

チタン砂鉄の鉱物組成に関する最近の研究

砂鉄鉱床は各種岩石中に小粒をなして微量に含有される titanomagnetite などが母岩の風化ばい乱に伴つて、現地に濃集し、あるいは主として水力によつて移動し、淘汰され、ある特定の場所に集積したものである。したがつて性質を異にする各種の titanomagnetite やその他の重鉱物が混合している場合が多く、砂鉄の構成鉱物自体の詳細な鉱物学的性質を究明するためには、必ずしも適当でない。

titanomagnetite の性質はこれを資源として活用する場合に重要な役割を果たすばかりでなく、純鉱物学的にも、また rock magnetism などの分野でも甚だ興味ある事項であるため、最近、これらの分野では各種火成岩中の titanomagnetite を分離し、あるいは人工試料について、この本性を明らかにする研究が活潑に行なわれている。以下、この小文で、titanomagnetite にまつわる最近の鉱物学的研究結果を概観する。

titanomagnetite の性質を正確に知るためには、 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 三元系の平衡関係を明かにすることが先決である。この系のうち FeO-TiO_2 系はさきに Grieve・White (1936) によつて研究されたが、最近、MacChesney・Muan (1961)¹⁾ は本系を再検討し、 TiFe_2O_4 (ulvöspinel)・ $\alpha\text{-TiFeO}_3$ (ilmenite)・ Ti_2FeO_5 の3種の化合物の存在を明にし、これらの3者および端成分には、それぞれ狭い固溶域があることを明かにした。 $\text{FeO-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系は鉄製錬の基本系の一つで、すでに Fe-O 系の1部として詳細な研究がある。 Fe_2O_3 には $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) の外に $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Svendsen, 1958) と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) がある。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の研究²⁾ によると両者は連続的な固溶体を形成し、格子常数は 8.394 \AA (magnetite) から 8.335 \AA (maghemite) まで連続的に変化することが知られているが、 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含む系の研究は全く行なわれていない。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系についてはすでに 2・3の研究があり、中間化合物として TiFe_2O_5 (pseudobrookite)・ $\text{Ti}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ・ $\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_9$ などが報告されている。これらのうち TiFe_2O_5 の存在は確実であるが、他の2者の存在には疑問を抱く者が多く、今後の再検討を要する。titanomagnetite の本性についての知識は $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 系の研究によつて飛躍的に進歩した。本系の固相分裂線は Phillips・Vincent (1954)³⁾・Kawai (1956)⁴⁾ らによつて発表され、格子常数⁵⁾ は 8.49 \AA (magnetite) より 8.514 \AA (ulvöspinel) まで連続的に変化することなどが判明し、titanomagnetite 中のチタンは量的に ulvöspinel として固溶される場合が最も普通であることも明かとなつた。titanomagnetite は ulvöspinel の外にしばしば ilmenite の固溶体分裂による組織を有する。この組織はこれまで高温で両者が固溶体を形成する結果と考えられて来た。しかし、結晶構造上、両者が固溶体をなすことは無理である。その後、Nicholls (1955)⁶⁾、Chevallier・Balfa・Mathieu (1955)⁷⁾ らは titanomagnetite I ($x\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{TiFe}_2\text{O}_4$) と titanomagnetite II ($y\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot (1-y)\text{TiFeO}_3$) の存在を想定し、後者中の TiFeO_3 は $\gamma\text{-TiFeO}_3$ で等軸晶系に属し、 $a_0 = 8.40 \text{ \AA}$ 程度と推定し、高温での $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiFe}_2\text{O}_4\text{-}(\gamma\text{-TiFeO}_3)$ 固溶体 (括弧内は少量を意味する) は温度低下によつて、まず $\gamma\text{-TiFeO}_3$ が $\alpha\text{-TiFeO}_3$ に転移して、 Fe_3O_4 の (111) にそつて離溶し、ついで TiFe_2O_4 が Fe_3O_4 の (100) にそつて網状に離溶すると解釈した⁵⁾。これら一連の研究結果は、magnetite-ilmenite-ulvöspinel 共生体の解釈に非常に好都合で、特筆に値する。ただし、 $\gamma\text{-TiFeO}_3$ の存在や結晶構造ははまだ推定の域を出でず、また天然における産出は Yudian (1956) が meteorite から報じた1例があるに過ぎず、今後の研究に俟たれるところが多い。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-TiFeO}_3$ 系についても古くから多くの研究があるが、最近では両者が連続固溶体を形成するという報告が多い。 $\text{TiFe}_2\text{O}_5\text{-Ti}_2\text{FeO}_5$ 系は Akimoto (1957)⁸⁾ によつて研究され、連続固溶体をなすことが述べられている。しかし TiFe_2O_5 の性質は明瞭を欠き、今後の研究の進展が望まれる。また他方では titanomagnetite の酸化についての多くの研究がある。この鉱物は酸化の初期で、化学組成は $\text{TiFeO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を結ぶ線の近く、あるいは $\text{TiFe}_2\text{O}_5\text{-Ti}_2\text{FeO}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三角形の中に落ち、しかも結晶構造はスピネル型をとる。かかるものは titanomaghemite と呼ばれ、この本性は Basta (1959)⁹⁾・Katsura・Kushiro (1961)¹⁰⁾ によつて研究されている。後者によると本鉱物の形成には $\gamma\text{-TiFeO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 間の固溶体を考える必要がない。

以上 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系に関する最近の 2・3 の研究についての概要を紹介したが、今後これらの成果を充分取り入れて、砂鉄の構成鉱物と本性を明かにし、砂鉄の選鉱・製錬への寄与を計ることが肝要と考える。なお、紙数の都合で、文献は主要なもののみを載せ、他は省略した。(南部松夫)

- 1) MacChesney, J. B. and A. Muan: Amer. Miner. **46** (1961), 572.
- 2) Shibuya, G.: Sci. Rep. Yamaguchi Univ. **12** (1961), 87.
- 3) Phillips, R. and E. A. Vincent: Geochim. Cosmochim. Acta. **6** (1954), 1.
- 4) Kawai, N.: Proc. Japan Acad. **32** (1956), 464.
- 5) Basta, E. Z.: N. Jb. Miner., Abh. **94** (1960), 1017.
- 6) Nicholls, G. D.: Philos. Mag., suppl. **4** (1955), 113.
- 7) Chevallier, R., J. Balfa and S. Mathieu: Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. **78** (1955), 307.
- 8) Akimoto, S.: Adv. in Physics **6** (1957), 288.
- 9) Basta, E. Z.: Econ. Geol. **54** (1959), 698.
- 10) Katsura, T. and I. Kushiro: Amer. Miner. **46** (1961), 134.