwey transition³⁹⁾ が観察される。Verwey transition は、たとえば X 線回折では到底検出できないような微量なマグネタイトしか含まれていない場合でも敏感に現れる。それだけでなく、低温酸化していれば Verwey transition が低温側に變形してシフトしたり⁴⁰⁾、Ti 含有量によって大きく変わるなど非常に示唆的である⁴¹⁾。また、ピロタイトは 34 K で同様な相変態を示すことが知られているが⁴²⁾、グレイタイトについては低温相変態は確認されていない⁴⁴⁾。しかし、まだ複雑な磁性鉱物すべてについて低温での相変態の有無が確認されているわけではない。

低温測定には磁場中冷却した IRM の測定 (field-cooling)、磁化率やヒステリシスの温度特性測定など多数の方法がある。今後の発展がもっとも期待されるところで

*3) 定義式は $S_{0.3T} = \{1 - (IRM_{0.3T}/SIRM)\} / 2$ で、 $0.0 \leq S_{0.3T} \leq 1.0$ の範囲で変化する。

*4) 定義式は $HIRM = (SIRM + IRM_{0.3T}) / 2$ 。

はあるが、誌面の都合でこの辺でとどめることにする。

5. 研究例

環境磁気学的な研究がどのように行われているかについてはすでに1で概観した。ここでは2例だけだがもっとも典型的と思われる例を紹介する。

5.1 古環境変動

環境磁気学的な手法は、堆積物中の磁性鉱物をトレーサーとして地表で行われた物質移動のプロセスを復元することで、移動した物質の起源地、移動方法・経路・距離、そして堆積盆が被った環境変動などを推定する。そのような研究の中でもっとも集中的に行われ、現在でもまだ行われているのが中国黄土層の研究であろう。

黄土層がこれほど注目されている理由は、ユーラシア大陸の東半分を占める広大な大陸内部で起こった気候変動を復元するための情報が含まれているからである。風成層である黄土層は、タクラマカン沙漠とゴビ沙漠に物質的な起源があると考えられており、そこから偏西風によって運ばれて中国中央部の黄土高原に堆積する。より細粒な部分は偏西風によってさらに東に運ばれ、日本はおろか北米西海岸まで黄砂として到達する。

人間の営みは基本的に陸上が主である。そのため、大陸内部で起こった環境変動こそが知りたい対象となる。しかし、長期的で安定した堆積物は深海底や琵琶湖のように特に大きな湖の堆積物に限られている。さらに風成層は時代を推定する根拠となる化石や酸素同位体比を得るのが難しい。ところが、黄土層の初磁化率の変動パターンは、見事なくらい深海底堆積物が記録している酸素同位体比（過去の気温のプロキシと考えられている）の変動パターンと一致することが見いだされたのである⁴³⁾。つまり、黄土層の環境磁気学的な研究によって、初めて大陸内部の環境変動が深海に代表されるグローバルな気候変動の記録と関係づけて比較することが可能になったのである。このこと古環境変動研究におけるインパクトは非常に大きかったといえよう。

しかし、風成層と土壌からなる黄土層の発達の仕方は、水中でたまった堆積層とは当然異なっている。そのために、黄土層の磁性が示すさまざまな変動の意味を探るための研究が今でも続いている。むしろ、ますます盛んになり、精密化しているといえよう。さらに、黄土層の初磁化率変動が、深海底堆積物の示す酸素同位体比変動と対応するだけでなく、大陸内部の降水量の変動と関係しているということも示されている⁴⁴⁾ (Fig. 4)。つまり、初磁化率は、中国黄土層においては降水量のプロキシなのかもしれないのである。このように磁性は古気候・古環境のプロキシとしての実用性を高めつつある。

5.2 汚染調査

環境磁気学的な手法が土壌や水系の汚染調査に応用され

る例が広がりつつある。現在進行中の環境汚染と農耕成立以来の人為的な環境変動の研究とを組み合わせることで、時間的にも空間的にも広がりのある調査研究が可能である⁴⁵⁾。

環境調査に磁気的な手法が適応できるのは、人間の活動によって環境が鉄によって汚染されるからである。これは単に人類が鉄を主要な生産財として利用しているだけでなく、たとえば森林を焼き払うことで土壌中に酸化鉄を増大させたりするからである⁴⁶⁾。鉄が人間を含む生態系にとって有害ということではない。そうではないが、人間の活動が環境中に磁性の強い鉄を含む物質を指紋のように残していくのである。

同時に磁気的なシグナルの読み取りが、4.1で述べたように非破壊で迅速であることが非常に重要であることを指摘しなければならない。土壌試料を通常の化学的手法で分析すれば、磁気的な手法より高い精度で人為的な鉄の広がりを指摘することはむしろ簡単であろう。しかし、それに要する時間や費用は、磁気的な手法とは比べものにならないくらい多大なものになることが容易に予想される。

たとえば、Hoffmannらはアウトバーン沿いに車による汚染がどのように広がっているのかを、土壌の初磁化率測定によって見事に示した⁴⁷⁾。これは走行する車から排出されるガスや、タイヤ・車体の微粉末に、自然界より高いレベルで鉄が含まれているからだろう。それらは、酸化鉄と

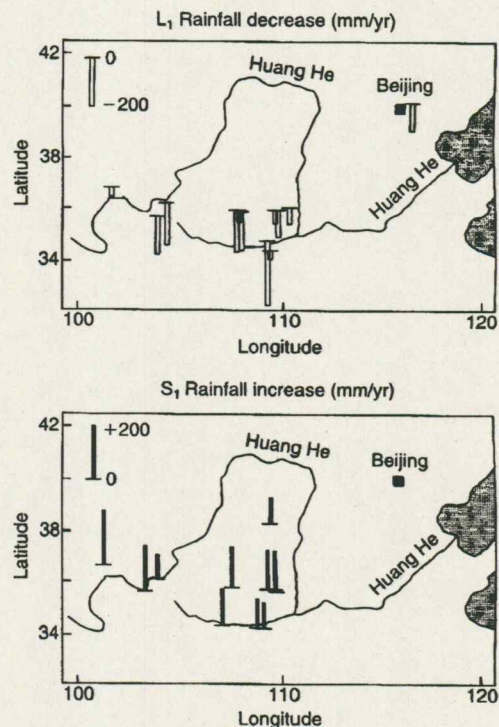


Fig. 4 Magnetically estimated decrease (upper) and increase (lower) in annual precipitation in the central part of China (Redrawn from Evans and Heller,⁴⁾ p. 153, © Elsevier, with permission of the publishers).

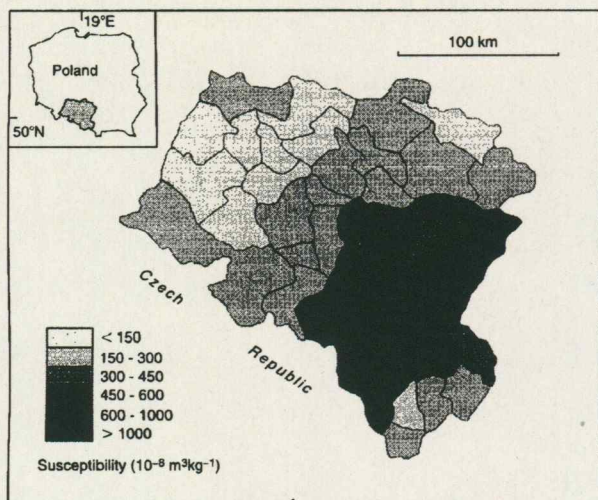


Fig. 5 Map of the low-field susceptibility around Upper Silesia (Poland), suggesting industrial pollution (Redrawn from Evans and Heller,⁴⁾ p. 214, © Elsevier, with permission of the publishers).

して土壌に蓄積されることで初磁化率を高め、自然状態の土壌との間にコントラストを示したのである。

あるいは、工場地帯からの排煙中の固形物（フライアッシュ）の広がりをも、同じく土壌の初磁化率測定で見事に描き出した例も多い⁴⁸⁾。そのような研究例では1辺100 kmという単位での広がりをもつ地域の調査を高密度で行っている (Fig. 5)。あるいは、調査対象を土壌ではなく木の葉にするという新しい方法も成功を収めつつある。最近の例では、ローマ市内に多いセイヨウヒラギカシという常緑樹の葉をPM粒子の吸着材料と見立て、葉を採取してその初磁化率などを測定することで、市内の汚染状況を示すことに成功している⁴⁸⁾。このような研究は地域ごとの特性に応じた複数の分野の共同研究として、今後の発展が大いに期待される。

6. まとめ

環境磁気学的な研究の目指すところ、その手法などについて概略的な解説を試みたが、地球科学の中でもかなり片隅の研究分野であることもあり、どこまで理解いただけたのかはなはだ心許ない。また、磁気的な分析方法のもつ能力や可能性などについて、定量的・具体的に解説できなかったのではないかと気がしている。

個人的な意見ではあるが、この分野は磁性研究者との共同研究によってもっと大きな飛躍が可能なはずである。このような研究を行っていると感じる大きなフラストレーションとして、たとえばマグネタイトとヘマタイト以外の磁性鉱物についての基礎的な情報がまだまだに少ないことである。あるいは磁気物性の世界ではもう当たり前的情報になっているのかもしれないことが、まだ応用できていないのではないかと焦ることがある。もし本当にそうなら、

分野間のコミュニケーションを良くすることが是非必要となろう。

また、最後に述べた汚染調査的な研究を行おうとすると、日本では電磁気的なノイズが高すぎて思うに任せないことが多い。この点はおそらく技術的に克服できるのではないかと考えている。そういう意味でも磁性の専門家との共同研究が進むことを強く期待したい。

References

- 1) Chigaku Dantai Kenkyukai: Shinpan Chigakujiten (in Japanese), p. 1443 (Heibonsha, Tokyo, 1996).
- 2) R. Thompson and F. Oldfield: *Environmental Magnetism*, p. 227 (Allen and Unwin, London, 1986).
- 3) J. Walden, F. Oldfield, and J. Smith eds.: *Environmental Magnetism: A Practical Guide*, p. 243 (Quaternary Research Association, London, 1999).
- 4) M. E. Evans and F. Heller: *Environmental Magnetism: Principles and Applications of Enviromagnetics*, p. 299 (Academic Press, Amsterdam, 2003).
- 5) B. A. Maher: in *Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism*, ed. by D. Gubbins and E. Herrero-Bervera, p. 248 (Springer, Dordrecht, 2007).
- 6) M. Torii and K. Fukuma (in Japanese): *The Quaternary Res.*, **37**, 33 (1998).
- 7) M. Torii: *J. Geogr.*, **114**, 284 (2005) (in Japanese).
- 8) M. Funaki: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **29**, 919 (2005) (in Japanese).
- 9) D. J. Dunlop and Ö. Özdemir: *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*, p. 573 (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1997).
- 10) S. A. McEnore, P. Robinson, and P. T. Ranish: *Am. Mineral.*, **86**, 1447 (2001).
- 11) C. P. Hunt, B. M. Moskowitz, and S. K. Banerjee: in *Rock Physics and Phase Relations*, p. 184 (Am. Geophys. Union, Washington DC, 1995).
- 12) I. Snowball and M. Torii: in *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*, ed. by B. A. Maher and R. Thompson, p. 199 (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1999).
- 13) A. P. Roberts: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **134**, 227 (1995).
- 14) M. Torii, K. Fukuma, C.-S. Horng, and T.-Q. Lee: *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 1813 (1996).
- 15) C.-S. Horng and A. P. Roberts: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **241**, 750 (2006).
- 16) A. M. Hirt, L. Lanci, J. Dobson, P. Weidler, and A. U. Gehring: *J. Geophys. Res.*, **107**, doi: 10.1029 / 2001 JB 000242 (2002).
- 17) R. Blakemore: *Science*, **190**, 377 (1975).
- 18) S. Mann: in *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms: A New Biomagnetism*, ed. by J. L. Kirschvink *et al.*, p. 311 (Plenum, New York, 1985).
- 19) P. Hesse and J. F. Stolz: in *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*, ed. by B. A. Maher and R. Thompson, p. 163 (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1999).
- 20) B. A. Maher: *Geophys. J. R. Astr. Soc.*, **94**, 83 (1988).
- 21) B. A. Maher: in *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*, ed. by B. A. Maher and R. Thompson, p. 1 (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1999).
- 22) F. Heller and T.-S. Liu: *Nature*, **300**, 431 (1982).

- 23) F. Heller, X.-M. Liu, T.-S. Liu, and T.-C. Xu: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **103**, 301 (1991).
- 24) C. P. Hunt, S. K. Banerjee, J.-M. Hun, P. A. Solhede, E. Oches, W.-W. Sun, and T.-S. Liu: *Geophys. J. Int.*, **123**, 232 (1995).
- 25) E. Petrovsky and A. Kapicka: *J. Geophys. Res.*, **111**, doi: 10.1029/2006JB004507 (2006).
- 26) R. Day, M. Fuller, and V. A. Schmidt: *Phys. Earth Planet Inter.*, **13**, 260 (1977).
- 27) D. Krasa and K. Fabian: in *Encyclopedia of Geomagnetism and Paleomagnetism*, ed. by D. Gubbins and E. Herreo-Bervera, p. 874 (Springer, Dordrecht, 2007).
- 28) C. R. Pike, A. P. Roberts, and K. L. Versoub: *J. Appl. Phys.*, **85**, 6660 (1999).
- 29) C. Carvallo, Ö. Özdemir, and D. J. Dunlop: *J. Geophys. Res.*, **109**, doi: 10.1029/2003JB002539 (2004).
- 30) K. Kodama: *Kochijikigaku* (in Japanese), p. 248 (Univ. Tokyo Press, 1999).
- 31) J. King, S. K. Banerjee, J. Marvin, and Ö. Özdemir: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **59**, 404 (1982).
- 32) J. Bloemendal, J. W. King, F. R. Hall, and S.-J. Doh: *J. Geophys. Res.*, **97**, 4361 (1992).
- 33) H. Oda and M. Torii: *Geophys. J. Int.*, **156**, 443 (1993).
- 34) J. Bloemendal, B. Lamb, and J. W. King: *Paleoceanography*, **3**, 61 (1988).
- 35) P. P. Kravtsov, M. J. Dekkers, and D. Heslop: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **189**, 269 (2001).
- 36) R. Egli: *J. Geophys. Res.*, **108**, doi: 10.1029/2002JB002023 (2003).
- 37) Q.-S. Liu, A. P. Roberts, J. Torrent, C.-S. Horng, and J. C. Larrasoana: *Geochem. Geophys. Geosys.*, **21**, doi: 10.1029/2007GC001717 (2007).
- 38) W. Lowrie: *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 159 (1990).
- 39) E. J. W. Verwey: *Nature*, **44**, 327 (1939).
- 40) Ö. Özdemir, D. J. Dunlop, and B. M. Moskowitz: *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1671 (1993).
- 41) B. M. Moskowitz, M. Jackson and C. Kissel: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **157**, 141 (1998).
- 42) P. Rochette, G. Fillion, J. L. Mattei, and M. J. Dekkers: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **98**, 319 (1990).
- 43) F. Heller and T.-S. Liu: *Geophys. J. R. Astr. Soc.*, **77**, 125 (1984).
- 44) B. A. Maher and R. Thompson: in *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*, ed. by B. A. Maher and R. Thompson, p. 81 (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1999).
- 45) E. Petrovsky and B. B. Ellwood: in *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*, ed. by B. A. Maher and R. Thompson, p. 279 (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1999).
- 46) S. J. Gedye, R. T. Jones, and W. Timmer: *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **164**, 101 (2000).
- 47) V. Hoffmann, M. Knab, and E. Appel: *J. Geoch. Expl.*, **66**, 313 (1999).
- 48) F. Heller, Z. Strzyszcz, and T. Magiera: *J. Geophys. Res.*, **103**, 17767 (1998).
- 49) M. Szöny, L. Sagnotti, and A. M. Hirt: *Geophys. J. Int.*, **173**, 127 (2008).
- 50) N. Kawamura, H. Oda, K. Ikehara, T. Yamazaki, K. Shioi, S. Taga, S. Hatakeyama, and M. Torii: *Earth Planet Space*, **59**, 83 (2007).

(2008年4月2日受理)

鳥居雅之 とりい まさゆき

昭51 大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程物性物理学専攻中退, 同年 京都大学理学部地質学鉱物学教室助手, 平2 京都大学理学部助教授, 平7 京都大学大学院理学研究科助教授, 平10 岡山理科大学総合情報学部教授, 現在に至る。
専門 環境磁気学, 岩石磁気学, 古地磁気学 (理博)