

## 地質標準試料中の銅, ニッケル, 亜鉛の形態別 分析における逐次溶解法の評価

寺島 滋\* 谷口政碩\*\*

Shigeru TERASHIMA and Masahiro TANIGUCHI (1998) Evaluation of sequential extraction for speciation of copper, nickel and zinc in geological reference samples. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 49 (7), p. 341-352, 3 figs., 5 tables.

**Abstract:** A method to determine the chemical forms of Cu, Ni and Zn in geological reference samples is described. It combines a sequential extraction procedure with flame atomic absorption spectrometry. The sequential extraction solutions were classified into the following five types: 1) 0.1M potassium nitrate for the ion exchange and adsorbed fraction; 2) 0.05M ethylenediaminetetra-acetic acid disodium salt (EDTA) for the EDTA soluble fraction; 3) a mixture of 0.1M ammonium oxalate, 0.1M oxalic acid, 0.05M ascorbic acid, 0.005M HCl and 0.025M EDTA for the oxide fraction; 4) a mixture of 6M HNO<sub>3</sub> and 1M HCl for the HNO<sub>3</sub>-HCl soluble fraction; and 5) a mixture of HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> and HF for the residual fraction. Although the 0.05M EDTA was used to dissolve the carbonate minerals, the contents of Cu, Ni and Zn in the carbonate minerals are low, and significant amounts of the three elements were extracted from the oxide phases. The sulfide minerals can be easily dissolved by the digestion with HNO<sub>3</sub>-HCl, but most of micas and a small fraction of olivine, serpentine, hornblende and pyroxene are also dissolved. The time required for the speciation analysis of Cu, Ni and Zn in ten samples is about 8 hours. This method was successfully applied to the speciation of Cu, Ni and Zn in a variety of geological reference samples such as rocks, soils, sediments, ores and minerals.

の分析を行って良好な結果を得た。

### 要 旨

地質標準試料中銅 (Cu), ニッケル (Ni), 亜鉛 (Zn) の存在形態を研究するため, 逐次溶解法とフレイム原子吸光分析法を組み合わせた簡便かつ迅速な分析法を確立し, その有効性を検討した。基礎的諸条件の検討結果から, 地質試料中の Cu, Ni, Zn を交換吸着態, EDTA 可溶態, 酸化物態, 硝酸-塩酸可溶態, 残留物態に区分することにした。EDTA 溶液による処理は, 炭酸塩鉱物の溶解を目的としたが, 炭酸塩鉱物のほかに酸化物態元素の一部が溶解し, 一般地質試料では酸化物態元素の寄与の方が大きいと考えられた。Cu, Ni, Zn を含有する硫化物を迅速に溶解する方法としては硝酸-塩酸による処理が有効であった。しかし, この処理によると雲母類はほとんど溶解し, かんらん石, 蛇紋石, 角閃石等の一部も溶解するため, 結果の解析では注意が必要である。本法によれば, 10試料について約8時間で0.5ppmまでのCu, Ni, Znの形態別分析が可能であり, 各種地質標準試料(火成岩類, 堆積岩類, 堆積物, 鉱石, 鉱物等)

### 1. はじめに

土壌をはじめとする地質試料中の元素の存在量やその存在形態は動植物の成育に影響するとされており, このため元素の存在量だけでなく存在形態を明らかにするための研究が重要視されるようになってきた。元素の存在形態を解明する方法としては各種の分析方法が利用されているが(金井, 1995), これらの中で同一試料を異なる試薬や条件で逐次処理し, 溶出する元素を分析してその存在形態を把握する方法が最も一般的であり, 多くの研究結果が発表されている (Tessier *et al.*, 1979; Sposito *et al.*, 1982; Shuman, 1985; Kheboian and Bauer, 1987; Singh *et al.*, 1988; Xiao-Quan and Bin, 1993; Kanai, 1994; Li *et al.*, 1995)。

逐次溶解法による地質標準試料中の Cu, Ni, Zn 等の分析については, Li *et al.* (1995) が海底質および土壌等 8 試料について研究しているが, 各種岩石や鉱物等を含めた研究結果は報告されておらず, また Li *et al.*

\*地殻化学部 (Geochemistry Department, GSJ)

\*\*地殻熱部 (Geothermal Research Department, GSJ)

Keywords: speciation of Cu, Ni and Zn: evaluation of sequential extraction; geological reference sample.

(1995)の方法における分析所要時間は20時間以上と見積られる。本研究では、筆者らがヒ素およびアンチモン(寺島・谷口, 1996), モリブデン(寺島・谷口, 1997)の形態別分析のために確立した逐次溶解法に改良を加え, 10試料について約8時間で分析できる方法を確立し, 各種岩石, 土壌, 堆積物, 鉱石, 鉱物, コールフライアッシュ等31種の地質標準試料中 Cu, Ni, Zn の形態別分析を行ってその有効性を検討した。

本研究を行うにあたり, 当所資源エネルギー地質部佐藤興平博士には分析結果の解析について種々有益な助言をいただいた。本研究は, 国立機関公害防止等特別研究「汚染土壌における有害物質の計測・評価手法の高度化に関する研究」の一部として実施されたものである。

## 2. 装置, 試薬および分析試料

### 2.1 装置および測定条件

原子吸光分析装置: 日本ジャーレル・アッシュAA-855型を使用した。分析波長は Cu324.8nm, Ni232.0nm, Zn213.9nm であり, 空気-アセチレンフレームを用い, すべての測定はバックグラウンド補正モードで行った。なお, 共存する他成分の影響を少なくするため, 必ずしも最高感度が得られる条件ではないが, アセチレン流量は2.5l/min, 空気流量は13.0l/min, バーナー上の光束の高さは12mmとした。

### 2.2 試薬

Cu, Ni, Zn 標準溶液: 和光純薬製の原子吸光分析用試薬 (1mg/ml) を用い, 特に断らない実験では0.4M 硝酸で希釈して使用した。

0.1M 硝酸カリウム溶液: 特級試薬を水に溶解した。

0.05M EDTA 溶液: 特級エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩を水に溶解した。

AOAH 溶液: 特級試薬を水に溶解して, 0.2M シュウ酸アンモニウム-0.2M シュウ酸-0.1M アスコルビン酸-0.01M 塩酸溶液を調製した。

その他の試薬はいずれも市販特級品であり, 水はイオン交換水を使用した。

### 2.3 分析対象標準試料

分析対象とした標準試料は, 火成岩類10試料, 堆積岩類4試料, 土壌・堆積物8試料, 鉱石・鉱物類7試料, コールフライアッシュ2試料の合計31試料である。これら試料中の Cu, Ni, Zn の全含有量について, 現時点において最も正しいと考えられる値を第1表に示した。各種試料の特徴と化学組成の詳細は第1表の引用文献に示されているが, 要約すると以下のとおりである。

全試料を通して多量の炭酸塩鉱物を含有するのは堆積物標準試料 OOKO-204 (CO<sub>2</sub> 21.6%) のみである。火成

岩類のうち JA-3, JR-2, SRM278 は他試料に比べて非晶質のシリカガラスに富む特徴を有する。堆積岩, 堆積物のうち JSI-2 (宮城県下, 登米スレート) には黄鉄鉱 (FeS<sub>2</sub>) が, JSd-2 (茨城県下, 日立鉱山付近河川堆積物) には黄鉄鉱と黄銅鉱 (CuFeS<sub>2</sub>) が含有される (寺島・谷口, 1996) が, その他試料についての硫化物の有無は不明である。鉱石・鉱物類のうち GXR-4, SU-1a, MP-2, RTS-4 はいずれも硫化物鉱石である。GXR-4 は米国ユタ州産の斑岩銅鉱石 (Cu6520ppm) であり, SU-1a はカナダのサドベリーで採取されたニッケル-銅-コバルト鉱石で, 約8%のペントランド鉱 ((Fe, Ni)<sub>9</sub>S<sub>3</sub>), 2%の閃亜鉛鉱 (ZnS), 1.1%の磁硫鉄鉱 (Fe<sub>1-x</sub>S), 0.1%の黄銅鉱を含有する。MP-2 はカナダのニューブランズウィック州産のタングステン-モリブデン鉱石で, 約1%のレーリンジャイト (FeAs<sub>2-x</sub>), 0.7%の閃亜鉛鉱, 0.4%の輝水鉛鉱 (MoS<sub>2</sub>), 0.23%の黄銅鉱等を含有する。RTS-4 も SU-1a と同様にカナダのサドベリーで採取された。本試料は磁硫鉄鉱であり, 全硫黄含有量が35.9%, 硫化物硫黄が35.2%とされているので Cu, Ni, Zn の大部分は硫化物として存在すると考えられる。

BCS176/2 (Mn 鉱石), JMn-1 (マンガンノジュール), JSS800-3 (赤鉄鉱) は, Mn 又は Fe を主体とする酸化物鉱石であり, 硫化物は含まれていない。SRM1633a, JCFA-1 はいずれも石炭灰 (コールフライアッシュ) 標準試料であり, 少量の石英, ムライト等を含有するが, 主として非晶質物質から成る。

## 3. 分析方法

本研究では, 硝酸カリウム溶液で溶出する元素を交換吸着態, EDTA 溶液でのそれを EDTA 可溶態, AOA-H-EDTA 溶液でのそれを酸化物態, 硝酸-塩酸でのそれを硝酸-塩酸可溶態とし, これらで溶出しない部分を残留物態と呼ぶことにし, 4.1で述べる検討結果をもとに以下の方法を確立した。

### 3.1 逐次溶解法

#### 3.1.1 交換吸着態

試料0.05-0.2g を密栓付き試験管 (15ml) に採り, 硝酸カリウム溶液10ml を加え, 栓をして横方向に30分間振り混ぜる。遠心分離 (2000rpm で5分間) した後, 上澄みを別の試験管に移し入れる。

#### 3.1.2 EDTA 可溶態

未溶解残留物に EDTA 溶液10ml を加え, 30分間振り混ぜる。もし試料中に2%以上の炭酸塩炭素が含有される場合は, 発生する炭酸ガスによる圧力増加をさけるためビーカーを用いて処理する (寺島・谷口, 1996)。いず

第1表 分析対象試料中のCu, Ni, Znの全含有量  
Table 1. Contents of total Cu, Ni and Zn in studied reference samples

Sample	Total Cu		Total Ni		Total Zn	
	( $\mu\text{g/g}$ )	Ref.	( $\mu\text{g/g}$ )	Ref.	( $\mu\text{g/g}$ )	Ref.
<b>Volcanic rocks</b>						
BE-N Basalt	72 $\pm$ 11	A	267 $\pm$ 26	A	120 $\pm$ 50	A
JA-3 Andesite	43.4 $\pm$ 3.9	B	32.2 $\pm$ 6.6	B	67.7 $\pm$ 9.6	B
JB-1 Basalt	55.1 $\pm$ 5.5	B	133 $\pm$ 17	B	85.2 $\pm$ 9.9	B
JR-2 Rhyolite	1.36 $\pm$ 0.47	B	1.99 $\pm$ 1.59	B	27.8 $\pm$ 2.7	B
SRM 278 Obsidian	5.9	C	3.6	C	55	C
<b>Plutonic rocks</b>						
GS-N Granite	20 $\pm$ 1.8	A	34 $\pm$ 11	A	48 $\pm$ 9	A
JP-1 Peridotite	6.7 $\pm$ 2.1	B	2458 $\pm$ 177	B	41.8 $\pm$ 7.7	B
NIM-G Granite	12	C	8	C	50	C
MRG-1 Gabbro	134	C	193	C	191	C
STM-1 Syenite	4.6 $\pm$ 2.0	D	3.0 $\pm$ 1.6	D	235 $\pm$ 22	D
<b>Sedimentary rocks</b>						
JS1-2 Slate	44.5 $\pm$ 2.6	E	40.6 $\pm$ 2.45	E	101 $\pm$ 7	E
SCo-1 Cody shale	28.7 $\pm$ 1.9	D	27 $\pm$ 4	D	103 $\pm$ 8	D
SRM 98a Plastic clay	171	I	139	I	43	I
TS Black shale	460	C	170	C	63	C
<b>Soils and Sediments</b>						
GXR-2 Soil	76 $\pm$ 9	F	21 $\pm$ 5	F	530 $\pm$ 64	F
GXR-5 Soil	354 $\pm$ 34	F	75 $\pm$ 8	F	49 $\pm$ 9	F
MAG-1 Marine mud	30 $\pm$ 3	D	53 $\pm$ 8	D	130 $\pm$ 6	D
SRM 1645 River sediment	109	C	45.8	C	1720	C
SRM 2704 River sediment	98.6	C	44.1	C	438	C
OOKO-204 Anomalous sediment	288	I	18	C	140	C
JSd-2 Stream sediment	1117 $\pm$ 77	E	92.8 $\pm$ 3.3	E	2056 $\pm$ 190	E
JLk-1 Lake sediment	62.9 $\pm$ 4.9	E	35.0 $\pm$ 3.1	E	152 $\pm$ 10	E
<b>Ores and Minerals</b>						
GXR-4 Cu ore	6520 $\pm$ 550	F	42 $\pm$ 6	F	73 $\pm$ 7	F
SU-1a Ni-Cu-Co ore	9670 $\pm$ 50	G	12330 $\pm$ 80	G	186	I
MP-2 W-Mo ore	850	I	4	I	3620	I
RTS-4 Pyrrhotite	280 $\pm$ 15	G	7940 $\pm$ 360	G	158 $\pm$ 14	G
BCS176/2 Mn ore	365	I	850	I	665	I
JMn-1* Mn nodule	10500	H	12500	H	1090	H
JSS800-3 Hematite	650	G	6	I	1030	G
<b>Ashes</b>						
SRM 1633a Coal fly ash	118	C	127	C	220	C
JCFA-1 Coal fly ash	122	I	32.2	I	63	I

A: Govindaraju(1995), B: Imai et al.(1995), C: Govindaraju(1994), D: Gladney and Roelandts(1988), E: Imai et al.(1996), F: Gladney and Roelandts(1990), G: Certified or recommended values of the sample producers, H: Terashima et al.(1995), I: Unpublished data by the authoers. \*Dried basis at 110°C.

れの場合も遠心分離した後, 上澄みを別の試験管に移し入れる。

### 3.1.3 酸化物態

未溶解残留物をEDTA溶液5ml, AOA溶液5mlを用いてビーカー(50ml)に移し, 時計皿でおおって115 $\pm$ 3°Cの熱板上で時々振り混ぜながら60分間加温する。冷却後遠心分離し, 上澄みを別の目盛り付き試験管に移し, 水で正しく10mlとして混合する。

### 3.1.4 硝酸-塩酸可溶態

未溶解残留物を7.5M硝酸8mlと5M塩酸2mlを用いてビーカー(50ml)に移し, 時計皿でおおって115 $\pm$ 3°Cの熱板上で60分間加温する。時計皿をはずし, 約150°Cの砂浴上で蒸発乾固する。0.8M硝酸5mlを加

え, 加温して可溶性塩を溶解する。冷却・遠心分離した後, 上澄みを試験管に移し, 水で正しく10mlとして混合する。

### 3.1.5 残留物態

未溶解残留物を少量の水でテフロンビーカー(50ml)に移し, 過塩素酸1ml, 硝酸1ml, フッ化水素酸5mlを加えて約220°Cの砂浴上で加熱分解し, 蒸発乾固する。0.8M硝酸5mlを加えて加温溶解し, 試験管に移して水で正しく10mlとして混合する。

## 3.2 定量操作

3.1.1-3.1.5で調製した試料溶液中のCu, Ni, Znを2.1で述べた条件で測定して吸収値を求め, 検量線法によって含有量を決定する。検量線用の標準溶液系列は,

Cu, Ni, Znの一定量をメスフラスコに分取し、各種試薬の種類と濃度が3.1.1-3.1.5で調製した試料溶液のそれと等しくなるように添加して調製する。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 逐次溶解法の検討

逐次溶解法における試薬と溶出条件の選定に関する詳細は、As, Sb (寺島・谷口, 1996), Mo (寺島・谷口, 1977; 寺島ほか, 1997)の形態別分析で報告したので、ここではCu, Ni, Znの分析に適用するために改良した部分を中心に記述する。

##### 4.1.1 交換吸着態

交換吸着態元素を溶出させる試薬としては、Moの場合と同様に硝酸カリウムを用いる方法 (Sposito *et al.*, 1982) を採用した。ただし、Sposito *et al.* (1982) では16時間の溶出を行っているが、溶出時間が長いと一度溶出した金属が再沈殿する場合があります (寺島・谷口, 1996), また操作の迅速化の目的もあって溶出時間は30分間にした。

##### 4.1.2 EDTA 可溶態

0.05M EDTA 溶液による処理は、従来炭酸塩鉱物の溶解が主目的であった (Sposito *et al.*, 1982)。この方法は溶液中の試薬量が少なく、しかもSbのように水溶液中で加水分解しやすい元素を安定化できる利点がある。しかしながら、本研究結果によれば、炭酸塩鉱物中の元素の他に酸化態元素のより溶出しやすい部分が溶出し、分析した地質試料全体からみると炭酸塩鉱物に由来する元素量よりも酸化態等として含有される元素の寄与の方が大きいと考えられたので、既報 (寺島・谷口, 1996; 1997) と同様に本フラクションは炭酸塩態と呼びずらにEDTA可溶態とした。なお、本試薬による処理において、処理時間を長くすると元素の溶出量が増加する試料 (例えばBCS176/2, JMn-1等) があるので注意が必要である。

##### 4.1.3 酸化態

酸化態元素の溶出方法として既報ではAOAH溶液のみを用いる方法を採用した。金井 (1995) によれば、シュウ酸アンモニウムとシュウ酸を用いる方法はTamm法と呼ばれ、土壌・粘土関連分野では古くから非晶質のFeを溶解して粘土等を精製する方法として使用されていた。その後試薬の種類や濃度、処理方法の変更が行われ、土壌中の結晶質Fe酸化物の溶解方法としても利用されるようになった (Shuman, 1985; Singh *et al.*, 1988)。酸化態Cu, Ni, Znの溶出挙動を検討するため、主としてFe, Mn酸化物で構成されるBCS176/2, JMn-1, JSS800-3を対象として以下の実験を行った。まずAOAH溶液のみを用いて3.1.3の処理を行った場合は残留物中にかなりの重金属が存在し、この原因はMnやCaのシュウ酸塩の溶解度が小さいために試料が溶解してもシュウ酸塩の沈殿が生成し、多くの重金属が共沈するためと考えられた。そこで、AOAH溶液の他にEDTA溶液を添加して共沈を抑制する方法を検討し、結果をAOAH溶液のみで処理した値と比較して第2表に示した。いずれの元素もAOAH-EDTA混合溶液で処理した方が高値となり、特にBCS176/2中のZnは2.5倍、Niは1.4倍となっているため、本法ではAOAH-EDTA溶液を用いる方法を利用した。

##### 4.1.4 硝酸-塩酸可溶態

硫化物態元素の溶出方法としては、4 M硝酸を用いる方法 (Sposito *et al.*, 1982) と6 M硝酸-1 M塩酸による方法 (寺島・谷口, 1997) を硫化物鉱石 (SU-1a, RTS-4) を分析対象として検討した。その結果、Cu, Znの分析値に有意差はなかったが、Niについては後者のほうが明らかに高値を与えたので、後者の方法を採用することにした。6 M硝酸-1 M塩酸による処理で硫化物のほかにどのような鉱物が溶解するかについては、4.2で考察を行うが雲母類の大部分は溶解し、かんらん石、輝石、角閃石等の一部も溶解すると考えらる。そして一般的な各種地質試料を分析対象とする場合は、これら鉱物から溶出するCu, Ni, Zn量が、硫化物からの溶

第2表 酸化態Cu, Ni, Znの定量における試薬の比較  
Table 2. Comparison of results for Cu, Ni and Zn in two oxide dissolution reagents

Sample	Taken (g)	Reagent	Found ( $\mu\text{g}$ )		
			Cu	Ni	Zn
BCS176/2	0.05	AOAH	12.1 $\pm$ 0.5	23.2 $\pm$ 2.1	8.6 $\pm$ 0.2
		AOAH+EDTA	14.2 $\pm$ 0.4	32.1 $\pm$ 2.6	22.0 $\pm$ 1.0
JMn-1*	0.05	AOAH	273 $\pm$ 5	374 $\pm$ 14	17.7 $\pm$ 0.9
		AOAH+EDTA	277 $\pm$ 6	386 $\pm$ 16	21.8 $\pm$ 1.1
JSS800-3	0.05	AOAH	27.8 $\pm$ 0.7	0.2 $\pm$ 0.1	42.6 $\pm$ 0.6
		AOAH+EDTA	29.0 $\pm$ 0.8	0.3 $\pm$ 0.1	47.1 $\pm$ 0.8

AOAH: 0.2 M ammonium oxalate + 0.2 M oxalic acid + 0.1 M ascorbic acid + 0.01 M HCl, EDTA: 0.05 M EDTA, \*Dried basis at 110°C.

出量に対してかなり多いと判断されるため、本フラクションを硫化物態と呼ばずに、硝酸-塩酸可溶態とした。

#### 4.1.5 残留物態

珪酸塩岩石中の全 Cu, Ni, Zn 等の分析方法 (寺島, 1971) を採用した。本研究では、共存元素の妨害については特に検討しなかったが、寺島 (1971) の検討結果は、Cu, Ni, Zn に対する特定元素の妨害はなく、試料処理に使用する試薬類を標準溶液に添加するとともにバックグラウンド吸収の補正を行うのみで正確な分析値がえられることを示している。

#### 4.2 主成分の溶出特性

逐次溶解法の各操作によってどのような鉱物が溶解するかを明らかにすることは、各種元素がどのような鉱物中に存在するかを知る上で重要であり、筆者らは含有鉱物種についての情報が多い地質標準試料を逐次溶解法で処理し、溶出する主成分の定量分析を行って各種鉱物の溶解量を検討した (寺島ほか, 1997)。結果の一例として長石類 4, 雲母類 2, 角閃石岩, 合成ガラス, 輝岩, かんらん岩, 蛇紋岩, 可塑性粘土, 安山岩, 流紋岩, コールフライアッシュ各 1 試料の分析結果を第 1 図として引用した。この分析に用いた方法は Mo の逐次溶解を目的としたものであり、酸化物態の処理は AOA 溶液のみで行っているが、その他はいずれも 3.1 で述べた方法と同じである。

第 1 図によれば、残留物態元素の含有率が多いのは長石類と安山岩, 流紋岩, 角閃石岩, 輝岩であり、特にナトリウム長石 (SRM99a) ではいずれの元素も 90% 以上が残留物態である。カリウム長石 (JF-2) では  $Fe_2O_3$  のみが他成分と異なる溶解挙動を示しているが、これはカリウム長石以外の随伴鉱物に含有されるためと考えられる。長石類 4 種の溶解挙動を比較すると斜長石 (AN-G) が最も溶解しやすいことを示唆しているが、これは長石類の風化に対する安定性の研究結果 (一國, 1972) と一致する。かんらん岩 (JP-1), 蛇紋岩 (UB-N) では、硝酸-塩酸可溶態と残留物態のいずれかで最高濃度を示す元素が混在する。これに対して黒雲母 (Mica-Fe), 金雲母 (Mica-Mg), 合成ガラス (VS-N) ではいずれも硝酸-塩酸可溶態の濃度が最高で、第 1 図に示した試料の中では最も溶解しやすいことを示している。シリカガラスに富む JA-3, JR-2 が溶解しにくく、合成ガラス (VS-N) が溶解しやすい原因は結晶構造や元素組成の相違によると考えられる。可塑性粘土 (SRM98a) では、CaO のみが交換吸着態で最高濃度を示し、その他はいずれも残留物態が卓越する。コールフライアッシュ (SRM1633a) は、全体としては残留物態が多いが、酸化物態の多い元素もある。

上記の検討結果から逐次溶解法を用いる試料処理にお

ける主要造岩鉱物の安定性を考察すると、概括的には雲母類<かんらん石, 蛇紋石<角閃石, 輝石<長石類の順に安定度が増すと考えられる。

#### 4.3 形態別分析結果

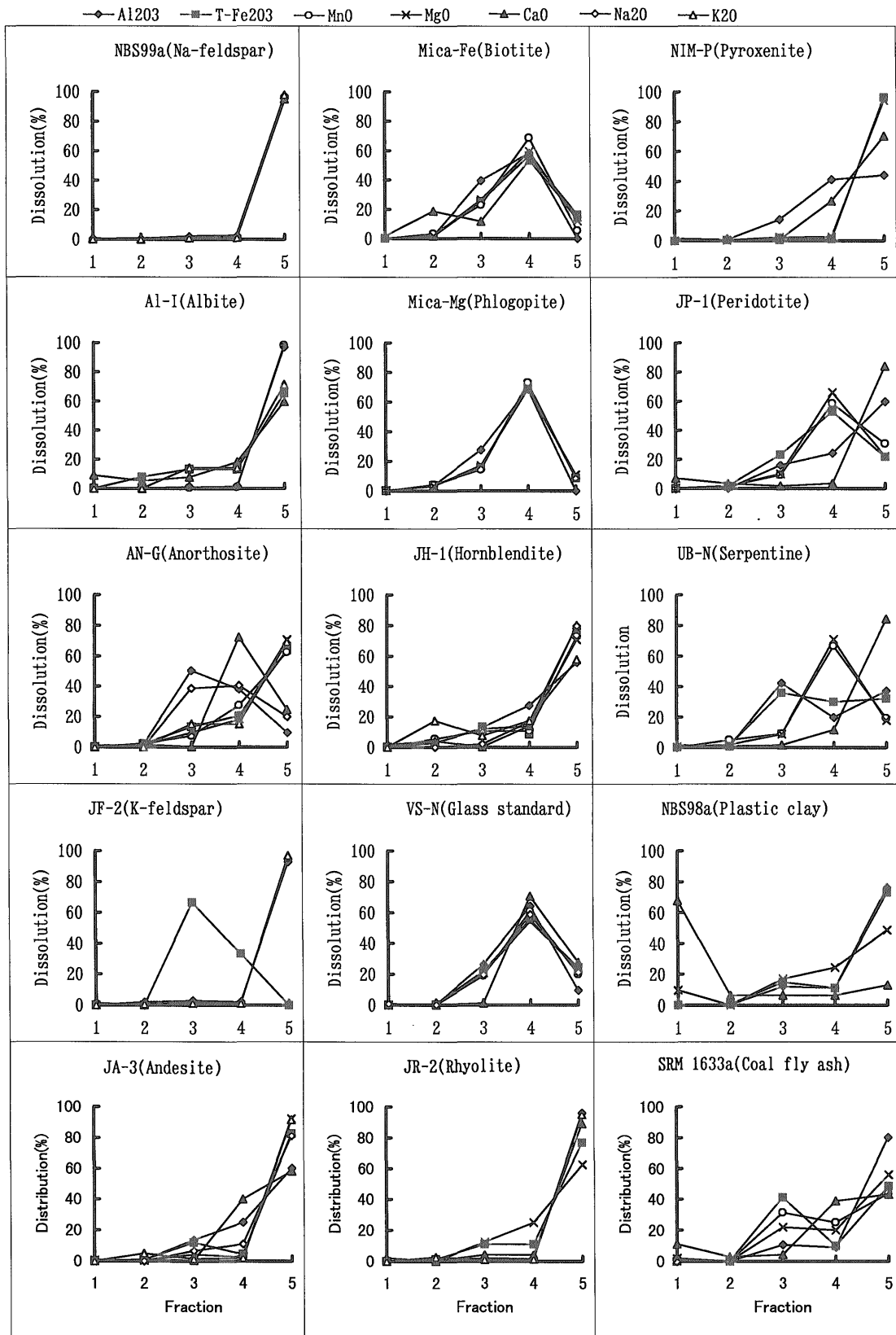
地質標準試料 31 種について Cu, Ni, Zn の形態別分析を実施した結果を第 3-5 表に、各フラクション別の溶出率を第 2-3 図に示した。いずれの試料についても 2-4 回の繰り返し分析を行って良好な再現性が得られることを確認した。本法によれば、いずれの元素についても各形態毎に 0.1  $\mu g$  まで定量可能であるため、試料 0.2g を処理した場合は 0.5ppm 程度までの Cu, Ni, Zn が定量できる。全試料について各フラクション別の分析値を合計した値と、全含有量 (第 1 表) から回収率を計算した結果は第 3-5 表に示してあるが、これらをもとに各元素別の平均回収率を算出したところ、Cu は 102%, Ni は 99.5%, Zn は 101% で良好な結果が得られていることがわかった。NIM-G, GXR-2, MP-2, JSS800-3 中の Ni のように回収率が 100% から大きくずれる原因としては、全含有量の文献値が必ずしも正確でない場合と、分析元素の濃度が低く、十分な分析感度が得られないことによる分析誤差の増大が考えられる。各種試料中 Cu, Ni, Zn の形態別分析結果の特徴は以下のとおりである。

##### 4.3.1 火成岩類

シリカガラスに富む JA-3, JR-2, SRM278 ではいずれの元素も残留物態で高濃度を示す傾向があり、特に Zn は 80% 以上が残留物態として定量された。Fe をはじめいずれの主成分も残留物態で最高濃度を示したことから、Cu, Ni, Zn は主としてシリカガラス中に存在すると思われる。玄武岩 (BE-N), はんれい岩 (MRG-1) では、Ni, Zn が酸化物態で高濃度を示すのに対して Cu は硝酸-塩酸可溶態が多く、硫化物の存在が考えられる。その他の火成岩類に関しては、多くの場合に酸化物態元素が最大濃度を示す傾向がある。

##### 4.3.2 堆積岩・土壌・堆積物

スレート (JSI-2) は、他の堆積岩試料と異なり、Cu, Ni, Zn のいずれについても硝酸-塩酸可溶態が最高値を示す。本試料には黄鉄鉱が含有されることから、Cu, Ni, Zn の大部分も硫化物として堆積したと考えられる。可塑性粘土 (SRM98a) 中の Ni, Zn は多くの主成分と同様に残留物態で高濃度を示すが、Cu は硝酸-塩酸可溶態が多く硫化物の存在を示唆している。海底堆積物 (MAG-1) は JSI-2 と同様に硝酸-塩酸可溶態の濃度が高く、河川堆積物 (SRM-1645) では Ni, Zn は酸化物態、Cu は硝酸-塩酸可溶態の濃度が高い特徴がある。河川堆積物 (OOKO-204) は多量の炭酸塩鉱物を含有するが、EDTA 可溶態元素量は酸化物態のそれより明らかに低



第1図 主成分の形態別分析結果 (寺島ほか, 1997)

Fig. 1. Sequential extraction results of major elements for 15 geological reference samples (after Terashima *et al.*, 1997) 1: exchangeable; 2: EDTA soluble; 3: oxide; 4: HNO<sub>3</sub>-HCl soluble; 5: residual

第3表 標準試料中 Cu の形態別分析結果

Table 3. Distribution of Cu in five fractions for 31 geological reference samples

Sample	Taken (g)	Found Cu( $\mu\text{g}$ ) in each extraction step <sup>a</sup>					Cu( $\mu\text{g/g}$ )		Recovery <sup>d</sup> (%)
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Sum <sup>b</sup>	Ref. <sup>c</sup>	
BE-N	0.10	<0.1	1.7	2.0	3.7	0.2	76	72	105.6
JA-3	0.10	0.1	0.3	0.3	1.9	2.0	46	43.4	106.0
JB-1	0.10	<0.1	0.9	2.6	1.0	0.8	53	55.1	96.2
JR-2	0.20	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	1.5	1.36	110.3
SRM 278	0.20	<0.1	<0.1	0.2	0.3	0.8	6.5	5.9	110.2
GS-N	0.10	<0.1	0.5	1.1	0.3	0.2	21	20	105.0
JP-1	0.10	<0.1	<0.1	0.4	0.3	0.1	8	6.7	119.4
NIM-G	0.20	0.1	0.3	1.1	0.4	0.3	11	12	91.7
MRG-1	0.10	0.1	1.4	3.1	9.6	0.4	146	134	109.0
STM-1	0.20	<0.1	0.2	0.3	0.3	0.2	5	4.6	108.7
JS1-2	0.10	<0.1	0.9	0.7	2.9	0.2	47	44.5	105.6
SCo-1	0.10	<0.1	0.5	1.9	0.2	0.2	28	28.7	97.6
SRM 98a	0.10	0.3	1.9	5.3	10.0	1.0	185	171	108.2
TS	0.10	0.2	1.8	41.0	3.8	0.8	476	460	103.5
GXR-2	0.10	0.1	3.1	3.3	0.4	0.5	74	76	97.4
GXR-5	0.10	0.4	7.3	26.6	1.5	0.4	362	354	102.3
MAG-1	0.10	0.1	0.5	0.8	1.3	0.3	30	30	100.0
SRM 1645	0.10	<0.1	0.6	1.7	8.0	0.4	107	109	98.2
SRM 2704	0.10	0.2	3.2	1.9	4.1	0.5	99	98.6	100.4
OOKO 204	0.10	0.1	5.1	20.5	3.5	0.3	295	288	102.4
JSd-2	0.10	0.2	20.7	7.6	78.5	2.2	1092	1117	97.8
JLk-1	0.10	0.2	1.0	3.3	1.3	0.4	62	62.9	98.6
GXR-4	0.10	1.5	176.0	7.0	461.0	12.0	6575	6520	100.8
SU-1a	0.05	6.8	2.6	0.5	429.0	13.1	9040	9670	93.5
MP-2	0.05	2.1	1.3	0.6	39.0	1.2	884	850	104.0
RTS-4	0.05	<0.1	0.7	<0.1	13.8	0.2	294	280	105.0
BCS176/2	0.05	<0.1	0.3	14.2	3.1	0.3	358	365	98.1
JMn-1*	0.05	0.1	238.0	277.0	8.8	0.3	10484	10500	99.8
JSS800-3	0.05	0.4	0.6	29.0	2.7	0.4	662	650	101.8
SRM 1633a	0.10	<0.1	0.3	2.8	2.0	6.3	114	118	96.6
JCFA-1	0.10	<0.1	1.0	4.0	2.1	4.7	118	122	96.7

<sup>a</sup>Following the sequential extraction steps described in the text: step (1), exchangeable fraction; step (2), EDTA soluble fraction; etc.

<sup>b</sup>Mean sum concentration of the five fractions which recalculated to Cu  $\mu\text{g}$  per g sample.

<sup>c</sup>Reference value of total Cu concentration taken from Table 1.

<sup>d</sup>Calculated from the sum concentration of the five fractions and the reference value.

い。日立鉱山付近の河川堆積物 (JSd-2) には黄鉄鉱，黄銅鉱が含有されている。本試料中の Cu の溶出量は硝酸-塩酸可溶態で最も多く，予想されたとおりであるが，Ni, Zn は酸化物態が卓越する (第3図)。未粉砕の JSd-2 の顕微鏡観察の結果によれば，硫化物の他に硫化物と同程度の粒度の黒色を呈する精錬鉱滓源とみられる球状物質が認められた。従って酸化物態 Ni, Zn の主要部分は精錬鉱滓源の可能性が考えられる。堆積岩・堆積物試料中 Cu, Ni, Zn の存在形態の全体的傾向としては，酸化物態が多い特徴がある。

#### 4.3.3 鉱石・鉱物類

硫化物鉱石である GXR-4, SU-1a, MP-2, RTS-4 ではほとんどの場合に硝酸-塩酸可溶態で最高濃度が得られほぼ予想されたとおりの結果を示している。GXR-4 (Cu 鉱石) 中の Ni, Zn では酸化物態が卓越するが，

これは源試料の風化変質かあるいは鉱石の処理過程で酸化物になったと考えられる。全試料を通じて交換吸着態として定量された Cu, Ni, Zn 量は極めて少なかったが，SU-1a では Ni の28%，Zn の8%が，MP-2では Zn の23%が交換吸着態であった。交換吸着態元素の形態については今後の研究を必要とするが，硫化物鉱石のみで多いことから硫化物の酸化によって生成した硫酸塩の可能性が考えられる。

BCS-176/2 (Mn 鉱石)，JMn-1 (Mn ノジュール)，JSS-800-3 (赤鉄鉱) はいずれも酸化物が主体であり，形態別分析結果もほぼそのようになっている (第3図)。しかし，JMn-1は他の2試料よりも溶解しやすく38%以上の Cu, Ni, Zn が EDTA 可溶態として定量された。EDTA 溶液による JMn-1の溶解量を少なくする目的で，EDTA の濃度を低くすると炭酸塩鉱物の溶解が不完全となる場合がある。従って厳密な形態別分析のため

第4表 標準試料中 Ni の形態別分析結果

Table 4. Distribution of Ni in five fractions for 31 geological reference samples

Sample	Taken (g)	Found Ni( $\mu\text{g}$ ) in each extraction step <sup>a</sup>					Ni( $\mu\text{g}/\text{g}$ )		Recovery <sup>d</sup> (%)
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Sum <sup>b</sup>	Ref. <sup>c</sup>	
BE-N	0.10	<0.1	0.5	19.4	4.1	2.2	262	267	98.1
JA-3	0.10	<0.1	<0.1	0.4	0.2	2.3	29.0	32.20	90.1
JB-1	0.10	<0.1	<0.1	7.3	2.6	3.1	130	133	97.7
JR-2	0.20	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2	2.0	1.99	100.5
SRM 278	0.20	<0.1	<0.1	0.2	0.3	0.3	4.0	3.60	111.1
GS-N	0.10	<0.1	<0.1	0.9	1.5	0.7	31	34	91.2
JP-1	0.10	0.2	5.6	137.0	78.0	15.5	2363	2458	96.1
NIM-G	0.20	<0.1	<0.1	0.5	0.2	0.4	6	8	68.8
MRG-1	0.10	<0.1	0.3	11.8	3.0	4.1	192	193	99.5
STM-1	0.20	<0.1	<0.1	0.3	0.2	0.2	3.5	3.0	116.7
JSl-2	0.10	<0.1	<0.1	1.1	2.6	0.3	40.0	40.6	98.5
SCo-1	0.10	<0.1	0.4	1.2	0.4	0.4	24	27	88.9
SRM 98a	0.10	<0.1	<0.1	2.6	3.2	7.4	132	139	95.0
TS	0.10	<0.1	<0.1	12.0	2.4	1.7	161	170	94.7
GXR-2	0.10	0.1	0.1	1.0	0.2	0.2	16	21	76.2
GXR-5	0.10	0.1	0.3	5.3	0.2	0.1	60	75	80.0
MAG-1	0.10	<0.1	0.6	1.7	2.1	0.5	49	53	92.5
SRM 1645	0.10	<0.1	0.2	2.2	1.1	0.5	40.0	45.8	87.3
SRM 2704	0.10	0.1	0.3	1.8	1.8	0.5	45.0	44.1	102.0
OOKO 204	0.10	<0.1	0.5	0.8	0.5	0.3	21	18	116.7
JSD-2	0.10	0.1	0.8	8.0	1.3	0.8	110.0	92.8	118.5
JLk-1	0.10	<0.1	<0.1	1.7	0.8	0.6	31.0	35.0	88.6
GXR-4	0.10	0.2	0.6	1.8	1.5	0.1	42	42	100.0
SU-1a	0.05	172.0	16.1	26.5	383.0	16.2	12276	12330	99.6
MP-2	0.05	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	6	4	150.0
RTS-4	0.05	16.6	4.4	34.1	361.0	3.7	8396	7940	105.7
BCS176/2	0.05	0.1	0.5	32.1	8.4	0.9	840	850	98.8
JMn-1*	0.05	0.3	240.0	386.0	9.0	0.5	12716	12500	101.7
JSS800-3	0.05	<0.1	<0.1	0.3	0.1	<0.1	8	6	133.3
SRM 1633a	0.10	<0.1	<0.1	3.0	1.7	7.3	120	127	94.5
JCFA-1	0.10	<0.1	<0.1	1.1	0.5	1.4	30.0	32.20	93.2

<sup>a</sup>Following the sequential extraction steps described in the text: step (1), exchangeable fraction; step (2), EDTA soluble fraction; etc.

<sup>b</sup>Mean sum concentration of the five fractions which recalculated to Ni  $\mu\text{g}$  per g sample.

<sup>c</sup>Reference value of total Ni concentration taken from Table 1.

<sup>d</sup>Calculated from the sum concentration of the five fractions and the reference value.

には試料別に最適処理法を定める必要がある。コールフライアッシュ(SRM1633a, JCFA-1)では、残留物態、酸化物態が多く、一部硝酸-塩酸可溶態としても溶出する(第3図)が、本試料は高温燃焼生成物であるため硫化物の存在は考えられず、従っていずれも主として非晶質物質からの溶出と判断される。

## 5. まとめ

逐次溶解法とフレーム原子吸光法を組み合わせた方法により、各種地質試料中の Cu, Ni, Zn を交換吸着態, EDTA 可溶態, 酸化物態, 硝酸-塩酸可溶態, 残留物態に区分して定量する方法を確立した。本法によれば、約 8 時間で10試料中3元素の形態別分析が可能である。EDTA 溶液は、炭酸塩鉱物の溶解を目的としたが酸化物態の溶解しやすい部分も溶解し、硫化物の溶解を目的

とした硝酸-塩酸処理では雲母の大部分とかんらん石、蛇紋石、角閃石、輝石等の一部が溶解する等の問題点がある。しかし、確立した方法は、試料の産状や構成鉱物を考慮した解析を行うことにより、各種地質標準試料中の Cu, Ni, Zn の存在形態を簡便・迅速に把握する方法として有効である。

## 文献

- Gladney, E. S. and Roelandts, I. (1988) 1987 compilation of elemental concentration data for USGS BHVO-1, MAG-1, QLO-1, RGM-1, SCo-1, SDC-1, SGR-1 and STM-1. *Geostandards Newsletter*, 12, 253-362.
- Gladney, E. S. and Roelandts, I. (1990) 1988 compilation of elemental concentration data for



第5表 標準試料中 Zn の形態別分析結果

Table 5. Distribution of Zn in five fractions for 31 geological reference samples

Sample	Taken (g)	Found Zn( $\mu\text{g}$ ) in each extraction step <sup>a</sup>					Zn( $\mu\text{g/g}$ )		Recovery <sup>d</sup> (%)
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Sum <sup>b</sup>	Ref. <sup>c</sup>	
BE-N	0.10	0.1	1.5	8.8	1.8	1.2	134	120	111.7
JA-3	0.10	<0.1	<0.1	0.8	0.3	5.6	67.0	67.7	99.0
JB-1	0.10	<0.1	0.3	4.0	1.1	3.2	86.0	85.2	100.9
JR-2	0.20	<0.1	0.1	0.4	0.4	4.4	26.5	27.8	95.3
SRM 278	0.20	0.4	0.2	0.5	0.4	8.5	50	55	90.9
GS-N	0.10	<0.1	0.4	1.5	1.6	0.9	44	48	91.7
JP-1	0.10	<0.1	0.1	1.6	1.2	0.8	37.0	41.8	88.5
NIM-G	0.20	0.2	0.4	6.8	2.6	0.7	53.5	50	107.0
MRG-1	0.10	<0.1	5.9	6.3	1.8	5.3	193	191	101.0
STM-1	0.20	<0.1	1.5	14.3	6.3	24.0	230.5	235	98.1
JS1-2	0.10	<0.1	0.6	2.9	6.3	0.6	104	101	103.0
SCo-1	0.10	<0.1	0.5	6.8	1.5	1.1	99	103	96.1
SRM 98a	0.10	<0.1	0.3	0.8	0.7	2.2	40	43	93.0
TS	0.10	<0.1	<0.1	3.3	1.2	2.1	66	63	104.8
GXR-2	0.10	0.5	17.8	32.5	4.8	1.7	573	530	108.1
GXR-5	0.10	<0.1	0.5	3.7	0.5	0.8	55	49	112.2
MAG-1	0.10	0.1	1.1	5.8	5.5	1.4	139	130	106.9
SRM 1645	0.10	0.3	15.8	134.0	16.8	1.0	1679	1720	97.6
SRM 2704	0.10	0.2	15.7	19.7	6.8	1.5	439	438	100.2
OOKO 204	0.10	<0.1	1.6	9.2	2.3	0.8	139	140	99.3
JSD-2	0.10	0.1	19.6	162.5	17.7	2.7	2026	2056	98.5
JLk-1	0.10	0.1	0.2	9.1	3.2	1.6	142	152	93.4
GXR-4	0.10	0.1	3.0	3.6	1.3	0.4	84	73	115.1
SU-1a	0.05	0.8	<0.1	0.7	6.8	2.1	208	186	111.8
MP-2	0.05	43.0	5.3	11.2	125.0	2.2	3734	3620	103.1
RTS-4	0.05	<0.1	<0.1	1.2	7.0	0.1	166	158	105.1
BCS176/2	0.05	<0.1	0.2	22.0	8.3	0.9	628	665	94.4
JMn-1*	0.05	<0.1	30.8	21.8	1.1	0.1	1074	1090	98.5
JSS800-3	0.05	0.5	0.4	47.1	6.2	1.5	1114	1030	108.2
SRM 1633a	0.10	<0.1	0.1	5.3	4.1	12.4	219	220	99.5
JCFA-1	0.10	<0.1	0.4	2.5	1.2	2.1	62	63	98.4

<sup>a</sup>Following the sequential extraction steps described in the text: step (1), exchangeable fraction; step (2), EDTA soluble fraction; etc.

<sup>b</sup>Mean sum concentration of the five fractions which recalculated to Zn  $\mu\text{g}$  per g sample.

<sup>c</sup>Reference value of total Zn concentration taken from Table 1.

<sup>d</sup>Calculated from the sum concentration of the five fractions and the reference value.

USGS geochemical exploration reference materials GXR-1 to GXR-6. *Geostandards Newsletter*, 14, 21-118.

Govindaraju, K. (1994) 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, 18, Special Issue, 1-158.

Govindaraju, K. (1995) 1995 working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards. *Geostandards Newsletter*, 18, Special Issue, 1-32.

一国雅巳 (1972) 無機地球化学. 倍風館, 東京, 148p.

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ

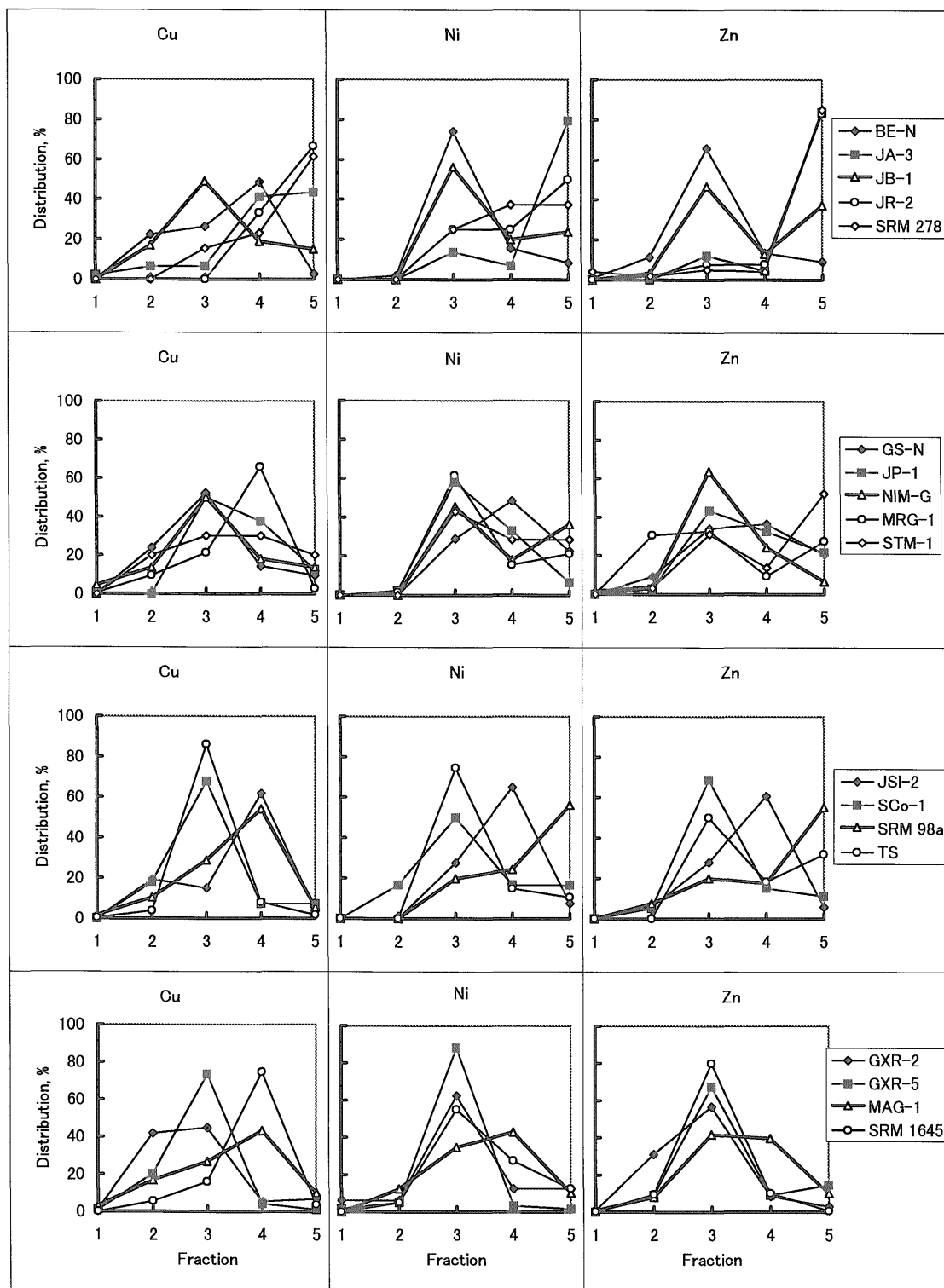
geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, 19, 135-213.

Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1996) 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, "Sedimentary rock series". *Geostandards Newsletter*, 20, 165-216.

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.

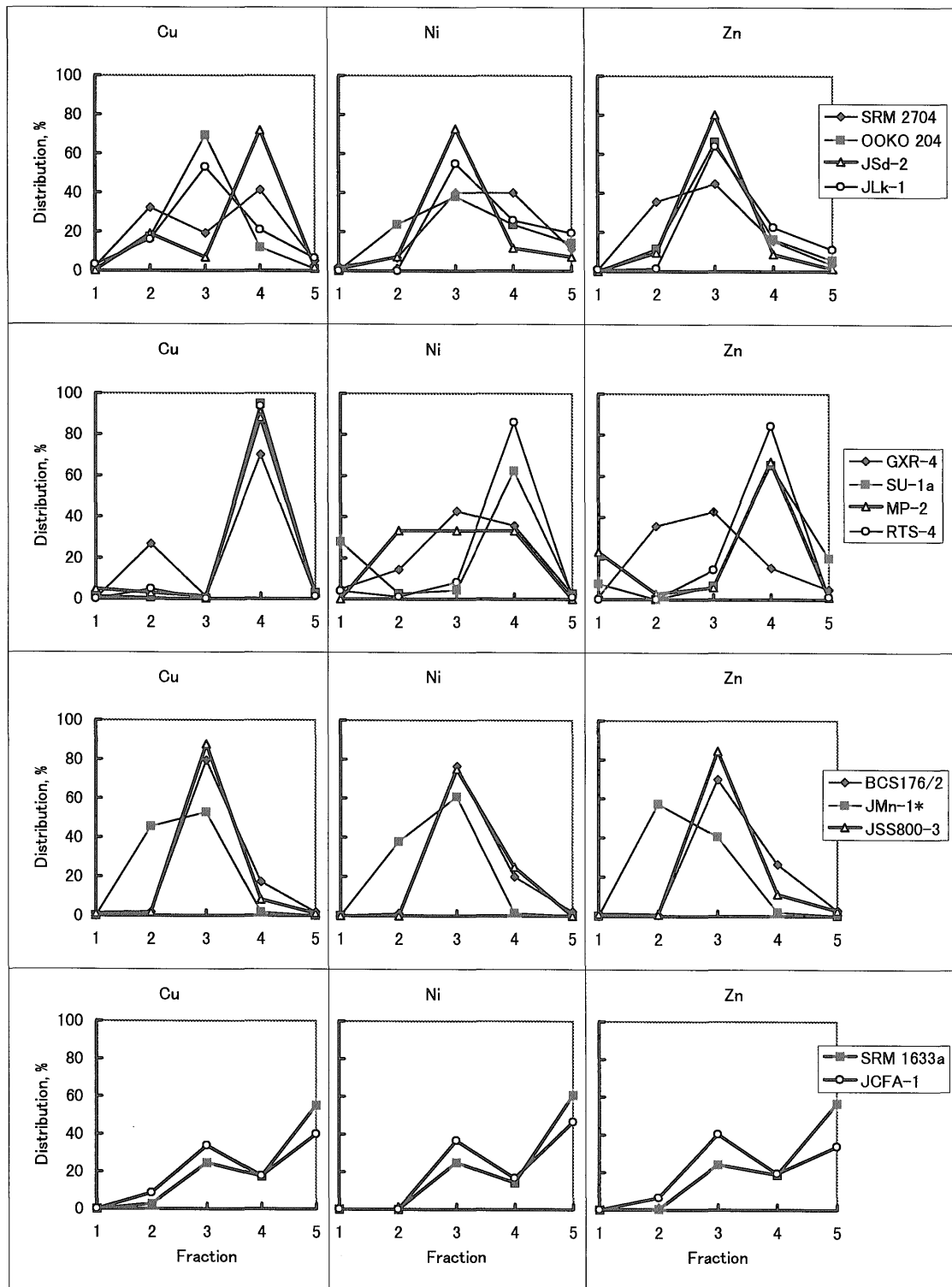
金井 豊 (1995) 状態分析化学的アプローチによる堆積物中の元素の解明—分別溶解法によるスペシエーション—. *地質ニュース*, 496, 36-49.

Kheboian, C. and Bauer, C. F. (1987) Accuracy of



第2図 Cu, Ni, Znの形態別分析結果(1)

Fig. 2. Sequential extraction results of Cu, Ni and Zn (1) 1: exchangeable; 2: EDTA soluble; 3: oxide; 4: HNO<sub>3</sub>-HCl soluble; 5: residual



第3図 Cu, Ni, Znの形態別分析結果(2)

Fig. 3. Sequential extraction results of Cu, Ni and Zn (2) 1: exchangeable; 2: EDTA soluble; 3: oxide; 4: HNO<sub>3</sub>-HCl soluble; 5: residual

- selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.*, **59**, 1417-1423.
- Li, X., Coles, B. J., Ramsey, M. H. and Thornton, I. (1995) Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chem. Geol.*, **124**, 109-123.
- Shuman, L. M. (1985) Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, **140**, 11-22.
- Singh, J. P., Karwasra, S. P. S. and Singh, M. (1988) Distribution and forms of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils of India. *Soil Science*, **146**, 359-366.
- Sposito, G., Lund, L. J. and Chang, A. C. (1982) Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 260-264.
- 寺島 滋 (1971) ケイ酸塩中微量成分の原子吸光分析. *分析化学*, **20**, 321-326.
- 寺島 滋・谷口政碩 (1996) 地質標準試料中ヒ素とアンチモンの形態別分析における逐次溶解法の評価. *分析化学*, **45**, 1051-1058.
- 寺島 滋・谷口政碩 (1997) 地質標準試料中モリブデンの形態別分析における逐次溶解法の評価. *分析化学*, **46**, 737-742.
- Terashima, S., Usui, A. and Imai, N. (1995) Two new GSJ geochemical reference sample: Syenite JSy-1 and manganese nodule JMn-1. *Geostandards Newsletter*, **19**, 221-229.
- 寺島 滋・今井 登・岡井貴司・御子柴真澄・谷口政碩・井内美郎 (1997) 汚染土壌における有害物質の計測・評価手法の高度化に関する研究. 平成8年度国立機関公害防止等試験研究成果報告書, 64-I-1~64-I-14.
- 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.
- Xiao-Quan, S. and Bin, C. (1993) Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal. Chem.*, **65**, 802-807.

(受付: 1998年1月30日; 受理: 1998年3月18日)