

砂鐵鑛の状態に關する研究

第一報

(東大工學部冶金學教室内砂鐵研究室報告 第3號)

梅津七藏
前田六郎

AN INVESTIGATION ON THE EQUILIBRIUM OF THE CONSTITUENT MINERALS IN JAPANESE MAGNETIC IRON SANDS. REPORT. I. by S. UMEZU and R. KOGAKUSHI MAEDA.

The magnetic iron sands abundantly distributed in Japan are considered to be derived from the differentiations of igneous magma. The investigations on the micro-structure of the sand have been reported at several times by one of the authors since 1922, and in his opinion, they should belong mineralogically to the system of magnetite and ilmenite, and are chemically composed of ferrous, ferric and titanic oxides.

In this paper authors quoted the leading conclusions previously proposed on this system (about 130 literatures are referred), and a brief discussion on the methods of melting and measurement of temperatures is given.

Chemical compounds or minerals known to the present time in this system are enumerated by 10, as shown in the following:—

- | | | | |
|--|-----------------------------|-------------------------------|---|
| (1) Fe_2O_3 | (2) Fe_3O_4 | (3) FeTiO_3 | (4) $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ |
| (5) $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ | (6) TiO_2 | (7) Fe_2TiO_5 | (8) FeTi_2O_5 |
| (9) Fe_2TiO_4 | (10) FeO | | |

The results of the mineralogical analyses of 77 specimens of the component minerals such as ilmenite, magnetite, hematite, arizonite, rutile, pseudo-brookite etc. are illustrated diagrammatically by the triangular coordinates; the variable compositions in their occurrences being clearly explained. Magnetite, ilmenite, hematite and their coexisting grains are the essential components of the iron sands; their summarized chemical compositions from about 100 localities vary from 0 to 20% of titanic oxide, 20 to 45% of ferrous oxide and 40 to 70% of ferric oxide.

The authors emphasise the facts that the solid solution certainly dominates the entire ranges of magnetite-ilmenite, magnetite-hematite and hematite-ilmenite systems, and the regular intergrowths between them are derived from so called "Entmischungs-umwandlung" at the lower temperatures.

—(Abstract)—

I 總論之部

§1. 緒言 砂鐵鑛の顯微鏡的組織に關しては、既に商工省提出昭和二年度第三回、昭和三年度第三回第四回及昭和四年度第一回研究報告に於て、これが研究結果を記載せり。該報告書に於て述べたるが如く、本邦産砂鐵鑛は、含鐵品位 20 乃至 60% にして、主要なる不純物として、酸化チタンを 0 乃至 50% 含有す、時に 10% に満たざる、硅酸、礬土、苦土等を包含することあり。而してこれ等の構成せる鑛物は磁鐵鑛、チタン鐵鑛赤鐵鑛等を主體とし、硅酸鹽、チタン酸鹽等の鑛物を機械的に、又は類質同像鑛物として包藏するを常とす。これ等の内鹽基性火成岩を母岩とする砂鐵鑛にして

酸化チタンの含有量 10 乃至 15% 附近のものに於ては、磁鐵鑛及チタン鐵鑛の規則正しき連晶 (regelmässige Verwachsungen) を示すもの多く (一般には内部共晶 Verwachsung) かいる組織は、熱處理に依りて、兩鑛物の固熔體となし又は固熔體より再生せしめ得るを確證せるを以て、これを固熔體よりの分相に依る組織 (Entmischungsstruktur) なりと結論せり。かいる事實はチタン鐵鑛及赤鐵鑛の場合に於ても確め得たり。

砂鐵鑛は一般含チタン鐵鑛に於て見る處と、全く同一系統の火成根源に屬しこれを構成せる成分より考察する時は $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ の三元系に包含せられ鑛物學的には、チタン鐵鑛-磁鐵鑛の系として推論し得らる。

砂鐵鑛の性狀に關する研究は、既に鑛物學的方法を以てしては、行きづまりを感知せらるゝのみならず試料の不均一、不純物の存在等の原因に依り正確を期し難き點少なからず、依りて著者は主として FeO , Fe_2O_3 及び TiO_2 の各々人工成分より出發し、加之可成的純なる各成分鑛物を選別採用し砂鐵鑛を包藏する三元界域の狀態を決定せんと欲し、研究に着手せり。本報は總論にして文献を涉獵して研究方針の概略を述べ研究結果は後報に於て爲さんとす。

§ 2. 従來の研究 本系に關する研究は未だ鑛物學的方法を脱せざるも、次の 10 種の化合物は知られたり。

- | | |
|--|---|
| (1) 磁鐵鑛 Fe_3O_4 | (6) 金紅石 (Rutile) TiO_2 |
| (2) チタン鐵鑛 FeTiO_3 | (7) Fe_2TiO_5 ("Doss") |
| (3) 赤鐵鑛 Fe_2O_3 | (8) FeTi_2O_5 ("Janovsky") |
| (4) 假ブルーカイト (Pseudobrookite) $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | (9) Fe_2TiO_4 ("Hutafeuille") |
| (5) アリゾナイト (Arizonaite) $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ | (10) FeO |

上記の化合物は何れも分系に含まるゝものにして、未だ三元化合物は發見せられず。

(1) $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ 系

チタン鐵鑛、 FeTi_2O_5 、金紅石及び Fe_2TiO_5 はこれに屬す。チタン鐵鑛は鑛物學的に、その組成を FeTiO_3 と記載するも酸化第二鐵を必然的に含有するを以て、これを鐵鑛として見る時は $m\text{FeTiO}_3 + n\text{Fe}_2\text{O}_3$ と記載するを便とす、發見の當初は $(\text{FeTi})_2\text{O}_3$ ⁽¹⁾、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ ⁽²⁾ 等と推定せられ Ti_2O_3 及び Fe_2O_3 の類質同像として思考せられたるも Köning 及び Van der Pforten 兩氏その他の研究に依り FeTiO_3 に一致すべきを確定せられたり、チタン鐵鑛が磁鐵鑛と共存する場合は、極めて普通にして所謂 Titaniferous Magnetite, Titanhaltige Magnetisenstein, Titanomagnetit 等と稱せらるゝものは大部分これに屬し、兩鑛物は固熔體及び内部共晶を爲す、内部共晶の示す組織は著名なる格子狀組織にして、磁鐵鑛中酸化チタンの含有量 20% 附近迄は極めて明瞭なり、かいる組織は主として兩鑛物の共晶關係⁽⁷⁾にありと思せられたるも、近年に至り固熔體よりの分相⁽⁸⁾に依ること明かとなり、而して酸化チタン 20% 以上を含むときは、チタン鐵鑛の性狀を呈し Magnetoilmenit⁽⁹⁾ と

稱せられ、磁鐵鑛はチタン鐵鑛の双晶面たる R の面に平行に發達し、累層結晶⁽¹⁰⁾ (Schichtkristalle) を示すものあり。

Janovsky⁽¹¹⁾ 及び Hussak⁽¹²⁾ 氏等はチタン鐵鑛を含む岩石中に、 $FeTi_2O_6$ 、又は $FeO \cdot 2TiO_2$ に一致すべきものありと報告せり、然れどもこれが單獨の鑛物としての性狀は全く不明にして近年に至るもこれを肯定せる研究者なくその存在は疑問なりとす。

化學的組成が TiO_2 に一致すべき鑛物は金紅石の外に板チタン石 (Brookite) 及び銳錐鑛 (Anatase) あり、Hautefeuille⁽¹³⁾ 氏は三者を人工的に生成せる一人にして同氏に依れば、各々の生成温度は金紅石、板チタン石、銳錐鑛の順に降下す、且板チタン石及銳錐鑛は一次的のものに非ずして第二次鑛物として檢出され、高温に於ては何れも安定なる金紅石に變化す、これ等の安定なる温度は銳錐鑛は $860^\circ C$ 以下板チタン石は 860° 乃至 1040° にして 1040° 以上は金紅石のみ安定なり。金紅石—チタン鐵鑛⁽¹⁴⁾、金紅石—磁鐵鑛⁽¹⁵⁾、金紅石—赤鐵鑛⁽¹⁶⁾ の規則正しき連晶は何れも發見せられたるも、これ等の狀態に關しては殆んど不明なりとす。

Fe_2TiO_4 又は $2FeOTiO_2$ は Hautefeuille⁽¹⁷⁾ 氏に依り、酸化チタンと鹽化第一鐵又は弗化第一鐵とを多量の鹽化曹達と共に熔融して得られたり、本物質は斜方晶系に屬し、暗紫色銅狀光澤あり比重 4.37 なりと云ふ。

(2) $TiO_2 - Fe_2O_3$ 系

本系に屬する鑛物は金紅石、アリゾナイト、假ブルーカイト、 Fe_2TiO_6 、及び赤鐵鑛にして各々の鑛物學的性狀は大略闡明せられたり、アリゾナイトは既に Rammelsberg⁽¹⁸⁾ 氏に依り、チタン鐵鑛と混合せるものを發見せられたるも Palmer⁽¹⁹⁾ 氏が北米アリゾナ州なる Hackberry に於て $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ に一致すべき一新鑛物を發見せるに由りこの名を附せられたり、Mackintosh⁽²⁰⁾ 氏の分析せるブラジル産砂鐵はこれとチタン鐵鑛と共存せるものなりと云ふ。

假ブルーカイトはその組成を $2Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ なりとす、本鑛物は Koch⁽²¹⁾ 氏に依り記述せられたるを最初とするも、その組成は Frenzel⁽²²⁾ 氏の研究に依り確定せられたり。

Doss⁽²³⁾ 氏の云ふチタン酸鐵 $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ は同氏に依り Saltcake 爐の昇華物中に檢出され Königsberger⁽²⁴⁾ 及び Schilling⁽²⁴⁾ 兩氏に依り人工的に生成せられ、紅柱石 Al_2SiO_5 の類質同像と思考せられたり、該組成の鑛物は未だ天産するを認められざりしも、近年に至り Mark 及 Rosband⁽²⁵⁾ 兩氏は Aranyer Berg, Transylvania の假ブルーカイトの結晶構造を X 線的に研究し Fe_2TiO_6 の四分子よりなるを報告せり、然れども分子配列は判明するに至らざりき。

斯くの如く本系に於ては、金紅石—赤鐵鑛の中間に位すべき三種の化合物の存在は確定せられたるも天産するものは多く、金紅石—赤鐵鑛の共存せるものにして Brunton⁽²⁶⁾ 氏は金紅石、赤鐵鑛は各々若干割合の溶解度を互に有すべきを推論せり。

(3) $FeO - Fe_2O_3$ 系

本系に屬する赤鐵鑛及磁鐵鑛は鐵鑛とし既に周知に屬す。

兩鑛物の内部共晶⁽²⁷⁾は、チタン鐵鑛—磁鐵鑛の場合の如く分相に依ることなく多くは所謂 Simultaneous Crystallization 又は Replacement⁽²⁸⁾ 又は赤鐵鑛の還元磁鐵鑛の酸化等に起因す、Gruner Gilbert⁽³¹⁾ Broderick⁽³²⁾ 等の諸氏は兩鑛物の固熔體は天産せずと報告し、Ramdohr⁽³⁴⁾ 氏は相互に若干割合の溶解度を存し且つ共晶關係に在りと推定せり、Sosman 及び Hostetter⁽³⁴⁾ 兩氏は酸化鐵の解離壓及び磁氣の測定を行ひ $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ は固熔體なりとし天産する該鑛物の磁化率は、酸化第一鐵の含有量に比例すとなし Martite は兩者の固熔體なりと論じ、赤鐵鑛の Zonal structure を説明せり。

近年に至り本分系の状態に關する研究は、漸く報告せらるゝもの多きを加へ、人工的製品に就ては Fe_2O_3 は 360° ⁽³⁵⁾ 乃至 400°C ⁽³⁶⁾ に於て同質異態の變化をなし 675° 乃至 680°C ⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾ に於て磁氣的變化を起生し、 Fe_3O_4 は 570°C ⁽³⁹⁾ に於て同様の變化あり $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の兩系は大部分固熔體より成ると思はれる。⁽⁴⁰⁾

Fe_3O_4 より Fe_2O_3 への變化は二階段（二變態點）を經過し、中間安定なる所謂 Ferromagnetic ferric Oxide⁽⁴¹⁾ の形を採ること又明かとなれり Abroham⁽⁴²⁾ 氏に依れば、本物質は 650°C 迄安定なりと云ふ。

FeO はその比重 5.99、 1355° ⁽⁴³⁾ 乃至 1419°C ⁽⁴⁴⁾ に於て熔融す、Ferguson⁽⁴⁵⁾ 氏に依れば FeO の Ferromagnetism は 630° 乃至 570°C の間は安定なりと云ふ。

以上に約言せる外本系に關する研究は少なからず、その與へたる數値は極めて多種多様にして、本系の研究の困難なるを推定せしむ、就中酸化鐵の高溫度に於ける解離は最も支障を與ふるものにして、これに關する研究又少なからず。⁽⁴⁶⁾

§3. $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系に就て 既に述べたるが如く、本系は未だ全く鑛物學的研究より脱せざるも、これ等の中磁鐵鑛、赤鐵鑛、金紅石、酸化第一鐵等は略々人工的製出に成功し、これ等の物理的化學的性狀は次第に闡明しつつあり、今日迄に報告せられたる本系内鑛物の鑛物成分の主要なるものを採りて、三角圖中に記載すれば、第一圖の如し。

同圖に於て占居する面積より見るも、チタン鐵鑛は酸化チタン 70% 以下 20% 以上に及び酸化第二鐵 O 乃至 70% を含有して最大を占め、假ブルーカイト、アリゾナイト及び二種のチタン酸鑛物の如きは極めて小範圍に賦存するに過ぎず、含チタン磁鐵鑛に於ても酸化チタンは 20% 附近迄含有せられ、これ以上の場合は必然的に酸化第一鐵の量を増大す、金紅石は酸化第一鐵 8% を含むときは、不透明となり Headden⁽⁴⁷⁾ 氏はこれを Black Rutile と命名せり。通常金紅石の赤色は酸化第二鐵の含有量 5% に至る時は明瞭となるが如し。⁽⁴⁸⁾

赤鐵鑛は酸化チタン 10% 附近迄は Titanohematite⁽⁴⁹⁾ として存在し、大部分はチタン鐵鑛と固熔體⁽⁵⁰⁾をなすか内部共晶⁽⁵¹⁾をなして賦存す。

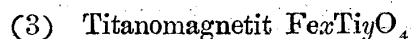
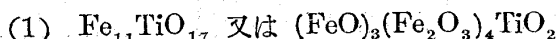
含チタン鐵鑛の生成が鹽基性火成岩を母岩とする際は、主としてチタンは酸化鐵と結合して、オー

ソ又はメタチタン酸として磁鐵鑛又は赤鐵鑛と共存するも、酸性鐵床に於ては多く金紅石又は榊鐵鑛 CaSiTiO_5 等として、酸化鐵と結合せざるを常とするは、頻々各地の鑛床に就て報告せられたる⁽⁵²⁾ところにして、各鑛物の生成の状況は各々の結合状態に至大なる關係を有することは論を俟たず。

以上述べたる種々の應用地質學的並に鑛物學的事實は、本系が大部分固熔體より成るを暗示するものあり。

本邦産砂鐵鑛が大部分、チタン鐵鑛—磁鐵鑛系に包含せらるゝ事實は既に述べたるところにして、約 100 試料の信べき分析結果より、第一圖の如く三角圖中に記載すれば第二圖に示すが如し、即ち同圖に見る如く砂鐵鑛の大部分は酸化チタンの含有量 20% 以下酸化第一鐵は 20 乃至 45% 酸化第二鐵は 40 乃至 70% の界域に介在し高チタン含有量のものゝは極めて稀なり、斯くの如く砂鐵鑛の總括的成分は一定範囲内に限定せらるゝも元來、チタン鐵鑛、磁鐵鑛、赤鐵鑛等の各々の獨立粒子又はこれ等の共存せる粒子より構成せられ、その各粒は第一圖に見る如く三角圖中、酸化第一鐵 50% 以下の全界域中に散在するものなり。(分析結果は第二及び第三表参照)

この外本系に屬すべき化合物として従來報告せられたるものは



等にして Mosander, Rammelsberg その他の研究者の記述せるものにして、何れも既述せる諸鑛物の共存せるものを誤信せるものにして、Wöhler 及び Liebig 兩氏がチタン鐵鑛と鹽化カルシウムとを熔融して得たりと稱し Hesse 氏が天産せるを發見せりと云ふ、Ferrititant⁽⁵³⁾ (同氏の分析にては 47% Fe_2O_3 , 53% TiO_2) の如きも又然りと信ぜらる。

既述せる本系に屬する鑛物の主要なる恒數は便宜上第一表に記載せり。

§ 4. 研究方法 本系に於ける熔融溫度の範圍は 1200°C 乃至 1600°C に介在するものと推定せられ比較的高溫なるを以て、檢熱方法その他に困難少なからざるものと思考せらる。

鑛滓その他の酸化物系の熔融溫度の測定に關しては、従來多數報告せられ間接的には Akerman 氏は⁽⁵⁴⁾熔融物の固化する際の全熱量より熔融度を表示し、直接的方法としては、主として三角錐に依る方法及熱起電力の測定並に光學的又は副射高溫計の適用に大別せらる。

三角錐に依る方法は、⁽⁵⁵⁾今世紀初年迄最も多く採用せられたるも、眞正の熔融溫度を指示すること困難にして多くは特に假定して、軟化溫度及熔融溫度を表示する如くせり、Hofman,⁽⁵⁶⁾ Boudour,⁽⁵⁷⁾ Rieke,⁽⁵⁸⁾ French,⁽⁵⁹⁾ Fulton⁽⁶⁰⁾ 等の諸氏はこれに依る實驗結果を記載せり。

熱起電力より溫度を測定せる方法は最も正確にして、現今廣く採用せられ熱電對には白金—白金ロヂウム、モリブデン—タングステン等の細線を應用し 1600°C 迄は測定困難ならず、Doelter,⁽⁶¹⁾ Allen 及び White,⁽⁶²⁾ Reiter,⁽⁶³⁾ Bowen,⁽⁶⁴⁾ Rankin,⁽⁶⁵⁾ Fenner,⁽⁶⁶⁾ Anderson,⁽⁶⁷⁾ Ferguson 及び Merwin,⁽⁶⁸⁾ Ferguson 及び Bnddington,⁽⁶⁹⁾ Bowen 及び Greig,⁽⁷⁰⁾ Glaser,⁽⁷¹⁾ Greig⁽⁷²⁾ 等の諸氏は何れもこれに依れり而して變態溫度は田所,⁽⁷³⁾ Glaser,

Allen 及び White 氏等の如く、直接熱分析せるもの、其の他の諸氏の如く所要溫度に一定時間加熱し、急冷し顯微鏡的に測定する方法あり、Forestier 及び Chaudron⁽⁷⁴⁾ 兩氏は熱膨脹より測定し Schumacher⁽⁷⁵⁾ 氏は、硝子製真空球内のタングステンリボン上に試料を載せ、低壓の電源に依り極めて巧妙に、熔融溫度を測定し Johnson⁽⁷⁶⁾ 氏は黒鉛圓筒内の小孔より、熔融落下する熔體の溫度を測定し熔融點とせり。

1500°C 乃至それ以上の熔融溫度を有するものは、通常光學的高溫計、又は副射高溫計を使用す Doelter, Ashley, Greig⁽⁷⁷⁾ 等の諸氏は、これと熱電對とを併用せり。

熔融に要すべき爐は試料に依りて、適當なるを撰定するを要す、現今は廣く電氣爐を使用せられ眞空中熔融には他に適當なるものなし、上記の諸氏は多く熱源として炭素、白金、イリジウム、タングステン、モリブデン等の電氣抵抗を利用せり、比較的還元され易き試料、例へば酸化鐵、酸化チタン酸化滿俺等には、炭素抵抗を用ふるには、瓦斯を滲透せざる内管を用意するを要すべく、イリジウム白金等は最も便なるも價不廉にして、モリブデン、タングステン等は酸化を完全に防禦する設備を要する不便あり。

熔融用の容器は多くの研究者は形小なる、白金又は白金イリジウム坩堝、白金を鍍せる耐火坩堝黒鉛坩堝等を使用し、1500°C 以下に於ては純鐵⁽⁷⁸⁾坩堝を使用せるものあり、殊に白金屬は炭素爐に用ふるは危險にして還元瓦斯を全く遮斷するを要す。

以上の文献より見るも本系の研究に適合すべき電氣爐は、還元瓦斯を全く試料に接せしめざる目的上、白金屬、タングステン、モリブデン等の電氣抵抗を利用するか、又はカーボランダム、炭素等の抵抗を利用するとせば全く瓦斯を滲透せざる内管を要すべし、容器に至りては白金屬坩堝に匹敵するものなし、1600°C 乃至それ以下の溫度に於ては注意して行ふときは熱分析は可能なるべく、又は急冷法を以て熔融點を決定し、固態内の變態は他の物理冶金學的測定法を以てするも可なるべし。

(未完)

Table 1.

NATURAL MINERALS

NAME	CHEM. COMP.	CRYST. SYST.	SPEC. GRAV.	TRANSF. POINTS. C.	MELTING POINT. C.
Ilmenite	FeTiO ₂	Rhombohedral	4.77 Holden 1921	Miask 215° Königsberger 1910	1450° Brun 1902
				488° Lorenz & Nerz 1924	1723° Lorenz & Nerz 1924
Magnetite	FeO Fe ₂ O ₃	Tess.	5.17 Clarke 1924	Morian 530° Königsberger 1910	Morawitz 1145° Doelter 1901
				" 585° Weiss 1908	Mullato 1190-1250° " 1903-1904
				" 536° Curie 1895	Zermatt 1260° Brun 1902
					Mullato 1240-1280° Reiter 1906
				1473° Lorenz & Nerz 1924	
Hematite	Fe ₂ O ₃	Rhombohed	5.20 Clarke 1924	— 950°? LeChatelier 1887	Anzan 1350° Yamada 1926
					— 1160-1250° Inouye 1927
Arizonite	Fe ₂ O ₃ 3TiO ₂	Mono.	4.28 Polmer 1909	Elba 1300° Brun 1903	
					Waldenstein 1350-1400° Doelter 1903
Pseudo brookite	2Fe ₂ O ₃ 3TiO ₂	Rhomb.	4.39 Clarke 1924		
" Doss "	Fe ₂ O ₃ TiO ₂	Rhomb.	4.63 Doss 1892		
Janovsky	FeO 2TiO ₂	—	—		
Rutile	TiO ₂	Tetr.	4.23 Holden 1921		1566° Cusack 1899
" Brookite "	TiO ₂	Rhomb.	4.0 Clarke 1924		1980° Herold 1918
			3.82-3.95 Clarke 1924		
Anatase	TiO ₂	Tetr.	— 915° Schröder 1928		

ARTIFICIAL MINERALS

Ferrous Oxide	FeO		5.99 *Wyckoff and Crittenden 1925		1355° Herty and Fitterer 1929	1377° Oberhotter & Groebler 1927	1370° Tritton & Hansen 1924	1419° Ruff	1420° Internat. Crit. Tab. Vol. I. 1926						
					1527°, 1541° Hipert & Kohlmeier (in N ₂) 1909	1538° Goecke (4mm. Press.) 1911	1538° Ruff	1538° Internat. crit. Table Vol. I. 1926							
Magnetite	Fe ₃ O ₄	Tess.	5.16 Clarke 1888	570° Huggett & Chaudron 1927	570° Forestier & Chaudron 1925	590° Huggett & Chaudron 1925	1250-1300° Kohlmeier 1909	1028-1085° Kohlmeier 1909	1250-1350° "	950°? Goldschmidt 1920	1573° Lorenz & Nerz 1924	675°, 685° Forestier & Chaudron 1925	400° Blanc 1926	360° Brown & Furnas 1926	640° Keppeler & D'Ans 1908
				5.27* Harrington 1927	5.12 Schröder 1878	5.19 Kohlmeier & Hilpert 1910 (Melted)	3.86-3.95 (600° C) (amorph)	4.13 (800° C) 4.25 (1000°-1200° C) Rose 1844	4.26 Schröder 1859	4.17 Schröder 1859	3.84 Schröder 1859	4.37 Hautefeuille 1864			
Hematite	Fe ₂ O ₃	Rhombohed		1562-1565° Kohlmeier (in O ₂) 1909	1541° Hipert & Kohlmeier 1909	1548° Goecke (4mm. Press) 1911	1821° Lorenz & Nerz 1924	1548° Ruff	1566° Internat. Crit. Tab. Vol. I. 1926						
				1300-1400° (amorph) Ruff 1913	1700° (Crystalline) "										
Rutile	TiO ₂	Tetr.													
Brookite	TiO ₂	Rhomb.													
Anatase	TiO ₂	Tetr.													
Ferrous Ortho-titanate	2FeOTiO ₂	Rhomb.													

⊗ Amorphous TiO₂ heated at the indicated temp.

* Calculation.

REFERENCES FOR FIG. 1.

- | Nos. | References |
|-------|---|
| 1-5 | Analysed by Author |
| 6 | Stahl u. Eisen 35 (1915) 613 |
| 7 | Bachman, Yearbook of Amer. Iron Steel Ind. (1914) 370 |
| 8 | A. Cathrein, Zeit. Krist. Min. 12 (1887) 40 |
| 9 | E. Hussak, N. Jahrb. Min. Geol. Paläon (1904) I 112 |
| 10-15 | G. Doby and G. Melczer Zeit. Krist. Min. 39 (1904) 526 |
| 16-19 | S. H. Ball, U. S. Geol. Surv. Bull. 315 (1906) 206 |
| 20-21 | W. Manchot, Zeit. anorg. allgem. Chem. 74 (1912) 79 |
| 22-27 | C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 104 (1858) 503 |
| 28 | Crook and Jones Min. Soc. London 14 (1904) 165 |
| 29 | C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 104 (1858) 503 |
| 30-31 | Hintze, "Handb. d. Min." No. 515 p. 16 |
| 32-33 | W. M. Thornton, "Titanium." 1929, New York 161 |
| 34 | A. Cathrein, Zeit. Krist. Min. 8 (1884) 321 |
| 35 | J. J. H. Teall, Quart. J. Geol. Soc. London. 40 (1884) 640 |
| 36-37 | B. J. Harrington, Miner. Mag. 14 (1907) 273 |
| 38 | W. S. Bayley, Econ. Geol. 18 (1923) 382 |
| 39 | W. P. Headden, Am. J. Sci. (3) 41 (1891) 249 |
| 40 | T. L. Watson, Am. J. Sci. (4) 34 (1912) 509 |
| 41 | W. M. Thornton, "Titanium" 1929 New York 161 |
| 42-43 | G. Doby and G. Melczer, Zeit. Krist. Min. 39 (1904) 526 |
| 44 | C. Palmer Am. J. Sci. (4) 28 (1909) 353 |
| 45-46 | Analysed by Author |
| 47-49 | Dana, "System of Mineralogy" 1837-1868, 217-220 |
| 50-52 | H. S. Washington, U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 99 (1917) 1144-1147 |
| 53-61 | W. T. Schaller U. S. Geol. Surv. Bull. 509 (1912) 15-28 |
| 62 | B. Doss, Zeit. Krist. Min. 20 (1892) 574 |
| 63 | A. Koch, Tschermak's min. pet. Mitt. N. F. 1 (1878) 77 |
| 64 | Latterman, Tscher. min. pet. Mitt. N. F. 9 (1887) 47 |
| 65 | A. Cederström, Zeit. Krist. Min. 17 (1889) 133 |
| 66 | B. Doss, Zeit. Krist. Min. 20 (1892) 574 |
| 67 | A. Knop, Liebig's Ann. 123 (1862) 352 |
| 68 | T. L. Waston, Amer. Miner. 7. (1922) 186 |
| 69-72 | A. Labunzov. Trav. Musée. Min. Acad. Sci. U. S. S. R. 1 (1926) 35 |
| 73 | A. Knop, Lieb. Ann. 123 (1862) 352 |
| 74 | Virlet, Compt. rend. 22 (1846) 505 |
| 75-76 | A. Bianchi, Atti. Soc. ital. sc. nat. Milano 60 (1921) 127 |
| 77 | P. Ramdohr, N. Jahrb. Min. Geol. Prälön. B. B. 54 Abt. A., (1926) 324 |

Fig. 1

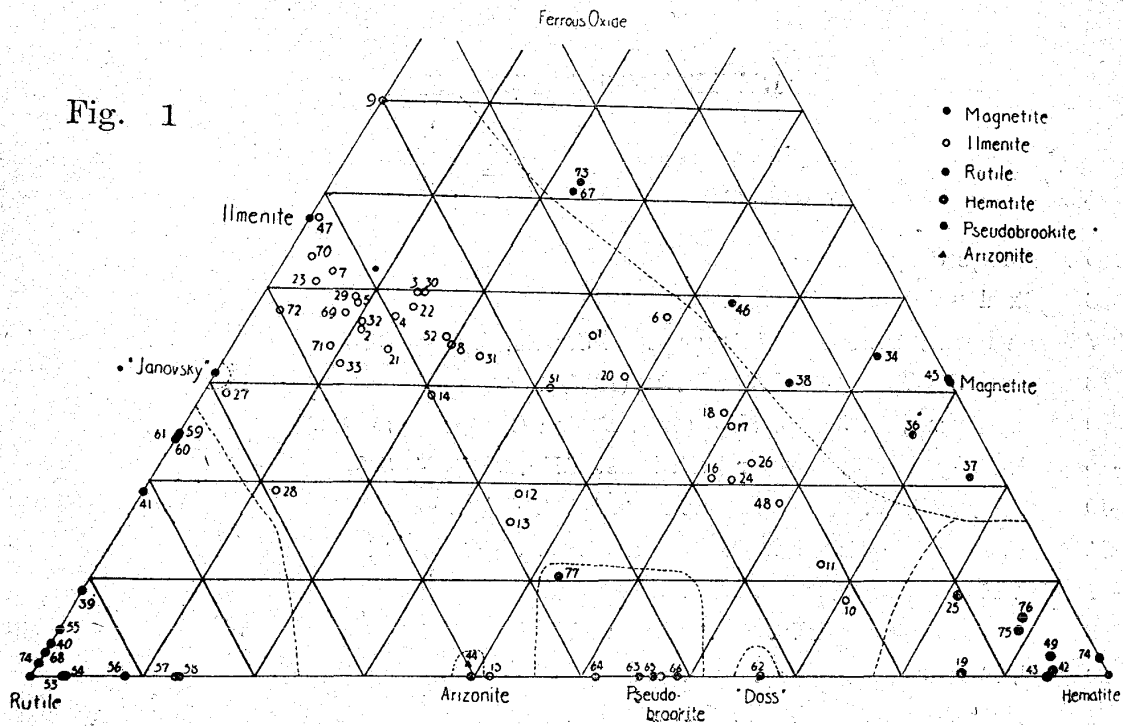
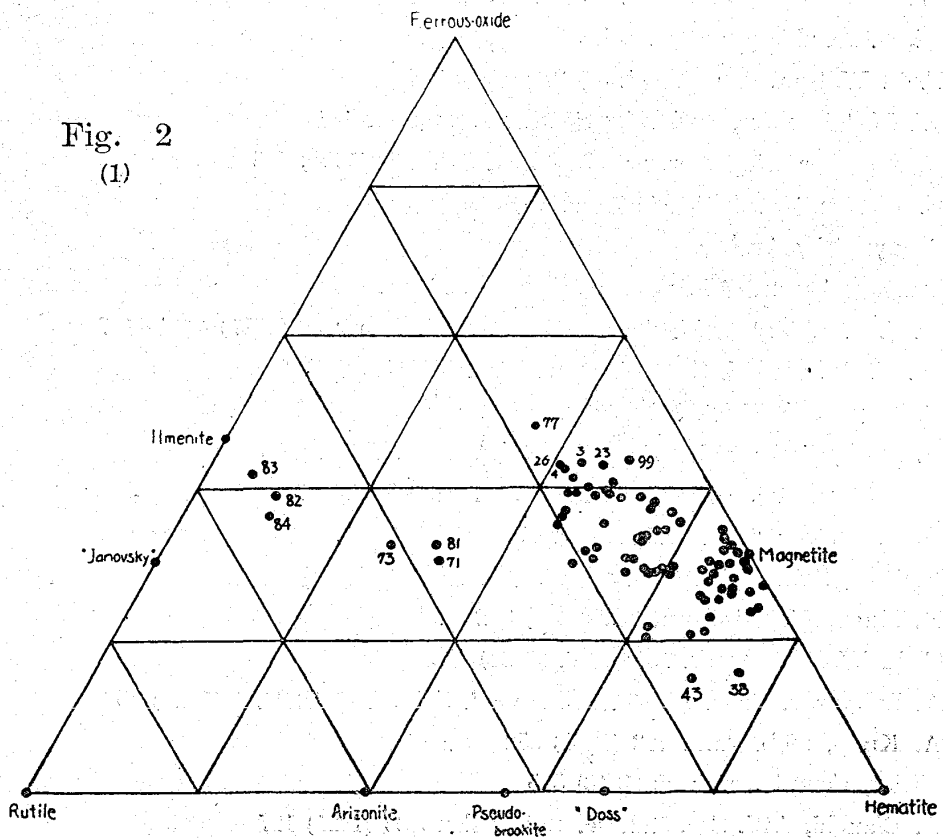


Fig. 2
(1)



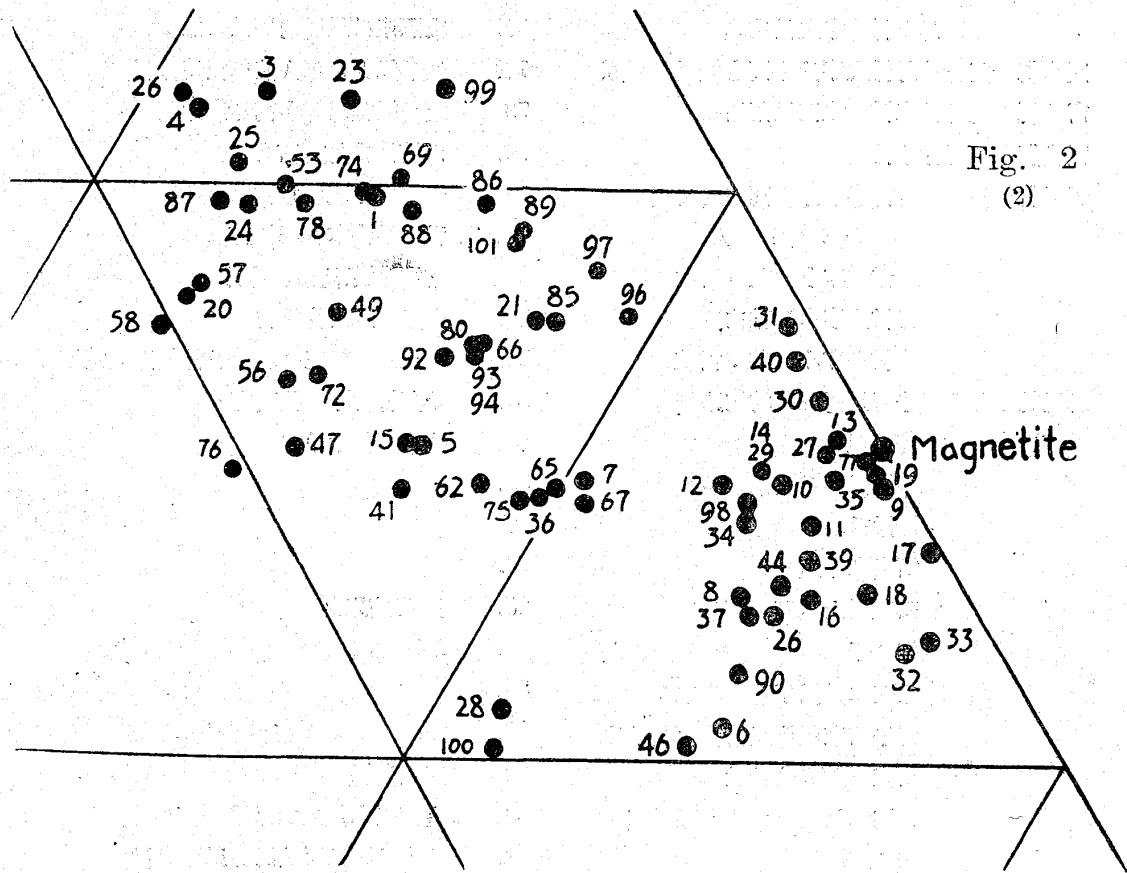


Fig. 2
(2)

REFERENCES FOR FIGURE 2.

Nos.	Localities	Nos.	Localities
1.	鹿兒島縣薩摩郡川内海岸浪打際	21.	鳥取縣東伯郡由良町比盤海岸
2.	" 熊毛郡北種子村安城金濱砂鑛區	22.	廣島縣比婆郡小奴可村
3.	" 上屋久村宮ノ浦鑛區	23.	鹿兒島縣揖宿郡山川村岡兒ヶ水子赤水長崎
4.	" 北種子村熊野ノ濱	24.	" 熊毛郡中種子村長濱
5.	岡山縣阿哲郡千尾村井原山岳の土砂中	25.	" "
6.	島根縣飯石郡吉田村栗原鑛區	26.	" 北種子村熊野ノ濱
7.	" 井手下鑛區	27.	福岡縣糸島郡北崎村海岸
8.	" 菅野鑛區	28.	島根縣能義郡布部村大字布部
9.	" 井村三谷鑛區	29.	" 川筋
10.	" 仁多郡三澤村峠鑛區	30.	" 比田村大字東比田字海田
11.	" 楮ヶ谷鑛區	31.	" 仁多郡鳥上村大字山ノ奥
12.	" 後谷鑛區	32.	" 阿井村眞砂
13.	" 飯石郡龜嵩村山似後鑛區	33.	" "
14.	" 大原郡日登村斐伊川鑛區	34.	" 赤目
15.	新潟縣刈羽郡石地町海岸浪打際	35.	" "
16.	島根縣仁多郡鳥上村竹崎字細谷	36.	" 眞砂
17.	" 大呂字瀧駒外二字	37.	青森縣下北郡地内
18.	" 竹崎龜石東山下ノ毛	38.	廣島縣比婆郡小奴可村大字小奴可
19.	" 斐伊川筋	39.	島根縣仁多郡八川村大字八川鳥越鑛區
20.	大分縣下毛郡大楠村東濱部大新田海岸	40.	" 駄床尻宮谷鑛區

- | | | | | |
|-----|----------------------|----------------|------|-----------------------|
| 41. | " | 鳥上村大字大呂山奥 | 71. | 支那産砂鐵 (内野氏寄贈) |
| 42. | 廣島縣比婆郡八針村大字油木間府鑛區上石原 | | 72. | 岩手縣九戸郡久慈五番坑赤目 |
| 43. | 宮城縣加美郡色麻村大字四釜荒川 | | 73. | 福島縣相馬郡小高町海岸 |
| 44. | 廣島縣双三郡作木村 | | 74. | 北海道山越郡石倉村 |
| 45. | 岩手縣九戸郡大野村字水澤金間部大露頭 | | 75. | 青森縣下北郡地内 |
| 46. | " | 金ヶ澤 | 76. | 秋田縣山本郡廉渡村 |
| 47. | " | 長田村大字小久慈五番坑 | 77. | 福岡縣糸島郡北崎村 |
| 48. | " | 大野村大字水澤袖山 | 78. | 鹿兒島縣川内地内 |
| 49. | " | 長内村大字小久慈一番坑 | 79. | " 熊毛郡北種子村熊野ノ濱 |
| 50. | 青森縣下北郡野牛百尺層尻屋崎道路側 | | 80. | 千葉縣君津郡佐貫町 |
| 51. | " | 海岸通 | 81. | 岐阜縣苗木地方 |
| 52. | " | 岩屋附近道路上 | 82. | " |
| 53. | " | 海岸砂中 | 83. | " |
| 54. | " | 富貴利露頭 | 84. | " |
| 55. | " | 研究所上露頭 | 85. | 島根縣眞砂 |
| 56. | " | 釜ノ平 | 86. | 北海道噴火灣 |
| 57. | " | 大畑二枚橋下 | 87. | 朝鮮 |
| 58. | " | 野牛研究所比選精鑛十噸平均 | 88. | Taranaki, New-Zealand |
| 59. | " | 研究所上赤色砂鐵 | 89. | 鹿兒島縣 |
| 60. | " | 大畑二枚橋シエモン澤露頭 | 90. | 臺灣淡水基隆間海岸 |
| 61. | " | 釜ノ澤 | 91. | 北海道渡島國龜田郡尻岸内村 |
| 62. | " | 下風呂上鑛 | 92. | " 茅部郡砂原 |
| 63. | " | 鹿橋蒲ノ澤間 | 93. | " 膽振國山越郡八雲村 |
| 64. | " | 蛇浦 | 94. | " " |
| 65. | " | 大間 | 95. | 島根縣仁多郡地内 |
| 66. | " | 易國間 | 96. | " 飯石郡地内 |
| 67. | " | 大畑二枚橋谷川斷崖露頭 | 97. | 鳥取縣日野郡地内 |
| 68. | " | 蛇浦 | 98. | " |
| 69. | " | 易國間杉ノ尻澤桑畑間谷川露頭 | 99. | 伊豆地方 |
| 70. | 青森縣下北郡野牛百尺層窓石 | | 100. | 廣島縣 |

備考. No. 1-70. 長谷川熊彦氏分析、製鐵所研究報告 Vol. 6. No. 1. (大正 15.) p. 12.

鐵と鋼 12 (大正 15.) p. 107.

No. 71-87. 著者分析、

No. 88. Heskett, J. A. J. Iron Steel Inst. 1 (1920).

No. 89-90. 製鐵所分析、 No. 95-98. 福岡鑛山分析、

No. 91-93. 室蘭工業所分析、 No. 99. 大河内、眞島、鐵と鋼 (大正 8.) p. 1117.

No. 94. 日本製鋼所分析、 No. 100. 製鐵所分析

1. 商工省提出昭和二年度第三回研究報告 pp. 4-12

2. H. Rose: Ann. Mines. 12 (1826) 300-301

3. C. Rammelsberg: Pogg. Ann. 104 (1858) 497-552

4. T. König and O. v. d. Pforten: Ber. deutsch. Chem. Ges. 22 (1889) 1485-94

5. A. Knop: Lieb. Ann. 123 (1862) 348-353

W. Manchot: Zeit. anorg. Chem. 74 (1912) 79-88

6. 商工省提出昭和三年度第三回研究報告 pp. 6-11

C. Rammelsberg: Pogg. Ann. 104 (1858) 497

- A. Cathrein: Zeit. Krist. Min. 8 (1884) 321-329
Neef: Zeit. deutsch. geol. Ges. 34 (1882) 470
R. küh: Tscher. min. pet. Mitt. N. F. 6 (1885) 121
J. J. H. Teall. J. Geol. Soc. London, 40 (1884) 651
F. Becke: Tscher. min. pet. Mitt. N. F. 7 (1885) 203-216
A. Cathrein: Zeit. Krist. Min. 12 (1887) 40-46
H. Rosenbusch: "Mikroskopische Physiographie der petrographische wichtigen Mineralien"
Stuttgart (1892) p. 246
A. Lacroix: "Mineralogie de France" III 1 (1901-09) p. 287
O. Mügge: N. Jahrb. Min. Geol. Paläon. B. B. 17 (1903) 344
E. Hussak: idem (1904) I 94-113
C. H. Warren: Am. J. Sci. [4] 25 (1908) 15-16
D. H. Newland: N. Y. State Mus. Bull. 119 Pt. 3 (1908) 151
J. T. Singewald: U. S. Bur. Mines Bull. 64 (1913) 31
S. Brunton: Econ. Geol. 8 (1913) 670
T. M. Broderick: Eidem 12 (1917) 663-696
C. H. Warren: idem 13 (1918) 419-446
B. Granigg: Met. u. Erz. 17 (1920) 57
井上及び梅津: 鐵と鋼 11年4月 (1922) 1-9
梅津: 鐵と鋼 13年8月 (1924) 1-24
長谷川: 製鐵所研究報告 Vol. 6 No. (1926) 28-32
P. Ramdohr: N. Jahrb. Min. Geol. Paläon. B. B. 54 Abt. A (1926) 320-379
A. Wandke: Econ. Geol. 21 (1926) 166-171
神山: 地質學雜誌 36卷24號 (1929) 12
7. C. H. Warren: I. c. (1918) 419
8. 商工省提出昭和三年度第四回報告 pp. 10-11 同昭和四年度第一回報告 pp. 19-20
H. W. Lindley: N. Jahrb. Min. &c. B. B. 53 Abt. A (1926) 323-360
P. Ramdohr: I. c. (1926) 362
9. P. Ramdohr: I. c. (1926) 335
10. J. T. Singewald: Econ. Geol. 8 (1913) 207
11. Janovsky: Ber. Akad. Wien. 80 (1) (1880) 34
12. E. Hussak: Miner. Mag. 7 (1898) 30-32
13. Hautefeuille: Ann. chim. phys. 4 (1865) 4, 129
14. O. Mügge: I. c. (1903) 376
T. L. Watson: Amer. Miner. 7 (1922) 185
W. T. Schaller: U. S. Geol. Surv. Bull. 509 (1912) 22-25
V. Goldschmidt and R. Schröder: Beitr. Krist. Min. (1919-24) 2.110-117
15. G. Seligman: Zeit. Krist. Min. (1887) 335-343
O. Mügge: I. c. (1903) 352
H. Bücking: Zeit. Krist. Min. 1 (1877) 562-582
W. S. Bayley: Econ. Geol. 18 (1923) 382-392
16. H. Bücking: I. c. (1877) 577
O. Mügge: I. c. (1903) 376
17. Hautefeuille: Ann. chim. phys. (1864) 129

18. C. Rammelsberg: I. c. (1858) 532
19. C. Palmer: Am. J. Sci. [4] 28 (1909) 353-356
20. Mackintosh: idem [3] 29 (1885) 42
21. A. Koch: Tscher. min. pet. Mitt. 1 (1878) 77
22. A. Frenzel: idem 14 (1894) 121-130
23. B. Doss: Zeit. Krist. Min. 20 (1890) 566
24. J. Königsberger and K. Schilling: Zeit. Elektrochem. 16 (1910) 162
25. H. Mark and P. Rosband: N. Jahrb. Min &c. B. B. 54 Abt. A (1926) 127-164
26. S. Brunton: I. c. (1913) 670
27. H. Bücking: I. c. (1877) 575
- O. Mügge: I. c. (1903) 344
- T. M. Broderick: Econ. Geol. 14 (1919) 353-366
- idem 20 (1925) 587-596
- G. Gilbert: idem 22 (1927)
- idem 20 (1925) 587-596
- idem 14 (1919) 353-366
- P. Ramdohr: I. c. (1926) 362, 375
- J. W. Gruner: Econ. Geol. 17 (1922) 1-14
- idem 21 (1926) 375
28. T. M. Broderick: I. c. (1919) 353
- P. Ramdohr: I. c. (1926) 362-
29. J. W. Gruner: I. c. (1926) 375, I. c. (1922) 13
30. J. W. Gruner: idem
31. G. Gilbert: I. c.
32. T. M. Broderick: I. c. (1919) (1925)
33. P. Ramdohr: I. c. (1926) 362
34. R. B. Sosman and T. C. Hostetter: J. Am. Chem. Soc. 38, 4 (1916) 807-833
- Trans. Am. Inst. Min. Eng. 58. (1916) 409, 434
35. G. G. Brown and C. C. Furnas: Trans. Am. Inst. Min. Eng. 18 (1926) 309-346
36. L. Blanc: Ann. chim. 6 (1926) 182-243
37. H. Forestier and G. Chaudron: Compt. rend. 180 (1925) 1264
38. idem 181 (1925) 509
39. idem
40. J. Huggett and G. Chaudron: Compt. rend. 184 (1927) 199-201
- H. Groebler and P. Oberhoffer: Stahl u. Eisen, 47 (1927) 1984-88
- H. Groebler: Zeit, Physik, 48 (1928) 567-570
41. 商工省提出昭和三年度第一回報告 pp. 2-4 記載の文献参照
- E. F. Herroun and E. Wilson: Proc. phys. Soc. 41 (1928) 100-111
42. H. Abroham and R. Planiol: Compt. rend. 180 (1925) 1328-1329
43. R. W. G. Wyckoff and E. D. Crittenden: Zeit. Krist. 63 (1926) 144-147
44. See H. C. Herty and, G. R. Fittler: Ind. Eng. Chem. 21 (1929) 51-57
45. J. B. Ferguson: J. Wash. Acad. Sci. 15 (1925) 279-280
46. P. T. Walden: J. Am. Chem. Soc. 30 (1908) 1350-1355
- R. B. Sosman and T. C. Hostetter: I. c. (1916) 807
- E. Greulich: Zeit. anorg. Chem. 159 (1926) 65-77

- A. Simon and T. Schmidt: *Kolloidzeitschr.* 36 (1925) 65-80
47. W. P. Headden: *Amer. Miner.* 6 (1921) 100-103
M. Maclay: *N. Jahrb. Min. &c.* (1885) II 88
48. P. Ramdohr: *I. c.* (1926) 329
49. A. Binachi: *N. Jahrb. Min. &c.* (1924) 33
50. 商工省提出昭和三年度第三回及第四回報告及昭和四年度第一回報告
C. H. Warren: *I. c.* (1918)
P. Ramdohr: *I. c.* (1926)
51. Groth: *Tabell. übersicht d. Miner.* 45 (1898) 113
C. H. Warren: *I. c.* (1912) (1918)
H. Schneiderhöhn: "Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen &c." Berlin (1922) pp. 252-255
A. Lacroix: "Mineralogie de Madagascar" 2 (1922) 264
P. Ramdohr: *I. c.* (1926)
F. F. Osborne: *diss. Yale. Econ. Geol.* 23 (1928) 442
52. J. H. L. Vogt: *Zeit. prakt. Geol.* (1893) 4-11, *idem* (1894) 381-399
idem (1910) 59-67, *Geol. Mag.* 9 (1892) 82-86
H. Sjögren: *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 38 (1908) 766-835
D. H. Newland: *Econ. Geol.* 18 (1923) 291-296
J. T. Singewald: *Zeit. prakt. Geol.* (1913) 279-280, *Econ. Geol.* 7 (1912) 560-573
53. Hesse: *Jahresb.* (1856) 839
54. H. O. Hofman: "General Metallurgy" (1913) 438
55. See U. S. Bur. Mines. *Bull.* 129 (1918) 多數の文献あり
56. H. O. Hofman: *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 29 (1899) 682
57. O. Boudourd: *J. Iron. Steel. Inst.* 1 (1905) 339-378
58. R. Rické: *Trans. Am. El. Chem. Soc.* 11 (1907) 294
59. A. T. French: *Min. Sci.* 61 (1910)
60. C. H. Fulton: *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.* 44 (1912) 751
61. C. Doelter: *Tscher. min. pet. Mitt. N. F.* 20 (1901) 210, *idem* 22 (1903) 297
62. E. T. Allen and W. P. White: *Am. J. Sci.* [4] 27 (1909) 1, *idem* 21 (1906) 89
63. H. H. Reiter: *N. Jahrb. Min. &c. B. B.* 22 (1906) 183
64. N. L. Bowen: *Am. J. Sci.* [4] 33 (1912) 551, *idem* 35 (1913) 577, *idem* 38 (1914) 207, *idem* 39 (1915) 175
65. G. A. Rankin: *idem* 39 (1915) 26
66. C. N. Fenner: *idem* 36 (1912) 331
67. O. Anderson: *idem* 39 (1915) 407
68. J. B. Ferguson and H. E. Merwin: *idem* 46 (1918) 417
69. J. B. Ferguson and A. F. Buddington: *idem* 50 (1920) 131
70. N. L. Bowen and J. W. Greig: *J. Am. Cer. Soc.* 7 (1924) 238
71. O. Glaser: *Centralb. Min. Geol. Paläon.* (1926) Abt. 2, 81-96
72. J. W. Greig: *Am. J. Sci.* [5] 15 (1927) 375, 473, *idem* 13 (1927) 1-44
73. 田所: 製鐵所研究報告 No. 4-2 (大正 13, 1924)
74. H. Forestier and G. Chaudron: *I. c.* (1925) 509, 1264
75. E. E. Schumacher: *J. Am. Chem. Soc.* 48 (1926) 596-404
76. W. M. Johnson: *Electrochem. Met. Ind.* IV. 7 (1906) 262
77. H. E. Ashley: *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 31 (1901) 885
78. J. R. Cain: *Chem. Met. Eng.* 23 (1920) 879-882