

分別溶解法による堆積物中の元素の存在形態の研究

—実験的検討と花崗岩質礫岩への応用—

金井 豊* 奥山(楠瀬)康子** 坂巻 幸雄***

KANAI Yutaka, OKUYAMA-KUSUNOSE Yasuko and SAKAMAKI Yukio (1996) Speciation analysis of sediment by selective chemical leaching method —experimental study and its application to granitic conglomerate— *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 47 (8), p. 413-425, 10 figs., 5 tables.

Abstracts: A selective chemical leaching method was examined for several reagents and applied to a granitic conglomerate. It was shown that neither AcONa nor AcONH₄ solutions dissolves carbonates of heavy metals or alkali earth elements except for some hydroxides and sulfates. AcONa/AcOH solution adjusted to pH 5.0 dissolves carbonates.

The results of chemical leaching analysis on the granitic conglomerate demonstrate that the AcONa soluble fraction was rich in Ca and is considered to be in ion exchangeable form. Ca, Mn, Zn and U were abundant in the AcONa/AcOH soluble fraction which is assumed to be derived from carbonate. NH₂OH·HCl/AcOH soluble fraction, presumably from iron oxides, contained Fe, Mn, Mg, P, Zn, V and U, and these elements are considered to have coprecipitated with iron oxides. Adsorption densities were calculated assuming that elements are adsorbed by the iron hydroxide surfaces. Those of Na, Mg, Ca, Mn, Zn and V are independent on the grain size, while adsorption densities of Al, K, P, Ti, Ba and Sr decrease and that of U increases with decreasing grain size. These results suggest that there may be some other geochemical actions as well as the adsorption of iron hydroxide.

要 旨

分別溶解法は物質中の元素の存在形態を明らかにするのに有用な手法の一つであるため、いくつかの試薬による基礎的な検討をすると同時に、分別溶解法をウラン鉱化作用を受けた花崗岩質礫岩に適用した。その結果、イオン交換態と炭酸塩態を分離するために従来使用されていた酢酸ナトリウムや酢酸アンモニウム溶液は、2, 3の水酸化物・硫酸塩を除いて重金属類やアルカリ土類の炭酸塩は溶出しないこと、また、炭酸塩は pH 5.0 に調製した酢酸ナトリウム/酢酸溶液で効果的に抽出されることが明らかとなった。花崗岩質礫岩に分別溶解法を適用した結果では、イオン交換態と考えられる酢酸ナトリウム可溶性フラクションには Ca が比較的多く含まれ、炭酸塩態と考えられる酢酸ナトリウム/酢酸溶液 (pH 5.0) 可

溶性フラクションでは Ca, Mn, Zn, U が多く含まれていた。酸化形態と考えられる塩酸ヒドロキシルアミン/酢酸溶液可溶性フラクションには Fe, Mnをはじめ Mg, P, Zn, V, U 等多くの元素が含まれており、鉄との共沈作用が推定された。鉄の水和物との吸着反応として吸着密度を計算したところ、Na, Mg, Ca, Mn, Zn, V 等の吸着密度は粒度にあまり依存せず、Al, K, P, Ti, Ba, Sr 等は細粒になるに伴い吸着密度は減少傾向を、U は細粒になるに伴い吸着密度が増大する傾向を示し、元素によって鉄の水和酸化物による吸着作用以外の作用や原因があるものと考えられた。

1. はじめに

物質中の元素の存在を詳細に検討するためには、単に元素の存在量のみならず元素の存在形態・存在状態についても明らかにする必要がある。こうした元素の形態を明らかにする分析技術の一つに分別溶解法がある (例え

* 地殻化学部 Geochemistry Department (GSJ)

** 地質標本館 Geological Museum (GSJ)

*** 国際協力事業団, 元地質標本館 Japan International Corporation Agency (JICA), 2-1-1 Yoyogi, Shibuyaku, Tokyo, 151 Japan ; ex-Geological Museum.

Keywords: speciation analysis, selective chemical leaching, reagent, sedimentary rock, Tono mine, granitic conglomerate, chemical composition

ば、金井, 1993; Kanai, 1994; 金井, 1995 等)。分別溶解法は、「物質は種々の元素・要素・単位の集合体から構成される」という考え方にたつて、その一つ一つを玉ねぎの皮を剥くように試薬を用いて分けていく手法で、X線回折法における前処理、植物に摂取される元素を明らかにする研究、環境中の移動性重金属類の調査研究、土壌や粘土鉱物の研究等に利用されている。

このような化学分別溶解法に用いられる試薬は、研究者によって様々でその条件も変化に富んでおり、標準的方法というものが未だない。そこで元素の挙動を明らかにするためには、いろいろな条件下における基礎データを蓄積することが不可欠である。こうした研究は今までに伊藤(1981; 1982)によるわずかなデータの報告があるのみである。そこで、本研究では難溶性試薬を用いて、分別溶解法に使用される溶液における元素の挙動について基礎的な検討を予察的に行った。さらに、原子力研究において元素の詳細な挙動に関心が持たれているため、具体例として岐阜県東濃鉱山から採取した花崗岩質礫岩に分別溶解法を適用した結果について報告する。なお、本試料に含まれる放射性核種の挙動の詳細な検討や地球化学的解釈、本地域の地質との関連等に関しては、別途報告する予定である。

本研究に用いた試料の採取においては、動力炉・核燃料開発事業団中部事業所(現 東濃地科学センター)の方々は大変お世話になった。ここに記して深く感謝申し上げます。

2. 実験

2.1 試薬と溶出実験

難溶性試薬に対する分別溶解に使用した溶液は、Tessier *et al.* (1979) を参考にして以下の溶液を準備した。

(a) 1M 酢酸ナトリウム (AcONa) 溶液: 特級酢酸ナトリウム 3水和物 136.08 g を脱イオン水に溶かして 1 リットルとした。

(b) 1M 酢酸アンモニウム溶液 (AcONH₄): 特級酢酸アンモニウム 77.08 g を脱イオン水に溶かして 1 リットルとした。

(c) 1M 酢酸ナトリウム/酢酸溶液 (AcONa/AcOH): 特級酢酸ナトリウム 3水和物 136.08 g を脱イオン水に溶かして 1 リットル弱とし、特級酢酸を加えて溶液の pH を 5.0 になるよう調整して 1 リットルとした。

(d) 2.5% 酢酸 (AcOH) 溶液: 特級酢酸 25 ml を脱イオン水で希釈して 1 リットルとした。

(e) 1M 塩酸ヒドロキシルアミン (NH₂OH · HCl)/

25% 酢酸: 特級塩酸ヒドロキシルアミン 69.49 g を特級酢酸 250 ml に溶かし、脱イオン水を加えて 1 リットルとした。

(f) 30% 過酸化水素水 (H₂O₂): 特級過酸化水素水 300 ml を脱イオン水で希釈して 1 リットルとした。

また、難溶性化合物として、水酸化物、フッ化物、酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硫化物等、一般の試薬を入手して使用した。その一覧を第 1 表に示した。

溶出実験を行うため、第 1 表に示した 6 グループに試薬を分け、グループ内の試薬それぞれ 0.5 g を一つの 50 ml 遠沈管に採取した。これを 6 組用意し、それぞれに (a)-(f) の溶液 100 ml を加えて室温で作用させた。一定時間後に遠心分離し遠沈管の反応液 0.5 ml を採取し 50 倍に希釈して ICP 測定を行い、溶出量を算出した。

2.2 堆積岩試料

分別溶解法を適用する実試料として、新第三紀の花崗岩質礫岩を使用した。試料採取地点を第 1 図に示した(東経 137°13'10", 北緯 35°23'3"). 本試料は、岐阜県東濃鉱山月吉鉱床の本延坑(海拔 282 m から 126 m 下がった水平調査坑)の壁面から採取した、ゆるく固結した花崗岩質礫岩である。地質学的には中新世瑞浪層群土岐夾炭累層最下部の基底礫岩にあたり、基盤の花崗岩風化殻起源と考えられる花崗岩の礫の間をアルコース質砂岩のマトリックスが埋めている。月吉鉱床形成時に、弱いウランの鉱化作用を受けている。

表面を削り落とし、新鮮な礫岩試料約 3 kg を採取して実験室に持ち帰った。実験室ではふるいをを用いる粒度分けを行い、粒径 ϕ が $2\text{ mm} < \phi$, $1\text{ mm} < \phi < 2\text{ mm}$, $500\ \mu\text{m} < \phi < 1\text{ mm}$, $250\ \mu\text{m} < \phi < 500\ \mu\text{m}$, $125\ \mu\text{m} < \phi < 250\ \mu\text{m}$, $63\ \mu\text{m} < \phi < 125\ \mu\text{m}$, $\phi < 63\ \mu\text{m}$ の 7 試料に分割した。これらの各試料は重量%であらわすと、70.0, 6.60, 10.2, 4.97, 3.72, 2.25% の粒度組成であった。分割した試料は、めのう乳鉢で微粉碎した後、鉱物・化学分析に供した。

2.3 試料の分別溶解

文献や試薬による予察的検討をふまえ、次の手順による分別溶解法とした。分別溶解に用いた試薬は (a) 1M 酢酸ナトリウム溶液, (b) 1M 酢酸ナトリウム-酢酸溶液 (pH 5.0), (c) 還元性試薬 0.04 M 塩酸ヒドロキシルアミン/25% 酢酸溶液, (d) 酸化性試薬 30% 過酸化水素水 (pH 2), とした。(a)-(b) は室温で約 1 週間, (c) は水浴中(約 90°C) で 6 時間, (d) は水浴中(約 85°C) で 5 時間の反応条件とした。堆積岩の粉末試料約 1.5 g に (a) の溶液 100 ml を作用させ、ろ過後の残さに次の溶液 (b) を作用させた。同様に得られた残さに還元性試薬 (c), 酸化性試

第1表 溶出実験に用いた試薬の一覧

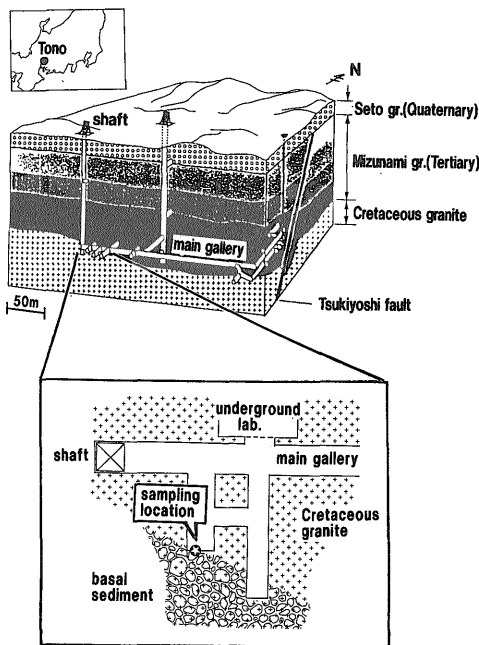
Table 1 List of reagents used for leaching experiment.

Element	Reagent (hydroxides)	grade*	Manufacturer	Lot No.	Reagent (fluorides)	grade*	Manufacturer	Lot No.
Al	Al(OH) ₃		Nakarai	M6F1354	AlF ₃		Nakarai	M6K4163
Ba	Ba(OH) ₂ /8H ₂ O	1	Kishida	A51744D	BaF ₂	p	Wako	STN1735
Ca	Ca(OH) ₂	1	Wako	LAL1050	CaF ₂		Nakarai	M6H9473
Fe	FeO(OH)		Nakarai	M5T4342				
Li					LiF	s	Wako	STF2828
Mg					MgF ₂		Wako	STQ3866
Mn								
Sr								
Zn								

Element	Reagent (oxides)	grade*	Manufacturer	Lot No.	Reagent (carbonates)	grade*	Manufacturer	Lot No.
Al	Al ₂ O ₃		Merk	5699	BaCO ₃	s	Nakarai	M4P8383
Ba					CaCO ₃	1	Mallinck rodt	unknown
Ca								
Fe	Fe ₂ O ₃		Koizumi	unknown				
Li					Li ₂ CO ₃	s	Kishida	81872
Mg					(MgCO ₃)·Mg(OH) ₂ ·xH ₂ O		Nakarai	M5P8383
Mn	MnO ₂		Wako	6128	MnCO ₃	s	Kantoshika	107A1097
Sr					SrCO ₃	s	Koso	unknown
Zn	ZnO	s	Wako	AH9710				

Element	Reagent (phosphates)	grade*	Manufacturer	Lot No.	Reagent (sulfate/sulfide)	grade*	Manufacturer	Lot No.
Al	AlPO ₄	p	Wako		BaSO ₄	s	Nakarai	M5R3627
Ba					CaSO ₄ /2H ₂ O	s	Nakarai	M6H2587
Ca	10CaO/3P ₂ O ₅ /H ₂ O		Nakarai	M6E6761	FeS	1	Kanto	608A3038
Fe	FePO ₄ /4H ₂ O		Nakarai	M6E7157				
Li	Li ₃ PO ₄		Nakarai	M5F5813				
Mg	Mg ₃ (PO ₄) ₂ /8H ₂ O		Nakarai	M5H6898	MgSO ₄ /7H ₂ O	s	Nakarai	M6K3757
Mn	Mn(H ₂ PO ₄) ₂ /4H ₂ O		Wako	LAL1035				
Sr								
Zn								

* 1: primary grade, s: super grade, p: practical grade



第1図 試料採取地点

Fig. 1 Sampling location of granitic conglomerate.

葉(d)を順次作用させた。順次得られるそれぞれのろ液に硝酸を加えて乾固後、塩酸溶液として化学分析した。(d)を作用させてろ過後に残った残さは(e)の残さフラクションとして、バルクの化学分析法と同様にして分析した。

2.4 鉱物および化学分析

鉱物分析は、日本電子社製 JDX-8030 W を用いて通常の粉末 X 線回折法で行った。測定条件として Cu 管球を電圧 40 kV, 電流 40 mA で使用した。

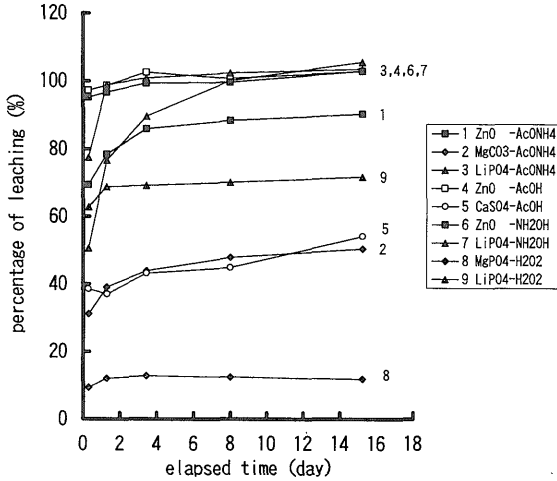
化学分析は、分別溶解して得られた各フラクション溶液の場合には硝酸を加えて乾固した後塩酸にとかし、ICP 発光分光分析 (例えば、今井, 1986) や原子吸光分析 (例えば、寺島, 1979) の測定溶液とした。粉末試料の場合には、硝酸・フッ化水素酸・過塩素酸の混酸を用いて分解乾固後希塩酸溶液とし、同様に ICP 発光分光法及び原子吸光法で定量を行った。ICP 測定にはセイコー電子工業(株)製 SPS 1200 を、原子吸光測定 (Na と K) は日本ジャーレルアッシュ社製 AA-8500 を使用した。

3. 結果と考察

3.1 試薬の抽出実験

溶解反応速度は溶質濃度に対して一次であることが多く、その場合溶液中濃度は時間に関して飽和関数とな

る。反応時間が長いほど溶解量も増大して、あるところで溶解平衡に達することを意味するが、実際の操作では時間の制約もあるため、ほぼ平衡状態とみなせる条件を選定することが必要である。第 2 図にいくつかの試薬における溶出量の時間変化を示した。多くの試薬で 3 日前後で平衡に達している事が分かる。そこで、各種形態の



第 2 図 各種試薬の溶出量の時間変化

Fig. 2 Variations of leached amount of reagents with time.

第 2 表 室温で 3 日後に溶出した難溶性化合物の割合 (%)

Table 2 Percentages of dissolved amount from insoluble compounds by leaching reagents at room temperature in 3 days.

chemical formula	leaching reagent					
	1M AcONa	1M AcONH ₄	AcONa/AcOH	2.5% AcOH	1M NH ₄ OH/AcOH	30% H ₂ O ₂
hydroxide						
Fe Fe(OH) ₃	< 1	< 1	< 1	< 1	0.8	< 1
Al Al(OH) ₃	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ca Ca(OH) ₂	42	100	100	100	100	11
Ba Ba(OH) ₂	86	86	98	86	89	83
fluoride						
Ca CaF ₂	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mg MgF ₂	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Al AlF ₃	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ba BaF ₂		5	5	4	12	9
Li LiF	32	18	16	18	37	14
oxide						
Al Al ₂ O ₃	< 1	< 1	0.7		3	< 1
Fe Fe ₂ O ₃	< 1	< 1	< 1	< 1	0.9	< 1
Zn ZnO	< 1	90	100	100	100	< 1
Mn Mn ₂ O ₃	< 1	< 1	< 1	< 1	96	< 1
carbonate						
Mn MnCO ₃	< 1	54	2	100	100	< 1
Ca CaCO ₃	< 1	100	100	100	100	< 1
Mg (MgCO ₃) _n .sMg(OH) ₂ .z	2	44	100	100	100	< 1
Sr SrCO ₃	< 1	100	60	100	100	< 1
Ba BaCO ₃	< 1	100	30	100	100	< 1
Li Li ₂ CO ₃	100	100	100	100	100	100
phosphate						
Ca Ca ₃ (PO ₄) ₂	< 1	3	13	73	< 1	< 1
Fe FePO ₄	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mg Mg ₃ (PO ₄) ₂	< 1	4	100	74	100	13
Li Li ₃ PO ₄	13	92	86	100	100	69
Mn Mn ₃ (PO ₄) ₂	< 1	12	53	72	1	1
Al AlPO ₄	< 1	< 1	< 1	1.6	< 1	< 1
sulfate						
Ca CaSO ₄	100	100	100	45	60	53
Mg MgSO ₄	100	100	100	100	100	100
Ba BaSO ₄	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
FeS FeS	< 1	7	12	27	6	6

試薬における溶出量を比較するために 3 日後の溶出量で比較検討することにした。その結果を第 2 表に示した。

重金属類の水酸化物は一般に溶解度が小さい。鉄やアルミニウムの水酸化物では、検討した抽出溶液全てに対して室温条件下でほとんど溶け出さなかった。アルカリ土類のカルシウムやバリウムでは室温でもかなり溶け出るので注意が必要である。検討したフッ化物のうち、リチウムは 1 M 酢酸ナトリウム溶液や 1 M 塩酸ヒドロキシルアミン溶液で 30-40% の溶出がみられるが、その他の溶液では 10-20% 程度である。酸化物では、亜鉛は 1 M 酢酸ナトリウム溶液および 30% 過酸化水素水ではほとんど溶出しなかったが、他の溶液では溶解した。これは 1 M 酢酸ナトリウム溶液の pH が 8.5 と高かったためと考えられる。二酸化マンガンは還元的試薬である 1 M 塩酸ヒドロキシルアミン/25% 酢酸溶液で溶解した。しかし、酸化鉄はこの条件下ではあまり溶け出さなかった。水酸化鉄では室温 1 日で 50% が溶けたという (伊藤, 1981)。また、底質試料でもかなりの量の鉄の溶出が認められている (Kanai, 1994)。結晶性の鉄鉱物はほとんど溶けない (Chao and Zhou, 1983) ので、本研究に用いた酸化鉄試料では結晶化が進んでいたと考えられる。Chester and Hughes (1967) によると、25% 酢酸のみでは 100°C でも鉄の溶出が不完全で、1 M 塩酸ヒドロキシルアミンではマンガンは溶けるが鉄は半分しか溶けないという。また、1 M 塩酸ヒドロキシルアミン/25% 酢酸は室温下で、0.02 M にしたときには 100°C でほぼ定量的に抽出されるという。Chao (1972) によると、0.1 M 塩酸ヒドロキシルアミン/0.01 M 硝酸 (pH 2) を 30 分作用させると、平均してマンガン酸化物が 85%、鉄酸化物が 5% 溶け出るといふ。これらのことを考慮すると、鉄よりもマンガンの方が弱い条件下で溶け出ることが明らかとなった。

炭酸塩ではマンガンを除いた元素が、酢酸ナトリウム/酢酸溶液に溶解した。酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウムではリチウムが溶解しているが、アルカリ土類や重金属類は溶け出していない。マグネシウムで一部溶出しているが、これは水酸化物を不純物として含むためである。分別溶解法で形態毎に分画する場合、炭酸塩フラクションの前にイオン交換性のフラクションとして酢酸ナトリウム溶液や酢酸アンモニウム溶液を使用して分画するが、これらはリチウムを除いて有効であることが明らかとなった。しかし、pH 7.0 の酢酸アンモニウムは炭酸塩を一部溶解する可能性が指摘されている (Tessier et al., 1979)。今回の実験ではマグネシウムが一部それに該当している。また、Tessier et al. (1979) によると、酢

第3表 東濃ウラン鉱山における花崗岩質礫岩の粒度別化学組成

Table 3 Chemical composition of granitic conglomerate at the Tono uranium mine.

components grain size(ϕ)	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Zn	Pb	Co	Ni	Cr	V	Cu	Sr	Ba	Li	Rb	²³⁸ U	²³² Th
	(%)										(ppm)										(Bq/g)	
$\phi < 63 \mu\text{m}$	0.51	16.16	4.55	0.13	0.64	3.60	3.36	2.49	0.05	101	41	5	15	15	60	30	59	151	113	67	3.14	0.36
$63 \mu\text{m} < \phi < 125 \mu\text{m}$	0.36	13.80	4.31	0.10	0.53	2.92	3.65	2.87	0.03	91	38	5	9	7	40	16	63	158	85	76	1.51	0.20
$125 \mu\text{m} < \phi < 250 \mu\text{m}$	0.26	13.76	2.72	0.08	0.39	2.44	3.28	3.56	0.03	73	26	0	27	7	26	15	62	179	57	104	0.90	0.11
$250 \mu\text{m} < \phi < 500 \mu\text{m}$	0.15	10.98	1.52	0.05	0.23	1.53	2.32	4.27	0.02	33	11	2	9	5	13	13	48	179	38	111	0.51	0.04
$500 \mu\text{m} < \phi < 1\text{mm}$	0.09	10.85	0.94	0.03	0.14	1.08	2.13	5.02	0.02	19	6	1	9	5	7	4	45	211	28	130	0.36	0.03
$1\text{mm} < \phi < 2\text{mm}$	0.07	12.29	0.72	0.03	0.11	1.34	2.58	6.23	0.02	29	20	2	14	3	5	15	50	266	23	167	0.32	0.01
$2\text{mm} < \phi$	0.08	10.98	1.08	0.07	0.16	4.47	2.47	5.02	0.03	27	12	0	7	6	8	7	54	239	29	121	0.83	0.06

酸ナトリウム (pH 8.2) で処理をすると酢酸基の作用で Ca が多めに溶け出てしまい、炭酸塩フラクションの溶出量が減少するというが、本研究ではそうした減少は認められなかった。

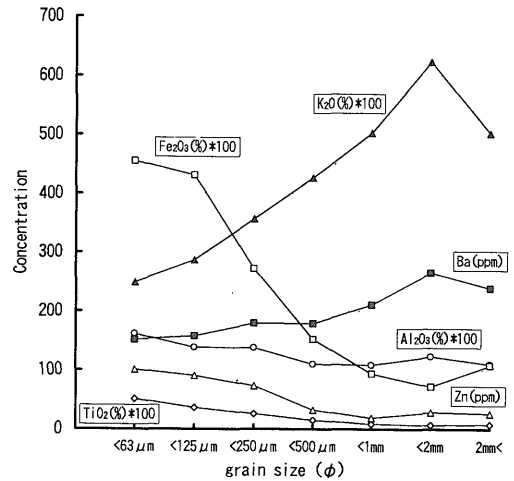
リン酸塩もリチウムを除くと酢酸ナトリウムや酢酸アンモニウムではほとんど溶出してない。硫酸塩のうち、カルシウムとマグネシウムは量が少ないためかほとんどが溶けた。鉄の硫化物はこの条件下ではあまり多くは溶け出なかった。

これらの実験によって、酢酸ナトリウムや酢酸アンモニウム溶液によって、2, 3の水酸化物・硫酸塩を除いて重金属類やアルカリ土類は溶出しないうこと、また、炭酸塩は pH 5.0 に調製した酢酸ナトリウム/酢酸溶液で効果的に抽出されることが明かとなった。この結果は、イオン交換態や炭酸塩態を分離するために従来使用されていた試薬類の有効性を示している。

3.2 花崗岩質礫岩における粒度別化学組成

分別溶解法の適用に先立ち、花崗岩質礫岩における粒度別化学組成を調べ、その結果を第3表に示した。化学組成では細粒部に多い成分と粗粒部に多い成分に分けられる。その一例を第3図に示す。細粒部に多い成分では、TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, P₂O₅, Zn, Pb, Cr, V, Cu, Li 等が、逆に粗粒部に多い元素は K₂O, Ba, Rb 等があった。粒度は化学組成と共に鉱物組成も左右すると考えられ、粒度別の粉末 X 線回折パターンの変化を第4図に示した。鉱物組成の特徴としては細粒部に雲母が多く、粗粒部に石英や長石が多いという傾向が認められる(第5図)。礫が黒雲母花崗岩質であることからすると、風化を受けやすい雲母が細粒化し、抵抗力のある石英・長石等が比較的大きなまま残ったと考えられる。

各試料における元素濃度間の相関係数を第4表に示した。鉱物との相関では、ウラン鉱床試料ということでウラン・トリウムに注目してみると、雲母と0.76, 0.66という正の相関係数を、長石とは負の相関係数を有してい



第3図 花崗岩質礫岩の粒度別化学組成変化

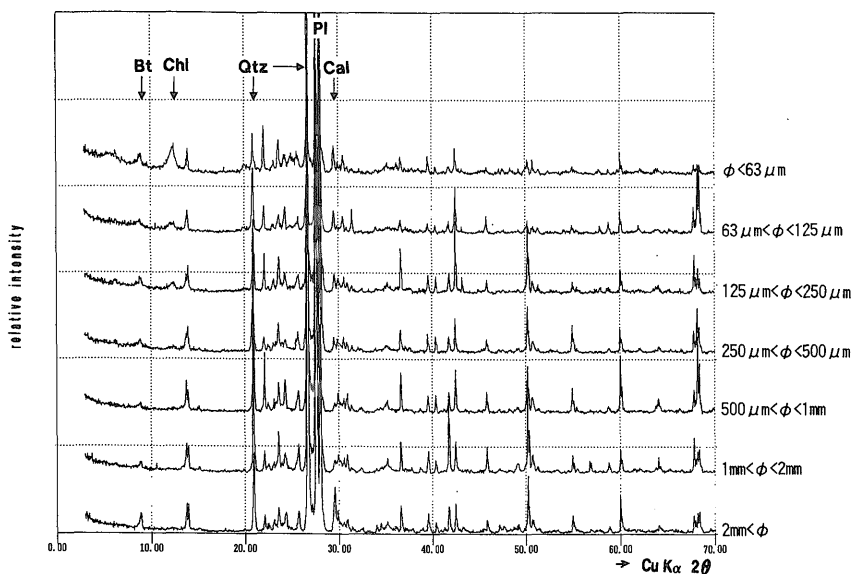
Fig. 3 Variation of chemical composition of granitic conglomerate with grain size.

る。他の元素については、ウラン・トリウムは TiO₂, Al₂O₃, MnO, MgO, P₂O₅, Cr, V, Li 等と良い相関関係を示した。また、これらの元素間でもお互いに高い相関係数を示している。

3.3 フラクシオン別化学組成

粒度別に分けた7試料のうち、500 μm < φ < 1 mm, 125 μm < φ < 250 μm, φ < 63 μm の3試料について分別溶解法を適用し、各フラクション毎の化学組成を調べた。その結果を第5表及び第6図に示した。ここに示された溶出量は、バルクの全岩組成に対する濃度で表示している。また、分別溶解の各段階での X 線回折パターンの変化を第7図に示した。

(a)の酢酸ナトリウム溶液可溶フラクションでは Ca が多い。このフラクションではイオン交換性成分のような弱い結合力で結合したものと考えられているが、地下水の主要成分であるナトリウムやカルシウムがそれに関与しているためと考えられる。東濃鉱山では地下水質が良

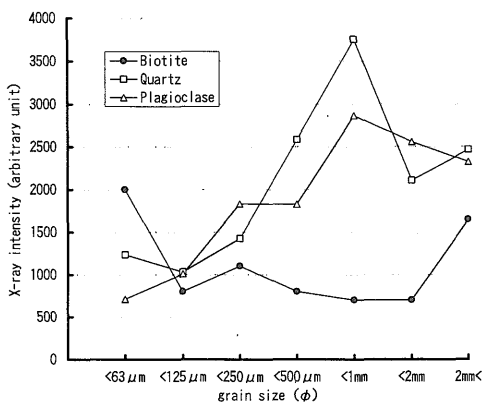


第4図 花崗岩質礫岩の粒度別 X 線回折パターン

Bt: 黒雲母, Chl: 緑泥石, Qtz: 石英, Pl: 斜長石, Cal: 方解石

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of sieved samples from granitic conglomerate.

Bt: biotite, Chl: chlorite, Qtz: quartz, Pl: plagioclase, Cal: calcite



第5図 X 線強度による花崗岩質礫岩の粒度別鉱物組成変化

Fig. 5 Relative X-ray intensities of biotite, quartz and plagioclase in sieved samples of granitic conglomerate.

く調べられており、浅層(明世累層)ではNa-Ca-HCO₃型、深層(土岐夾炭累層)ではNa-HCO₃型である(例えば、金井ほか, 1990)。この変化はNa-モンモリロナイトとCa-モンモリロナイトとのイオン交換反応として岩石実験でも示されており(動力炉・核燃料開発事業団, 1994)、土岐夾炭累層の基底堆積物でカルシウムが保

持されていることが示された。(b)の酢酸ナトリウム-酢酸溶液(pH 5.0)可溶フラクションでは同じくCaやMn, Zn, Uが多く溶出している。このフラクションは炭酸塩フラクションともいわれるが、この操作の前後でカルサイトのピークの消失がX線回折結果で確認される(第7図参照)。鉱床部分でも鉱物組成にカルサイトの存在が確認されており(Yoshida, 1994)、ウランもこのフラクションで多く溶出していることから、鉱床の生成・続成過程に関与していると考えられる。(c)の塩酸ヒドロキシルアミン/酢酸溶液ではFe, MnをはじめとしてMg, P, Zn, V, U等比較的多くの元素が溶け出ている。鉄やマンガンに共沈作用があることから、多くの元素はそれに伴っているものと推定される。AlやTi, SrやBa等はほとんどが残さ成分に含まれており、風化によってさほど形態を変えていないことを示している。

ウラン濃度に関しては、(b)酢酸ナトリウム-酢酸溶液(pH 5.0)可溶フラクションおよび(c)塩酸ヒドロキシルアミン/酢酸溶液可溶フラクションに多く溶出した(第6図)。この区分けは一義的ではないが、ウランはおおむね炭酸塩および鉄酸化物と挙動をともにしていると示唆されている。鉱床中心部の試料でなされた分別溶解法による研究でも、ウランのかかなりの部分が炭酸塩と鉄酸化物に関連していることが示されている(Sato *et al.*,

分別溶解法による堆積物中の元素の存在形態の研究 (金井 ほか)

第4表 風化花崗岩レキ堆積物の化学組成における相関係数表 (危険率1%で+は正の相関, -は負の相関)

Table 4 Coefficients of correlation among elements in granitic conglomerate (+ and - are positive and negative correlations at 99% confidence, respectively)

	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Zn	Pb	Co	Ni	Cr	V	Cu	Sr	Ba	Li	Rb	²³⁸ U	²³² Th
TiO ₂	1.00	0.93	0.98	0.93	0.99	0.42	0.84	-0.93	0.91	0.97	0.91	0.78	0.29	0.90	1.00	0.85	0.74	-0.84	1.00	-0.90	0.93	0.97
Al ₂ O ₃	+	1.00	0.88	0.84	0.91	0.37	0.86	-0.75	0.91	0.94	0.95	0.81	0.50	0.84	0.93	0.91	0.76	-0.62	0.91	-0.68	0.88	0.91
Fe ₂ O ₃	+	+	1.00	0.93	0.99	0.44	0.91	-0.94	0.84	0.98	0.92	0.78	0.25	0.81	0.97	0.76	0.81	-0.85	0.98	-0.92	0.86	0.93
MnO	+	+	+	1.00	0.95	0.71	0.83	-0.91	0.92	0.92	0.85	0.63	0.20	0.90	0.94	0.73	0.83	-0.76	0.94	-0.92	0.92	0.94
MgO	+	+	+	+	1.00	0.45	0.88	-0.95	0.89	0.98	0.91	0.75	0.30	0.86	0.99	0.80	0.80	-0.86	0.99	-0.92	0.90	0.95
CaO						1.00	0.44	-0.43	0.62	0.43	0.41	0.12	-0.08	0.58	0.45	0.30	0.62	-0.20	0.46	-0.53	0.59	0.53
Na ₂ O							1.00	-0.78	0.73	0.95	0.94	0.64	0.46	0.61	0.84	0.68	0.95	-0.64	0.83	-0.72	0.69	0.76
K ₂ O	-	-	-	-	-			1.00	-0.77	-0.90	-0.76	-0.60	-0.24	-0.79	-0.91	-0.65	-0.74	0.96	-0.92	0.98	-0.80	-0.86
P ₂ O ₅	+	+	+	+	+				1.00	0.86	0.86	0.68	0.26	0.96	0.93	0.91	0.69	-0.61	0.92	-0.76	0.97	0.95
Zn	+	+	+	+	+					1.00	0.96	0.73	0.41	0.79	0.96	0.80	0.87	-0.79	0.96	-0.85	0.85	0.91
Pb	+	+	+	+	+						1.00	0.81	0.36	0.75	0.91	0.86	0.83	-0.61	0.91	-0.70	0.83	0.87
Co												1.00	-0.11	0.64	0.79	0.76	0.40	-0.55	0.80	-0.59	0.74	0.78
Ni													1.00	0.15	0.27	0.35	0.50	-0.19	0.22	-0.09	0.13	0.16
Cr	+	+	+	+	+									1.00	0.92	0.81	0.57	-0.66	0.91	-0.80	0.99	0.96
V															1.00	0.85	0.74	-0.81	1.00	-0.89	0.95	0.98
Cu		+	+	+	+											1.00	0.56	-0.53	0.84	-0.58	0.85	0.84
Sr																	1.00	-0.56	0.73	-0.70	0.62	0.68
Ba																		1.00	-0.82	0.93	-0.66	-0.74
Li	+	+	+	+	+														1.00	-0.90	0.94	0.98
Rb	-	-	-	-	-															1.00	-0.81	-0.86
²³⁸ U	+	+	+	+	+																1.00	0.99
²³² Th	+	+	+	+	+																	1.00

n=7 r(1%)= 0.87

第5表 花崗岩質礫岩における分別溶解法によるフラクション別化学組成

(a): 500 μ m < ϕ < 1mm, (b): 125 μ m < ϕ < 250 μ m, (c): ϕ < 63 μ m

AcONa: AcONa 可溶性フラクション, pH 5: AcONa-AcOH 可溶性フラクション, NH₂OH: NH₂OH·HCl 可溶性フラクション, H₂O₂: H₂O₂ 可溶性フラクション

Table 5 Fractional compositions of leachates from granitic conglomerate.

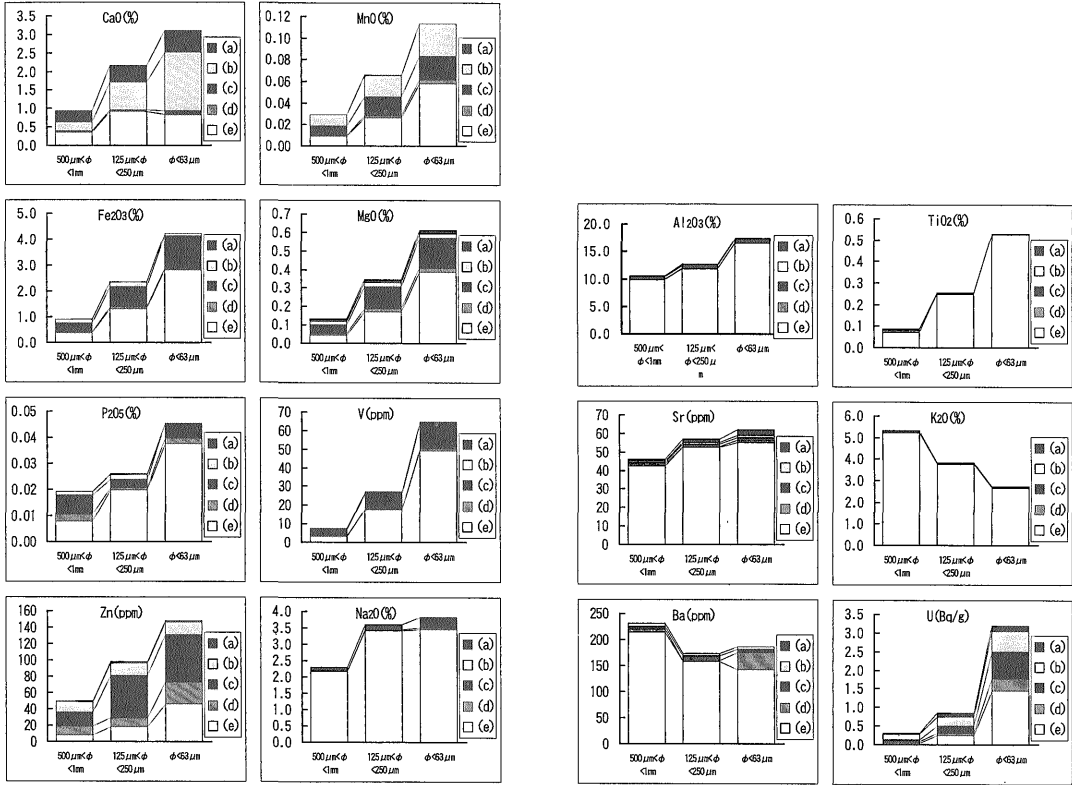
(a): 500 μ m < ϕ < 1mm, (b): 125 μ m < ϕ < 250 μ m, (c): ϕ < 63 μ m

AcONa: AcONa soluble fraction, pH 5: AcONa-AcOH soluble fraction, NH₂OH: NH₂OH·HCl soluble fraction, H₂O₂: H₂O₂ soluble fraction

fraction	TiO ₂ (%)			Al ₂ O ₃ (%)			Fe ₂ O ₃ (%)			MnO(%)			MgO(%)		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
AcONa	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02
pH 5	0.00	0.00	0.00	0.18	0.19	0.11	0.14	0.17	0.09	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
NH ₂ OH	0.00	0.00	0.00	0.37	0.48	0.52	0.36	0.80	1.25	0.01	0.02	0.02	0.05	0.12	0.16
H ₂ O ₂	0.01	0.01	0.00	0.10	0.14	0.21	0.02	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03
Residue	0.07	0.25	0.52	9.83	11.81	16.47	0.38	1.31	2.82	0.01	0.03	0.06	0.05	0.17	0.38

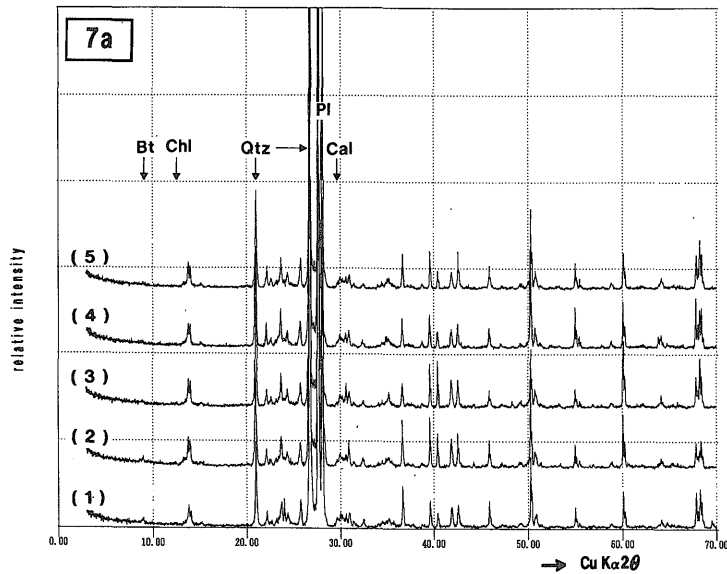
fraction	CaO(%)			Na ₂ O(%)			K ₂ O(%)			P ₂ O ₅ (%)		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
AcONa	0.31	0.46	0.57	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00
pH 5	0.24	0.75	1.59	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00
NH ₂ OH	0.03	0.03	0.08	0.11	0.14	0.33	0.05	0.06	0.04	0.01	0.00	0.01
H ₂ O ₂	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00
Residue	0.36	0.91	0.83	2.18	3.43	3.44	5.23	3.76	2.67	0.01	0.02	0.04

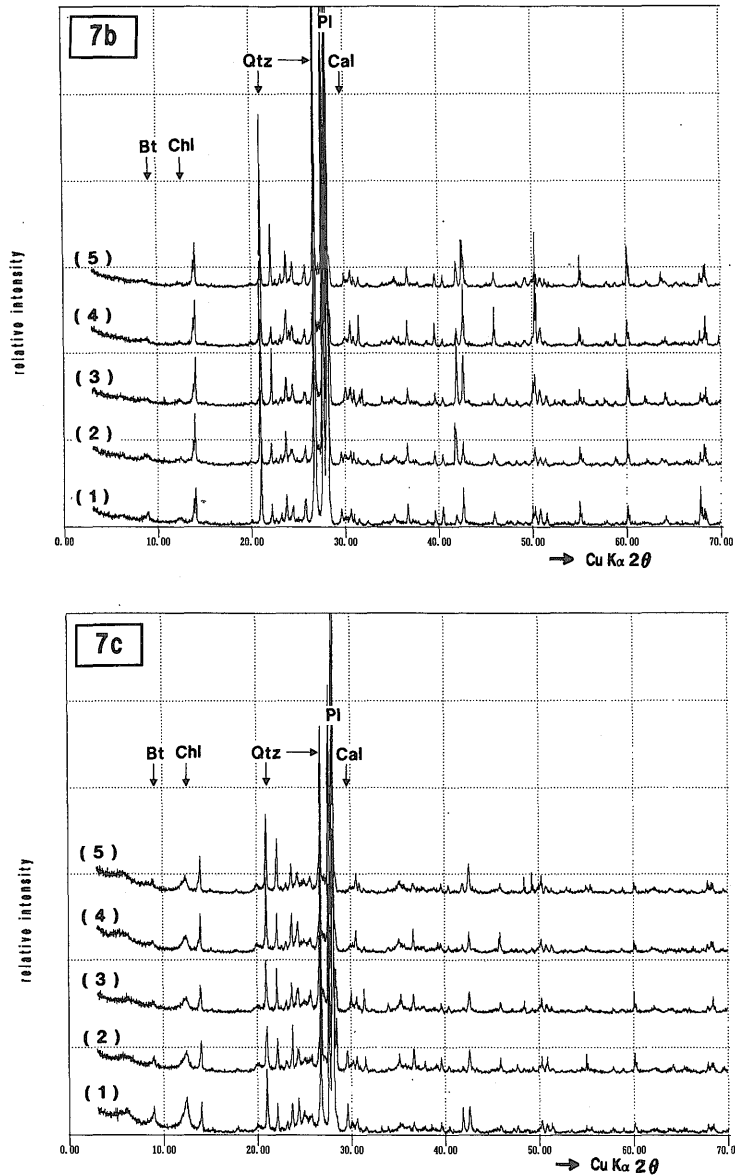
fraction	Zn(ppm)			V(ppm)			Sr(ppm)			Ba(ppm)		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
AcONa	1	2	2	0	1	2	1	1	3	0	1	0
pH 5	13	15	15	0	0	0	1	1	1	5	4	4
NH ₂ OH	16	53	59	3	8	12	1	1	1	6	9	7
H ₂ O ₂	12	11	27	1	1	1	0	0	1	5	2	32
Residue	8	18	46	3	18	49	43	52	55	215	158	143



第6図 分別溶解法による各フラクシオン濃度

Fig. 6 Fractional concentrations of granitic conglomerate by selective chemical leaching method.
 (a) : AcONa soluble fraction, (b) : AcONa-AcOH soluble fraction, (c) : NH₂OH·HCl soluble fraction, (d) : H₂O₂ soluble fraction, (e) : residue fraction





第7図 分別溶解における X 線回折パターンの変化

7a : $500\mu\text{m} < \phi < 1\text{mm}$ 7b : $125\mu\text{m} < \phi < 250\mu\text{m}$ 7c : $\phi < 63\mu\text{m}$

(1)未処理, (2)1M 酢酸ナトリウム溶液処理後, (3)1M 酢酸ナトリウム/酢酸溶液 (pH 5.0) 処理後, (4)0.04M 塩酸ヒドロキシルアミン/25% 酢酸溶液処理後, (5)30% 過酸化水素水 (pH 2) 処理後

Bt: 黒雲母, Chl: 緑泥石, Qtz: 石英, Pl: 斜長石, Cal: 方解石

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of untreated and treated samples by successive chemical leaching reagents.

7a : $500\mu\text{m} < \phi < 1\text{mm}$ 7b : $125\mu\text{m} < \phi < 250\mu\text{m}$ 7c : $\phi < 63\mu\text{m}$

(1) untreated, (2) after treatment with 1M AcONa solution, (3) after treatment with 1M AcONa/AcOH solution (pH 5.0), (4) after treatment with 0.04M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/25\%$ AcOH solution, (5) after treatment with 30% H_2O_2 (pH 2)

Bt : biotite, Chl : chlorite, Qtz : quartz, Pl : plagioclase, Cal : calcite

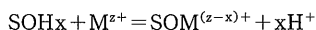
1987).

粒度との関係では、多くの元素が細粒になるにつれて溶出量が增大する傾向にあった。一部 Fe と Al の酢酸ナトリウム/酢酸溶液 (pH 5.0) 可溶フラクションについては、わずかではあるが $\phi < 63 \mu\text{m}$ の粒度で溶出量が少なかった。ここでは炭酸塩に關与する鉱物相が多く、そこには鉄やアルミニウムはあまり混じってこないのかも知れない。また、残さ濃度の変化が試料のバルク濃度の変化と対応している。試料の全含有量に対する各フラクションの比率を元素毎に第 8 図に示したが、溶出量がバルクの半分を越える元素もある。ここで、粒度が細かいのに伴って残さを除いた溶出量の比率が減少していくのが認められる。残さ濃度に対する溶出フラクションの比率の大きな元素の例を第 9 図に示した。Ca を除くといずれも細粒になるに伴い比率が低下している。一般に粒度が細かいほど表面積は大きくなるため、溶出成分が粒子の表面に付随する場合には細粒になるに伴い比率

は増大するはずであるが、結果はそうっていない。これは残さ部分の含有量が表面積の変化以上に大きく粒度に依存して増大していることを意味していると考えられる。

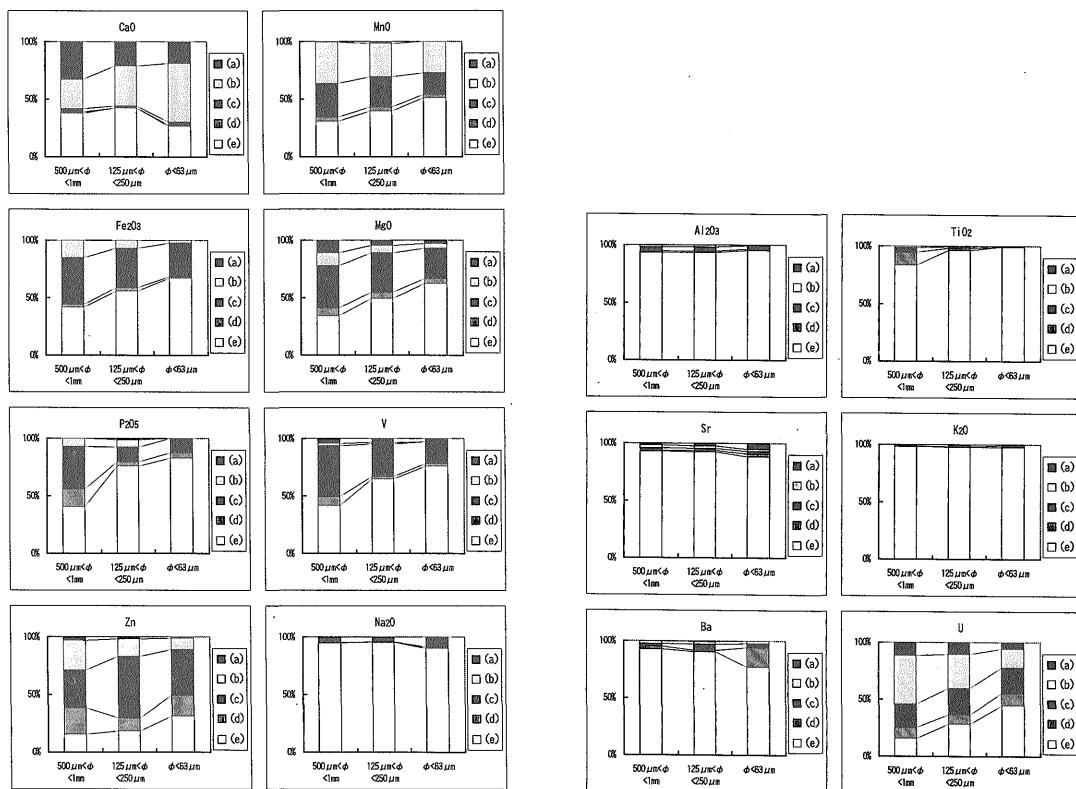
3.4 吸着密度

塩酸ヒドロキシルアミン/酢酸溶液を用いる還元性試薬可溶性フラクションでは、鉄の水和酸化物との吸着が考えられている。その一つの指標として吸着密度 (Γ) がある。この水和物の表面における吸着反応が、



$$*K_a = \frac{[\text{SOM}^{(z-x)+}][\text{H}^+]^x}{[\text{SOH}_x][\text{M}^{z+}]}$$

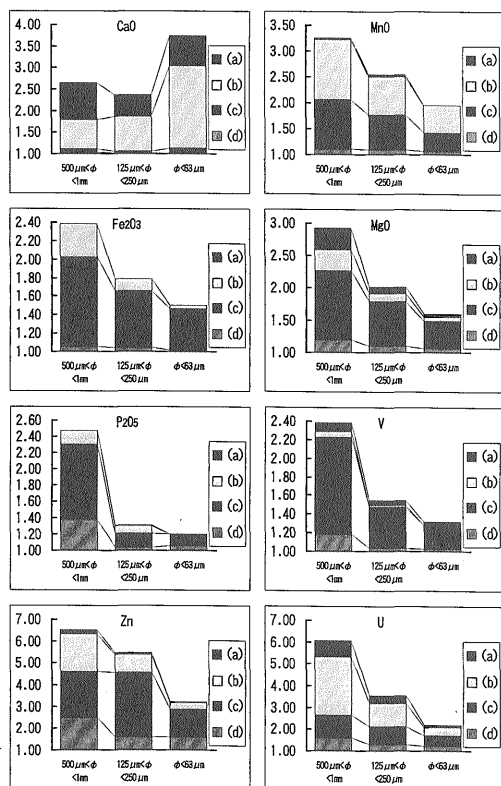
で与えられるモデルを考える (Balistrieri and Murray, 1982, 1983; Tessier *et al.*, 1985)。ここで、SOH_x は表面活性部位を、SOM は吸着態を、*K_a は見かけの平衡定数を示す。以下、価数の表示は省略する。ここで、水酸化鉄として存在する鉄濃度を [Fe]_{total} とし、水酸化鉄単位当たりの活性部位の数を n とすると、



第 8 図 分別溶解法で得られた各フラクションの相対比

Fig. 8 Percentages of each fraction obtained by selective chemical leaching method.

(a): AcONa soluble fraction, (b): AcONa-AcOH soluble fraction, (c): NH₂OH·HCl soluble fraction, (d): H₂O₂ soluble fraction, (e): residue fraction



第9図 溶出した各フラクシヨンの残さ濃度に対する比
 Fig. 9 Ratios of concentration in leached fraction to that in residue fraction.
 (a): AcONa soluble fraction, (b): AcONa-AcOH soluble fraction, (c): NH₂OH·HCl soluble fraction, (d): H₂O₂ soluble fraction

$$[\text{SOHx}] + [\text{SOM}] = [\text{SOHx}]_{\text{total}} = n \cdot [\text{Fe}]_{\text{total}}$$

吸着密度 Γ は $\Gamma = [\text{SOM}] / [\text{Fe}]_{\text{total}} \dots\dots\dots(1)$
 であるから, $*K_a = \Gamma \cdot [\text{H}]^2 / \{(n - \Gamma) \cdot [\text{M}]\}$

$$\Gamma = n \cdot *K_a \cdot [\text{M}] / \{ *K_a \cdot [\text{M}] + [\text{H}]^2 \} \dots\dots\dots(2)$$

となり, 溶液のイオン組成・pHに依存している。(1)式で示したように吸着密度はこのフラクシヨンにおける注目する元素と鉄のモル濃度比で表される。その計算結果を第10図に示した。この図から明らかなように, 3つの傾向が認められる。すなわち, (A) 吸着密度が粒度にあまり依存しない元素, (B) 細粒になるに伴い吸着密度も減少する元素, (C) 細粒になるに伴い吸着密度が増大する元素に分けられる。(A)に属するものにはNa, Mg, Ca, Mn, Zn, V等があり, (B)にはAl, K, P, Ti, Ba, Sr等が, (C)にはUがある。鉄の反応部位に対す

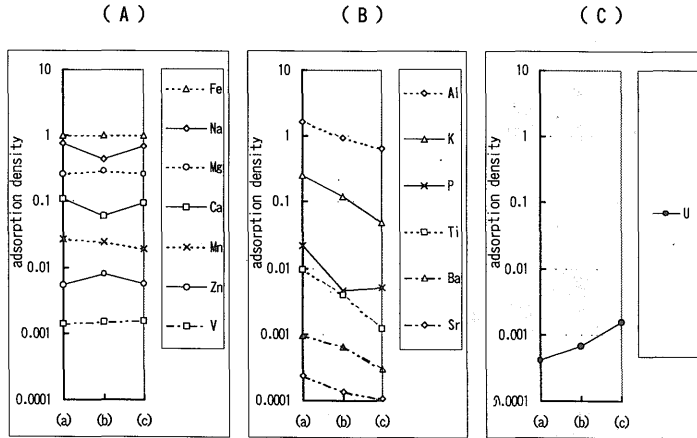
る吸着のみならば(A)の様にほぼ一定となるべきであるが, そうでない場合には他の作用も検討しなければならない。(B)ではアルミニウムが鉄と同じ程度溶け出ており(吸着密度が1付近), 粒度にともなう低下傾向が他の元素と同様である。このことから, (B)のグループでは鉄による吸着の他にアルミニウムによる吸着作用も働いているためアルミニウムと類似した傾向を示すものと考えられる。(C)のウランはこれらとは別で, 鉱体部ではウラン鉱物が黒雲母の割れ目の面にみられている(Yoshida, 1994)ことから, 微細なウラン鉱物が形成されそれが細粒部に多いためこうした傾向を見せていると考えられる。また, (2)式に示されるように吸着密度は元素濃度に依存した増加関数であることから, 細粒ではその活性部位の近傍でウランの高濃度溶液が存在していた可能性も考えられる。

4. ま と め

分別溶解法は物質中の元素の存在形態を明らかにするのに有用な手法の一つであるため, いくつかの試薬による基礎的な検討をすると同時に, 分別溶解法をウラン鉱化作用を受けた花崗岩質礫岩に適用した。その結果, イオン交換態と炭酸塩態を分離するために従来使用されていた酢酸ナトリウムや酢酸アンモニウム溶液は, 2, 3の水酸化物・硫酸塩を除いて重金属類やアルカリ土類の炭酸塩は溶出しないこと, また, 炭酸塩はpH 5.0に調整した酢酸ナトリウム/酢酸溶液で効果的に抽出されることが明かとなった。

花崗岩質礫岩に分別溶解法を適用した結果では, イオン交換態と考えられる酢酸ナトリウム可溶性フラクシオンにはCaが比較的多く含まれ, 炭酸塩態と考えられる酢酸ナトリウム/酢酸溶液(pH 5.0)可溶性フラクシオンではCa, Mn, Zn, Uが多く含まれていた。酸化物態と考えられる塩酸ヒドロキシルアミン/酢酸溶液可溶性フラクシオンにはFe, MnをはじめMg, P, Zn, V, U等多くの元素が含まれており, 鉄との共沈作用が推定された。鉄の水和物との吸着反応として吸着密度を計算したところ, Na, Mg, Ca, Mn, Zn, V等の吸着密度は粒度にあまり依存せず, Al, K, P, Ti, Ba, Sr等は細粒になるに伴い吸着密度は減少傾向を, Uは細粒になるに伴い吸着密度が増大する傾向を示し, 元素によって鉄の水和酸化物による吸着作用以外の作用や原因があるものと考えられた。

このように, 堆積物中の元素はいろいろな形態で存在し, 元素ごとに特徴ある傾向を示すことが明らかとなった。このようなことは従来のバルクの組成分析では分か



第10図 吸着密度(Γ)の粒度に伴う変化

(A) 吸着密度が粒度にあまり依存しない元素, (B) 細粒になるに伴い吸着密度も減少する元素, (C) 細粒になるに伴い吸着密度が増大する元素

(a) : $500\mu\text{m} < \phi < 1\text{mm}$, (b) : $125\mu\text{m} < \phi < 250\mu\text{m}$, (c) : $\phi < 63\mu\text{m}$

Fig. 10 Variation of ϕ of adsorption density (Γ) with grain size.

(A) element whose adsorption density does not depend on grain size, (B) element whose adsorption density of finer sample decreases, (C) element whose adsorption density of finer sample increases

(a) : $500\mu\text{m} < \phi < 1\text{mm}$, (b) : $125\mu\text{m} < \phi < 250\mu\text{m}$, (c) : $\phi < 63\mu\text{m}$

らないことで、分別溶解法は堆積物を詳細に検討する上で有効な手法の一つであることが示された。今後、操作の容易さや選択性の向上など分別溶解法に改良を加えるとともに、様々な堆積物に分別溶解法を適用して今までにない情報を得ていく予定である。

文 献

Balistreri, L.S. and Murray, J.W. (1982) The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1253-1265.
 Balistreri, L.S. and Murray, J.W. (1983) Metal-solid interactions in the marine environment: estimating apparent equilibrium binding constants. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1091-1098.
 Chao, T.T. (1972) Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **36**, 764-768.
 Chao, T.T. and Zhou, L. (1983) Extraction techniques for selective dissolution of amor-

phous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 225-232.

Chester, R. and Hughes, M.J. (1967) A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.*, **2**, 249-262.

動力炉・核燃料開発事業団 (1994) 地層処分研究開発の現状(平成5年度). 203-205.

今井 登 (1986) 誘導結合プラズマ発光分析法による岩石中の多元素同時定量. *地調月報*, **37**, 515-523.

伊藤和男 (1981) 河口域底でい中の金属の化学形に基づく選択的溶解 I. 鉄とマンガン. *分析化学*, **30**, 518-524.

伊藤和男 (1982) 河口域底でい中の金属の化学形に基づく選択的溶解 II. 亜鉛, 銅及び鉛. *分析化学*, **31**, 657-662.

金井 豊 (1993) 選択的分別溶解法による堆積物のキャラクタリゼーション. *ぶんせき*, **1993**, 980-982.

Kanai, Y. (1994) A selective chemical leaching

- study of sediments from fresh-water lake, brackish-water lake and sea in the Japan areas. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **45**, 625-654.
- 金井 豊 (1995) 状態分析化学的アプローチによる堆積物中の元素の解明—分別溶解法によるスペシエーション—. *地質ニュース*, **496**, 36-49.
- 金井 豊・坂巻幸雄・瀬尾俊弘 (1990) 岐阜県東濃ウラン鉱床における地下水・地表水中のウラン系列核種 (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{222}Rn) の挙動. *地球化学*, **24**, 123-132.
- Sato, C., Ochiai, Y. and Takeda, S. (1987) Natural analogue study of Tono sandstone type uranium deposit in Japan. Natural analogues in radioactive waste disposal. *CEC*, 462-472.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51**, 844-851.
- Tessier, A., Rapin, F. and Carignan, R. (1985) Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 183-194.
- 寺島 滋 (1970) 原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム, カリウム, マグネシウム, カルシウム, マンガン, 鉄の定量. *地調月報*, **21**, 693-707.
- Yoshida, H. (1994) Relation between U-series nuclide migration and microstructural properties of sedimentary rocks. *Appl. Geochem.*, **9**, 479-490.

(受付: 1996年6月18日; 受理: 1996年8月1日)