

放射性同位元素の選鑛學に於ける應用について

和田正美* 菊地浩五郎*

1. 緒言

前世紀末の Becquerel による放射能の発見、續いて Curie 夫妻によるラヂウムの発見は他の諸発見と共に既存の物質觀を根底から破壊し、今世紀初頭に於ける相對性理論、量子論を背景とする原子構造の、更には原子核構造の解明への端緒を開き、今世紀の科學は勿論の事その後半の歴史へも決定的な影響を及ぼした。特に Cockcroft, Walton の原子核破壊、人工放射能の発見は Chicago 大學に於ける原子爐の完成と相俟つて所謂原子爆彈の脅威を吾々の頭上に齎らすと同時に、放射性同位元素なる新しい scientific tool を提供した。後者は今や物理學、化學、工學、醫學、農學、生物學等の基礎的研究に、更には生産現場の廣汎な分野に利用されその成果は吾々に多くの知識を與へた。^{1)~3)}

選鑛學の分野に於ても今次大戰後漸く活潑な應用を見、その得られた結果にも特筆すべきものが少くない。

以下放射能の選鑛學研究の分野に於ける應用例とその得られた結果に關する文献の概要を報告する。

2. 放射能をどう選鑛學へ利用するか

放射能の選鑛學への、特に浮選の詳細なメカニズム解明への効用性に就いては夙に指摘されて來た所であるが、^{4)~6)} Gaudin と de Bruyn ⁷⁾ は技術のこの分野こそ放射能利用の恰好の場所として次の様に述べて居る。

周知の様に放射能利用法は 1) 極めて感度がよいこと、2) 他のものに邪魔をされずにそのものだけを追跡出来ること、の二つの點で選鑛學研究に用ひられ得る。普通の分析手段では鑛物表面と液相に分布して居る浮選劑の量を決定する事は困難であるが、放射性同位元素(以下 R. I. と略記する)の使用によつて解答を與へる事が出来るわけである。

放射能の測定には他の方法もあるが、⁸⁾ 普通は或る一定の時間内におきた電氣的事象の數か或ひは電氣的効果の總和を用ひるのであるが、R. I. を含む化合物の定量をこの放射能を利用して行ふ場合、時として經なければならぬ豫備的段階がある。例へば水溶液中の極めて稀薄な dodecylamine の量を定量するには、それが C¹⁴ によつて radioactive であるのなら C¹⁴ の放射エネルギーは極めて小さいから (0.154MeV)、之を濃縮して試料中の C¹⁴ を CO₂ に代へて内部ガス計數法 (internal gas counting) を使用しなければならない。又鑛物の表面に吸着された試藥の總放射量が少ない場合も豫めその表面から吸着物質をもつと測り得る如くに場所と形を變へなければならない。加へて所謂同位元素効果の影響も考へねばならないので實際の使用に當つては、1) 半減期が比較的長いもの、2) 放射エネルギーの大きいもの、3) 崩壊過程の單純なものであることが望ましい。併し此の3つを兼ねて居るものは特殊なものに限られ、 γ -ray, neutron

* 東北大學選鑛製鍊研究所

1) Guest, H. G.: Radioisotopes, Industrial Applications. Toronto (1950).

2) Wahl, A. C.: Radioactivity Applied to Chemistry. New York (1951).

3) Broda, E.: Advances in Radiochemistry, Cambridge Monographs on Physics (1950).

4) Eng. Mining. J. 149 (Mar. 1948), 53.

5) Gaudin, A. M., P. L. de Bruyn: Trans. Can. Inst. Mining Met. 52 (1949), 331.

6) Knoerr, A. W.: Eng. Mining J. 148 (Jul. 1947), 92.

7) Gaudin, A. M. and P. L. de Bruyn: Science Monthly, 70 (1950), 365.

8) 例へば Michael, A. B., et al の β -ray autoradiographs 等.

の放射を行ふものは2次効果によつて測られるから、 β -ray を放射するものが望ましい。こうした測定上の困難がつきまとふので実験者の十分な知識と熟練が要求される。それにも拘らずそのすぐれた感度のため、浮選の場合の如き極小濃度の試薬の追跡に用ひられる。例へば捕集剤が鑛物表面に吸着される場合の吸着反応の型を決定する事は理論的にも興味あることである。又此の吸着が鑛物表面格子と捕集剤分子の交換によるものかどうか、或ひは前もつて吸着されて居たイオンや錯鹽と捕集剤との交換であろうか。更に吸着物の本體は分子イオンか、解離しない有極性分子か、水和したもののいづれであろうか。之には等温液相吸着をしらべなければならない。こうした問題に R. I. が、特に捕集剤の重要な1成分としての C^{14} が追跡元素としての役目を果たすであろう。又石英の浮選に於て脂肪酸の捕集剤に對してアルカリ土金屬が活性剤としての役目をもつことは周知のことであるが、其の理由は明らかでない。果して石英表面に吸着されて活性化の原因になるのかどうか。その吸着量と浮遊率との關係はどうであろうか。又 pH の變化はどう影響するであろうか。この場合各金屬の R. I. を用ふれば普通の化學分析では定量不可能な極小濃度の變化を明らかにするであろう。又 cyanide の抑制作用についても十分に明らかにされて居るとは云へない。それは Wark⁹⁾ も云ふ如く、cyanide や捕集剤の動向を定量的に決定する方法がなかつたからである。こうしたチレンマを解決するものこそ所謂トレーサー法 (tracer method) であろう。又浮選法は連続操業であるから、鑛物粒子のセル中に滯溜する時間が浮遊率と密接な關係にあり、この時間が浮選剤と鑛物の反應時間、或ひは泡沫との接着時間とうまくマッチしないときは良き操業成績をあげることが出来ないであろう。従つて浮選剤の動向に關する速度論的考察も必要であり、又硫化物の金屬イオンによる活性化の機構解明其他多くの研究分野が考へられる。之等の研究は凡て R. I. を含む各種浮選剤を適宜選擇使用することによつて目的を達し得ると考へられる。又鑛物表面自身の水中に於ける状態も忘れてはならないファクターで、浮選剤の存在しない場合でも複雑な變化をして居るらしい。之等の表面の酸化度、酸化生成物の種類、それとジータ電位との關係等多くの興味ある問題があり、Taggart¹⁰⁾ によれば sphalerite 等の硫化物は cyanide の吸着と同時にそれと當量の表面にある硫黄酸化物を水中に放つと云はれるが、之等一連の問題も R. I. を含む鑛物試料を作る事によつて解決の光明が與へられるであろう。同様のことを例へば pyrite に關してしらべようと思へば、 S^{35} を用ひて radioactive の pyrite を作り之を實驗に供すればよいであろう。

浮選剤、特に捕集剤、起泡剤等に炭素が重要な一成分となるから、 C^{14} を R. I. に使用することは極めて自然である。之に關しては Gaudin 一派の人々によつて詳しくしらべられた。¹¹⁾ 前述した如く C^{14} は放射エネルギーが小さいので測定方法に特殊な工夫が必要である。薄い雲母の窓のついた計數管でも可能であるが、 C^{14} を CO_2 にかへて計數管の中に満して測る内部ガス計數法が用ひられる。この時、 CO_2 のみでは計數管の陰極表面に CO_2^- が出來て、之が測定を妨害するので CS_2 を加へるのがよいと云ふ。¹²⁾

今外部から、或ひは内部の CO_2 から β 線 (電子) が高電壓をかけられた計數管に入ると、タングステンの陽極に向つて高速で突進する。之が途中のガス分子をイオン化し、その結果、所謂なだれ現象 (electron avalanche phenomenon) による電子のなだれが 10^{-6} sec 位の短時間内に陽極に突進し、計數管の特性電壓内 (characteristic voltage region) ではその數は 10^8 個にも達すると云ふ。之は最初に入射した電子1個についておこるので、之を適當な方法で音響効果に變へ、その効果の回數で入射線の強度を測定するのである。それはその様な電壓内では入射した β 線の數に比例した一定時間の counts がきまり、又 β 線のエネルギーの大きさには無關係であ

9) Wark, I. W.: Principles of Flotation. (1938).

10) Taggart, A. F.: J. Phys. Chem. 36 (1932), 130.

11) Gaudin, A. M., P. L. de Bruyn, F. W. Bloecher and C. S. Chang: Mining and Met. 29 (1948), 432.
原文には計數管や燃焼装置等の詳しい記載があるが割愛する。

12) Brown, S. C. and W. W. Miller: Rev. Sci. Instr. 18 (1947), 496.

ると云ふ事實に基いて居る。C¹⁴ を CO₂ に變へるには van Slyke-Folch 燃焼液¹³⁾ を用ふる濕式燃焼法が最も有効で、それには硝子による高度に真空化された特殊な燃焼装置を要する。之に依つてガス化された C¹⁴ を含む CO₂ はこの装置にとりつけられた計數管に入れられ、計測される。counts/min と放射性試料の量との關係はこの方法により豫め測定して置き、その關係から逆に counts/min を測つて試料の量を算出するのである。¹⁴⁾

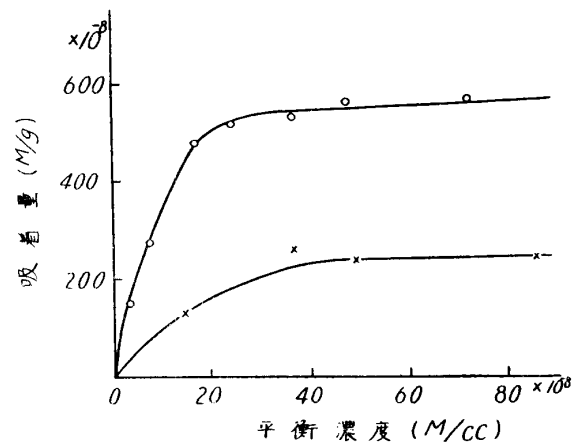
R. I. を用いるトレーサー法は浮選劑の構成原子が C, S, P, Cu, Zn, 等の様な適當な半減期をもつものが多いので、浮選研究には有効であると思はれる。

尙又近時鑛石に直接中性子等を照射して放射性をもたせ、此の放射性を利用して選鑛の目的を達する方法も現はれて來て居る。

3. Dithiophosphate と Galena

Simard 等の人々¹⁵⁾ は典型的な捕集劑としての dithiophosphate (Aerofloat) と galena の反應をしらべた。先づ試料としては alcohol 中で wet grinding した鑛石試料粉末と單結晶を用ひ、dithiophosphate としては di-isopropyl と di-secondary butyl を用ひ、radioactive の dithiophosphate は P³² の赤燐から合成した。放射量は小さなガラスのジャケットのついた silvered Geiger counter で測り、單結晶にはベル型の雲母窓の counter を使用した。之によつて leach した試料としない試料について空氣、窒素の氣流中で吸着、脱着、交換の實驗を行ひ、合せて浮選の實驗も行つた。pH は $20 \times 10^{-8} M/cc$ の Na₂CO₃ を用ひて 7.8 ± 0.1 に一定にしたが、こゝで面白い事には dithiophosphate が存在するときは CO₃²⁻ は吸着されないのに、存在しないと吸着されることが判り之は X 線解析によつてもたしかめられたと云ふ。吸着量の時間的變化は初め 10~12 分位で 90% 位のものが吸着され、急激な上昇を示すが、後はゆつくり

上昇するのが認められ、此の上昇の度合は空氣氣流中程、leach したものの程大きく、表面酸化の影響を暗示して居る。Isotherms は第1圖の如く普通の Freundlich type の結果が得られ、 $M = ac^n$ に於ける n の値が 10% 内外で比較的一致して居た。單結晶の場合は表面上の crack 等の原因によるらしく餘りよい結果を與へなかつた。脱着は初め表面に存在する量に無關係に一定量だけ液の中に入り、時間の影響も 1 つの例外だけを除けば略々無關係であつた。單結晶に於ても一部だけ脱着したのが認められ、吸着物と液中物との動的平衡による交換も明らかに認められたが、浮選實驗の結果によると、かなり低い捕集劑の濃度でも完全に浮遊し、しかもその時の吸着量は極く少量であつた。以上の結果に對して簡単な機構をあてはめる事は出來ず、galena 表面の複雑さもさる事乍ら、吸着、脱着の時間の長いことから、Simard 等はこの吸着機構は物理吸着ではなくて、化學吸着と表面の化學反應の 2 つの性質を持つて居る事を結論した。續いて彼等は上記の dithiophosphate と galena の系に對して更に抑制劑として用ひられる phosphate の吸着についての一連の實驗を試み、¹⁶⁾ dithiophosphate と phosphate の二つ



第1圖 Dithiophosphate の等温吸着曲線
吸着時間12min, 温度25°C ($20 \times 10^{-8} M/cc$ Na₂CO₃)
○-Leachしない試料, ×-Leachした試料

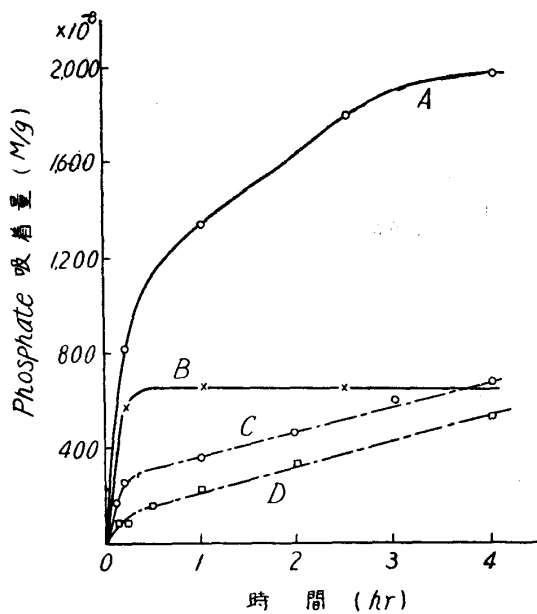
13) van Slyke, D. D. and J. Folch: J. Biol. Chem. 136 (1940), 509.

14) 之については Gaudin, A. M. and J. H. Pannell: Anal. Chem. 20 (1948), 1154; Carr, J. S.: Thesis (S.M.) M.I.T. (1951) 等も参考になる。

15) Simard, G. L., J. Chupak and D. J. Salley: Mining Eng. 187 (1950), 359.

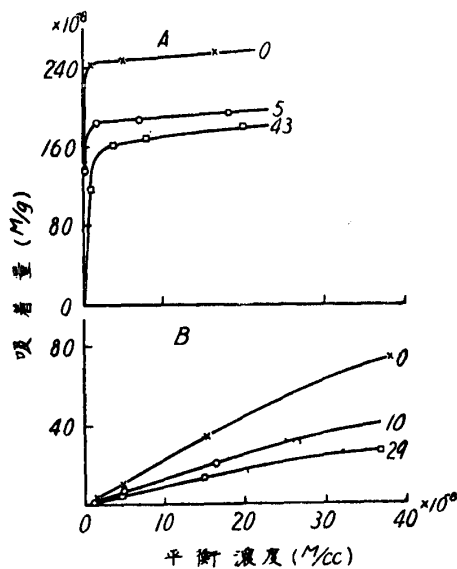
16) Simard, G. L., M. Burke and D. J. Salley: Mining Eng. 190 (1951), 39.

の競走吸着は各々單獨の吸着と同様に複雑で、定量的な考察は尙多くの實驗資料を必要とする



第2圖 Galena への Phosphate の吸着に及ぼす空氣と Leaching の影響

- A: 試料 1 (leach); 空氣氣流; 初濃度 $100 \times 10^{-8}M/cc$.
- B: " ("); 窒素 " ; " 50 "
- C: 試料 2 (unleach); 空氣 " ; " 50 "
- D: " (leach); " " ; " 49 "



第3圖 競争吸着 (25°C)

試料 leach しないもの; 吸着時間 12min

- A: Dithiophosphate の共存に於ける phosphate の吸着, dithiophosphate の初濃度 $0, 5, 43 \times 10^{-8}M/cc$
- B: Phosphate の共存に於ける dithiophosphate の吸着, phosphate の初濃度 $0, 10, 29 \times 10^{-8}M/cc$

浮選機を用ひて 200g づつ採取して浮選試験を行ひ、galena と quartz, sphalerite と quartz,

が, phosphate の抑制効果は dithiophosphate の吸着量を減少せしめる事によつて居る事を認めた. 初め phosphate の單獨の吸着, 脱着, 交換をしらべたが, 前の dithiophosphate の場合と同様の結果が得られこの場合も液中の酸素が事態を複雑にして居るのが認められた. [第2圖] 唯 isotherms に於て濃度の低い所では Freundlich type の式に必ずしも一致せず, 之は dithiophosphate の場合と異つて居た. 吸着の機構に就いても dithiophosphate の場合と同様 galena 表面上の不均一性のため單純ではないが, 化學吸着と表面の化學反應の二つの特性をもつて居た. Dithiophosphate の吸着への phosphate の影響は leach した試料としない試料について行はれたが, 前者からは 1) 第3圖にも示す如く dithiophosphate の吸着量は phosphate の極く少量の存在でも著しく減少するが, phosphate の吸着量は dithiophosphate の量には餘り影響されないこと, 2) 試料表面の不均一性から phosphate だけに有効な表面の部分と, dithiophosphate のみに有効な表面の部分が競走吸着する表面と別に存在して居るらしいこと, が解つた. 併し後者の leach した試料の場合は dithiophosphate の吸着量は phosphate の量に餘り影響されないが, 反對に phosphate の吸着量は共存する dithiophosphate の量に強く減少され, 競走反應の割合も試料の表面組成によつて變化することが認められた. 此の事は實際の浮選實驗でも認められ, leach しない試料では phosphate の抑制効果を明らかに認め得たが, leach した試料では抑制効果は認められなかつた. 浮選効果は系中に加へた dithiophosphate の量よりもむしろその吸着された量によつて決まるのであろうし, 抑制効果についても同様のことが云へるのであろう. この場合も phosphate が存在しないと比較的少量の dithiophosphate の量で完全な浮選結果を得て居る. 以上の Simard 等の實驗に續いて Judson 等の人々によつて更に擴張された研究が行れた.¹⁷⁾ 試料は galena, sphalerite, quartz 各々を 10mesh にくだき次に之等を適宜混合濕式細粉したものを, 250g セルの Fagergren

17) Judson, C. M., A. A. Lerew, R. B. Booth, J. S. Kennedy and G. L. Simard: Mining Eng. 4 (1952), 375.

galena, sphalerite と quartz の3種に就いて、抑制剤として NaCN, sphalerite への活性剤として CuSO_4 を夫々用ひて優先浮選實驗を試みこの際に用ひられる捕集剤の dithiophosphate の動きを S^{35} から合成したのものにつき、放射追跡した。この場合の捕集剤は di-(sec-butyl) dithiophosphate の ammonium 鹽で、Oak Ridge 国立研究所から得たものから BaSO_4 として沈澱させたものを BaS に還元し、 H_2S としてから沃度で酸化して S にした。之を P_2S_5 にして Simard 等の方法¹⁵⁾ によつて目的物を合成した。起泡剤としては pine oil を用ひ、浮選時間、試薬の量等を適當に定めて浮選を行ひ、得られた精鑛と尾鑛をすばやく濾過して之等鑛物試料と濾液の放射量を雲母窓の計數管で測つた。その結果、1) 活性剤として CuSO_4 を用ひないと、加へた dithiophosphate の 80% 程度の大部分が液中に残り鑛物試料には僅かしか吸着されなかつた。然しやはり精鑛の方が尾鑛よりも10倍方多く吸着されて居た。面白いことには quartz 單獨の浮選を試みた所この場合も精鑛、尾鑛共吸着量は他の場合と殆んど同程度であつた。しかもその量は NaCN を加へても、浮選成績の方には顯著な影響を及ぼすのに餘り變化がなかつた。2) 所が CuSO_4 が存在すると、捕集剤の大部分は精鑛に吸着されて濾液中には 3~4% 程度しか残らず精鑛、尾鑛共前の場合の10倍程度の吸着量であつた。この場合も NaCN は吸着量を餘り變へて居ない。

前の方の場合から解つた事であるが、捕集剤の大部分は液中に残り、少量だけが鑛物に吸着して居りしかも浮選成績が比較的よいことは興味ある事であろう。 CuSO_4 が捕集剤の吸着量に大きな影響を及ぼして居ることが見られたが、この量は必ずしも吸着のみによつたものとは信じられない。と云ふのは dithiophosphate の銅鹽は極めて難溶性であるからである。實際高い pH の状態では dithiophosphate は CuSO_4 を加へても沈澱せず大部分は液中に残つて居る。

以上3つの例をあげたが、その得られた結果は今迄の考へ方を確かにさせたのもあるし、反對の結論に歸結したものもあつた。最後の例に於ても一部銅自身の吸着も行はれてそれが活性化の一役をになつて居るのである。

4. 硫化物と金屬イオン

前節に於ても觸れた如く金屬イオンの硫化物表面への吸着は實際操業に於ける活性化作用に關連して究明されねばならない問題である。Gaudin,¹⁸⁾ Ralston¹⁹⁾ 等の人は sphalerite の Cu による活性化は鑛物表面の Zn と Cu との交換に依るものであると云つて居るが、確かな事は未知の状態である。Gaudin 及びその協同研究者はこの問題の解明にトレーサー法を應用して次の様な結果を得る事が出来た。彼等は初め sphalerite 上への Ag と Cu の吸着についてしらべた。²⁰⁾ Ag を選んだのは Ag が實際に活性剤として用ひられ得ること、Ag の R. I. が半減期も長く放射エネルギーも比較的大きいからである。²¹⁾

試薬は一定時間、一定量の鑛石に作用する事が望ましいので、本實驗に於ては ion exchange coloum の方法²²⁾を採用し、48~325mesh に細粉した試料を 12~15g 直徑 1 cm, 長さ 10cm 位の column につめた實驗裝置に依つて居る。試薬を此の上部から流し込むのであるが flow rate を一定にする必要があるのでは head の調節と clamp によつて目的を達した。Ag¹¹⁰ は AgNO_3 の形として與へられるので之を適當の濃度に調節して之を column の上部から流し込み下部からの流出液を flow-counter を用ひて測定し濃度を定量した。Flow rate は、色々に變へて豫備實驗を試みた上之を 10.8cc/min に一定にした。之は大體鑛物試料と試薬が 12~15sec の割合で接觸した事と同じ事になる。この様な實驗條件で初め 10^{-6}M/l の低濃度の試薬を用ひた

18) Gaudin, A. M.: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 87 (1929), 417.

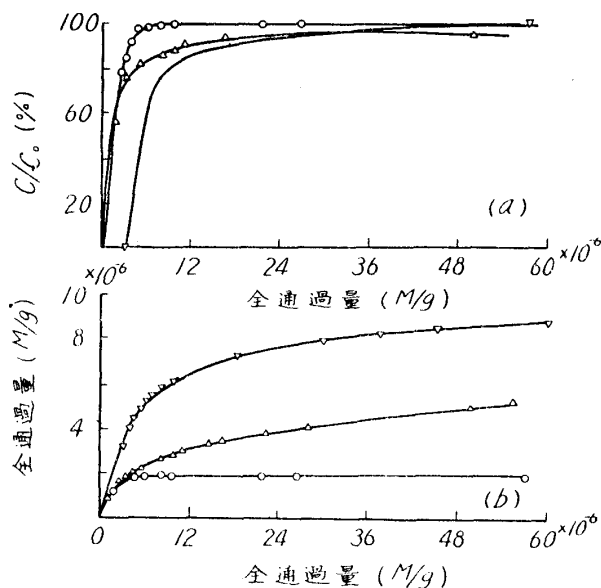
19) Ralston, O. C., et al: ibid, 87 (1929), 389.

20) Gaudin, A. M., H. R. Spedden and M. P. Corriveau: Mining Eng. 3 (1951), 780.

21) Ag¹¹⁰, 半減期22.5日, β 線 0.59MeV.

22) 之に就いては例へば、佐竹一夫: クロマトグラフ。(共立全書) 等がある。

所, 殆んど完全に吸着されて居た. この事から兩者の反應時間は比較的短時間に完了する事が判つた. 然し高濃度になると, 初めの中は殆んど完全に吸着されて居るがしばらくすると流出液中に Ag が認められて來, 之は全通過量が多くなる程多かつた. この事は表面が十分に Ag にて蔽はれてしまふと, 他は止まることなく流出してしまふ事によるのであろう. 吸着量の isotherms は普通の Freundlich type のものを得た. 之は pH によつて變りアルカリ側ではより多く吸着される. この實驗途中次の注目すべき事實を發見した. それは一定量流入せしめて飽和に達せしめた後之を止め, 一夜放置後再び流入せしめた所, 飽和に達して居るのであるから流入した試料はそのまゝ流出すべきであるのに, 全く前と同様しかも同じ割合程も吸着し, この事が幾度もくりかへして見られた. Gaudin 等は之は表面に吸着された Ag が固體の内部に擴散して行くのであると考へた. 若しそれが眞實であれば擴散速度は温度の上昇によつて増す筈であるから, 温度の高い程流出液中の Ag の量は少くなるであらう. 實驗の結果それを確かめる事が出來た. 吸着の isotherms は初めの流入液の濃度の高い程平衡に達せず, 之は擴散速度のおそいことから期待されるのと同様の結果を得た. 比較のため, Cu の R. I. を用ひて之の吸着と, 豫め Cu^{++} にて處理した試料への Ag の吸着の2つの實驗を試みたが, 之は第4圖の如く Ag だけの場合とは異なる結果を與へて居る. Cu のみの吸着のときはその吸着量は丁度, 試料の sphalerite の表面



第4圖 Cu と Ag の吸着比較圖

○- $4.4 \times 10^{-4} \text{M/l}$ Cu^{++} ; △- $4.4 \times 10^{-4} \text{M/l}$ Ag^+ ,
sphalerite を Cu^{++} にて前處理;
▽- $3.2 \times 10^{-4} \text{M/l}$ Ag^+

HCl, 蒸溜水にて數回洗滌し, 純度も分光分析法を用ひて測定して充分の結果を得, 0.01% 以下の Al, Ca, Na を, 又 0.1~0.001% の範圍で Ba, K, Si の存在を認めた試料を使用して居る. この試料の比表面積も Krypton ガスを用ひる方法²⁴⁾で測定して居る. 放射性の Ca, Na は前者は CaCl_2 としての, 後者は NaNO_3 としての夫々の溶液を用ひた. 初め放射性を帯びた pyrite 試料を作ることを試みたが失敗し之に關する實驗は中止をよぎなくされた. 吸着量の測定は夫々の目的の溶液を酸素, 窒素氣流中で Büchner の漏斗中にある約 5g の試料の層を通して吸着せしめ 1m^2 あたりの吸着量を算出して結果とした. Ca^{45} は 152 日の半減期, 0.25MeV の β 線であるが, 計數効率が低いので内部測定型を使用した. Na^{22} の場合も同様の方法によつて居る.

先づ Ca の pyrite への吸着であるが, この吸着量は酸素の氣流中程多く, 平衡に達する時間も窒素氣流中では 1 時間の接觸時間で充分であるのに, 酸素氣流中では接觸時間の長い程吸着量

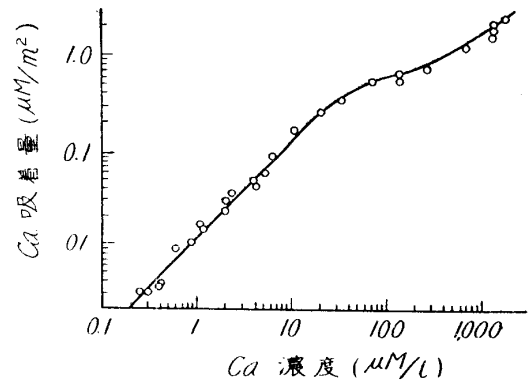
23) Gaudin, A. M. and W. D. Charles: Mining Eng. 5 (1953), 195.

24) Bloecher, F. W., Jr.: Mining Eng. 3 (1951), 255.

に密な單分子吸着膜を形成する程度である. 之は非常に興味ある事で, 之によつて逆に sphalerite の表面積を求めることが出来るわけであるが, 同様の實驗を他の金屬に就いてももつと多くの實驗を行ふことが必要であらう.

Gaudin は更に pyrite の抑制劑として石灰が用ひられるが, 之はむしろコスト安のためであつてむしろ NaOH を用ひるとより効果的であると云はれて居る. 然し同一の pH では Caの方がよいと云ふ説⁹⁾もあるもので之に注目し, この違ひが Ca と Na の吸着の違ひと關聯あるか否かを夫々の R. I. を用ひて實驗を行つた.²³⁾ この實驗はかなり慎重に行はれたものらしく, 用ひた水, 酸素, 窒素, potassium ethyl xanthate, その他の試薬も比較的高純度のものを使用し, pyrite 試料は 30~74 μ のものを dil

がまし、 O_2 による表面の酸化が大きなファクターになつて居ることを暗示して居た。之等の量は pH によつても變り、吸着 Ca 量の對數と pH には直線關係があり、pH の上昇につれて吸着量はまして居る。Isotherms は Ca の濃度 0.25~20 μ M/l の範圍では第5圖の如く Freundlich type であつたがそれ以上の濃度ではこの關係が複雑になつて來るのがうかがへた。Ca と同時に Na が共存するとやはり吸着量は減少し、Na 量の増加につれてやゝ減少する傾向になる。以上は凡て pyrite と $CaCl_2$ の系であつたが、 Cl^- イオン以外の有力な陰イオンが存在するときの吸着量をしらべた所 SO_4^{--} は實質的には影響なく、第1表にかゝげた如く xanthate では増加、cyanide では減少して居た。Pyrite 表面に吸着された Ca と溶液中の Ca の交換を pH9.20 でしらべた所殆んど完全に行はれて居り、放射性及び非放射性 Ca の吸着に於ける可逆性を示して居た。又吸着 Ca の脱着をしらべたが 2~4l の蒸溜水の通過で完全に行はれて居た。



第5圖 Pyrite上へのCa等温吸着曲線 pH 6

次に Na の吸着をしらべた所、溶液中の酸素の影響、平衡關係、pH の影響、陰イオンの影響等量的には Ca の場合より小さいが、定性的には殆んど平行した結果を得た。唯 Ca の共存による影響はかなり顯著で、Na の吸着量は Ca 濃度の増大と共に急速に減少して居る。尙兩者に共通したことであるが、濾液の pH は原液の pH より減少して居り之は酸素を含んで居る方が大きい。之は恐らく酸化によつて pyrite 中の S の oxy-acid が出來たためであろう。

第1表 Pyrite 上へのCa吸着に及ぼす陰イオンの影響

陰イオン量 (mM/l)	Ca 濃度 (μ M/l)	pH	Ca吸着量 (μ M/m ²)
Blank ($CaCl_2$)	144	5.30	0.41
0.144 SO_4^{--}	144	5.30	0.36
Blank ($CaCl_2$)	1440	5.05	1.13
1.44 SO_4^{--}	1440	5.05	1.20
Blank ($CaCl_2$)	73.2	6.35	0.59
0.013 xanthate	73.0	6.30	1.21
0.126 xanthate	73.1	6.32	1.42
Blank ($CaCl_2$)	145	9.80	2.90
1.0 CN^-	145	9.80	1.97
Blank ($CaCl_2$)	145	10.30	3.60
10.0 CN^-	145	10.30	2.16

之等の陽イオンの表面の被覆率は pyrite の結晶格子の状態が適當なので²⁵⁾

粉碎に於ける pyrite の表面が (100) の面であると假定すると測定された表面積から算出することが出来る。完全な單分子層を作るのに、S 原子 2 個又は Fe 原子 1 個に對して陽イオンが 1 個吸着されるとすると 1 個あたりの面積は 14.5\AA^2 であるから $11.4\mu\text{M/m}^2$ を必要とすることが解る。従つて本實驗で用いられた Ca の最高濃度は 1.8mM/l であるからその時の被覆率は 18% になる。同様の計算から 0.1mM/l, pH6 では Ca, Na の表面被覆率は夫々 4.5%, 0.35% である事になる。〔第5圖参照〕

然し乍ら若し之等の陽イオンが水和イオンとして吸着されるとすれば計算は全く異つて來るに違いない。水和イオン半径は Nachod と Wood²⁶⁾ によれば Ca に對して 6.7 \AA , Na に對して 7.8 \AA であるから、この値を用いて密に充填された水和イオンの完全な單分子層を作るに必要な量を求めると、Ca は $1.2\mu\text{M/m}^2$, Na は $0.9\mu\text{M/m}^2$ であり、この値を用ひると 0.1mM/l, pH 6.0 に於ける pyrite への水和陽イオンの吸着被覆率は Ca で 40%, Na で 4.0% である事になる。第5圖を見ると Ca の吸着は初めは Freundlich type の線に沿つて居るが、丁度水和 Ca

25) Bragg, W. L.: Proc. Roy. Soc. A89 (1913), 468.

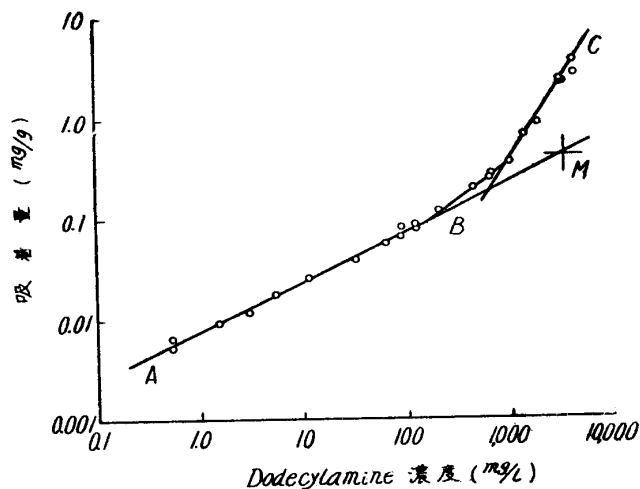
26) Nachod, F. C. and W. J. Wood: J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 629.

イオンの完全な単分子層を作るべき溶液の濃度に近づき初めるとこの線から少々ずれて来てしまふ。之は後にも出て来るが単分子層が完成に近づくと、吸着陽イオン間の相互の距離が密になり兩者の電荷による反撥等の相互作用が大きくなる事に基いて居るものと考えられる。この事は逆に金屬陽イオンの吸着はやはり裸のままの吸着ではなくて水和イオンの形としてであると云ふことを暗示するものであろう。

以上の實驗を通して、同じ pH, 同じ濃度では Na と Ca では Ca の方が餘計吸着される事が判り Wark の説を裏書きする如き結果を得た。

5. 各種試薬の Quartz への吸着

硫化物への各種試薬の吸着は鑛物表面の不均一性のため複雑になり考察が困難であつたが quartz の場合はどうであろうか。之に就いては Gaudin 及びその協同研究者によつて實驗が行はれた。初め dodecylamine の吸着量をしらべ、それと浮選結果との関連性に注目した。²⁷⁾ Dodecylamine は acetate の形で用ひられ、C¹⁴ から Ralston 等によつて合成されたもの²⁸⁾ を用ひ、放射量の測定は内部ガス測定法によつて居る。¹¹⁾ 用ひた装置は前と同様で濾過法²³⁾ であり、試料は窒素ガスと Krypton ガスによる B. E. T. 測定法の平均値として 2,320cm²/g の表面積をもつ、21.5 μ 平均粒度のものを用ひた。この試料の 5~10g の層を 500cc の適当な濃度の amine 溶液を通して吸着せしめ放射量測定は濾液と quartz 試料の 2 つについて行い正確を期して居る。操作中の温度は 20~25°C で一定と見做し得べく、pH は 6~7 であり、操作の全部は大氣氣流中で行はれた。



第6圖 Dodecylamine の吸着平衡圖
pH 6~7, 温度20~25°C

先づ isotherms であるが、第6圖にも示す如く途中にクニックのある Freundlich type の線を得、前述の pyrite への Ca の吸着の場合と類似し吸着の進行が少くとも 2 つの機構によつて居ることを暗示して居る。結晶學の結果によれば、quartz 表面の陽イオン吸着席 (cation adsorption site) の面積は 23.4Å² で、²⁹⁾ 密な炭化水素鎖の一連あたりの断面積は 20.5Å²³⁰⁾ であるから各席へ 1 個づつ吸着すると見做し得る。こうして計算を進めると、用ひた試料表面へ密な単分子層を作るに要する量を求めると 1.65 μ M/g である。之は第6圖で點Mを通る水平線で示される。所で dodecylamine の様な長い炭化水素鎖をもつ amine は或る濃度以上になるとミセル状態になり、この dodecylamine の場合は 3.5g/l³¹⁾ であると云はれそれは圖中の點Mを通る垂直線になる。従つて點Mで完全な単分子層が出来ると同時にミセルが出来ると考へられ、しかもこの點Mは isotherms AB の延長線上にあつて居る。此の事から BC 部分の彎曲部は少くとも quartz 表面上に完全な単分子膜が出来ぬ中から多分子層吸着が出来始めると歸結されよう。之等の平衡吸着量は濃度の高い方から行つても低い方から行つても同じ結果が得られ、吸着分子と液中分子の交換も認められたのでこの dodecylamine の

27) Gaudin, A. M. and F. W. Bloecher, Jr.: Mining Eng. 187 (1950), 499.

28) Harwood, H. J. and A. W. Ralston: J. Org. Chem. 12 (1947), 740.

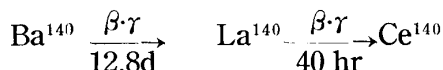
29) Gaudin, A. M. and Alfonso Rizo-Patron: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 153 (1943), 462.

30) Adam, N. K.: The Physics and Chemistry of Surfaces. London (1941), 50.

31) Ralston, A. W., et al.: J. Am. Chem. Soc. 64 (1942), 97.

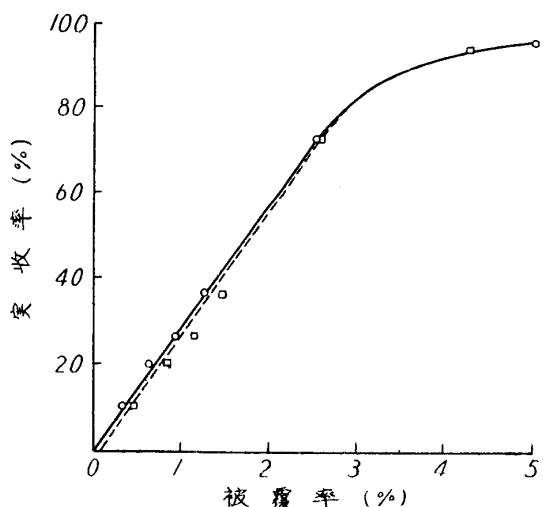
quartz 表面への吸着は他の可逆吸着現象と同じであることが解つた。以上の吸着實驗に平行して、吸着量と浮游率との相關關係をしらべたが第7圖の如くであつた。用ひた試料は前と異つて表面積 4,430cm²/g のものを用ひたが、圖からも解る如く95%の recovery を得るのに4~5%の被覆率でよいことが判り、之は今迄に擧げた例と同結果であつた。尤も吸着分子の炭化水素の鎖が振動や旋回して居るから、實際に占めて居ることになる面積はもつと大きいとも考へられよう。

以上に關連して Gaudin と Chang は更に Ba と lauric acid の quartz への吸着をしらべた。³²⁾ Quartz 試料は 37~74μ の表面積 881cm²/g のもので、C¹⁴を含む lauric acid は Ralston 等によつて合成されたもの²⁸⁾を、Ba は Ba¹⁴⁰ を Ba(NO₃)₂, BaCl₂ の形で使用して居る。Ba¹⁴⁰ は

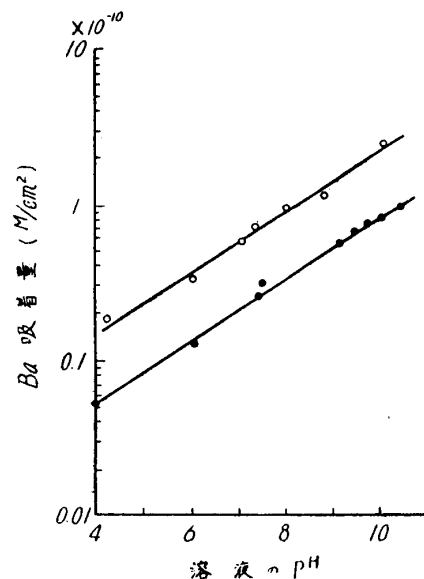


の如く崩壊するので計數操作が面倒になるが、La¹⁴⁰ は強いβ線をもつて居るので測定は容易になる。然しそのために La¹⁴⁰ の平衡吸着量が Ba¹⁴⁰ のそれと異なるので、吸着試驗には兩者の放射平衡を求めることが必要條件になつて来る。豫備試驗の結果少くとも15日たつてから放射量を測ればよいことが判り、全操作之に従つた。吸着試驗操作は前と同じ方法により、Beckmann pH 計を用ひ、溫度25±3°C で行つた。實驗の結果、1) Ba の吸着は溶液の濃度がまずにつれて一應増加の途をたどるが、Freundlich type の線からはずれて來てしまふ。之は pH を NaOH にて調整して居るので、Na の影響とも思はれたが試験の結果大して影響して居ないことが判つた。pH の影響は第8圖に示す如く pH と吸着量の對数が直線關係にあり之は Ca の pyrite 上への吸着の場合と同様であつた。2) laurate の吸着は dodecylamine 程は簡單でなく、吸着量も Ba より少ない。然し pH の影響は 8.8~11.4 では殆んど無關係で、Na は吸着量を少々増加させるのみであるが、Ba があるとその量の増加と共に急激に増加し、pH10.1 で Ba と加へないときは 0.3×10⁻¹¹M/cm² であるが、12×10⁻⁵M/l の Ba が存在すると 2.7×10⁻¹¹M/cm² になる。又前もつて Ba で活性化した quartz を用ひると吸着量は急増する。然し一方 Ba の吸着量は一定量に止り laurate の量には無關係である。〔第9圖〕

然しその量は常に laurate の吸着量よりも多かつた。又浮選實驗も之に關して行はれたが、Ba 鹽の出來ない laurate の試藥濃度で既にして浮選を行ふことが出來た。以上の様な結果は Taggart³³⁾等の理論とは相容れない結果



第7圖 捕集劑濃度、被覆率と實收率
起泡劑 0.08 lb/t
□- 實收率對被覆率, ○-實收率對捕集劑濃度

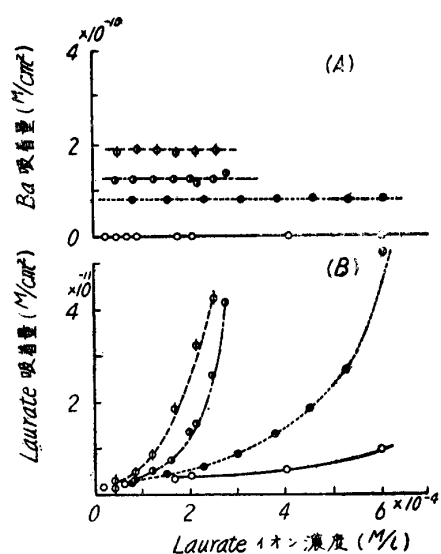


第8圖 Quartz へのBa吸着の pH の影響
Ba濃度 ○-5.60~5.88×10⁻⁴M/l,
●-4.38~5.77×10⁻⁵M/l

32) Gaudin, A. M. and C. S. Chang: Mining Eng. 4 (1952), 193.

33) Taggart, A. F., T. C. Taylor and A. F. Knoll: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 87 (1930), 217.

で、むしろ Ba, laurate は夫々獨立に吸着して居ると考へられる。しかも Ba の吸着量は laurate



第9圖 (A) Ba 吸着のLaurate濃度の影響

(B) Ba にて活性化された Quartz への Laurate の吸着

Ba 濃度; ($10^{-5}M/l$)

○-0 (pH 9.95~10.35)

●-1.49~1.95 (pH 10.05~10.25)

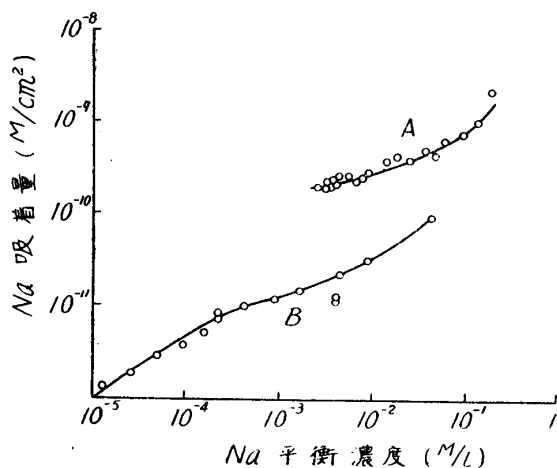
⊙-5.17~6.01 (pH 9.95~10.15)

φ-5.53~6.41 (pH 11.15~11.25)

のそれよりも多いのであるから、吸着した Ba の各々は 1 個以上の laurate をもち得ないと考へる方がより確からしいに違いない。之は Gaudin と Rizo-Patron²⁹⁾ の考へ方にも調和し、彼等は Ba と oleate による quartz の浮選機構の研究から連続吸着 (sequential adsorption) を假定して居る。又浮選実験から解つた事であるが、laurate の吸着量が充分でも Ba の吸着量が或る一定量に達しないと quartz の浮選は行はれず、Ba の活性化の割合が浮選操業のファクターを決定するらしく見へる。従つて捕集剤の濃度が充分であれば quartz の浮選は捕集剤による調整よりも活性剤の調整を行ふ方が好ましいと考へられる。この場合も各吸着量の表面被覆率と浮選成積は、Ba の完全単分子膜の26%、laurate では4.5%で充分であつた。

以上の2つの実験に續いて Gaudin 等は更に簡單化を目指して quartz の上への Na の吸着をしらべた。³⁴⁾ Na は Na^{22} を $NaNO_3$ の形で用ひ實驗項目は1)等温吸着の状態, 2)他の陽イオンの影響, 3)陰イオン共存の影響等についてであり、12g の quartz を 60cc の適当な濃度の溶液と攪拌して吸着させて居る。吸着平衡は1時間で完了し、isotherms は pH6 と 10 で行はれたが、Freundlich

type も Langmuir 式もあてはめられぬ程の複雑な結果を示し、pH の大きい程吸着量も大きい、結果は益々複雑であつた。〔第10圖〕



第10圖 Na の Quartz 上への吸着

A: pH 10; B: pH 6.

之は表面に接觸して居る内部層とその外側の擴散層から成つて居ると云ふ考へである。この考へを今得られた結果にあてはめて見ると、quartz 硝子のジータ電位は最近の正確な測定によれば、 $-177mV$ であるから、³⁶⁾ 従つて quartz 表面の二重層は陰イオンの内部層と、陽イオンの擴散層とから成つて居ると考へられる。そして實際は之等の兩イオンの動的な平衡が表面と溶液

唯 pH と吸着量の關係は第8圖に示したBaに於けると同様吸着量の對數と pH が直線關係にあると云ふ結果を與へて居た。陽イオンの影響は Li^+ と Cs^+ について行はれたが、やはり吸着量を減少せしめて居り、その効果は Cs の方が大きく、又陰イオンについての効果は Cl^- , F^- , SO_4^{2-} について行ひ之等も影響することが解りその影響の度合は $F^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ の順序であつた。然し之等に關する定量的考察には尙多くの實驗が必要であらう。吸着イオンと液中イオンの交換平衡もしらべたが、之はやはり完全に行はれて居た。

上記の様な液相吸着の考察は現在固體表面のイオン二重層の考へを中心に展開されて居るが、³⁵⁾

34) Gaudin, A. M., H. R. Spedden and P. A. Laxen; Mining Eng. 4 (1952), 693.

35) Alexander, A. E. and P. Johnson: Colloid Science. 1. Oxford, Clarendon Press (1949), 297.

36) Wood, A. L.: J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 437.

の間で行はれて居るわけであるが、之等はイオンの濃度で變るであろう。Debye-Hückel によると、この擴散層の厚さ δ は

$$\delta = \sqrt{\frac{1,000DR T}{8e^2\pi N^2}} \sqrt{\frac{1}{C}}$$

で與へられると云はれて居る。こゝで D は水の電媒恒數、 R はガス恒數、 T は絶對溫度、 e は電子の電荷、 N は Avogadro 數であるが、 C はイオンの濃度で M/l 、 δ は cm で表はされて居る。この δ は擴散層のなくなる迄の距離を表はして居ると云ふよりはむしろ内部層のイオンに對して δ の距離に擴散層の全イオンが並んだときに實際の表面の電氣的現象とよく一致すると考へた方がよい。この考へを用ひると、擴散層にある全イオンの 98% は表面から 4δ 位の距離の所にあることが計算される。ところでこの實驗に於て、quartz 表面上の放射量を測る際に、餘分の水分を十分に表面からとり去つても尚 3% 前後残つて居り、この水分の層の厚さは大約 $1,600\text{\AA}$ 位であると計算される。しかもこの實驗中に用ひた試藥溶液の濃度内では擴散層の厚さは前にあげた式から $1,000\text{\AA} \sim 16\text{\AA}$ であると計算され之は quartz 表面上に残つた水の層の厚さよりも小さい。従つて quartz 表面から實測して得た値は實際は (吸着された量 + 擴散層中の大部分の量) を與へて居た事になり、上述の實驗値の考察はもつと吟味を必要とする事が解る。

以上が Gaudin 等の Na の quartz への吸着實驗を通して得た事柄であつた。

6. 放射能による選鑛及びその他の應用

以上は凡て浮選理論解明への R. I. の利用であつたが、最近アメリカに於て鑛石原料に直接中性子線をあて、生ずる放射線を利用して選鑛する例が現はれて居る。その總説については Gaudin 等の論文に見られるが、³⁷⁾ こうした放射能による選鑛法は既に U 及び Th の天然放射能を利用して之等の鑛石の選鑛に Kaufman 等³⁸⁾ によつて行はれて居り、その他 beryl に γ 線をあてると



中性子線を出すので之を利用して選鑛する方法もある。³⁹⁾ 之は鑛物粒の Be 含有量による counts の數の差で機械的な picking が操作出来るようにしてある。豫め γ 線源の經濟をはかるため、鑛石原料の給鑛速度を適宜機械的に操作出来るようにしておき、1g 位の鑛石粒にして給鑛し、 γ 線をあて直ちに picking に入る。この picking も目的の Be 含量以下では尾鑛となる様に調節出来るようにしてある。原報にはこの diagram ものせてあるが興味ある人には参考になるであろう。之等は特殊な成分を含む鑛石に限られるが、凡ての鑛物は中性子線をあてると放射能を誘起されるので、この誘起された放射能を利用しようとするのが Gaudin 等⁴⁰⁾ のねらひである。特に Cu, Ag, Mn 及び Al を含む鑛物は極めて強い放射能を示し、且つ多くの鑛物は相互に分離可能な程度の放射能の強度差をもつて居るので、之等の性質を利用して例へば 1) 上記の如く放射能の最初の強度の差を利用する方法や 2) 或ひは放射能の減衰速度の鑛物による差を利用する方法、等の操作が考へられるであろう。それには豫め各鑛物試料毎に中性子をあてて生ずる γ 線や β 線の強度とその減衰速度を測定して置く必要がある。實驗の結果によれば、この實測値は鑛物試料の微量の不純物のため、相當のばらつきがあり選鑛効果を減殺する傾向もあるが、 γ 線の強度差を利用すると、強い γ 線を出す Al を含む長石と γ 線の殆んど出ない鐵鑛物の分離には充分に利用出来る。所が減衰速度の方は、同一鑛山から産出する鑛物は大凡半減期が近似して居る結果が多く得られ、この事から却つて半減期の異なる同一鑛山産の鑛石は異つた地質條件に於ける生

37) Gaudin, A. M., F. E. Senftle and W. L. Freyberger: Eng. Mining J. (Nov. 1952), 95, 174.

38) Kaufman, L. A.: Trans. Can. Inst. Mining Met. 53 (1950), 450.

39) Gaudin, A. M., J. Dasher, J. H. Pannell and W. L. Freyberger: Mining Eng. 187 (1950), 495.

40) Senftle, F. E. and A. M. Gaudin: Nucleonics 8 (1951), 54.

成である事もうかがへたが、減衰速度を利用する方法は選鑛効率がかかなり減殺されて居た。

然し何分この分野は實際の技術上の問題で未だ研究を要する點が多く、例へば粒度と中性子線照射の問題、最高の感度条件をもつ電子管回路の設計及び組立、鑛石の給鑛方法等多くの問題が残されて居る。こうした實際操業に於ける應用に加へて、R. I. を所謂 plant control に用ひる例が Gaudin によつて述べられて居る。⁴¹⁾

又この中性子線照射の方法を用ひて鑛石の粉碎過程をしらべる事も行はれて居る。⁴²⁾この例では albite に中性子線をあてβ線を追跡し、篩分分析の結果を求めて居る。

この外、Cu の硫化物の固体内自己擴散に關する Gaudin の研究、⁴³⁾Church の鑛物表面の被覆に關する研究、⁴⁴⁾等に加へて、こうした固體の表面研究に就いて radiotracer が有効である事を廣く述べた Wellard の綜報⁴⁵⁾や Hutchinson の報文⁴⁶⁾にもあるように、R. I. は廣く應用されつつあり、その効果も又大きい。

こうした諸外國の研究に對し、吾が國に於ても伏見、⁴⁷⁾下飯坂⁴⁸⁾の兩氏によつて S³⁵ を用ひる實驗が行はれて居る。下飯坂氏の結果によれば chalcopyrite と pyrite に對する ethyldithiophosphate (ethyl Aerofloat) の吸着は大きな差異を認め得ず、pH 變化に對する吸着量變化も特に顯著な傾向は認め得なかつた。又 galena に對しては ethyldithiophosphate は殆んど吸着しないと云ふ興味ある特性を認めた。又伏見氏は P³²等の使用を試み、尾小屋坑内の漏水試験を行ひ、現場に於ける R. I. の新しい應用分野を開いて居る。⁴⁹⁾

以上最近迄の選鑛學に於ける R. I. の應用例とその結果についての概要を記述したが、それらは凡て R. I. の特性をよく示し、微量分析に於ける効果も著しいものであつた。併し荻原氏等も指摘する如く、⁵⁰⁾、⁵¹⁾鑛物表面への吸着に於てその量を明らかにし得ても、それが表面上に於ける配置については直接にうかがひ知ることが出来ない。それには電子線廻折等の方法に依つのであろうが、⁵¹⁾、⁵²⁾こうした例を見ても今後の浮選研究に要求される一つの大きな問題は單に現象論に止らず、より根本的な解明へと進むことであらう。

とまれ R. I. にはその用ひらるべき多くの分野が尙未解決のまゝ残されて居り、今後更にこの方面の研究が進められねばならない。加へて錫鑛、マンガン鑛、黒鑛等の浮選其他の實際操業に關しての基礎的な知識を提供すると共に、選鑛學が常に要求してやまない關連する廣い分野の組織的な研究の一翼をになひ、貴重な地下資源を残りなく手中に收め、人生の用に供するのに役立つのでなければならない。

本資料の大部分は直接 A. M. Gaudin 教授の厚意によるものであり、同教授に深謝すると共に、又資料の一部を貸與下された本學理學部富永齊教授に、又資料を提供され、なにかと本文の作成にあたつて種々御協力下された眞島宏工學士に感謝の意を表す。尙種々御後援を賜つた山崎太郎助教授に御禮申上げます。

(昭和28年12月16日受理)

- 41) Gaudin, A. M.: Bull. Inst. Mining Met. 62, No. 552 (1952), 29.
- 42) Gaudin, A. M., H. R. Spedden and D. F. Kaufman: Mining Eng. 3 (1951), 969.
- 43) Gaudin, A. M. and K. C. Vincent: Mining Tech. 8, No. 1 (Jan. 1944).
- 44) Church, T. G.: Can. J. Research, 28A (1950), 164.
- 45) Willard, J. E.: J. Phys. Chem. 57 (1953), 129.
- 46) Hutchinson, E.: J. Colloid. Sci. 4 (1949), 599.
- 47) 伏見 弘, 遠藤源助: 日本鑛業會昭和27年度春季大會學術講演會.
- 48) 下飯坂潤三: 昭和28年度全國鑛業大會學術講演會.
- 49) 伏見 弘: 日本鑛業會昭和28年度春季大會學術講演會.
- 50) 荻原 仁: 科學, 23, No. 8 (1953), 392.
- 51) Hagihara, H.: J. Phys. Chem. 56 (1952), 610; 小林理研, 1 (1951), 127.
- 52) Hagihara, H.: J. Phys. Chem. 56 (1952), 616; 小林理研, 2 (1952), 103.