論文

珪ニッケル鉱石の構成鉱物について*

— フェロニッケル製錬に関する基礎的研究 (第1報) —

松 森 豊 己¹

Constituent Minerals of Siliceous Ni Ores — Fundamental study on Fe-Ni smelting (1st Report) —

by Toyomi MATSUMORI¹

1. Engineering Dept., Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., 1-5-8 Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo 104-8365

The Oheyama plant of Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd. produces ferro-nickel granules by the Oheyama Process (the world's only method for smelting siliceous nickel ores with a rotary kiln) for self-consumption to make finished stainless steels in Kawasaki plant. Siliceous nickel ores imported from New Caledonia, Indonesia and Philippines are composed of various minerals and their chemical compositions largely vary depending on mines as well as working places, which causes smelting operations very vulnerable. Constituent minerals of New Caledonian ores were investigated by X-ray diffraction method to understand the properties of the siliceous nickel ores and the following results were obtained.

- (1) Main constituent minerals are garnierite, serpentine, goethite and silica.
- (2) Garnierites are consisted of such types as 7 Å, 10 Å, 14 Å and 12 Å which represent X-ray reflection positions from the base planes of phyllo-silicates, while serpentines are consisted of 7 Å and 14 Å.
- (3) Ni in the ores is concentrated in phyllo-silicates such as garnierites and serpentines, while Fe is concentrated mainly in laterite ore whose main constituent mineral is goethite.
- (4) A good relationship between Ni content and crystal structure is observed.

KEY WORDS : Siliceous Nickel Ore, Fe-Ni Smelting, Constituent Minerals, Garnierite, Serpentine, Goethite

1. 緒 言

ニッケル製錬には硫化鉱を原料にするものと、酸化鉱を原料にするものとがある。後者はさらに珪ニッケル鉱石を原料にするものと、ラテライト鉱石を原料にするものとに分けられる。これら三種類の原料は全く異質であるうえ、同じ原料でも産地によりかなり性状を異にするため、それぞれに鉱石の特徴に合わせた製錬方式が採られ、現在世界には20通りほどのNi製錬方法がある。そして硫化鉱からは主に金属ニッケルが、珪ニッケル鉱石からはフェロニッケルが、ラテライト鉱石からは金属ニッケルおよび酸化ニッケル等が生産され、各鉱石からのNi生産比率はおおよそ5:4:1となっている(三菱商事, 1998)。

日本冶金工業(株)大江山製造所では、京都府北部にある大江山鉱山の珪ニッケル鉱石(0.4~0.7% Ni)を処理するため、1942年クルップレン法をドイツから導入してフェロニッケル粒の生産を始めた。1945年に操業は一時中断されたが、1950年川崎製造所で我が国初のアーク炉によるステンレス酸素製鋼法に成功したのをきっかけに、1952年に原料鉱石をニューカレドニアからの高品位珪ニッケル鉱石に切替え、大江山製造所を再開した。以後

ステンレス鋼の急速な成長に支えられながら、現在の大江山法を確立するに至っている(日本冶金, 1985)。現在珪ニッケル鉱石からのフェロニッケル製錬は世界的に電気炉熔融法が主流となっているが、そうした中であって大江山法は、ロータリーキルンを用いた世界唯一の半熔融製錬法としてその独自性を保持している。その大きな特徴は製錬に電力を使用せずエネルギーコストが安いこと、C, Si, Pといった不純物をほとんど含まない粒径0.5~20mmのフェロニッケル粒が直接生産でき、ステンレス鋼精練時にAOD炉で冷材としてそのまま使用できること等であるが、反面ロータリーキルン特有の原料の炉壁付着による操業トラブルや、電気炉製錬に比較して収率面で劣る等の問題を抱えている。

現在鉱石はニューカレドニア、インドネシア、フィリピン等から輸入しているが、産地、また同じ産地でも切羽によってその化学組成は大きく変動し、それはキルン操業にも融点、収率、エネルギー原単位、生産性といった面で大きな影響を及ぼす。したがって諸々の操業改善を進め、安定操業を実現するためには、まず鉱石の還元メカニズム、スラグ生成メカニズム、またスラグの融点に及ぼす影響等をよく理解することが重要であるが、珪ニッケル鉱石は多くの鉱物から構成される複雑鉱物であり、なかなかそうした問題の解明が難しく、関連する文献類も皆無に近いのが実状である。そこで本研究ではまず鉱石の性状をよく理解する目的から、長年にわたり入荷した鉱石の中から採取した特徴的な鉱物を対象に、X線回折、化学分析によりその分類を行い、鉱石を特徴づける主要構成鉱物の解明を試みた。

* 1998年10月13日受付 1999年3月5日受理

1. 正会員 日本冶金工業(株)技術部 部長

[著者連絡先] FAX 044-271-3381 (日本冶金工業)

キーワード: 珪ニッケル鉱石, フェロニッケル製錬, 構成鉱物, ガーニエライト鉱, 蛇紋石, 針鉄鉱

2. 珪ニッケル鉱石

酸化ニッケル鉱床は高温多湿地帯で、超塩基性岩であるかんらん岩が長年月にわたって大自然の風化作用を受け、水溶性成分(Fe^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Mg^{++} , Si^{++++} 等)が雨水、地下水によって溶出、移動、析出を繰り返しながら形成されたものといわれ、母岩の性状、地形、気候等の影響差があるものの、大体 Fig. 1 に示すような地表から褐鉄鉱層、ラテライト鉱石層、珪ニッケル鉱石層を形成して賦存することが知られている (Boldt,

Table 1 Typical chemical compositions of siliceous Ni ores (mass %)

District	Ni	Fe	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃
New Caledonia	2.40	9.42	26.09	44.86	0.73	0.08	0.88
Indonesia	2.34	13.85	21.39	41.61	2.68	0.59	1.25
Philippines	2.33	16.31	19.72	41.12	1.09	0.04	1.29

Fig. 1 Schematic section of a lateritic nickel deposit.

Fig. 2 X-ray diffraction chart of a siliceous Ni ore from New Caledonia.

Fig. 3 Thermal differential chart of a siliceous Ni ore from New Caledonia.

1967). 各層は必ずしも明確に区分されるわけではないが、処理対象となる珪ニッケル鉱石層は Ni が最も濃縮し、Fe 品位が比較的低位でフェロニッケル製錬に適し、褐鉄鉱層、ラテライト鉱石層を除去した後に採掘される。鉱石は 30 % 前後の水分を含み、機械的ハンドリングが厄介な粘着性に富んだ粉塊混合体である。各産地の鉱石の代表的化学組成を Table 1 に、またニューカレドニアからの入荷鉱石について X 線回折、示差熱分析を行った例を Fig. 2, Fig. 3 に示す。X 線回折の結果より鉱石は serpentine (蛇紋石), talc (滑石), α -quartz (石英) より構成されることが分かるが、一方示差熱分析からは goethite (針鉄鉱) の存在するのも認められる。ただ鉱石の山をよく観察すると、同じ緑色鉱物 (ガーニエライト鉱) といっても、鮮緑色のものから淡緑色のもの、多孔質なものから緻密なもの多様であり、鉱石は多種類の鉱物から構成されていることが分かる。

珪ニッケル鉱石の構成鉱物の解明を行うに際し、まず固形鉱物と粘土状鉱物の違いを調べてみた。ニューカレドニアから入荷した鉱石の代表サンプルを作製する過程で得られる -20 mm 粗砕鉱石を分取し、それを湿式で篩い分け粒度別に化学分析、X 線

Table 2 Chemical compositions of each grain size of a siliceous Ni ore (mass %)

District	Grain size (mesh)	Ni	Fe	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
New Caledonia	Primary ore	2.40	11.7	23.2	41.5	0.61	0.49
	2.5~6	2.40	7.9	26.3	50.3	0.51	0.11
	100~200	2.15	10.0	16.1	55.1	0.53	0.13
	325~400	2.38	15.8	15.6	44.9	0.77	0.10
	-500	2.91	26.8	13.1	28.3	1.88	0.21

Fig. 4 X-ray diffraction charts of each grain size of a siliceous Ni ore.

回折を行った。その結果を Table 2, Fig. 4 に示すが、Table 2 より微粒になるにつれFe, Al_2O_3 成分が増え、 MgO , SiO_2 成分が減少すること、すなわちラテライト鉱石の比率の増すことが分かる。しかし 500 mesh 以下の微粒部でも、例えば Table 3 の試料 No. 47 のラテライト鉱石に比べればNi品位はかなり高く、Fe品位もまだ大分低いこと、また SiO_2 , MgO 等の珪酸塩成分もかなり存在することが分かる。粒度別 X 線回折の結果もあり粒度間の差はなく、500 mesh 以下の微粒部においてわずかに serpentine のピーク高さが低くなり、goethite の出現が認められるのみである。つまり珪ニッケル鉱石の微粒部分も、ほとんどは固形鉱物の粉化したものから構成されると考えられ、したがって鉱石中から採取した特徴的固形鉱物を調べることで、珪ニッケル鉱石全体の構成鉱物をおおよそ推定できると判断した。

Table 3 Chemical compositions of sample minerals (mass %)

Minerals	No.	Ni	Fe	MgO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3
Garnierite*								
	1	35.61	0.53	4.73	39.40			
	2	29.66	0.10	7.89	45.38			
	3	29.74	0.49	8.64	42.76			
	4	27.11	0.13	8.43	48.74			
	5	30.64	0.23	5.85	46.70			
(7 Å + 10 Å)	6	24.33	0.21	13.94	44.64	0.28	0.40	0.04
	7	35.52	0.57	4.68	38.30			
	8	21.07	0.33	14.54	48.20			
	9	13.31	1.03	26.35	42.76	0.28	0.20	
	10	20.94	0.57	17.13	44.92	0.14	0.39	
	11	15.02	0.29	19.98	50.96	0.22	0.37	
	12	12.22	1.27	26.38	45.28			
	13	6.89	2.96	29.97	41.98			
(7 Å)	14	4.31	3.78	34.09	40.02	0.35	0.28	
	15	9.42	1.60	30.30	41.76	0.27	0.32	
	16	19.69	0.44	15.06	50.12	0.26		
(10 Å)	17	9.92	0.27	21.85	57.08			
	18	12.84	0.31	17.71	57.96			
(14 Å)	19	35.40	0.50	6.29	34.90	0.20		
	20	38.62	0.66	3.91	35.98			
	21	8.76	0.65	17.02	47.84	0.50	0.68	
	22	20.71	0.69	10.69	46.24	0.50		
(12 Å)	23	22.01	0.23	11.40	48.80			
	24	15.19	0.54	16.37	52.16	0.26	0.28	
	25	23.54	0.39	10.69	48.60	0.19	0.39	
	26	6.81	0.21	20.34	55.42	0.22	0.37	
Serpentine*								
	27	3.54	3.03	28.25	50.21	0.29		
	28	3.24	11.20	24.21	42.09	0.40		
	29	1.17	4.24	36.73	42.49	0.56		
(7 Å)	30	3.21	3.12	29.34	46.22			
	31	5.17	3.09	31.96	41.82			
	32	3.47	2.15	36.05	42.30	0.30	0.27	
	33	2.63	4.56	35.63	40.04	0.19	0.39	
	34	2.46	4.28	35.54	40.44	0.32	0.30	
	35	5.20	4.28	32.96	39.92	0.27	0.11	
	36	4.84	5.28	31.01	39.12	1.37	0.37	
(14 Å)	37	4.95	13.57	20.74	39.86	0.75	0.42	
	38	2.22	5.04	33.58	41.60	0.30	0.37	
Chocolate								
	39	9.62	25.80	6.84	29.29	0.75	0.45	
	40	20.61	14.10	7.28	34.48	0.62	0.79	
	41	15.66	25.38	4.61	26.98	1.05	0.37	
	42	16.84	22.52	4.77	30.51	0.17	0.12	
	43	5.07	18.97	16.64	38.42	0.30	0.30	
Goethite								
	44	0.38	57.90	tr	1.04	4.26		
(Limonite)	45	0.65	51.77	0.83	2.04	3.23		
	46	0.40	52.13	0.36	0.92	4.65	tr	4.72
(Laterite)	47	1.41	50.45	1.28	3.18	4.48	0.43	
α -Quartz	48	0.30	0.42	2.04	95.50	0.65	0.30	
	49	0.74	1.34	1.69	93.52	0.37		
Olivine	50	0.31	4.75	42.63	38.68	0.65	0.51	
	51	0.29	6.55	45.21	36.44			
Enstatite	52							
	53							
	54							
Chromite	55		20.24	8.19	0.28	14.36	0.77	42.11

* Å-values represent characteristic X-ray reflection positions from base planes of layer structures of phyllo-silicates

3. 試料および実験方法

3・1 試料

鉱石中の固形鉱物に関しては、過去より多年にわたり採取した多くの試料があり、それらの中から特にニューカレドニア産の鉱物 55 種類を選び、X 線回折、化学分析等を実施することでそれらの分類を行った。Table 3 に各試料の化学分析の結果を分類ごとに示す。ただし表中のチョコレート鉱、褐鉄鉱、ラテライト鉱石、クロム鉄鉱等については入荷鉱石からは採取が難しく、現地に出向いた折りに採取したものであるが、珪ニッケル鉱石の成り立ちを理解するのに重要と考え試料に加えた。またがんか輝石の 3 試料については分析を行っていない。なお表中 Å で示す値はフィロ珪酸塩鉱物、すなわち積層結晶鉱物（須藤，1974）の X 線回折における底面反射位置（層格子高さ）を示し、鉱物の分類に利用した。

3・2 実験方法

供試鉱物は粗砕後小型振動ミルで微粉砕し、さらにメノウ乳鉢でよく磨り潰した後、X 線回折、示差熱分析あるいは化学分析に供した。小型振動ミルは HEIKO 製作所製の Ti-100 型（20 cc × 2 連；200 W）で、一方 X 線回折装置およびゴニオメーターはそれぞれ理学電機製の D-3F 型、SG-7 型で、Co 管球を用いた。

4. 実験結果

珪ニッケル鉱石の構成鉱物として以下のものが確認された。

(1) ガーニエライト鉱 Fig.1 の珪ニッケル鉱石層の中에서도、その底部の母岩（かんらん岩）の亀裂に沿って晶出する 2 次

Fig. 5 X-ray diffraction charts of a few types of garnierites.

Table 4 Comparison of X-ray diffraction peaks of garnierites which have characteristic peaks at 7 Å and 10 Å

7Å+10Å (No. 2)		7Å (No. 14)		10Å (No. 16)		Chrysotile (10-380)		Talc (3-0881)	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
10.4	100			10.1	100			9.3	48
7.34	44	7.29	100			7.36	100		
4.56	64	4.56	27	4.53	55	4.56	50	4.58	64
3.66	22	3.65	72			3.66	80		
3.20	28			3.18	40			3.13	40
2.62	77	2.58	15	2.58	58	2.60	40	2.62	32
2.48	80	2.50	23	2.47	56	2.50	50	2.49	100
		2.45	47			2.45	65		
		2.09	9			2.09	40		
						1.96	70		
1.72	9	1.74	5	1.71	8	1.74	40	1.72	11
1.53	78	1.53	20	1.53	71	1.53	65	1.53	64
						1.32	40	1.32	11
1.31	18	1.31	7	1.31	16	1.31	40	1.30	13

Table 5 Comparison of X-ray diffraction peaks of garnierites which have characteristic peaks also at 14 Å and 12 Å

14Å (No. 19)		12Å (No. 25)		Antigorite (9-444)		Saponite (13-595)	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
14.6	21					12.1	100
		12.36	100				
10.2	24	10.2	37				
7.34	100	7.34	19	7.33	100	7.47	10
4.75	69	4.53	21	4.60	60	4.50	25
3.63	100	3.67	16	3.66	100	3.75	30
		3.18	20			3.20	35
2.86	21			2.865	5		
2.65	10	2.60	20	2.623	30	2.62	30
2.49	27			2.502	100		
2.42	100	2.44	19	2.425	10	2.449	25
				2.335	70		
2.15	14			2.149	60		
		2.07	5			2.07	20
1.82	28			1.815	5		
1.79	10			1.791	10		
1.53	19	1.52	16	1.535	80	1.52	16
1.50	20			1.501	70		
1.45	34			1.452	2		
1.40	4			1.415	20		
1.29	5	1.31	4	1.309	50		

的鉱物で、Ni が最も濃縮した NiO-MgO-SiO₂-H₂O 系の緑色鉱物である。Ni 含有量は Table 3 から分かるように 4~40 % とその変動は極めて大きい。

木下・田中 (1960 a), 木下ら (1960 b) によると、緑色ガーニエライト鉱には 7 Å に底面反射を持つ蛇紋石型と、10 Å にそれを持つ滑石型があり、通常両者は共生しそれぞれが単独に存在することは希で、中には 17 Å の規則的混合層鉱物を形成するものもあるという。本研究でも木下らの解析法に習い試料を底面反射のピーク位置で整理したところ、全試料 26 個の内 12 個は木下らと同様 7 Å, 10 Å に顕著な反射ピークを示した。ただ 7 Å, 10 Å に単独のピークを持つものもそれぞれ 3 個ずつ観察され、その他 14 Å にもピークのあるもの 2 個、12 Å にもピークのあるもの 6 個等も観察された。それぞれの代表的 X 線回折チャートを Fig. 5 に示す。

まず 7 Å + 10 Å 型、7 Å 型および 10 Å 型、それぞれの回折ピーク位置を表示すると Table 4 のようになる。7 Å 型の特徴的回折線は 7.3, 3.65 および 2.45 Å, 10 Å 型のそれは 10.0 および 3.2 Å で、他の回折ピークの位置、強度、形状はお互いに類似するものが多く、区別が難しい。ASTM カードによる同定の結果、7 Å 型は serpentinite (蛇紋石; Mg₃Si₂O₅(OH)₄) と、10 Å 型は talc (滑石; Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) と同じ結晶構造をとることが分かった。すなわち前者は SiO₂ が形成する 4 面体シートと、連結によらない頂点 (O) とその同一面上の (OH), およびその上に並ぶ

(OH) イオン面とが作る 6 配位位置 (2O + 4(OH)) に、Mg イオンが入った 8 面体シート (ブルーサイト層) とが 2 層構造 (1:1 型) を形成したもので、一方後者はお互いに頂点 (O) を向き合わせた 2 つの 4 面体シートと、その間に頂点 (O) とその同一面にある (OH) とが作る 6 配位位置 (4O + 2(OH)) に、Mg イオンが入った 8 面体シート (ブルーサイト層) とが 3 層構造 (2:1 型) を形成したものである (須藤, 1974) (森本ら, 1986)。Ni は 8 面体イオンである Mg を置換して存在すると考えられる。

次に 14 Å に回折線の現れるものと、12 Å に回折線の現れるものとの回折ピーク位置を Table 5 に示す。14 Å 型は 14 Å の回折ピークそのものはそれほど高くないが、全体に回折ピークは鋭く高いものが多い。X 線回折データによる同定では ASTM カード (9-444) の 6 層構造の orthoantigorite, 須藤 (1967 a) の例示する緑泥石がピーク強度に若干差異はあるものの比較的よい一致をみた。ただ ASTM カード (9-444) には面指数 (006) からの回折線 (7.33 Å) しか記載されず、14.6 Å のピークは載っていないが、ピーク位置的には orthoantigorite の方がはるかによい一致をみた。フィロ珪酸塩鉱物は 2 層構造、3 層構造といった単位構造が積層をなして構成され、その積層状態には変化が生じやすい (須藤, 1974) というが、serpentine の中には 14.6 Å の層格子高さを示す chrysotile とか、前述の 6 層構造 (43.6 Å) を示す orthoantigorite の存在も知られており (須藤, 1964 a), また 14.6 Å は 7.3 Å のちょうど 2 倍に相当するところから、serpentine の多層構造物ではないかと考えられる。この 14 Å 型には 10 Å 型も少し共存しているのが認められ、結局多層構造の serpentinite (14 Å 型) と 10 Å 型が共生したものではないかと考えられる。

一方 12 Å 型に関しては 12 Å の回折ピークが最も高く、またすべての試料に若干の SiO₂ の混入が認められる。12 Å 付近に底面反射を持ち比較的回折ピークの一致するものとしては、montmorillonite 群の滑石誘導体である saponite (Mg₃(Al_{1/3}, Si_{11/3})O₁₀(OH)₂Na_{1/3}; ASTM カード 13-595) が考えられた。ただ saponite は一般に 3 層構造の層間域に水層と交換性イオンを有するが (須藤, 1974), Table 3 の分析値 (No. 21~26) を見る限り、交換性イオンの一つ CaO の含有量は 7 Å 型、10 Å 型等と比較しても決して多くはない。これは Si あるいは Mg を置換して電荷の不足を引き起こす Al (須藤, 1967 b) の含有量が、他の試料と比較してもほとんど変わらず、したがって交換性イオンも極めて少ないものと考えられ、実際そうした saponite も存在するようである (須藤, 1967 c)。つまり本試料は層間域にほとんど水層のみを有する構造体ではないかと考えられる。saponite 以外の回折線はほぼ 7 Å 型と 10 Å 型に合致することから、結局この鉱物については 12 Å 型に 7 Å 型、10 Å 型が共生したものと考えられる。

なお珪ニッケル鉱石中の Ni 含有量は大体 2.3~2.4 % であることを考えると、Ni 品位の高いガーニエライト鉱の鉱石構成量は少ないといえる。

(2) 蛇紋石 黄褐色の比較的柔らかい鉱物で、やはり Ni が濃縮した主要鉱物である。かんらん岩、あるいはその蛇紋石化したものが、地表から順次地下に向かって風化浸食を繰り返しつつ、Fe リッチな層と Ni リッチな層に分離される過程で、その中間、すなわち珪ニッケル鉱石層上部に残留したものと考えられる。Table 3 から分かるように、ガーニエライト鉱に比較すると Ni 含有量は 2~5 % とかなり低い変動は小さく、一方 Fe 含有量はガーニエライト鉱の 0.1~3 % に対し 2~5 % とやや多く、

Fig. 6 X-ray diffraction charts of two types of serpentines.

Fig. 7 X-ray diffraction chart of a chocolate.

ものによっては10%を超えるものもある。またNiによる置換量が少ないMgO含有量の多いことが分かる。Fig. 6に代表的なX線回折図を示すが、全試料11個の内2個に14 Å型が認められた。いずれも回折ピークはガーニェライト鉱に比較するとかなりシャープで、ときに少量含まれる α -quartz以外は7 Å型はchrysotileの回折線に、14 Å型はorthoantigoriteの回折線によく合致した。

なおNi含有量から推して、鉱石中のNiのほとんどはこの蛇紋石からもたらされるものと考えられる。

(3) チョコレート鉱 これは現地において発見採取したもので、母岩の割れ目を満たすように存在し、見た目が黒褐色でチョコレートに似ているところから、現地でそう呼ばれていたものである。該当する鉱物名が見当たらないため“チョコレート鉱”と仮称する。Table 3から分かるようにNi含有量は5~20%と多く、Ni濃縮鉱物の一つに挙げられるが、Fe含有量は14~25%と非常に多いのが特徴的である。Feは母岩から風化分泌する際真っ先に沈殿するため、通常は酸化ニッケル鉱床の上部に集積するといわれるが、このようになり深部でガーニェライト鉱と同様の析出状況を示すものがあることは、非常に興味深い。ただ量的にはあまり多くないと考えられる。Fig. 7に示すX線回折図によると、talc (10 Å型ガーニェライト鉱)とgoethiteの共生したものであることが分かるが、Fig. 8に示す同一試料の示差熱分析によると、serpentine (7 Å型ガーニェライト鉱)も少量存在することが分かる。因みにこのチョコレート鉱中のNiが、ガーニェライト鉱部と針鉄鉱部にどのように分配されているか分析値から推定してみた。チョコレート鉱には α -quartzの混在するものがあるため、計算にはX線回折により α -quartzをほとんど含まない試料No. 42を選んだ。Table 3に示す試料No. 42の100 g中には、NiO, MgO, SiO₂, FeOはそれぞれ0.287, 0.118, 0.508, 0.403モル存在すると考えられるので、いまガーニェライト鉱は10 Å型のみから成ると仮定すると、その化学式 $3(\text{Ni, Mg})\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ より $(\text{NiO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 =$

Fig. 8 Thermal differential chart of a chocolate.

3/4であるので、0.508モルのSiO₂と結合する(NiO + MgO)の量は0.381モルとなり、 $(0.287 + 0.118) - 0.381 = 0.024$ モルのNiO、すなわち $(0.024/0.287) \times 100 = 8.4\%$ が針鉄鉱(Fe, Ni)O·OHに分配されることになる。もし7 Å型が共生する場合は $(\text{NiO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 3/2$ であるため、SiO₂と結合する(NiO + MgO)の量は大幅に増え、したがって針鉄鉱へのNi分配量はもっと減少する方向となる。すなわち針鉄鉱部へのNiの分配量は高々8.4%であり、Ni量のほとんどはガーニェライト鉱部に濃集していると考えられる。

(4) 針鉄鉱 酸化ニッケル鉱床中のFe分のほとんどがその存在形態としてとる結晶構造で、Fig. 1の表層の褐鉄鉱層と粘土状のラテライト鉱石層はこれよりなると考えられる。珪ニッケル鉱石はこれら表土を排除したあとと採掘されるため、試料はいずれも現地で採取したものであるが、前者の褐鉄鉱はFe分50%以上、Al₂O₃分3~4%といずれも極めて高い値を示す一方、MgO, SiO₂成分は非常に少なく、またNi含有量も0.4~0.6%と極めて少ない値を示す。後者のラテライト鉱石の化学組成も前者とあまり変わらないが、ただNi含有量は1.41%とかなり高い値を示す。しかしこれはほんの一例であり、一般的にはラテライト鉱石のNi含有量は産地により、0.2~1.3%とかなり変動することが知られている(嶋崎, 1970)。X線回折の結果いずれの試料もgoethite (α -FeO(OH))のみが同定されたが、しかしラテライト鉱石中のNiのほとんどは含水珪酸塩として存在すると考えられており(嶋崎, 1970)(須藤, 1964b), goethiteのFeを置換して存在するNi量は実際はかなり少ないと考えられる。これはチョコレート鉱でのNiの分配計算の結果ともよく合致する。

珪ニッケル鉱石中には通常10~16%のFeが含有されるが、分析値から推して一部は蛇紋石から、しかし大半は夾雑物であるラテライト鉱石からもたらされると考えられる。

(5) 石英 通常鉱石中に観察されるのは母岩の割れ目にそって発達した、白色、高純度の α -quartz (α -SiO₂)である。数十ミリメートルの厚みをもって発達し、ガーニェライト鉱と固溶状態を呈するものも多く、ガーニェライト鉱の採掘時に紛れ込むものと考えられる。鉱石中にはその分析値から推して、大体15%前後の石英が混在すると考えられるが、珪ニッケル鉱石の性状を表すのによく使用されるMgO/SiO₂なる塩基度(以後M/Sと記す)は、この α -quartzの混入量に大きく影響される。

(6) かんらん石、がんか輝石 黒色ないし黒褐色の硬い未風化母岩の構成鉱物で、olivine (かんらん石; Mg₂SiO₄)とenstatite (がんか輝石; MgSiO₃)の存在が認められる。一般にかんらん岩は若干の輝石等を含み、変質により蛇紋石化しやすいといわれるが(吉木, 1959a), X線回折の結果いずれの試料に

もかなり蛇紋石の存在が認められた。現地ではグリーズリー等を用いてこうした母岩を除去しているが、やはり若干量が混入してくる。

(7) クロム鉄鉱 母岩であるかんらん岩中に少量含まれ(地学団体, 1996), かんらん岩の風化途上でも風化現象を示さずそのまま残留し, Fig. 1 の特に褐鉄鉱層, ラテライト鉱石層に分布すると考えられる。中には雨水によって流され付近の河床, 河口, 海底に大量に集積するものがあり, 本試料も現地の河床から採取したものである。クロム鉄鉱(chromite)はスピネル分子の混晶体をなし, 一般に $(\text{Mg}, \text{Fe}) \cdot (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ と表される(吉木, 1959b)が, 本試料でも Al, Mg の含有量は多い。

5. 考 察

珪ニッケル鉱石の構成鉱物を明らかにする中で, Ni はほとんどがフィロ珪酸塩鉱物中に, Fe は針鉄鉱からなるラテライト鉱石中に主に濃集していることが分かった。ただ主要珪酸塩鉱物であるガーニエライト鉱の Ni 成分変動は激しく, その結晶構造にも多くの種類の有りそうなことが分かった。そこでまずフィロ珪酸塩鉱物の化学構造を把握するため, ガーニエライト鉱の各種タイプと蛇紋石に対し, 8 面体陽イオンの酸化物と SiO_2 のモル比, $(\text{NiO} + \text{MgO} + \text{FeO})/\text{SiO}_2$ をプロットしたのが Fig. 9 である。ここにガーニエライト鉱の $7\text{\AA}$ 型と蛇紋石の Fe 含有量は無視しえない量であることから, Fe も 8 面体陽イオンとして考慮した。図よりガーニエライト鉱の $7\text{\AA}$ + $10\text{\AA}$ 型は大体 $0.8\sim 1.3$, $7\text{\AA}$ 型は $1.3\sim 1.5$, $10\text{\AA}$ 型は $0.7\sim 0.9$ の範囲にあることが分かる。serpentine ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 構造の $7\text{\AA}$ 型は本来 1.5 の値を, talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) 構造の $10\text{\AA}$ 型は 0.75 の値をとるべきことを考えると, いずれもほぼ妥当な値を示していると考えられる。若干のばらつきは $7\text{\AA}$ 型, $10\text{\AA}$ 型といっても, 多少はお互いに共存し合ったり, また夾雑物を含有することによって考えられる。一方 $14\text{\AA}$ 型は 1.3 前後, $12\text{\AA}$ 型は $0.7\sim 0.8$ のそれぞれ範

囲にあり, このことから $14\text{\AA}$ 型は serpentine と同じ構造体であることが, また $12\text{\AA}$ 型は talc に似た構造体, すなわち saponite の可能性が大きいといえる。蛇紋石については $1.1\sim 1.5$ とかなり広範囲なばらつきを示すが, これは蛇紋石には石英の混入が多く, その影響によると考えられる。

次にフィロ珪酸塩鉱物の Ni 含有量とその結晶構造との関係を見るため, ガーニエライト鉱の各種タイプと蛇紋石に対し, 縦軸に 8 面体陽イオンの Ni によるモル置換率, $\text{NiO}/(\text{MgO} + \text{NiO} + \text{FeO})$ をプロットしたのが Fig. 10 である。その結果ガーニエライト鉱の $7\text{\AA}$ 型は Ni 置換率が 20% 以下 (Ni 含有量にして 10% 以下), また同じ構造の蛇紋石も 10% 以下 (同 5% 以下) と, 2 層構造は Ni 置換率がかなり低い値を示すことが分かった。一方 3 層構造の $10\text{\AA}$ 型, 類似の構造体と考えられる $12\text{\AA}$ 型は $20\sim 60\%$ (同 $7\sim 24\%$) とかなり高い値を, そして 2 層構造の多重型と思われる $14\text{\AA}$ 型は 80% 以上 (同 35% 以上) とさらに高い値を示すことが分かった。すなわち Ni 含有量により結晶構造に, 2 層構造 $\rightarrow$ 3 層構造 $\rightarrow$ 2 層構造と大きな変化の現れることが分かった。そこでこうした傾向が $7\text{\AA}$ + $10\text{\AA}$ 型にも当てはまるのか, 次に Ni の 8 面体陽イオン置換率と $7\text{\AA}$ + $10\text{\AA}$ 型における $10\text{\AA}$ 型の混合比率との関係を求めたのが Fig. 11 である。 $10\text{\AA}$ 型の混合比率は X 線回折チャートにおいて, $10\text{\AA}$, $7\text{\AA}$ それぞれの底面反射の回折ピークの面積を求め, その面積比から求めた。その結果 NiO 置換率が 30% 以下 (Ni 含有量にして 13% 以下) では 2 層構造の $7\text{\AA}$ 型の比率が大きく, $30\sim 80\%$ の範囲 (同 $13\sim 30\%$) では 3 層構造の $10\text{\AA}$ 型の比率が大きく, さらに 80% 以上 (同 35% 以上) になると再び $7\text{\AA}$ 型の比率が大きくなること, すなわち Fig. 10 と全く同じ傾向を示すことが分かった。ただこの理由についてはよく分からない。

次にガーニエライト鉱の $7\text{\AA}$ 型と, 蛇紋石には Fe が多く含有されることから, ガーニエライト鉱の各種タイプと蛇紋石に対し,

Fig. 9 Scatter diagram of mol ratio, $(\text{NiO} + \text{MgO} + \text{FeO})/\text{SiO}_2$ of garnierites and serpentines.

Fig. 11 Occupation ratio of $10\text{\AA}$ type in $(7\text{\AA} + 10\text{\AA})$ type of garnierite against mol ratio, $\text{NiO}/(\text{NiO} + \text{MgO} + \text{FeO})$.

Fig. 10 Scatter diagram of mol ratio, $\text{NiO}/(\text{NiO} + \text{MgO} + \text{FeO})$ of garnierites and serpentines.

Fig. 12 Scatter diagram of mol ratio, $\text{FeO}/(\text{NiO} + \text{MgO} + \text{FeO})$ of garnierites and serpentines.

Fig. 13 Relationship between Ni content and MgO/SiO₂ of Ni phyllo-silicates.

Fe の 8 面体陽イオン置換率の影響を調べたのが Fig. 12 である。その結果ガーニエライト鉱の 7 Å 型は Fe 置換率が 3~7 % (Fe 含有量にして 2~4 %), 蛇紋石は 4~10 % (同 2~5 %), ものによつては 25~30 % (同 11~14 %) と, 他のタイプが 2 % 以下 (同 1 % 以下) の値を示すのに対し, かなり高目の値を示すことが分かった。ただガーニエライト鉱の 14 Å 型は低い値を示すのに対し, 蛇紋石の 14 Å 型 (○印) はむしろ高い値を示すことから, 14 Å 型は必ずしも Fe 含有量, あるいは Ni 含有量に関係するものではないといえる。

次にフィロ珪酸塩鉱物の M/S と Ni 含有量の関係を求めてみると, Fig. 13 のようになる。すなわち鉱石中の蛇紋石の比率が多くなると MgO 含有量が増えるため, M/S は高く Ni 含有量は低くなり, ガーニエライト鉱の比率が多くなると MgO 含有量が減るため, M/S は低く Ni 含有率は高くなるといえる。ただ現地では数か所の切羽の鉱石をブレンドして, 出荷鉱石の Ni 品位を大体一定となるように調整しているため, 現実には Fig. 13 の関係は現われづらい。

6. 総 括

珪ニッケル鉱石の性状を明らかにする目的から, その構成鉱物の解明を試みた。そして以下の知見を得た。

1) 珪ニッケル鉱石はフィロ珪酸塩鉱物であるガーニエライト鉱と蛇紋石, 針鉄鉱, チョコレート鉱 (ガーニエライト鉱と針鉄鉱の共生鉱物), 石英, クロム鉄鉱, それに未風化母岩 (かんらん石, 輝石等) 等から構成される。ただ構成量的, また冶金学的

にはガーニエライト鉱, 蛇紋石, 針鉄鉱, それに石英を主要構成鉱物とみなすことができる。

2) ガーニエライト鉱には次の 4 種類の結晶構造が認められる。

(a) 7 Å 型: serpentine と同じ 2 層構造をとる。

(b) 10 Å 型: talc と同じ 3 層構造をとる。

(c) 14 Å 型: serpentine の多層構造体と考えられ, 蛇紋石にも同じ型が認められる。

(d) 12 Å 型: 交換性イオンの極めて少ない saponite と考えられる。

以上の結晶構造では 7 Å 型と 10 Å 型が最も多い。

3) 珪ニッケル鉱石中の Ni はガーニエライト鉱 (Ni 含有量; 4~40 %) と, 蛇紋石 (Ni 含有量; 2~5 %) に濃集し, 一方 Fe は針鉄鉱からなるラテライト鉱石 (Fe 含有量; 50 %) に主に濃集していると考えられる。

4) フィロ珪酸塩鉱物には Ni 含有量による結晶構造の大きな変化が認められる。また serpentine 型には Fe を多く置換固溶しているのが認められる。

謝辞 論文作成に当たりご指導頂いた関西大学大石敏雄教授に心から謝意を表する。また研究を進めるに当たっては, 応用地質(株)の大井幸雄氏の多大なご協力を得たことを付記し, 併せて謝意を表する。

引 用 文 献

- Boldt, JR., J. R. (1967): The Winning of Nickel, Methuen, p. 10-14
 木下亀城・田中信也 (1960 a): 粘土科学の進歩(1), 技報堂, p. 1-10
 木下亀城・田中信也・本田庸夫・木村孔明 (1960 b): 粘土科学の進歩(2), 技報堂, p. 89-100
 三菱商事(株) (1998): 三菱商事レポート (個人的に入手)
 森本信男・砂川一郎・都城秋穂 (1986): 鉱物学 (岩波書店), p. 545-547
 日本冶金工業社史編纂委員会 (1985): 日本冶金工業六十年史, p. 39-44, 107-118
 嶋崎吉彦 (1970): ラテライト鉱石中の含ニッケル鉱物について, 日本鉱業会昭和 45 年秋大会分科研究会資料, p. 1-3
 須藤俊男 (1964 a): 鉱物化学 II, 共立全書, p. 229
 須藤俊男 (1964 b): 鉱物化学 II, 共立全書, p. 168
 須藤俊男 (1967 a): 粘土鉱物増補版, 岩波全書, 付表 II
 須藤俊男 (1967 b): 粘土鉱物増補版, 岩波全書, p. 84-89
 須藤俊男 (1967 c): 粘土鉱物増補版, 岩波全書, 付表 III
 須藤俊男 (1974): 粘土鉱物学, 岩波書店, p. 33-63
 地学団体研究会 (1996): 新版地学事典, 平凡社, p. 292
 吉本文平 (1959 a): 鉱物工学, 技報堂, p. 453-457
 吉本文平 (1959 b): 鉱物工学, 技報堂, p. 502-504