FeS₂ 鉱物の濡れ^{△1}

正 会 員 早 瀬 喜 太 郎^{△2}

正 会 員 原 田 種 臣^{△3}

正 会 員 大 塚 良 平^{△4}

The Wettability of FeS₂-Minerals

Kitaro HAYASE, Taneomi HARADA and Ryohei ÔTSUKA

The wettability to water was observed on FeS₂-minerals (pyrite, marcasite and melnikovite) from various localities by the Mitsui and Sasaki's method. It was confirmed that there exist rather variations in wettability among pyrite specimens.

The contact angle of them was also determined by the water drop method. Considering the relation between the contact angle and the wettability, it might be taken that the contact angle of pyrite lies in the range of 53° and 77°.

And the thermoelectric potential against copper of pyrite and marcasite was measured. As a result of it, it was recognized that the wettability and the absolute value of the thermoelectric potential of pyrite have a positive correlation to each other.

1. は し が き

筆者らの研究室では数年前から硫化鉄鉱物のいろいろな特性にみられる偏倚について研究をすすめている。黄鉄鉱に関しては電気伝導度、熱起電力、比重、化学組成、微少硬度、微量成分などの測定を行い、さらに結晶表面の電子顕微鏡的観察、^{1),2),3)} ガイガーカウンター-X線廻折計(ノレルコ)による結晶構造の解析*などを行なっている。

これらの結果をみると黄鉄鉱の上述の諸特性にもかなりの偏倚がみとめられるが、ことに電気伝導度や熱起電力などの電気的諸特性にそれが著しい。たとえば比抵抗値は結晶個体によつて 10⁻²~10²Ωcm の広い範囲にわたつて変化し、熱起電力の符号から判定すると n 型、p 型の 2 つの半導体としての型を有し、熱起電力の絶対値も 0 に近いものから約 40mV** までのものがみとめられた。

以前から黄鉄鉱が産地によつてその浮遊性を異にし、浮選操業上処理しにくい黄鉄鉱と処理しやすい黄鉄鉱の

あることが知られているが、これを定量的に扱つた研究は未だ発表されていない。筆者らはさきに磁硫鉄鉱の“濡れ”について研究し、⁴⁾ この偏倚が浮選現象に大きく影響することを確かめたが、同じような現象が黄鉄鉱にも見出だされるのではないかと考え、この研究を行なつた。鉱物の濡れやすさを計測するには水と空気の界面における接触角を測るのが一番直接的であるが、この計測は再現性に乏しいので、磁硫鉄鉱の研究の際採用した“濡れの高さ”を測定してこれに代らせた。また“濡れ”と他の物性との相関性をみるため、熱起電力の測定を合せ行なつたので、この点についても御報告し、御批判、御叱正を得たいと思っている。なお一部の試料については接触角の測定を実施したが予期通り再現性に乏しかつた***。

2. 濡 れ の 測 定

2.1 試料

黄鉄鉱は 10 鉱山産のもの 15 箇をえらんだ。測定を出来るだけ純粋な状態で行うためには本来は単一結晶個体のみをくだいて用いなければならないが、測定には最低 10g を必要とするので、大きな結晶個体ばかりでなく、径 2~3mm 程度の相当完全な結晶形の集合体も用いた。

白鉄鉱は相内鉱山(秋田県)、竜崎湯本(長崎県)、土呂久鉱山(宮崎県)のもので、いずれも反射顕微鏡、ガイガーカウンター-X線廻折計(ノレルコ)で白鉄鉱であることを確認したものである。

2.2 測定方法

△1 昭和30年9月3日受理

△2 工博 早稲田大学助教授 鉱山学教室

△3 早稲田大学助手 鉱山学教室

△4 早稲田大学大学院学生 鉱山学教室

* 未発表

** たたしこの値は後述するように低温接点を(0°C)とし高温接点を(100°C)とした場合である

*** なお標題に FeS₂ 鉱物としたのは黄鉄鉱ばかりでなく、白鉄鉱、ゲル状硫化鉄をも研究対象としたからである。このゲル状硫化鉄は松尾鉱山産のもので、鏡下で観察すると、微粒の黄鉄鉱、白鉄鉱が多少存在するがそれとともにリズミカルな綫状模様を呈する部分があり、酸化速度が極めて速く、これは一種の皮殻状沈澱を行なつたゲル状硫化鉄と考えられる。

濡れの測定は磁硫鉄鉱の場合と同じく、三井、佐々木氏の方法で行なつたので詳細は省略するが、試料の粒度は 35~65mesh、濡れの高さは試料の入った硝子管を水面につけてから15分後の値をよんだ。ほとんどすべての試料は 6~10分程度で濡れの高さが飽和状態に達する。

2.3 測定結果

黄鉄鉱の時間に対する濡れの高さ(h_{∞})の変化の例を第1図に示す。全試料に対する h_{∞} を第1表に示した。

このような測定では他鉱物(とくに濡れやすい)が混入した場合の影響が考えられるので、黄鉄鉱試料に石英を種々の割合に混入させて「濡れ」を測定した。(第2図)これによると混入石英が黄鉄鉱の h_{∞} にあたえる影響は顕著であるが、石英混入比が 5%程度以下だと、その影響も 5%以下と推定される。また試料は前述のように極力不純物の混入を避けたので、各試料の測定値は黄鉄鉱そのものの値と大きな相違はないと考えられる。第

第 1 表

No.	試 料	h_{∞} (mm)	No.	試 料	h_{∞} (mm)
1	小坂 No.1	45	9	秩父 No.1	115
2	小坂 No.2	47	10	秩父 No.2	97
3	長木	45	11	新不老倉 No.2	55.5
4	尾去沢	67	12	新不老倉 No.4	95.5
5	土屋石崎	67.5	13	新不老倉 No.5	98.5
6	高見	91	14	田老 No.13	60.5
7	足尾	86.5	15	田老 No.17	64.5
8	釜石	56.5

↑第1図
濡れの高さの時間
に対する変化を示
す

←第2図
黄鉄鉱試料(田老
鉱山産)に石英を
種々の量加えた場
合の濡れの高さの
変化を示す。

1表に示すように黄鉄鉱の h_{∞} は最低45mm(小坂No.1)から最高 115mm(秩父 No. 1)の広い範囲にわたって変化している。白鉄鉱の 3試料は h_{∞} がいずれも 55~56mm程度であつた。ゲル状硫化鉄は測定開始後10分に至つても全く濡れがみとめられなかつた。これは粉碎し、篩別後デシケーター中に保存し、なるべくすみやかに測定したが、酸化が急速なので粉碎後短時間で表面酸化がすみ、ある種の皮膜を作っているためとも考えられる。

3. 接触角の測定

接触角の測定は研磨した結晶表面上に蒸溜水を一滴おとし、直接その接触角を測定する水滴法によつた。

3.1 試料

測定試料は前述の濡れの測定で大きな差がみとめられた新不老倉 No.2, No.5, 小坂 No.1, 土屋石崎を使用した。これらの試料のおおのについて、まず金剛砂の細粒を鉄板上ですりおろした泥を用いて硝子板上で研磨したのについて第1回目の測定を行ない、同じ研磨面をさらにアランダムを用い銅板上で入念に研磨した後、2回目の測定を行なつた。研磨の終了した試料面はよく水洗し、稀塩酸、アルコール、蒸溜水で洗滌し、乾燥した後デシケーターに貯えた。

3.2 測定方法

前述の測定試料の研磨面上に毛細管状に作った細いガラス製スポイトで水滴をおき、これを側面から撮影して後に* 測定面を移動し、同一面上の他の点について同じ操作を行う。1つの面について数回の測定が終つたら他の面について同様の操作を行う。撮影したフィルム上の水滴の像から幾何学的方法によつて接触角 θ を求める。すなわち第3図に示すように弧ABの中点Cを求め、中心Oを求めれば $\angle COA$ が接触角 θ を示す。

3.3 測定結果

鉱物の接触角は鉱物表面の偶然的な状態に非常に敏感に影響されるために再現性が得られがたく同一条件と思われる方法で測定したにもかかわらず、かなり差のあることが報告されている。筆者らの水滴法による測定でも全く同じであつて、同一研磨面を測定条件をできるだけ一定にして測定したつもりであつたが、第2表のように測定値に非常な差がみとめられた。ここに注意すべきは

研磨の状態によつても接触角が非常に影響されることであつて、一般に研磨の良好な方が接触角が小さくなるようである。

第3図 接触角の算定

* 水滴をおいてからカメラのシャッターをきる時間は厳密に一定にしなければならぬ。本測定では2分と定めた。

第2表

試料	第1回	第2回	代表値
小坂 No.1	51.0~85.2°	42.2~78.7°	65°
新不老倉 No.2	62.6~86.0	68.0~79.7	72
新不老倉 No.4	66.6~78.0	54.0~73.4	68
新不老倉 No.5	66.8~102.0	60.9~74.0	72
土屋石崎	90~96.5	58~67.6	75

註 ①いずれも試料を研磨した。

②第1回と第2回の測定は同一研磨面で行なつた結果。

③第1回とあるは、硝子板上で研磨した場合。

④第2回とあるは、銅板上でランダムで研磨した場合。

4. 濡れと接触角との相関性

黄鉄鉱の濡れと接触角との間には、後者そのものが再現性に乏しく、非常に広範囲に変動し一定値をとらないため一般に相関性をみとめることは困難である。接触角について各試料を代表すると思われる値をとつて $\cos \theta$ (θ は接触角) と h_{∞} との関係プロットすると第4図に示すように判然とした傾向性がみとめられない。そこで範囲をひろげて石英と高分子化合物の h_{∞} と接触角を考えてみる。石英の h_{∞} はさきに測定した(第2図) 209mmを代表値とし、接触角は文献の値を採用して20°とした。高分子化合物としてポリスチロール、パラフィンを用いた。これらの接触角も文献からそれぞれ89°、105°とした。⁹⁾

これを桃崎順二郎が行つたと同じように、ベンゾール、シンナーの溶剤にとりかして数%の溶液とし、この中に鉄粒(黄鉄鉱、35~65meshを用いた)を漬け皮膜を形成させた。これらについて h_{∞} を測定したところ、ポリスチロール、パラフィンの h_{∞} はそれぞれ-5mm、-11mmを示した。^{*} いま石英、ポリスチロール、パラフィンにつ

第4図
黄鉄鉱、石英、
パラフィン、
ポリスチロールの h_{∞} と θ の関係を示す。

^{*} この場合、外側の水面より硝子管内の水面が下降する。その値を負値で示す。

^{**} 何故なら $\sigma_l \dots$ 液体(ここでは蒸溜水)の表面張力、 $\theta \dots$ 接触角とすれば $\sigma_l \cos \theta = c \cdot h_{\infty}$ (c は常数) この場合 σ_l も一定と考えられるから $\cos \theta = k \cdot h_{\infty}$ (k は常数) となる

^{***} 接触角を測定した黄鉄鉱全試料の h_{∞} と $\cos \theta$ の総平均値を算出してみると $h_{\infty} = 72.4\text{mm}$, $\cos \theta = 0.336$ ($\theta = 70.4^\circ$) となり、第4図において、これをプロットすれば、この直線近くに位置する

いてそれぞれの h_{∞} に対する $\cos \theta$ をプロットすると第4図のように原点を通る直線が考えられるこれは理論的にもそうあるはずであつて^{**}、黄鉄鉱の場合も本来はこの直線上にくるべきである^{***}。筆者らの行なつた濡れの測定値は多数粒子の平均値としてあらわれ、また各試料間の差はあくまでも比較的なものであつて、絶対的な値は求めることが出来ない。濡れを鉄物の一つの特性と考えるとき、濡れの尺度を示す絶対的な値はどうしても知りたいのであつて筆者らがあえて h_{∞} と接触角の関係を求めようとした目的もここにあるわけである。何故なら鉄物の接触角、ことに同一鉄物種に属する各結晶の真の接触角間の偏倚を直接的に求めることは測定上非常にむずかしいので、接触角が非常に異なる鉄物や他の物質について h_{∞} と接触角との相関を正しく求めておけば、たとえば黄鉄鉱各試料の h_{∞} の偏倚からそれに対応する接触角の偏倚を推定することが可能となる。したがつて今第4図上に黄鉄鉱の濡れの高さの両極端をプロットすると、黄鉄鉱の接触角は53°から77°までの範囲に偏倚があるということが出来る。しかし筆者らが第4図に示した h_{∞} と $\cos \theta$ の関係は極めて少数のデータからかなり大だんに推定したものであつて、あく迄一つの可能性を暗示したものにはすぎないことをお断りしておく。

5. 熱起電力の測定

最後に以上の試料に対して熱起電力の測定を行なつた。前述したように今迄の研究結果によると黄鉄鉱の熱起電力値は試料により非常に大きく変化し、この変化が何によるかは未解決の非常に興味ある問題である。筆者らは数年前よりこの測定を行なつていたので、今回も濡れとの間に何らかの相関性が得られるのではないかと予測し、熱起電力の測定を行なつた。

5.1 測定

測定方法、装置などは筆者らがすでに発表した報文¹⁰⁾に記載してあるので省略するが、濡れを測つた試料について、粉末状態で熱起電力を測定した。

5.2 測定結果

測定した結果は第5図に示す通りであるが、この値は高温接点が100°C、低温接点が0°Cの場合である。これによると符号は正值をとるもの、負値をとるものと二者あり、絶対値は最低1.53mV(新不老倉 No.2)、最高32.36mV(秩父 No.2)のものがみとめられた。白鉄鉱についても同様に濡れを測定した3試料について熱起電力を測定したが第5図に示すように何れも負値を示した。

6. 濡れと熱起電力との相関性

両者の相関をみるために濡れを横軸に、熱起電力の絶対値をたて軸にとつて、各試料についてプロットしたの

第5図 黄鉄鉱、白鉄鉱の熱起電力と濡れの高さの相関性を示す

が第5図である。これで判るように両者の間には程度の強い正の相関がみとめられる。なお白鉄鉱の3試料がこの範囲からズレることは興味がある。

7. 以上の実験結果に対する考察

筆者らが行なつた濡れの測定でとにかく黄鉄鉱の各試料によつて h_{∞} がかなり大きく変化するのを見とめることが出来た。この測定は試料が粉末状態であるために粒子の形状、粒子間の間隙なども問題となり、かつ測定された h_{∞} は多数粒子の濡れやすさの平均値としてあらわされる訳だが、前述したように大部分は大きな単結晶を使用し、かつ測定の再現性はかなり良好であるから、 h_{∞} の大きい変化は黄鉄鉱各試料の間に水に対する濡れ易さが相違していることを示すものと考えられる。筆者らの行なつたように濡れやすい物質と濡れにくい物質について(つまり広い範囲において)、あらかじめ h_{∞} と接触角との関係を求めておき、未知試料について比較的測定しやすい h_{∞} をまず知つて、上記の関係からこれに相当する接触角を知るのも一つの方法であろう。 h_{∞} と熱起電力との間にはかなりの相関性がみとめられた。熱起電力値が結晶個体によつて大きく変化する原因については物性論的に言つても極めて興味ある事柄であるが天然の鉱物については未解決な問題である。個々の実在結晶が理想結晶よりズレのあること、すなわち結晶の不完全性のためにいろいろな特性に偏倚があることは明らかであるが、結晶の不完全性の本質自体も未だ完全に究明されていない問題であつて、現在は全く実験データを集積すべき時期である。これが解明されるにしたがつて、電気伝導度、熱起電力などの電気的特性に変化を与えている原因も次第に明らかにされ、これと密接な関係があると思われる天然の鉱物の“濡れ”についてもその本質は明る

みに出されて行くだろう。以上の結果から筆者らは黄鉄鉱自体についても水への濡れ易さがかなり広い範囲に偏倚しているのを知ることが出来た。浮遊性の大きな因子である濡れ易さが浮選現象に大きな影響を与えることを考えると黄鉄鉱の浮選に際しこのような偏倚を考慮する必要があるのは当然で、筆者らの研究がその方面の現象を解明するための糸口となれば幸である。

終りに実験に終始協力された谷秀男氏に深謝する。

引用文献

- 1), 2), 3) 早瀬喜太郎・大塚良平: 地質学雑誌, Vol. 58, No. 679, p. 133~143; Vol. 58, No. 686, p. 497~504; Vol. 59, No. 697, p. 469~477.
- 4) 早瀬喜太郎・原田種仁: 日本鉱業会誌, 第69巻, 778号, p. 113~117.
- 5) 三井志郎・佐々木恒孝: 現代地質学の展望, 第1集 p. 195~207
- 6) ベターゼン: 浮遊選鉱学 p. 57.
- 7) 川崎弘司: 電気試験所彙報, 16巻, 7号(昭和27年, 7月)
- 8), 9) 桃崎順二郎: 日本鉱業会誌, 70巻, 796号, p. 468.
- 10) 1)に同じ

▶ 技術叢書 ◀

第11輯 (鉱床探査2)

鉱床と地質構造(2)

A5判 100頁 別紙附図13葉 ¥450

さきに本会では「鉱床と地質構造(1)」を発刊し、「構造支配(Structural control)」の研究に大きい課題と指針を与えた。鉱山の合理的開発に大きい役割を果たしている地質学・鉱床学を実際の現場で如何に活用しているかを知り、今後如何になすべきかを知るにはもつとも適した書と信ずる。

第1集に引続き、この第2集には次の16鉱山、3地区の資料を収録した。特に今回はその個々の資料に対する討議研究会の際の質疑の速記録を巻末に附しておいた。必ず参考になるものと思う。

★本書に収録した鉱山および地区

釜石、中竜、赤谷、イトムカ、稲倉石、大江、高玉、紀州、生野、畑、下川、新宮、佐々連、別子、大久喜、樫峰以上16鉱山。南九州、奈良下市町、愛媛県西部の3地区。

既 刊

第8輯 (鉱床探査1)

鉱床と地質構造(1)

第1集には次の12鉱山の資料が集録されている。

神岡、尾平、尾去沢、細倉、佐渡、足尾、上北、日立、尾小屋、久根、名合、河山。