

チ タ ン 資 源

(その1)

まえがき

大町北一郎

チタン資源の利用は 他の金属資源に比較すると割合に新しい。戦前の利用はその製造方法からみて酸化チタンとして ペイント塗料原料用をはじめとして ゴム製品 印刷用インク 紙 化学製品 プラスチック 床タイル レザークロス 化粧品等の原料製造用として必要であった。第二次大戦後はその金属チタン製造法が工業化されたのでチタン原料としての重要性はますます増大しつつあり とくに軽金属工業の花形であるアルミニウム マグネシウムとともにその需要は年々増加しつつある。

おもな用途は 航空機の機体の一部をはじめとして 化学工業の特殊パイプ用等の需要が開拓されつつある。したがって 新金属資源として重要な位置を占めてきておりその世界的な分布状況と利用状況を知ることは 意義あがると思うので ここに紹介する。

(内容)

- (その1) { 1. チタンの発見と開発の歴史
2. チタン資源の鉱物と鉱床
- (その2) { 3. 世界のチタン資源の分布とその埋蔵鉱量
4. チタン鉱床の開発と鉱石処理方法およびその利用状況
- (その3) { 5. チタン工業について
6. 世界のチタンの需要 生産および消費について
7. チタン資源の将来性

つたのは 今から約175年前の 1791年(寛政3年) 英国のイングランドコンウォール(Cornwall)地に 新し方のメナカン(Menachan)産の黒砂(Blacksand)中に**元素(チタン)**の存在することを 寺僧ウィリアム・マックグレゴール(William McGregor)によって発見された。そしてこの黒砂をメナカイト(Menachanite)と名付けた(これは今日でいうチタン鉄鉱(ilmenite)($FeTiO_3$)である)。その3年後 欧州大陸では1794年(寛政6年)にドイツ(プロシヤ)のベルリン鉱業専門学校の化学教授であった マルチン・ハインリッヒ・クラプロス(Martin Heinrich Klaproth)が ハンガリー産(Szarvaskoの鉱床 Bükk Mountainの東南)の金紅石(ルチル Rutile TiO_2)の中に新しい元素があることを発見し ギリシア神話の地球の第一子 **Titans**(タイタン 巨人という意味)に因んで **チタニウム**(Titanium)と名付けて以来今日におよんでいる。当時はイギリスでグレゴールが黒砂(磁鉄鉱・チタン鉄鉱)の中から発見したいわゆるメナカイト(チタン鉄鉱)とドイツでクラプロス教授が金紅石(ルチル)中にふくまれている新元素チタンが同一元素であることも後日になってわかったといわれている。しかもこの2人は **酸化チタン**(TiO_2)の形で抽出したのみで 金属チタンを抽出することは できなかった。これはチタンという元素が空气中で窒素や酸素との親和力が強いので 長い間 純粋な金属チタンを抽出することができなかったのであろう。

1. チタンの発見と開発の歴史

チタン(Titanium) 元素は地殻中で9番目に多く存

第1表 地殻における元素の平均存在量

(元素名)	(平均存在量) (単位: %/ton)
O	466.000
Si	277.200
Al	81.300
Fe	50.000
Ca	36.000
Na	28.000
K	25.000
Mg	20.000
Ti	4.400
H	1.400
P	1.180
Mn	1.000

(以上省略する)

在する元素でこのチタンよりも多く存在する元素としては 酸素(O) シリコン(珪素Si) アルミニウム(Al) 鉄(Fe) カルシウム(Ca) ナトリウム(Na) カリウム(K) マグネシウム(Mg) チタン(Ti)等の順になっているが これをもっとわかりやすくするために 第1表を示した。さて このチタンという元素の存在することがわか

18世紀の後半に発見されたチタンも約50年間は工業的にほとんど利用されなかった。ところが19世紀の後半にチタン鉱物が塗料用原料として利用される機会が2度あったという記録が残されている。その一つはイギリスのバーミンガム(Birmingham)地方のワニス製造業者であったレイランド(J. W. Rylands)が1869年に ある会社の未払塗料代の弁済として ノルウェー鉱山から送られてきた チタン鉄鉱を 一かごもらった。当時ノルウェーは エガースンド(Egersund)地方のチタン鉄鉱および磁鉄鉱を鉄鉱石($Fe=40\% TiO_2=30\sim40\%$)として 1864~1876年頃 英国へ輸出していた。この借金のかわりにもらった チタン鉄鉱を彼は

黒色塗料用(鉱物塗料 mineral pigment)の原料とするため それを粉末状にして チタン鉄鉱をそのまま使用した。これが多分 ペイント塗料用の目的に使用した世界最初の人であろう。次にもう1つの記録としては1870年にアメリカ合衆国ケンタッキー州の ルイスビル(Louisville)に住む **オーバートン**(Dr. John Overton)が船底のさび止め塗料として 瀝青質溶液の中に金紅石(ルチル)をそのまま粉末状にして ただ機械的に混合し いわゆるチタン混合物塗料として利用したという記録がのこされているのみである。当時のアメリカ合衆国内でも ペンシルベニア州 チェスター郡下のペグマタイト中に産出する金紅石が1か年に数百ポンド程度採掘され その用途も人工歯用とか鉱物標本採集家の需要をみたく程度であったらしい。

やがて20世紀に入るや まず酸化チタンの工業的製造方法の研究が アメリカとヨーロッパで始められた。

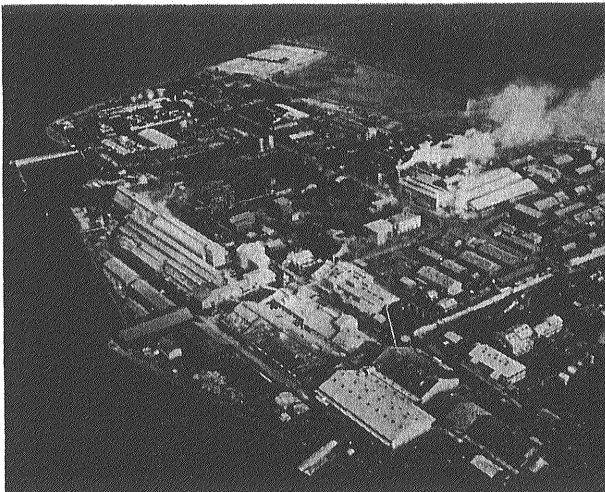
その最初は1908年ノルウェー政府が 自国から多量に産出するチタン鉄鉱石(ilmenite)を利用して 酸化チタンを抽出する方法を研究する委員会(G. Jebsen, V. M. Goldschmidt, J. P. Yeager, P. Farup 等)を創立した。次にこの工業的製造方法の研究開拓が十分に行なわれるような援助も行なつた。一方1870年頃からアメリカ合衆国の Boonton (ニュージャージー州)でフランス人化学技術者 **ロシー**(Dr. A.J. Rossi)が工業用チタニウム塗料の研究を始めた この研究はチタニウム塗料研究にかんする世界最初のものであろう。また博士は含チタン鉄石(金紅石)から金属チタンを抽出する研究も始めた。その研究工場は1906年に Niagara Fall 市(ニューヨーク州の北西部)のチタニウム合金工場(現在)でおこなわれることとなった。そして 1908

年にロシーはやや不純物をふくむけれど アメリカ合衆国で最初に酸化チタン製造の実験に成功した。この最初にできた酸化チタンを原料として作成したペイント塗料は 従来の塗料に比較して とても閃光的な色調があり しかも原料が不透明であるという特長をあげて宣伝された。

1910年にはこの酸化チタン(“チタン白”)を製造する特許をヨーロッパ諸国に申請するにおよんで ヨーロッパの化学工業界に多大な刺激を与える結果となった。

1912年ロシーはバートン(L.E. Barton)の協力をえてチタン鉄鉱に芒硝および炭素を加えて 電気炉の中で溶融して 酸化チタンを製造した(溶融法)。そして酸化チタン25%を含む複合塗料(Composite Pigment)を作った。そして1916年には Niagara Falls 市にTitanium Pigment Co., (今日 世界最大の酸化チタンメーカーである National Lead Co., (1920年創設)の母体となった現在は Titanium Alloy Mfg., Division of National Lead Co., として チタン合金のみを製造している)の手によって 工場が建設され 1918年には アメリカ合衆国で最初のチタン白顔料(“Titanox”)が同工場から売出された。当時のチタン原料はバージニア州ネルソン郡 ローズランド地方(Roseland)に発達するペグマタイトから産出する金紅石(ルチル)(American Rutile Co., 経営1903~1917)を使用したようである。

一方これと時を同じくして ヨーロッパのノルウェーでも政府の援助のもとに1912年**フラップ**(P.Farup)とヤブセン(G. Jebsen)らの研究していたチタン鉄鉱石(高品位鉄)を粉砕し濃硫酸に溶かして酸化チタンを製造する方法(硫酸法)が成功したので 南部ノルウェーの



酸化チタン工場



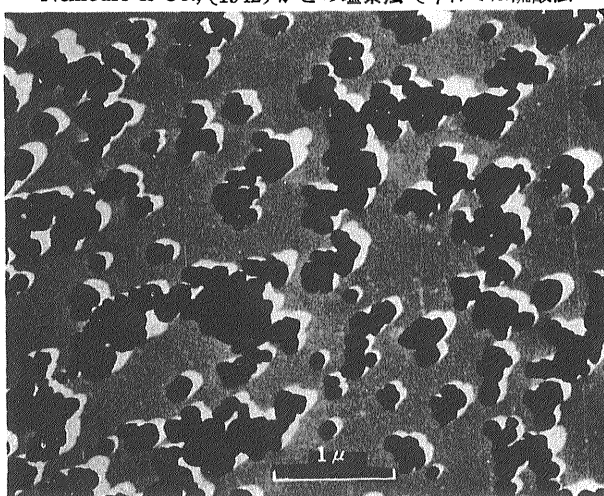
酸化チタン製品倉庫

海岸地域 (Egersund Sokndal) に広く発達する前カンブリア時代の変成岩 火成岩類中の斜長岩複合体 はんれい岩中に発達する 含チタン磁鉄鉱 (チタン鉄鉱 磁鉄鉱) を原料として Frederikstad 町 (南ノルウェー) に Titanium Co., A/S (1916) (今日では National Lead Co., の子会社となっている) の経営によって 酸化チタン製造工場が 1916年に完成し その工場から生産された酸化チタンを原料にして 複合塗料(酸化チタン25%入り)は "Kronos" として売り出された。しかし ロシーおよびパートンらが完成した熔融法 (1916) よりも フーラップ イプセンらの考案した高品位チタン鉄鉱を濃硫酸で溶解する硫酸法 (今日ではもっともよく普及している方法で 原料は主として チタン鉄鉱と高チタンスラグ ($TiO_2=70-75\%$) が用いられている) による製造法がすぐれていたため National Lead Co., (1920 アメリカ) は この硫酸法の特許と熔融法の特許を交換しさらに Titanium Co., A/S (1916 ノルウェー) との技術提携によって 硫酸法による酸化チタンの製造を大規模に始め 今日みられるような全世界にわたる酸化チタン製造と販売の基礎をつくったといわれている。しかし 当時の酸化チタンはいわゆるアナターゼ型結晶のもので 今日のようにすぐれた白色塗料原料となっているルチル型結晶の酸化チタンの製造方法は 1948年に National Lead Co., の手によって工業化されて今日におよんでいる。この他の製造方法として チッ化法(1922) 還元法(1927) スラグ法(1951)等が知られているが もっとも早くから知られていた方法に塩素法がある。これは 1826年に Bumazs によって成功した方法で チタン鉄鉱を粉砕し コークスまたは 木炭をまぜて加熱し塩素ガスを通して 酸化チタンをつくる方法で 戦後この方法の工業化が研究され1956年に E.I. du Pont de Nemours & Co., (1942) がこの塩素法 (今日では硫酸法

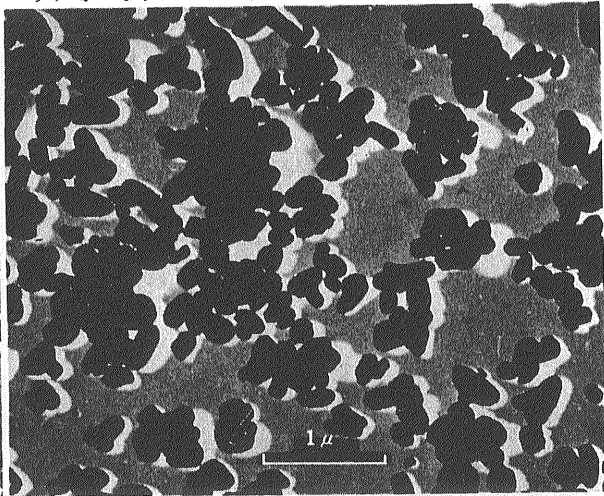
よりすぐれた製造法といわれ原料は主として金紅石が用いられる) による工業化に成功して 現在は盛んに利用されつつある。

さて 金属チタン製造方法の工業化された歴史は全く新しく その大部分は第2次大戦後である。しかも他の金属と同様に加工されるようになったのはごく最近である。この理由は酸化チタンの製造に比べてたいへんむずかしく しかもその実験方法が困難であった。そこで金属チタン製造研究の歴史をみると 1895年に モイソン (Henry Misson) が酸化チタン (金紅石) と炭素を混合して 電気弧光炉中で加熱したが 炭素5%を含む不純物入の金属チタンができ上り 純粋な金属チタンを作ることができず失敗に終わった。この他に多くの研究者が カルシウム (Ca) マグネシウム (Mg) アルミニウム (Al) シリコン (Si) などによる還元法などが研究されたが 結局 1876年にケルン (Kern) によって四塩化チタン ($TiCl_4$) がナトリウム (Na) によって容易に還元されるナトリウム法が発見されたので その後は純粋の金属チタンを製造すべく 1887年にネルソン (Nilson) とパターソン (Pettersson) によって 密封鋼鉄製ボンベ中に四塩化チタンと金属ナトリウムを挿入して加熱したが 圧力不足のため 純粋の金属チタンはできず できたのは $Ti=78.97\%$ の金属チタンであった。その後 1910年にハンター (M.A. Hunter) が やはり同様な方法で研究を行ない $Ti=99.9\%$ の金属チタンを製造することができた。この金属ナトリウムによる還元法はハンター法または ナトリウム法といわれている。

この方法は原料の吟味を必要とした すなわち 高品位の酸化チタン鉱 (金紅石) または高品位のチタンスラグ等でなければならなかったため 当時として工業化



アナターゼ型 - 白色度がすぐれており 主として内装用ペイントおよびゴムプラスチック等に用いる



ルチル型 - 被覆力および耐候性大 主として 外装用ペイントおよび高級塗料むき

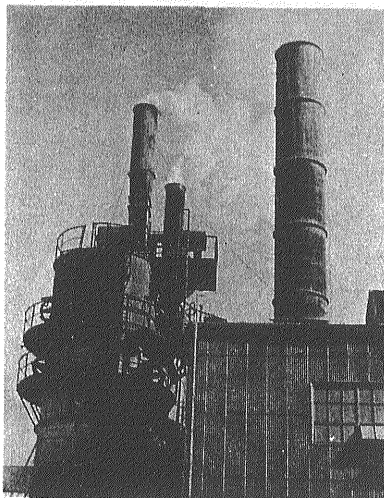
は成功しなかったが 1940年に**デグサ** (Degussa) によって **工業的製造法**が成功したので Degussa 法とよばれている。その他に1925年**バン・アンケル・ポエル** (Van Ankel-de Boer) が 四沃化チタンの熱分解によって高純度チタンを製造した。ところが 生まれ故郷のルクセンブルグに住んでいたドイツ人の**クロール** (Dr. Wilhelm J. Kroll) は1928年に この金属チタン製造方法に興味をもち 1938年にはハンター法を改良しナトリウムの代りに**熔融マグネシウム**を用いて 1000°Cの**モリブデン坩堝**中で 四塩化チタンをヘリウム・ガスまたはアルゴン気流中で**熔融マグネシウム**中に滴下させ還元して **金属チタン** (スポンジ・チタン) を製造することに成功した。このマグネシウムによる還元法は**クロール法** (その主原料は 金紅石であるけれど 高チタンスラグ ($TiO_2=90\%$ 以上) も用いられている) といわれるもので 実際に工業化に成功したのは**クロール**が 当時のナチスに追われ アメリカに亡命し **アメリカ鉱山局・デンバー支局の鉱業研究所**内で1942年以来研究を開始していた **金属チタン研究グループ**に参加して 本格的な工業化試験が始められてからである。1944年には**金属チタン製造のために中間試験場**(日産100ポンド) が**ボルダー・シティー** (Boulder City ネバダ州) に建設され製造が行なわれた。そして この民間工業化は1948年9月1日アメリカ合衆国で 初めて **デュボン社** (E. I. du Pont de Nemours & Co., 今日ではアメリカにおける最大の金属チタン製造会社である) の手によって工業化された。その年には約10トンの金属チタンが製造されている。以来アメリカにおける金属チタン工業の発達は著しく 新しい金属利用分野がひらけたので 1950~1955年にかけての **金属チタン・ブーム**となった。

この他の金属チタン製造方法としては **沃化物法**(Iodide

Process) (1925) **臭化物法** (1940) **電解法**等が知られているが 現在は非連続法であるけれど**クロール法**と**ナトリウム還元法**(ハンター法)によって 金属チタン (スポンジ・チタン) が製造されている。日本では 1927年頃から砂鉄を原料として **砂鉄銑** (電気銑) を製造していた(株)大阪特殊製鉄所(大阪チタニウム(株))が1946年から**砂鉄銑鉍滓**から**酸化チタン**を回収する研究をしていたが 戦後になって1950年に初めて成功した。1952年からは**クロール法**によって生産がはじめられた。しかし高品位チタン鉍が少ないのでその発達はあまり著しくなかった。しかし 1953年頃からの**金属チタン・ブーム**によりその発達が顕著になってきた。また**酸化チタン**の製造は 1922年に**特許が輸入され** 1926年には**合資会社帝国チタニウム製造所** (現在の**帝国化学(株)**) を設立して**酸化チタン**の製造が開始されたが 輸入品にたよることが多かった。1933年頃から**日本チタニウム工業(株)** **堺化学工学(株)** **チタン工業(株)**などが設立されて だんだん盛んになったが 第2次大戦後は戦災と原料不足 (高品位チタン鉄鉍) によって その発達も余り著しくなかったけれど 塗料用の需要が多くなり また白色度のたかい**ルチル型結晶の酸化チタン**の製造ができるようになったので その製造も活発になってきたが 日本のように高品位チタン鉄鉍 **金紅石** (ルチル) 資源に恵まれていない国は 将来の発展のために原料を確保することが 日本の金属チタンおよび酸化チタン工業界にとって重要な課題であろう。

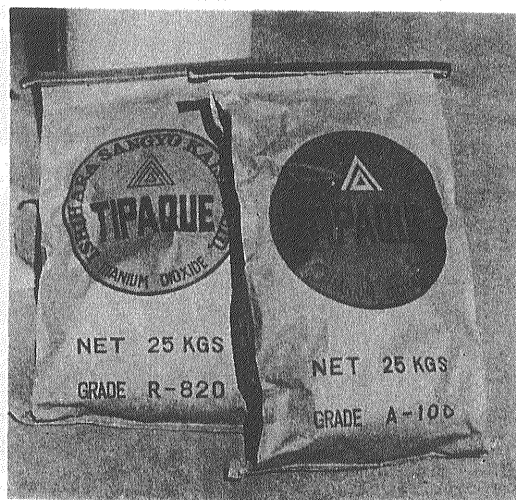
2. チタン資源の鉍物と鉍床

チタニウムは地殻中で9番目に多く存在する元素であるが 資源としての世界的な分布状況を見ると鉄 アルミニウムなどに比べて 偏在して存在する資源の1つであり また現在開発されている諸鉍床でも単独鉍物資源



← 酸化チタン工場における煅焼成過程の廃ガスの水洗塔

酸化チタン製品の袋づめ袋に印刷してある R・・・アナターゼ型タイプ A・・・ルチル型



として採掘される場合は少なく、むしろ副産物を伴うか、あるいは副産物として回収されている場合が多い。たとえば塊状鉄床の場合は磁鉄鉱を副産物として回収する場合と、反対に磁鉄鉱の副産物としてチタン鉄鉱を回収し、しかも随伴金属（バナジウム）が回収される鉱石もある。また漂砂鉄床の場合はジルコン・モナズ石・錳の副産物として回収される場合が多い。しかし日本の場合は砂鉄鉄床中のチタン分の高い砂チタン鉱（ $TiO_2=25\sim35\%$ 、 $Fe=20\sim25\%$ ）と鉄鉱資源として利用されている砂鉄資源（ $TiO_2=10\%$ ±）の鉱滓（チタン・スラグ）が利用されている。これは海浜砂鉄が一般にチタン鉱石としては低品位であり、鉄鉱石としても有害成分であるチタン分（ $TiO_2=8\sim10\%$ ）を有するので、余りよこばれていない。またこれを鉄鉱石とチタン鉱石に分離することは、選鉱上全く困難な性質をもっている。そのために、日本ではチタン資源の大部分を輸入しているのが現状である。

さてチタン資源として利用されるおもなチタン鉱物と含チタン鉱物を表にしてまとめると、第2表のようになる。この表にあげられている鉱物のほかに珪酸塩鉱物として、その産状と鉱物の性質によって若干のチタンを含有している場合が多い。

たとえば角閃石（Amphibole, $TiO_2=>2\%$ ）黒雲母（Biotite, $TiO_2=>4.7\%$ ）柘榴石（Garnet, $TiO_2=22.1\%$ 、 $Ca_3(Fe, Ti)_2((Si, Ti)O_4)_3$ ）かんらん石（Olivine, $TiO_2=>6.1\%$ 、 $(Mg, Fe)_2SiO_4$ ）輝石（Pyroxene, $TiO_2=>9.0\%$ ）等が知られている。したがって TiO_2 を1%以上ふくむ鉱物だけでも約87種におよぶといわれている。しかし一般にチタン資源として利用され製錬されている鉱物としては、チタン鉄鉱、金紅石（ルチル）、銳錐石、リュウコクシン（Leucoxene）（チタン鉄鉱、銳錐石、板チタン石等が2次的に変質した場合に名付けられている）のみで、これらの鉱物以外で、大鉱床を生成

第2表 おもなチタン鉱物と含チタン鉱物一覧表

鉱物名	化学式	(含有量) $TiO_2(\%)$	(比重)
酸化鉱物			
1. 錐 石	Anatase	TiO_2	98.4-99.8 3.90
2. 板チタン石	Brookite	TiO_2	94.1-98.8 4.08-4.20
3. マグヘマイト	Maghemite	Fe_2O_3	1.37~ 5.18
4. 磁鉄鉱	Magnetite	Fe_3O_4	0~7.57 5.20
5. 金紅石(ルチル)	Rutile	TiO_2	89.5-99.0 4.21-4.25
6. イルメノルチル	Ilmenorutile	$Fe_xNb_yTa_zTi_{1-x-y-z}O_2$	41.2-54.6 4.64-5.59
7. タンタルルチル	Tantalianrutile	$Ti_{1-x}Ta_xO_2$	45.7-71.2 4.91-5.30
7. ウルボスピネル	Ulvöspinel	$Fe_xTi_{1-x}O_2$	21.4 3.5~4.0
含チタン鉱物			
1. ゼイキール石	Geikielite	$MgTiO_3$	63.8-67.7 3.97-4.11
2. チタン鉄鉱 (イルメナイト)	Ilmenite	$FeTiO_3$	48.6-57.3 4.68-4.79
	$CaTiO_3$		
3. 板チタン石 (ペロブスカイト)	Perovskite		58.6-58.8 3.98-4.04
{ 含セリウム板チタン石 (Cerian Perovskite)	$Ca,CeTiO_3$		47.6-56.4 4.21-4.88
{ 含ニオブウム板チタン石 (Niobian Perovskite)	Ca,Nb,TiO_3		38.7-50.9 4.13-4.26
4. バイロファン石	Ryropfanite	$MnTiO_3$	50.5-51.8 5.54-4.63
含チタン珪酸塩鉱物			
1. 榍石	Sphene Titanite	$CaTiSiO_5$	34.4-44.9 3.4-3.56

することはほとんどない。ただまれに、アメリカのコロラド州で、灰チタン石を主成分とする鉄床が発見されている。

このほかにアーカンサス州では板チタン石を主とする鉄床の存在が知られている。唯一の例外としては、ソ連ではコラ半島でチタン資源として、榍石（Sphene, Titanite）を回収しているチタン鉄床がある。これは世界でも珍しい。なお磁鉄鉱を主とする鉄床でも産状によっては磁鉄鉱中に若干のチタン分を含有するために、チタン鉄鉱を副産物として回収される場合が多い。

銳錐石（正方晶系 Tetragonal System）（ TiO_2 ）は褐色で、化学成分は板チタン石、金紅石と同じであるが、結晶構造が異なる類質異像鉱物である。またごく最近まで、アリゾナ石（Arizonite $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ ）というチタン鉱物が知られていたが、その後の研究（Overholt, J.L. et. 1950）によって、これは赤鉄鉱、チタン鉄鉱、銳錐石および金紅石が微量な形で混合しているものであることが報告された。しかし一部ではチタン鉱物が酸化過程において一部の格子欠かんによってできたものであるという人もいるが、いずれにせよ今日では、独立した鉱物としては認められていない。

板チタン石（斜方晶系 Orthorhombic System）（ TiO_2 ）の色は褐色～黄色～赤褐色を呈する鉱物である。この他に $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ 系の中間化合物として、擬板チタン石（Pseudobrookite $TiFe_2O_6$ ）が知られている。

チタン鉄鉱（六方晶系 Hexagonal System $FeTiO_3$ ）は結晶質で鋼黒色を呈し、理論値としては $TiO_2=52.66\%$ 、 $FeO=47.34\%$ を示す鉱物であるが、常温においてごくわずかの Mg 、 Mn 、 Fe_2O_3 (>6%) を含有する場



製品の積出し作業（ここに掲載の写真はすべて石原産業(株)の提供による）

合が多い。(Fe, Mg, Mn)TiO₃ また分析の結果 Fe₂O₃ がとくに多い場合は おそらく磁鉄鉱 赤鉄鉱の共晶が発達している場合が多い。また TiO₂ 分が多い場合は金紅石が混在している可能性がある。とくに高温型鉱床から産出している場合はチタン鉄鉱中に赤鉄鉱 磁鉄鉱 マグヘマイト 金紅石 スピネル 等の格子状構造を呈する固溶体を作ることが多い。

リュウコクシン (Leucoxene) は色によって褐色リュウコクシンまたは白色リュウコクシン (白チタン石) と呼ばれる場合がある。しかし このリュウコクシンというのとはもともと岩石中のチタン鉱物に変質して生じたものにたいして 岩石学的術語として残されたものであったが一部では まだ独立した鉱物としてとりあつかう人もいるけれど 実際には高品位チタン鉄鉱中の金紅石または鋭錐石の微小鉱物および非晶質鉱物の変質したものの集まりで 現在では一般にチタン鉱物集合体に変質によって生じたものを称し つねに榑石 チタン鉄鉱 灰チタン石 含チタン磁鉄鉱をともなうので その品位は TiO₂=60%以上を含有している場合が多い。

磁鉄鉱 (等軸晶系 isometric system Fe₃O₄) は元来鉄鉱物であるが とくに岩石中に造岩鉱物として含まれる場合磁鉄鉱は約7.5%の TiO₂ (Titanomagnetite と呼ばれる) を含有し つねにチタン鉄鉱 赤鉄鉱およびその他の含チタン鉱物 (ウルヴオスピネル) を固溶する場合が多い。また鉱床によっては磁鉄鉱は結晶構造学的に Fe²⁺ の一部を Cr (クロム) または V (バナジウム) によって置換されることがある。

灰チタン石 (斜方晶系 Orthorhombic または単斜晶系 monoclinic system CaTiO₃) は 黒色~赤色を呈し ときには黄色を呈することもある。そして産状によっては Ti (チタン) の一部をニオブ (Niobium Nb) によって置換される場合と Ca (カルシウム) の一部をセリウム (Cerium Ce) または他の稀元素によって置換される場合がある。

金紅石 (正方晶系 Tetragonal system TiO₂) はチタン鉱物の代表的鉱物の1つであり その色は赤色~赤褐色を呈し その化学式は純粋の TiO₂ であるけれど一般には その産状によって Ti の一部を Fe²⁺, Fe³⁺, Nb(Cb), Ta 等によって置換される場合が多い。したがって その場合の化学式は Fe_xCr_y(Cb, Ta)_zTi_{1-3x-2y-z}O₂ (x≥2) で表現されている。とくに TiO₂ の一部をタンタルで置換されている場合は Tantalian rutile (strüverite)

第2表 鉱物共生からみたチタン鉱床の分類

- | |
|--------------------------------|
| [I] 初生鉱床 (Primary deposits) |
| (1) チタン鉄鉱を主とする鉱床 |
| a) 粗粒チタン鉄鉱-チタン鉄鉱・磁鉄鉱鉱床 |
| b) チタン鉄鉱・赤鉄鉱鉱床 |
| c) 細粒チタン鉄鉱-磁鉄鉱鉱床 |
| d) チタン鉄鉱・金紅石鉱床 |
| e) 含クロム・バナジウム磁鉄鉱・チタン鉄鉱鉱床 |
| (2) 金紅石 (ルチル) を主とする鉱床 |
| (3) 板チタン石、灰チタン石 (榑石) を主とする鉱床 |
| [II] 次生鉱床 (Secondary deposits) |
| (1) 含チタン鉱物砂鉱床 (海浜砂鉱床) |
| (2) 含チタン鉱物残留鉱床 |

(Ta₂O₅=23.5~36%) と称し コロンビウムで置換されている場合は Columbian rutile (ilmenorutile) (Nb₂O₅=23.5~32.2%) と称されている。この他に微量元素として Sn Cr V がふくまれることが知られている。

榑石 (単斜晶系 Monoclinic system CaTiSiO₅) の色は黄褐色 灰色 緑色 赤褐色 または黒色を呈し その結晶形は くさび形または扁平状を呈するが 一般には塊状をなして産出する。分析値は TiO₂=34.4~44.9% CaO=22.2~29.6% SiO₂=29.1~34.6% Fe₂O₃=0~7.84% で この他にごく微量の FeO, MgO, MnO または Al₂O₃ を含有する。

ウルヴオスピネル (等軸晶系 isometric system Fe₂TiO₄) はスピネル・グループの1種で 磁鉄鉱と完全固溶体をなして産出する鉱物で理論的には TiO₂=21.4% といわれている。しかし一般には肉眼的に観察することは困難である。しかもこれは初めに FeO-TiO₂ 系の人工鉱物として合成され 次いでスウェーデンの鉄鉱床産の磁鉄鉱中に固溶体として存在することが近年わかったものである。次に これらの諸鉱物がどのような共生関係をもった鉱床として 一般に産出しているかを整理して分類したものが第3表である。

[1] 初生鉱床

(1) チタン鉄鉱を主とする場合

- a) はチタン鉄鉱と磁鉄鉱の結晶粒 (平均0.3~0.5 mm) が大きく お互に分離しやすい組織構造を有し 埋蔵鉱量 (TiO₂=40%±) も多く 比較的経済ベースにのりやすい鉱床が多い。とくにチタン鉄鉱は共晶がなく 精鉱をつくるのが容易である。しかし磁鉄鉱中にはチタン鉄鉱の共晶がみられる。その代表例としてニューヨーク州北部にあるアヂロンダック (Adirondack) 地方のチタン鉄鉱床があげられる。鉱石の量比は磁鉄鉱 (46.7%) チタン鉄鉱 (39.8%) といわれている

る。

b) はレンズ～塊状のチタン鉄鉱からなる鉱床で この粗粒チタン鉄鉱中に ある方向性をもった短ざく状赤鉄鉱を包有しているのが特長である。そしてその包有する赤鉄鉱の量は15～20%位といわれている。その平均品位は $TiO_2=36\%$ $Fe=43\%$ で その例としては カナダ ケベック州のアライド湖鉱床 (Allard Lake) があげられる。

c) は細粒のチタン鉄鉱と磁鉄鉱の集合体からなるもので 多くの場合は互いに共晶し 細粒の集合体を形成しているため 選鉱処理が困難で これは化学的処理かあるいは冶金学的処理によって Ti と Fe の回収を考える必要がある。一般には磁鉄鉱中にチタン鉄鉱の格子状固溶体を形成する場合が多い。その例としてはスウェーデンのタベルグ鉱床 (Taberg) をあげることができる。

d) は チタン鉄鉱 (大きさは1～3 mm) と金紅石 (ルチル 1～3 mm 大きさは) を主とし これに磷灰石と磁鉄鉱または珩酸塩鉱物を随伴する岩石 ネルソン岩 (Nelsonite) からチタン鉱物が回収されている。これは アメリカ バージニア州ネルソン郡下に分布する鉱床である。

e) の場合はむしろ 磁鉄鉱およびチタン鉄鉱を産出する鉱床で とくにチタン鉄鉱より磁鉄鉱中にクロム およびバナジンを含有する場合で これは鉱物学的に磁鉄鉱の分子構造の一部をクロム バナジンによって置換されていると考えられているもので その例としては 南ア共和国のトランスバール州 ブツシフェルト地方 (Bushveld) の含クロム・バナジン磁鉄鉱・チタン鉄鉱床がある。 ($Fe=52\sim60\%$ $TiO_2=8\sim24\%$)。

(2) 金紅石を主としている場合

この場合に金紅石はつねにチタン鉄鉱と同じようにどこでも存在するわけにはいかない。たとえばカナダのケベック州 セント・ウルバン郡 (St. Urbain) 下のチタン鉄鉱—金紅石鉱床では金紅石の占める割合はチタン鉱石中に約6%で その大きさ (直径) は約0.6mmである。しかし アメリカのバージニア州のアムバースト (Amberst) 郡とネルソン (Nelson) 郡下のネルソン岩中の金紅石はその大きさ (直径) 1～2 mmで 場所によっては鉱床中の約70～80%が金

紅石で占められる場合がある。しかし一般には金紅石の大きさ (直径) 0.5～1.0mmで 鉱床の4～5% 熱帯地域では ラテライト (Laterite) 中に $TiO_2=21$ を占めるにすぎないのが普通である。

(3) 板チタン石 灰チタン石を主とする場合

一般には経済的稼行の対称となるような産状は少なくむしろ随伴鉱物として産出する場合が多い。その例として アメリカコロラド州 ガンニソン (Gunnison) 郡のアイアン・ヒル (Iron Hill) 地方では磁鉄鉱中に灰チタン石 (大きさ 1 mm) を産出することが知られている程度である。

〔II〕 次生 鉱 床 次生鉱床中のチタン鉱物は岩石の風化分解作用によって 初生鉱床から分離し 次生鉱床中に濃集したものか あるいは風化分解されたものが流水による自然選鉱作用によって海浜に濃集し形成されたものである。

(1) 含チタン鉱物漂砂鉱床中のチタン鉄鉱と金紅石はチタン鉱物でもっとも普通の鉱物である。しかもつねに変質したチタン鉱物 (リューコクシン) となる場合が多い。そして鉱石として稼行されるのはチタン鉄鉱 または金紅石で 実際には細粒のチタン鉄鉱 および金紅石の他にリューコクシン 鋭錐石 および種々の酸化鉄鉱 (磁鉄鉱 赤鉄鉱 針鉄鉱など) を有するけれど 産状によってはモナズ石 ジルコンを多量に含む場合もある。したがってこの場合はチタン鉱物が副産物となる。その精鉱品位も $TiO_2=55\sim70\%$ に達する。したがって海浜砂型鉱床においてはチタン品位が高いのであるが火山国周辺の海岸にみられる海浜砂型鉱床 ($TiO_2=8\sim10\%$) はいわゆる含チタン砂鉄鉱で余りチタン鉱としては利用されていない。しかし日本ではチタン資源 (チタン鉱滓として) 鉄鉱資源として利用されている。

(2) 残留型鉱床中のチタン鉱物は化学的風化作用でも残留した鉱物 (チタン鉄鉱 金紅石 板チタン石 リューコクシン) で 基盤岩の風化帯中か未風化基盤岩片中に存在する。

また玄武岩および塩基性岩の風化作用によって 粘土化した粘土鉱物 (モンモリロン石 カオリナイト ハロイサイト) の基地中にチタン鉄鉱粒が存在する場合がある このほかハワイ島の残留土壌中に $TiO_2=5\%$ (平均) がふくまれ ときには $TiO_2=45.5\%$ に達することもある。このほかに塩基性岩の分布する

％もふくまれる例がある。また一般に知られていないことでボーキサイト中にチタン鉄鉱およびリュウコクシンを産出しアメリカのアーカンサス州ではその平均品位 $TiO_2=2.12\%$ であるがオレゴン州では $TiO_2=5.83\%$ である。したがって今日では製錬の過程においてチタン鉱を回収している。

以上を整理してみると 現在チタン鉱石として経済的利用されるための鉱物学的条件としては まずチタン鉱物の大きさ(直径)が1mm±で 他の不純物(たとえば固溶体を形成しないこと)の包有物がなく チタン(TiO_2)の品位が高いことがその理想とされている 今までの世界の産状からみて その理想に近いものの鉱床と鉱物の共生関係および埋蔵鉱量の多いものから考えると 初生鉱床としては(1)のa)がもっともよいけれども c)埋蔵鉱量としては多いのであるが 鉱石の性質が a)に比較すると物理的にも化学的にもよくない。その理由としてあげられることは まず含チタン鉱物が極端に細粒で 一部にはリュウコクシンを含んでいる。次にチタン鉱物が非チタン鉱物中に微小の固溶体として産出するのがほとんどである。また随伴する鉱物でチタンが磁鉄鉱 および珪酸塩鉱物の結晶構造の一部を置換した形で産出することが多いので その選鉱学的 冶金学的処理上に多くの難点をもっているのが特長である。その他は埋蔵鉱量が余り大きくない。

次生鉱床としては (1)がもっともよく 自然の力で単体分離がおこなわれているので 比較的経済的にも利用されやすいけれど火山国の周辺に海浜に打ち上げられて生成されるもので 含チタン砂鉄鉱床は 前述した如く余り利用されない。これは品位が低く その鉱物学的共生関係が 初生鉱床の(1)のc)と類似しているからで これはむしろ冶金学的処理によって 利用されるべき性質のものである。

次に 鉱床の形態と鉱物共生関係からみたチタン鉱床を分類したものが 第4表である。すなわち現在はチタン鉱物は岩石型鉱床と砂型鉱床から採掘されているのであるけれど 1942年頃までは世界のチタン鉱物の大部分は砂鉄床(海浜砂型鉱床)から生産されていた しかし第2次大戦末期から アメリカおよびカナダにおいて岩石型鉱床が発見され そして開発されたので 現在では砂型鉱床から産出されるチタン鉄鉱より 岩石型鉱床から出鉱されるものが多くなりつつある。

しかし 金紅石は今日でも砂型鉱床から多量に生産されている。

第4表 鉱床の形態からみたチタン鉱床の分類

[I]	岩石型(塊状型)鉱床 (Rock deposits) (Adirondack アチロンダック型) (1) 斜長岩型鉱床 (Anorthositic deposits) a) チタン鉄鉱 - 磁鉄鉱鉱床 (アメリカ ノルウェー) b) チタン鉄鉱 - 赤鉄鉱鉱床 (カナダ) c) チタン鉄鉱 - 金紅石鉱床 (アメリカ) (2) その他型鉱床 (Miscellaneous deposits)
[II]	砂型鉱床 (Sand deposits) (Travancore 型) (1) 海浜砂型鉱床 (2) 河砂型鉱床 (3) 残留土型鉱床

[I]の岩石型のうちで(1)の型はその大部分の鉱床が斜長岩 はんれい岩と関係があり しかも大きく開発されている。しかし 鉱物の共生関係は a) b) c) の3つに分類される。(2)の型は片麻岩中に発達するペグマタイト鉱床中のチタン鉄鉱か または片岩中に鉱染状をなすチタン鉄鉱床が発達している場合で余り重要な鉱床はない。

[II]の砂型鉱床については その大部分が海浜砂鉄床でこれは砂丘 海浜 河砂中にチタン鉄鉱 金紅石を産出するけれど その海浜地方の後背地における地質学的岩石学的条件によって 海浜砂の中には 錫石 ジルコン モナズ石 その他稀元素鉱物 砂金 砂鉄 ダイヤモンド等の有用資源がふくまれる。とくに大陸塊の周辺に海浜地域ではチタン鉄鉱 金紅石がよく濃集しているが (インド オーストラリア アメリカ (フロリダ) 南ア共和国) 火山帯地域の海浜にみられる砂丘には低品位の含チタン鉄鉱床 (磁鉄鉱 含チタン磁鉄鉱) が生成され 他のチタン鉄鉱粒が濃集していることは少ない (日本 フィリピン ニュージーランド インドネシア)。そのチタン鉱物粒の比較的多いものから分類すると オーストラリアの東海岸の海浜砂は金紅石>モナズ石>ジルコン>磁鉄鉱の組合せで アメリカのフロリダ州の東海岸は チタン鉄鉱>金紅石>変質チタン鉄鉱 (リュウコクシン) の組合せで インドの西海岸 (ケララ州) の Travancore 地方はチタン鉄鉱>リュウコクシン ジルコンの組合せで これはそれぞれの地域の後背地における地質学的 岩石学的条件のことなることが原因となる。河砂型 および残留土型については前述したので省略する。

(つづく)

(筆者は鉱床部)