

★★ 論文・報告 ★★

549.3 (622.82-622.765)

硫化鉄鉱物の酸化について*

正 会 員 早 瀬 喜 太 郎**
 正 会 員 大 塚 良 平***
 正 会 員 鞠 子 正****

The Oxidation of Iron Sulphide Minerals

Kitaro HAYASE, Ryohei OTSUKA and Tadashi MARIKO

Oxidation rates have been estimated on various iron sulphide minerals such as pyrite, marcasite, melnikovite and pyrrhotite by observing oxygen quantity consumed by them.

At first, it has been ascertained that the rates are greatly influenced by water, temperature, and grain size of the specimen. Oxidation rates are rapid in order of pyrrhotite, melnikovite, marcasite and pyrite, and there exist rather variation in them even among each mineral.

In order to compare with oxidation rates of various minerals, the factor (k_{θ_0}) has been proposed by the writers. Here, (k_{θ_0}) means the oxidation rate of apparent unit surface area of the specimen at $\theta_0^\circ\text{C}$ (cc/hr/m^2). (k_{θ_0}) can be calculated from the equation, $\frac{dx}{dt} = 0.017(k_{\theta_0})e^{0.693 \frac{\theta - \theta_0}{10}}$, where x is the oxygen quantity consumed by the specimen (cc), t is time (hr), $\frac{dx}{dt}$ is the oxygen consumption rate under the conditions of this experiment, and θ, θ_0 are temperature ($^\circ\text{C}$) respectively.

Furthermore, consideration has been given to the oxygen poor air which often exists in the metal mine.

1. 緒 言

金属硫化鉄鉱物、とくにはほとんどすべての金属鉄鉱山、炭鉄などで認められる硫化鉄鉱物の酸化現象を明らかにすることは自然発火機構¹⁾、浮選現象に対する影響などを^{2,3)} 解明する点に関連して意義あることである。硫化鉄鉱物の酸化度の測定法としては生成された可溶性鉄、硫黄などを定量する方法⁴⁾、磁硫鉄鉱については生成した遊離硫黄を定量する方法⁵⁾などが報告されている。筆者らは各種硫化鉄鉱物の酸化速度を、消費する酸素量を直接定量することによって計測した。

2. 計 測

2.1 供試試料について

一般に硫化鉄鉱物として扱われているものに磁硫鉄鉱

($\text{Fe}_n\text{Sn}_{n+1}$)、黄鉄鉱 (FeS_2)、白鉄鉱 (FeS_2) があり、この他ゲル状硫化鉄 (melnikovite) の存在が知られている⁵⁾。すでに発表したように*、筆者らは硫黄鉄床またはこれと類似の鉄床に伴う硫化鉄鉱石中にゲル状硫化鉄が存在することを確かめたが、以上これら4種類の硫化鉄鉱物について実験を行なった。筆者らの使用した試料は次のようである。

○磁硫鉄鉱：山口県河山鉄鉱山

○黄鉄鉱：岡山県柵原鉄鉱山；茨城県日立鉄鉱山

静岡県久根鉄鉱山；秋田県花輪鉄鉱山

○白鉄鉱：宮崎県土呂久鉄鉱山；長崎県鯨伏鉄鉱山

○ゲル状硫化鉄：岩手県松尾鉄鉱山**；北海道幌別鉄鉱山**；青森県大揚鉄鉱山；北海道精進川鉄鉱山*

以上の鉄鉱物は測定直前に粉砕し、一定の粒度範囲にフルイ分けして測定に供した。

2.2 測定装置と実験方法

* 昭和31年9月22日受理、昭和30年春季講演会にて講演

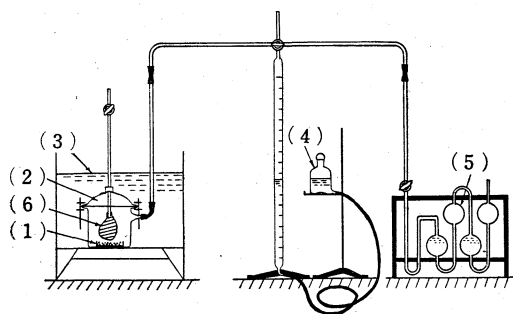
** 工博 早稲田大学助教授 鉄山学教室

*** 早稲田大学助手 同鉄山学教室

**** 大学院奨学生 同鉄山学教室

* 昭31年春季講演会にて講演

** 少量の黄鉄鉱、白鉄鉱を含有する。

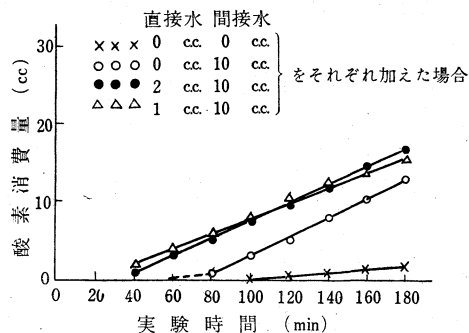


第1図 酸化速度測定装置図

測定装置は第1図に示すようである。培養皿(1)の中に濾紙をしき水滴 2~3 滴を落して湿す。この上にフルイ分けした試料10~30gをうすくしく。硝子鐘(2)を適当な温度に保った恒温槽(3)中にいれ、上記培養皿をその底に定置する。鐘内の空気は膨張するのでガスビューレットに連結した水準瓶(4)で目盛を読みとり膨張の終了した点を起点として減量を計測して行く。一定時間後鐘中の空気に含まれている酸素量をピログロール溶液**をみだした吸収ダブルピペット(5)を用いて定量する。この際、風船(6)を利用して硝子鐘中の空気とビューレット中の空気とを混合する。この装置では鐘内空気は恒温槽の温度に一致するが、ビューレット中のものは室温に保たれることとなる***。

2.3 水分が酸化速度に及ぼす影響

硫化鉄鉱物の酸化の際には、水分が大きな影響を与えるがそれが空気中の湿度によるものか、それとも試料に付着している水滴によるものかを区別する必要がある。そこで硝子鐘の中に水を加えない場合、試料とは別に鐘底に水を入れた場合、試料を上げる濾紙に水を含ませて試料を直接に湿らせた場合などについて実験した。この場合鐘底に入れた水を間接水、濾紙に加えた水を直接水とよぶことにした。第2図に実験結果を示す。これによると鐘内に水を加えないときは他の場合に比し、はるかに酸化速度がおそく、水分が酸化に大きな影響を与えていることを物語っている。直接水を 1cc 加えた場合も 2cc 加えた場合も酸化の始まるときおよび酸化速度はほとんど変りなく、この程度の湿りで十分であることを示している。また間接水の場合には酸化が始まって後の速度は直接水を加えた場合とほとんど変りないのに、酸



第2図 試料に直接水、間接水をそれぞれ加えた場合の酸素消費量の変化を示す

化の始まるときが約 50 分間もおくれることを示している。この事実は酸化現象に際し最も必要なものは水蒸気でなく表面に付着する水滴であることを暗示するものではないだろうか。間接水が蒸発し鐘内空気が水蒸気によって飽和されると鐘内温度の僅少な差異によつて鉱物表面に露をむすぶに至るであろう。間接水の場合の時間のおくれはこのような露の発生までの経過時間を意味するものと考えられる。

2.4 酸素消費量曲線

第3図は松尾鉱山産の硫化鉄鉱の酸素消費量曲線である。これは明らかに一種の飽和曲線である。いま硫化鉄の酸化速度がそれに接する空気中の O_2 の濃度に比例すると仮定すると

$$\frac{dx}{dt} = m(a-x) \quad \text{ただし } a \cdots \text{最初の空気中の } O_2 \text{ の量}^*$$

$x \cdots$ 消費した O_2 の量^{*}, $m \cdots$ 酸素消費率, $t \cdots$ 時間
これを積分して

$$a-x = ae^{-mt} \cdots (1)$$

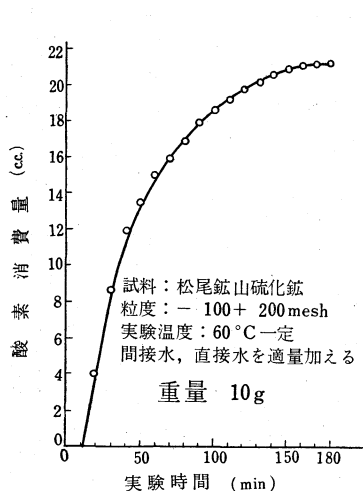
したがって第4図のごとく半対数方眼紙にプロットすると直線となり酸化速度が O_2 の濃度に比例するという仮定の正しいことを示す。しかしこの実験装置でガスビューレット中の空気、したがって O_2 も硝子鐘中の O_2 の消費に伴つて鐘中へ流入してくる点や酸化の始まるのは実験開始と同時にであるにもかかわらずその時期よりおくれるように見なされるなどの理由から(1)式の曲線にびつたり一致するものではないが、常に第3図のような飽和曲線を書いてこの仮定に近い酸化状態にあることを示している。第3図に示すように酸化の初期には曲線もほとんど直線に近い。したがってこの部分の $\frac{dx}{dt}$ をもつて酸化速度を代表させることができる。また多くの実験では酸化曲線が O_2 の欠乏の影響が現れない直線部分で終つていたので、全酸素消費量を比較することによつて酸化速度を比較し得る。第2図は後者の例である。

* 水準液としては NaCl 飽和水溶液を用いた。

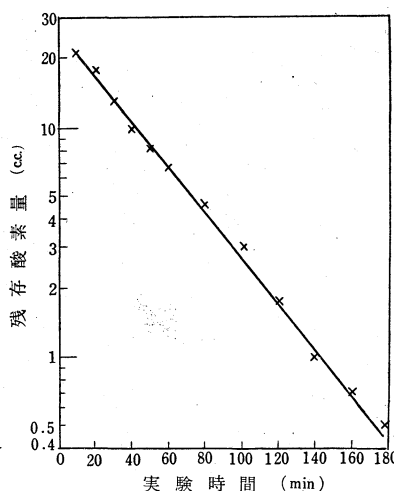
** ピログロール25%水溶液1容に NaOH 水溶液3容を加えたものを用いた。

*** 概別、硫化鉄を 60°C, 8時間酸化させ、その時の減量をすべて酸素消費量として計算すると 5.42% の O_2 が残留し、また実験による鐘内空気は 3.42% の O_2 を含む、このことから多少の誤差を許せばガスビューレットに示された鐘内空気の減量は O_2 そのものの消費と考えられる。他の多数の試料についても同様な結果を得た。

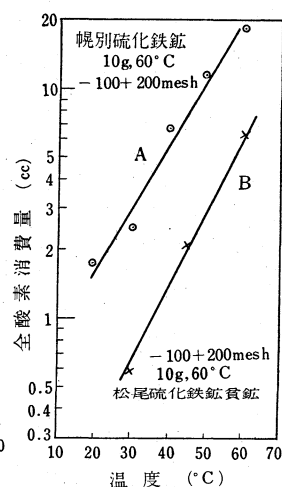
* 本実験では全体の空気量はほぼ一定と見なし得るから、含有されている O_2 の量はその濃度に比例すると考えて差支えない。



第3図 酸素消費量の時間に対する変化



第4図



第6図

2.5 温度が酸化速度に及ぼす影響

吾妻博士は加熱温度が酸化速度に及ぼす影響の大きいことを述べている¹⁾。筆者もそれを確かめるため温度を変えて酸化速度を計測した。第5図にその結果を示す。一般に化学反応の速度は常温に近い温度では10°Cの温度上昇にしたがつて2~3倍になるといわれている⁶⁾。いま10°Cの温度上昇によつて酸化速度が n 倍になるものと仮定すれば次の式が成立するはずである。

$$\frac{dx}{dt} = k_{\theta_0} n^{\frac{\theta - \theta_0}{10}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$\frac{dx}{dt}$ …酸素消費速度, k_{θ_0} …ある標準温度 θ_0 °Cにおける酸素消費速度, n …常数
 θ …酸化温度

上式はまた次のごとく書きかえられる。

$$\frac{dx}{dt} = k_{\theta_0} e^{\frac{\log n \cdot (\theta - \theta_0)}{10}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

上式で同一条件(温度のみが変化)下の実験では k_{θ_0} , n , θ_0 は常数だから、第6図Aのように半対数方眼紙にプロットして直線の上になることは、実験値が上式を満足していることを示す。第6図BはAと異なる条件下で行つた結果であるが、これまた直線の上にプロットされており、(3)式を満足している。A, B両実験値を(3)式に代入してみると n の値はそれぞれ1.91, 2.16(平均2.035)となりいずれも2に近い。そこで硫化鉄の酸化に関しては次の実験式が適用されるものと考えられる。

$$\frac{dx}{dt} = k_{\theta_0} 2^{\frac{\theta - \theta_0}{10}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

または

$$\frac{dx}{dt} = k_{\theta_0} e^{0.693 \frac{\theta - \theta_0}{10}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

2.6 鉱粒の表面積と酸化速度

硫化鉄鉱物の酸化は鉱粒の表面で行われると考えられるので酸化速度はその表面積に比例するはずである。試料を粉碎し、種々の粒度のものにフルイ分けし、それについて酸化速度を計測した。第7図がその実験結果である。鉱粒の形を球と見なすと、単位重量の鉱粒の全表面積 A は次のごとくである。

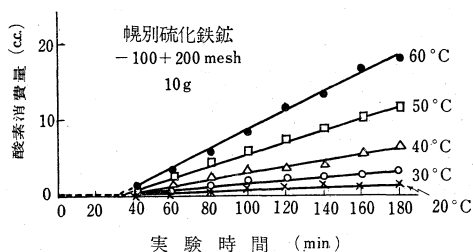
$$A = \frac{3}{\rho r}$$

ただし ρ …試料の密度, r …鉱粒の半径

同一重量の同一試料については、 ρ は一定故 A は $1/r$ に比例することとなる。実験結果は第8図に示す。これを見ると-200meshの微粉を除いて*は酸化速度と A との間に次の一次式が成立つ。

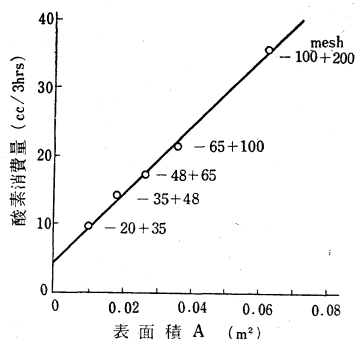
$$\frac{dx}{dt} = C + K'A$$

ただし $\frac{dx}{dt}$ …酸素消費速度, C …常数, K' …単位面積あたりの酸素消費速度

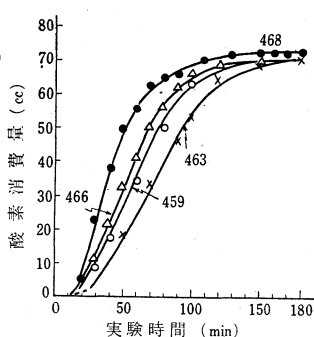


第5図 種々の温度における酸素消費量の時間に対する変化を示す

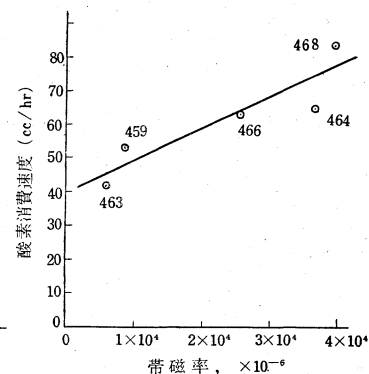
* -200meshのものは鉱粒が小さすぎるので鉱粒内の空気と鉱粒外の空気の間に及ぼされる O_2 , N_2 分子の交流、拡散が妨げられるため酸化速度が反つて減少するものと考えられる。



第 8 図



第 9 図 河山鉱山産磁硫鉄鉱の酸素消費量の時間に対する変化を示す



第 10 図 河山鉱山産磁硫鉄鉱の帯磁率と酸素消費速度との相関関係を示す

第 8 図で直線が零点を通過しないことに注意を払う必要がある。 r が大きくなると鉱粒表面積 A は次第に小となるが、実験装置から考えて、鉱粒がいかに大きくなっても空気にさらされる表面積は零とならない。その時の表面積は培養皿の濾紙の上にしいた鉱層の面積に等しい*。

もちろん表面は平滑でなく無数の小凹凸がある事を考えねばならないが、実際の鉱石表面や坑壁表面もまた同様に小凹凸あるものに違いない。したがってこの表面の粗雑さが実験の場合と自然の場合とが同一程度と見なすことができるならば巨視的表面積で代表させることも可能であろう。上記の考え方からすると第 8 図は次式で表現できる。

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot a + K' (A - a) \dots \dots \dots (6)$$

ここに K …単位面積の鉱層表面による酸素消費速度
 a …鉱層の面積

実験値から K , K' を計算すると次のようになる。

$$K = 700 \text{ cc/hr/m}^2, K' = 160 \text{ cc/hr/m}^2$$

すなわち K' は K の 1/4 以下となっており、明らかに酸化現象が十分に行われない状態、たとえば O_2 や N_2 の拡散が十分に行われないため、鉱粒間の空気中の O_2 の濃度が減少していることを示すものと思われる**。

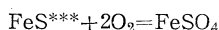
3. 各鉱物の酸化特性

3.1 磁硫鉄鉱の酸化特性

筆者の 1 人は磁硫鉄鉱の帯磁率と自然酸化によって生じる遊離硫黄析出量との相関性を見出したが³⁾、本測定法によって、酸化速度と帯磁率との関連性を確かめてみた。試料は河山鉱山の帯磁率の異なる 5 種である。第 9

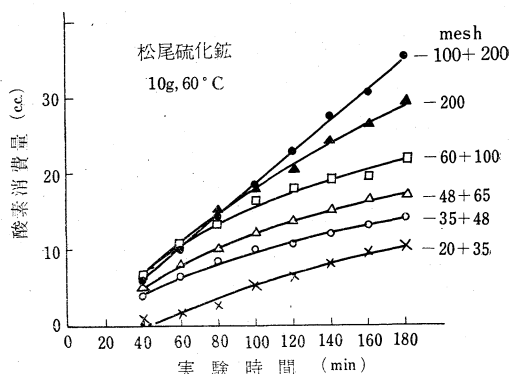
図、第 10 図によると明らかに帯磁率の大なるもの程酸化が早く筆者の 1 人の前記報告を裏書きしている。磁硫鉄鉱の磁性はその格子点から Fe 原子が抜けさるほど、すなわち S の含有が多いものほど大きい。格子欠陥によって生じている不飽和な化学結合力は O_2 を吸着し、酸化をうながすと考えると実験の結果を定性的に説明し得る*。酸化実験の前後に蒸留水によって水溶性成分を溶出分析し第 1 表の結果を得た**。

磁硫鉄鉱の酸化反応式として次の式が考えられる。



第 1 表

成分	S	Fe	実験条件
酸化前	18.3mg	5.8mg	試料：河山 (466) 帯磁率 25.300×10^{-6}
酸化後	66.2	17.2	粒度：-100+200mesh, 温度：60°C
			酸素消費量：70cc



第 7 図 種々の粒度における酸素消費量の時間に対する変化を示す

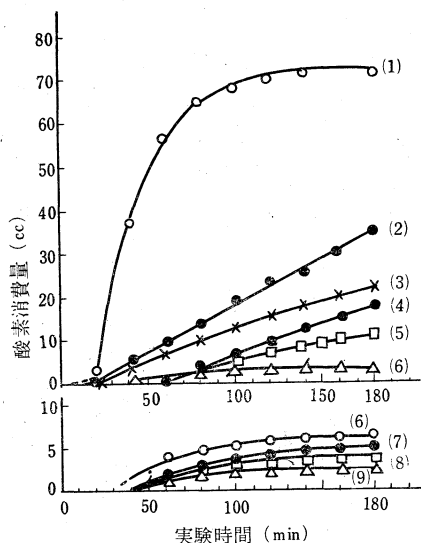
* この形は直径 65mm の円形である。

** 逆に a が A に比し凹凸が著しいため小さすぎる値をとっているのが K の大きくなる原因の一つとも考えられるが、この面の粗雑さが、坑道壁面の粗雑さに比べて大差ないと思われるのでこの値を意味あるものと考えている。

* 鉱粒の表面における O_2 の吸着には界面における不飽和な結合力が最も大きく寄与していることは勿論だが、それに加えて格子欠陥に起因するものが影響を与えていると考えるのである。

** 酸化実験前の試料を蒸留水で洗滌後の乾燥には低温で真空乾燥して酸化の進むのを防止した。

*** 磁硫鉄鉱の分子式は $\text{Fe}_5\text{S}_6 \sim \text{Fe}_9\text{S}_{10}$ の範囲であるが、Fe と S の原子比は 1 に近いので、この分子式で代表させた。



(1)河山鉱山, 磁硫鉄鉱 (2)松尾鉱山, ゲル状硫化鉄 (3)土呂久鉱山, 白鉄鉱 (4)幌別鉱山, ゲル状硫化鉄 (5)鯨伏鉱山, 白鉄鉱 (6)榑原鉱山, 黄鉄鉱 (7)日立鉱山, 黄鉄鉱 (8)久根鉱山, 黄鉄鉱 (9)花輪鉱山, 黄鉄鉱

第11図 各種硫化鉄鉱物の酸化速度を示す

第 2 表

成 分	S mg	Fe mg	備 考
計 算 値	47.5	83.1	O ₂ の密度を1.36 mg/cc として 計算した
分 析 値	47.9	11.4	

FeSO₄ は水溶性であるから濾液に入るはずである。酸素消費量からの計算値と分析値を比較すると第2表のごとくである。

FeSO₄ は O₂ の存在において容易に3価の鉄塩となり, これは相当量の遊離 H₂SO₄ の存在しない限り, 加水分解して Fe(OH)₃ のような難水溶性塩を生じることよく知られている⁷⁾。この現象が上記の実験結果を端的に証明するもので酸化生成物中に Fe(OH)₃ のような難水溶性塩が生じたことを物語るものであろう。

3.2 FeS₂ 鉱物の酸化特性

つぎに各鉱山から産した標記の鉱物の酸化速度を計測した。第11図がその結果である。これによると同じ黄鉄鉱でも酸化速度に広い範囲があることが判る。とくに榑原鉱山産のものは黄鉄鉱としては著しい酸化速度を示して, 筆者らが主張している熱変質の問題* に関連して興味深い。

白鉄鉱は黄鉄鉱に比し著しく酸化が速やかであるが, これにも著しい偏倚がある。

松尾, 幌別, 精進川, 大揚各鉱山産の硫化鉄鉱はその酸化速度が極めて著しく, 白鉄鉱の存在がせいぜい20%にも達しないのかかわらず白鉄鉱に匹敵する, またはそれ以上の酸化速度を示して白鉄鉱以外に速かな酸化速

度をもつ硫化鉄が含まれていることを暗示している。X線粉末法*, 顕微鏡的観察による研究結果はこれらの鉱石中に多量のゲル状硫化鉄 (melnikovite) が含まれていることを立証して** 上記の推測を裏書した。

大揚鉱山産のものはX線的, 顕微鏡的にはゲル状硫化鉄と考えられるが酸化速度が割合おそく, 黄鉄鉱へと結晶化がかなり進んだものと思われる。(第5表)

磁硫鉄鉱の場合と同様, 酸化前後の水溶性成分を比較してみると第3表のごとくになった。

第 3 表

		S(mg)	Fe(mg)	酸素消費量
第 1 回 試 験	酸 化 前	9.7	11.1	24.6cc
	化 後	19.1	27.9	
	差	9.4	16.8	
第 2 回 試 験	酸 化 前	10.6	23.4	24.9cc
	化 後	26.7	41.3	
	差	16.1	17.1	

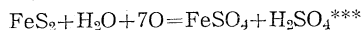
試料: いずれも松尾鉱山産硫化鉄, 10g

粒度: -100+200mesh, 温度: 60°C

第 4 表

酸化による分解生成物			S(mg)	Fe(mg)
第 1 回 試 験	分 析	値	9.4	16.8
	計 算	値	19.1	16.7
第 2 回 試 験	分 析	値	16.1	17.9
	計 算	値	19.3	16.9

FeS₂ 鉱物の酸化現象は次のようであろうと思われる。



つぎに酸素消費量から酸化生成物の量を計算し, 分析値と比較してみると第4表のようになる。これによると Fe の場合は, 2回とも分析値と計算値がほぼ一致しているが, S の場合はかなりの差がみとめられ, 計算値より分析値が少ない。これは試料の酸化中に S がたとえば SO₂ などの形で逃げるためと考えている****。酸化試験後容器を開けた際, SO₂ 臭のすることと, 松尾, 精進川鉱山等の酸化の激しい所では岩盤温度が 30°C 以下であるにかかわらず SO₂ 臭の認められることなどがこれを裏書するものであろう。

3.3 各硫化鉄鉱物の酸化速度の比較

各種鉱物の酸化速度を比較するには色々な方法が考えられるが, 筆者らは次のようにして(7)式を得, この(k_{θ_0})**** を比較する方法を採用した。

(6)式における K' の値は, 培養皿の上に敷いた鉱層の厚さや鉱粒の大きさその他の実験上の条件が大きく

* Phillips の Geiger counter spectrometer 使用

** 昭和31年春季講演会にて講演

*** FeSO₄ がさらに酸化して Fe₂(SO₄)₃ などをつくることも考えられるが, 遊離の H₂SO₄ が多量に存在するときは加水分解をおこすことはないといわれている。

**** この点を確かめる方法を考案し, 実験を進めたいと考えている。

***** ある標準温度に θ_0 における K を (k_{θ_0}) とした。

* 昭和31年2月 鉱山地質学会にて講演

第 5 表

磁 硫 鉄 鉱		黄 鉄 鉱		白 鉄 鉱		ゲル 状 硫 化 鉄	
産 地	(k_{20}°) cc/hr/m ²	産地	(k_{20}°) cc/hr/m ²	産地	(k_{20}°) cc/hr/m ²	産地	(k_{20}°) cc/hr/m ²
河 山 (463)	148.75	柵 原	7.51	土 呂 久	35.33	松 尾	43.75
河 山 (459)	186.10	日 立	5.15	鯨 伏	23.92	幌 別	36.80
河 山 (466)	204.50	久 根	4.67			大 揚	14.72
河 山 (464)	210.50	花 輪	3.13			精進川	32.40
河 山 (468)	235.52						

影響しているが、 K は一応このような条件に支配されないと考えることが出来よう。また実験上の条件をなるべく一定にすると K' と K との間に比例の関係があるとしても大きな誤はないと思われる。そこで (6) 式における A の値に $-100+200\text{mesh}$ の鉄粒 10g の場合の計算値、 $A=0.063\text{m}^2$ を採用すると $K'=0.23K$ 、 $\alpha=0.0032\text{m}^2$ から $K=\frac{dx}{dt}/0.017$ となり、(5) 式を使つて (7) 式を得る*。

$$\frac{dx}{dt}=0.017(k_{\theta_0}) \cdot e^{0.693 \cdot \frac{\theta-\theta_0}{10}} \dots \dots \dots (7)$$

ただし $\frac{dx}{dt}$ …… $-100+200\text{mesh}$ の試料 10g を $\theta^{\circ}\text{C}$ で実験した際の酸化速度 cc/hr
(k_{θ_0}) ……単位表面積 (濾紙上の鉄層表面における) の $\theta_0^{\circ}\text{C}$ における酸素消費量速度 cc/hr/m²

次に θ_0 を 20°C とした際の各硫化鉄鉱物の (k_{20}°) すなわち (k_{20}°) の値を示す。

4. 硫化鉄鉱物の酸化に起因する 酸素欠乏空気の可能性

近時各種の金属鉱山において窒素ガスとよばれるガスが岩石の割目から噴出し、窒息死等の災害を起した例が少なくない。このようなガスを分析すると他に有害ガスの存在はないが酸素の含有が著しく低い。この種空気の噴出は一時的のものもあるが、松尾鉱山のある個所では大気圧が降り坂のとき割目から吹き出し、大気圧が昇つたり、変化のない時は停止するという現象をくり返しており、鉄床生成の際などに地下に封じこまれた化石ガスのようなものではなく、現在でも生成されていることが判る。このような酸素欠乏空気の生成には種々の原因が考えられるが、鉄石や岩石中の硫化鉄鉱物の酸化がその一因であると考えるのは無理であろうか。

すでに計算した通り松尾鉱山産の硫化鉄鉱物で (k_{20}°) が 43.75cc/hr/m^2 という値をもつものがある。 30°C では、(k_{30}°)= 87.5cc/hr/m^2 となる。いま平均 5mm の巾をもつ割目が硫化鉄鉱中に存在するものとする、その

割目 1m^2 の広さにふくまれる空気は 5l 、酸素は 1l である。坑内温度が 30°C に保たれると両壁の硫化鉄の酸化によつて毎時 $87.5 \times 2 = 175\text{cc}$ の O_2 が消費される。いま空気中の O_2 が 2% に減少するに要する時間を計算してみよう。

$$(1) \text{ 式において } x = \frac{9}{10} a, a = 1000\text{cc}$$

$$\therefore m = 175/1000 = 0.175$$

$$\text{故に } a - \frac{9}{10} a = ae^{-0.175t} \text{ これから } t = 13.2$$

すなわち僅か約 13 時間で含有率が 2% に低下することを示し、このような機構で酸素欠乏空気が容易に生成されることを示唆している*。

5. 結 論

- 1) 硫化鉄鉱物の酸化には水が大きな役目をなし、水蒸気よりも水滴の存在が有効に酸化作用を促進する。
- 2) 酸化は空気中の O_2 の濃度に比例する。
- 3) 温度の影響は著しく 10°C 昇るごとに酸化速度は約 2 倍となる。
- 4) 酸化速度は鉄粒の表面積にほぼ比例するが鉄粒が重なつてくると空気の流通が阻害される。実験値を解析すると濾紙上に拡げた鉄粒層の表面による酸化の値が得られる。これは鉄石表面や坑道壁面における酸化を考察する際、使用できるものと考えられる。
- 5) 酸化速度は大きい方から磁硫鉄鉱、ゲル状硫化鉄、白鉄鉱、黄鉄鉱の順であり、各鉄物そのものにかなりの偏倚がみられる。磁性の強い磁硫鉄鉱ほど酸化が著しい。

6) 磁硫鉄鉱の酸化に際しては $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ などが加水分解して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ などの難水溶性塩の生成が考えられるが、 FeS_2 鉄物の場合は認められない。

7) 金属鉱山坑内に存在する酸素欠乏空気は硫化鉄鉱物の酸化によつて生じたと考えても充分解釈できる。

終りにのぞみ本研究の実験に協力された斎藤葆、石井仁の両君に感謝の意を表する。

引 用 文 献

- 1) 吾妻潔：日本鉱業会誌，69巻，776号 p. 45~54.
- 2) 高桑健：選鉱工学 (下) p. 487.
- 3) 早瀬喜太郎・原田種臣：日本鉱業会誌，69巻，778号，p. 113~122
- 4) 清康平：鉱業技術試験所報告，5巻，(昭25，4月)
- 5) P. Ramdohr: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, S. 580.
- 6) 亀高徳平・榎本竹治：理論応用無機化学 p. 230.
- 7) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. XIV, p. 319.

* 筆者らの1人の計測による松尾鉱山で酸素含有率2.01%，3.38%という酸素欠乏空気が割目中に存在する事を確認している。その精細については近く発表の予定である。