

# 岩石標準試料の分析値から推定される 金, 銀, 白金, パラジウムの地殻存在量

寺島 滋<sup>1)</sup>

## 1. はじめに

金(Au), 銀(Ag), 白金(Pt), パラジウム(Pd)等の貴金属類は, その経済的な重要性から古くから関心が持たれてきた。しかし, 一般岩石中の貴金属存在量は ppb( $10^{-9}$ ) レベルであり, しかも岩石標準試料の場合は試料の採取量に限度があるため極めて感度の高い分析法が必要である。このため現在世界各国から300種に近い岩石標準試料(鉱石標準試料は除外)が発行されているが, 貴金属含有量の推せん値(“標準値”と呼ぶべきであろうが, 分析データのばらつきを考慮してこの語が用いられる場合が多い)が表示されている試料数は銀39個, 金8個のみで, 白金, パラジウムについては皆無である(Govindaraju, 1989)。

近年筆者らは岩石標準試料中の貴金属の正確な含有量を求めると共に, 各種の岩石や堆積物における貴金属の地球化学的挙動を研究している。ここでは代表的な岩石標準試料中の金, 銀, 白金, パラジウムの分析値をもとに, これら貴金属の地殻存在量を推定した結果をのべる。

## 2. 分析方法

岩石標準試料中の貴金属の定量法としては, 放射化分析法, 誘導結合プラズマ質量分析法, 同位体希釈質量分析法, 黒鉛炉原子吸光法等が用いられている。このうち黒鉛炉原子吸光法は他法よりも装置が安価で, 保守管理が容易な利点を有している。

原子吸光法では, 原子化手段として通常空気-アセチレン, 亜酸化窒素-アセチレン等のフレイムを使用するが, 黒鉛炉原子吸光法では黒鉛炉アトマ

イザー(写真1)を使用する。黒鉛炉アトマイザーにはグラファイトキューベットが設置されており, この中に分析元素を含む少量の試料溶液をマイクロピペットで注入する。キューベットに高電流を流して加熱し, その熱で分析元素を原子化して測定する。黒鉛炉原子吸光法はフレイムを用いる通常の方法に比べて多くの元素について10~100倍の高感度が得られ, しかも分析に要する溶液量が5~20  $\mu$ l と少ないため高倍率の濃縮が可能であり, その結果として ppb レベルの貴金属が定量できる特徴がある。以下地質調査所で確立された金, 銀, 白金, パラジウムの定量法をのべるが, 詳細については Terashima(1991a, b), Terashima et al.(1992a)を参照していただきたい。

金の定量方法: 試料1~2gをテフロンピーカーに取り, 硝酸, 塩酸, ふっ化水素酸を加えて加熱分解し, 蒸発乾固する。少量の王水を加えて乾固近くまで濃縮した後希塩酸を加えて溶解し, 不溶解物を遠心分離する。上澄液を分液ロートに移し入れ, 塩

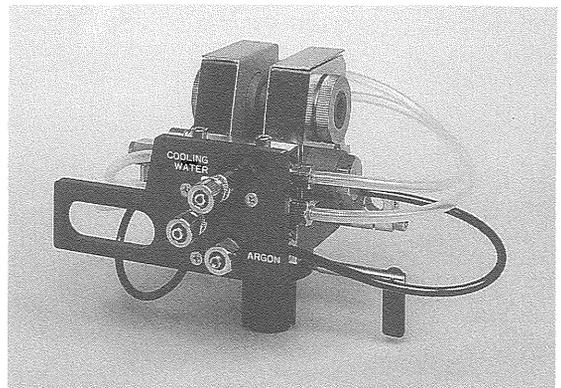


写真1 超微量元素の原子化に使用される黒鉛炉アトマイザーの一例(日本ジャーレルアッシュ社提供)

キーワード: 岩石標準試料, 金, 銀, 白金, パラジウム, 地殻存在量

1) 地質調査所 地殻化学部

第1表 米国地質調査所発行の地化学探査用標準試料中 Ag の分析値の比較 (ppm)

試料名	推薦値 Gladney et al.(1990)	抽出-AA Terashima (1991a)	抽出-AA Ebarvia et al.(1988)	抽出-AA Viets et al.(1984)	抽出-AA Viets (1978)
GXR-1	31	33.6	>5	30.8	34
GXR-2	17	16.95	>5	17.2	17.5
GXR-3	2.4	0.059	0.08	0.11	0.10
GXR-4	4.0	3.60	3.4	3.34	3.7
GXR-5	1.4	0.74	0.76	0.73	0.82
GXR-6	1.3	0.298	0.28	0.31	0.32

推薦値：これまでに公表された全データを統計処理して得られた値。  
抽出-AA：抽出分離した後に原子吸光法で分析された値。

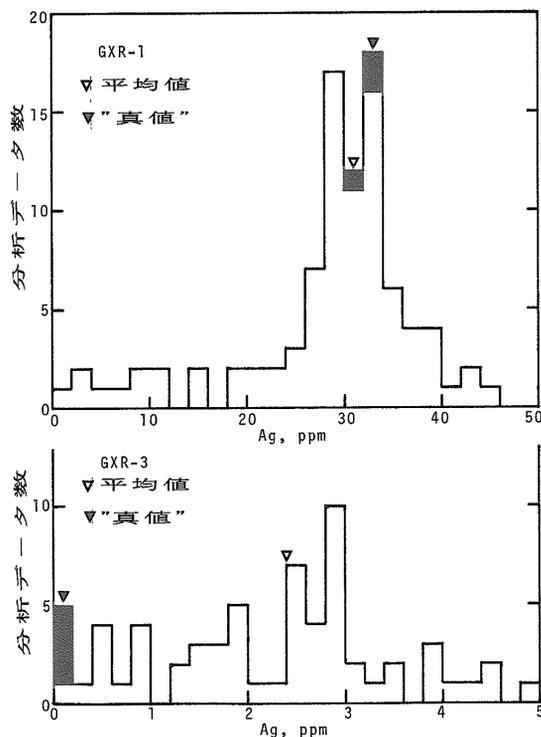
化鉄溶液，ふっ化ナトリウム溶液を加えた後 1 ml の MIBK (メチルイソブチルケトン) で金を抽出する。MIBK 相を 0.6 M の塩酸で洗浄して不純物を除去した後黒鉛炉原子吸光法で測定し，金含有量を求める (Terashima et al., 1992a)。なお，地化学探査のように，分析値の正確さよりも迅速・簡便にデータを得たい場合は王水のみで試料を分解する方法 (Terashima, 1988) もある。

銀の定量方法：試料を硝酸，過塩素酸，ふっ化水素酸で分解した後，希過塩素酸で溶解し，アスコルビン酸溶液で鉄等を還元し，ヨウ化ナトリウム溶液を加え，銀のヨード錯体を MIBK で抽出し，黒鉛炉原子吸光法で測定する (Terashima, 1991a)。

白金，パラジウムの定量方法：試料を王水とふっ化水素酸で分解し，希塩酸で溶解する。MIBK で鉄等を抽出除去した後水相にヨウ化カリウム溶液を加え，両元素のヨード錯体を 0.2 ml の MIBK で抽出し，黒鉛炉原子吸光法で測定する (Terashima, 1991b)。

### 3. 分析値の評価

分析結果の一例として米国地質調査所発行の地化学探査用の標準試料 (GXR-1~6) について銀を定量した結果を他のデータと比較して第1表に示した。Gladney ら (1990) による推せん値は公表された全データ (57個以上) を統計処理して得られたものであり，抽出-AA は前記と同様に抽出分離した後に原子吸光法で測定したものである。銀濃度の高い GXR-1 と GXR-2 についての値はほぼ一致してい



第1図 地化学探査用標準試料中 Ag の分析値の分布と平均値，“真値”との関係。黒色部分は抽出分離-原子吸光法の値。

るが，銀濃度の低い GXR-3, 5, 6 についての推せん値は抽出-AA よりも明らかに高い。この原因は推せん値を算出するために使用されたデータの多くが抽出分離を行なうことなく分析されたもので，バックグラウンド吸収の影響で高値を与えていることがわかった (Terashima, 1991a)。

第1図は，GXR-1 と GXR-3 中の銀についてこ

れまでに公表された分析値の分布と平均値及び抽出-AAによって得られた値, Terashima (1991a)で推定された“真値”との関係を示したものである。GXR-1についての平均値と“真値”はほぼ一致しているが, GXR-3については大きく異なっている。このことは, 多数データが必ずしも正確でないことを示す一例であり, 標準試料のデータの評価にあたっては各分析法における試料処理や干渉抑制法の妥当性についても検討する必要がある。

日本地質調査所で調製された岩石標準試料“火成岩シリーズ”17試料, “堆積岩シリーズ”9試料について貴金属等を分析した結果(Terashima et al., 1992b)を第2表に示した。これら試料の分析時には, 米国地質調査所等から発行されている多数の標準試料を同時に分析すると共に, 添加回収実験等に

より良好な精度, 正確度が得られることを確認しているが, 推せん値等の設定のためにはさらに多数の分析データが必要である。

第2表の“火成岩シリーズ”の中では伊豆大島(JB-2)と富士山(JB-3)の玄武岩が金, 白金, パラジウムに富む傾向があり, 白金については北海道幌満のかんらん岩も高値を示している。花崗岩類や流紋岩中の白金は0.5 ppb以下, パラジウムは0.2 ppb以下で正確な含有量を求めるためにはさらに感度の高い方法が必要である。“堆積岩シリーズ”では, 日立鉱山周辺(JSd-2)と高取鉱山周辺(JSd-3)で採取した河川堆積物が貴金属に富んでおり, 琵琶湖の湖底堆積物(JLk-1)も金, 銀含有量がやや高い。第2表によれば, 若干の例外はあるが全体としては貴金属と銅含有量との間には正の相関が認め

第2表 地質調査所作製の岩石標準試料中 Au, Ag, Pt, Pd, Cu 分析結果(ppb)

試料	採取地	Au	Ag	Pt	Pd	Cu*
”火成岩シリーズ”						
JA-1	安山岩 神奈川県真鶴(箱根外輪山)	0.18	40	0.5	<0.2	42.2 /
JA-2	安山岩 香川県坂出(さぬき石)	0.25	38	1.3	0.5	28.6
JA-3	安山岩 群馬県嬭恋村(浅間山鬼押出)	1.05	74	1.7	1.1	45.3
JB-1	玄武岩 長崎県佐世保(北松浦玄武岩)	0.85	44	1.6	0.7	56.3
JB-1a	玄武岩 同上	0.86	38	1.6	0.6	55.5
JB-2	玄武岩 東京都大島(三原山溶岩)	5.36	72	4.0	6.6	227
JB-3	玄武岩 山梨県鳴沢村(青木ヶ原溶岩)	2.06	55	4.3	3.3	198
JF-1	長石 長野県南木曾町(大平長石)	0.11	17	<0.5	<0.2	0.2
JF-2	長石 茨城県黒坂(黒坂長石)	0.12	20	<0.5	<0.2	0.3
JG-1	花崗閃緑岩 群馬県東村沢入	0.13	26	<0.5	<0.2	1.5
JG-1a	花崗閃緑岩 同上	0.15	21	<0.5	<0.2	1.3
JG-2	花崗岩 岐阜県ひる川村(苗木花崗岩)	0.08	17	<0.5	<0.2	0.4
JG-3	花崗閃緑岩 島根県三刀屋町	0.17	25	<0.5	<0.2	6.0
JGb-1	はんれい岩 福島県船引町(移ヶ岳)	1.06	25	<0.5	<0.2	86.8
JP-1	かんらん岩 北海道幌満	0.35	1.5	4.0	1.2	5.7
JR-1	流紋岩 長野県和田峠(北)	0.18	31	<0.5	<0.2	1.4
JR-2	流紋岩 長野県和田峠(南)	0.14	21	<0.5	<0.2	1.4
”堆積岩シリーズ”						
JCh-1	チャート 栃木県足利市樺崎町	0.13	4.1	<0.5	0.4	15.5
JDo-1	ドロマイト 栃木県安蘇郡葛生町	0.09	1.9	<0.5	<0.2	1.4
JLk-1	湖底堆積物 滋賀県琵琶湖	4.59	205	1.4	3.0	59.8
JLs-1	石灰岩 北海道上磯郡上磯町	0.07	1.3	<0.5	<0.2	<0.5
JSd-1	河川堆積物 茨城県北部(花崗岩地域)	0.93	36	<0.5	0.5	22.2
JSd-2	河川堆積物 茨城県東部(日立鉱山周辺)	54.6	1040	16.7	21.2	1114
JSd-3	河川堆積物 茨城県中部(高取鉱山周辺)	5.66	3010	1.3	3.2	426
JSI-1	スレート 宮城県登米郡登米町	0.93	119	1.3	0.8	40.0
JSI-2	スレート 宮城県桃生郡雄勝町	0.92	61	1.5	1.3	40.8

Terashima et al. (1992b)より編集。 \* ppm

られる。

#### 4. 貴金属元素の地殻存在量

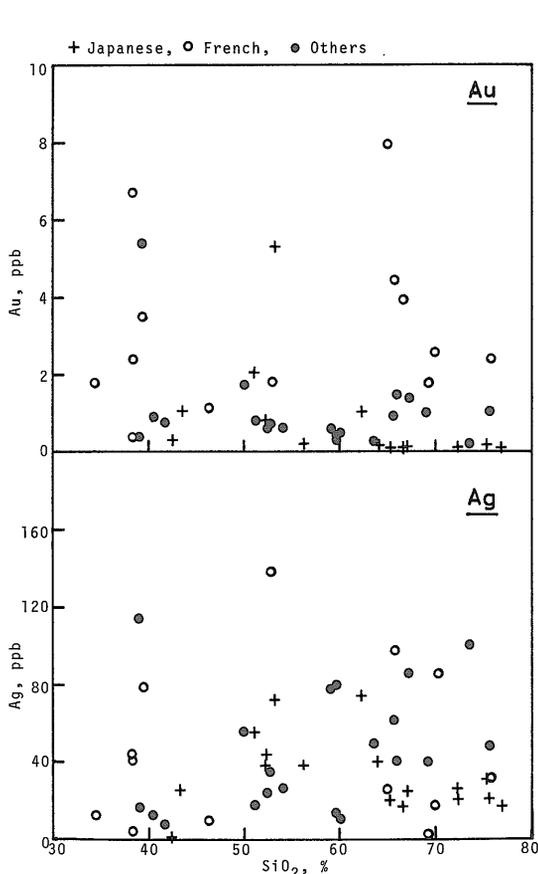
各元素について正確な地殻存在量を求めることは地球化学の基礎的研究課題であり, 又鉱床探査や資源評価におけるバックグラウンド値として重要である。しかしながら, 後述のようにこれまでに発表された貴金属元素の地殻存在量にはかなりのばらつきが認められる。一方, 岩石標準試料の作製では, 鉱石等の特殊な目的を有する試料を除いてそれぞれの国や地域を代表する“典型的”な岩石が選定される傾向にある。従って岩石標準試料の分析値は, 各元素の地殻存在量を推定するための基礎データとして極めて有用であると考えられる。

上記の考えをもとに, 筆者は世界各国から発行されている“典型的”な火成岩標準試料51種(日本17,

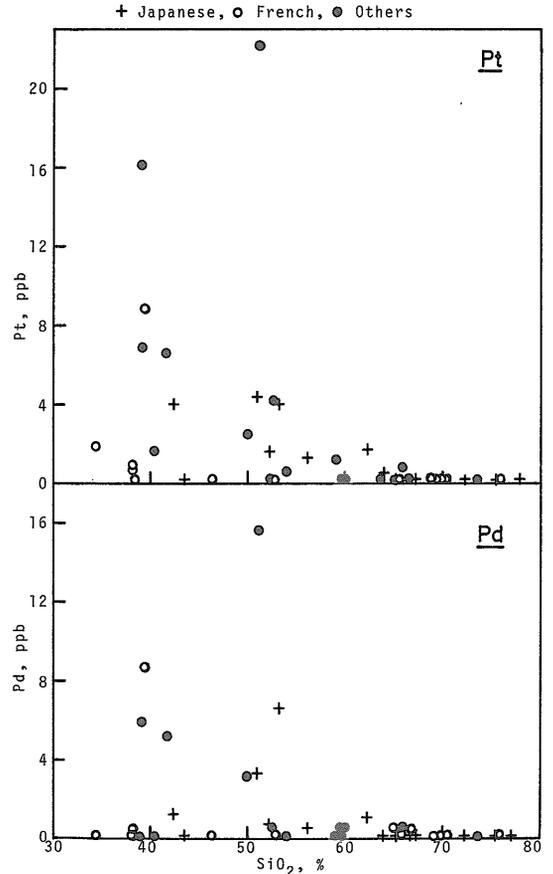
フランス14, 米国11, カナダ3, 南アフリカ6種)について白金, パラジウムを定量し, 各試料のSiO<sub>2</sub>含有量をもとに超苦鉄質岩, 苦鉄質岩, 中性岩, 珪長質岩の4つに分類し, それぞれにおける平均含有量を算出した(Terashima, 1991b)。第3表は, 金, 銀についても同様の作業を行なって加筆したものであり, また個々の試料におけるSiO<sub>2</sub>と貴金属含有量との関係は第2, 3図に示した。これ

第3表 岩石標準試料中 Au, Ag, Pt, Pd の岩種別平均含有量(Terashima, 1991b に加筆)

岩種	分析数	SiO <sub>2</sub> (%)	Au (ppb)	Ag (ppb)	Pt (ppb)	Pd (ppb)
超苦鉄質岩	11	39.5	2.2	33	4.4	2.0
苦鉄質岩	11	51.6	1.5	47	3.8	2.9
中性岩	8	60.6	0.5	48	0.7	0.4
珪長質岩	21	70.1	1.5	41	<0.5	<0.2
全試料平均	(51)	58.0	1.5	42	2.0	1.2



第2図 火成岩標準試料における Au, Ag 含有量とシリカ含有量の関係



第3図 火成岩標準試料における Pt, Pd 含有量とシリカ含有量の関係

第4表 岩種別 Au, Ag, Pt, Pd 存在量の文献値との比較(ppb)

元素	文 献	超苦鉄質岩	苦鉄質岩	中性岩	珪長質岩
Au	Turekian ら(1961)	6	4	4	4
	Vinogradov(1962)	5	4	—	4.5
	Levinson(1980)	5	4	4	4
	本研究	2.2	1.5	0.5	1.5
Ag	Turekian ら(1961)	60	110	51	37
	Vinogradov(1962)	50	100	70	50
	Levinson(1980)	60	100	70	40
	本研究	33	47	48	41
Pt	Turekian ら(1961)	—	—	—	—
	Vinogradov(1962)	200	100	—	—
	Levinson(1980)	20	20	—	8
	本研究	4.4	3.8	0.7	<0.5
Pd	Turekian ら(1961)	120	20	X	X
	Vinogradov(1962)	120	19	—	10
	Levinson(1980)	20	20	—	2
	本研究	2.0	2.9	0.4	<0.2

本研究：第3表参照。—：データなし。X：桁数を示す。

第5表 各種元素の地殻存在量に関する文献値の比較

文 献	Au (ppb)	Ag (ppb)	Pt (ppb)	Pd (ppb)	Si (%)	Fe (%)	Mn (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)
Goldschmidt (1954)	1	20	5	10	27.7	5.0	1000	40	70
Mason(1958)	5	100	5	10	27.7	5	1000	23	45
Vinogradov (1962)	4.3	70	—	13	29.5	4.65	1000	18	47
Taylor(1964)	4	70	—	—	28.2	5.63	950	25	55
Levinson (1980)	4	70	2	4	—	—	950	25	55
本研究*	1.5	42	2	1.2	27.1	4.58	1030	34	35

\* 第3表参照(Si その他は Govindaraju(1989)より求めた)。

らの図表から明らかなように、白金、パラジウムと SiO<sub>2</sub> 含有量との間には負の相関があるが、金、銀についてはその傾向は存在しない。また、第2,3 図によれば、日本で作製された標準試料とフランスその他の試料中の貴金属存在量に明瞭な違いはなく、貴金属元素のバックグラウンドレベルはほぼ一定であることを示唆している。

第4表は、岩種別の金、銀、白金、パラジウムの存在量について、これまでの文献値と本研究結果を比較して示したものである。一部を除いて従来値には高いものが多く、特に白金、パラジウムについて顕著である。第5表は、第3表に示した火成

岩標準試料51種の平均値を地殻存在量と仮定し、これまでの文献値と比較したものである。この表には Si, Fe, Mn 等の存在量(Govindaraju, 1989より算出)も示したが、これら元素の存在量については従来値と本研究結果の間に大きな違いはなく、このことは本研究における試料の選定方法に重大な問題点がないことを示すと考えられる。

第5表から明らかなように、本研究で得られた金、銀の地殻存在量は、Goldschmidt(1954)の値よりもやや高いがその他の報告よりも明らかに低く、パラジウムについては従来値のいずれよりも低い。また、これまでの報告における Pt/Pd 比は<1で

あるが、本研究では $>1$ となっている。これらの問題点については現在各種の岩石、堆積物等の分析を実施しており、いずれ詳細な検討を行なう予定である。

## 5. おわりに

溶媒抽出分離-原子吸光法による各種岩石中のppbレベルの金、銀、白金、パラジウムの定量が可能となった。岩石標準試料中のこれら元素の含有量が低く、適切な分析手法が少ないこともあってこれまでに公表されたデータには不正確なものがあり、推せん値等の設定では十分な配慮が必要である。世界各国で作製された岩石標準試料51種の分析結果をもとに地殻存在量を推定した結果、金 1.5 ppb、銀 42 ppb、白金 2 ppb、パラジウム 1.2 ppb となり、従来の値には高いものが多いと考えられた。

## 文 献

- Ebarvia, B., Macalalad, E., Rogue, N. and Rubeska, I. (1988): Determination of silver, cadmium, selenium, tellurium and thallium in geochemical exploration samples by atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spec.*, **3**, 199-203.
- Gladney, E. S. and Roelandts, I. (1990): 1988 compilation of elemental concentrations data for USGS geochemical exploration reference materials GXR-1 to GXR-6. *Geost. Newsletter*, **14**, 21-118.
- Goldschmidt, V. M. (1954): *Geochemistry*. Oxford University Press, 730p.
- Govindaraju (1989): 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards. *Geost. Newsletter*, **13**, Spec. Issue, 1-113.
- Levinson, A. A. (1980): *Introduction to exploration geochemistry*. Applied Publishing Ltd., 924p.
- Mason, B. (1958): *Principles of geochemistry*. John Wiley and Sons, Inc., 310p.
- Taylor, S. R. (1964): Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**, 1273-1285.
- Terashima, S. (1988): Determination of gold in sixty geochemical reference samples by flameless atomic absorption spectrometry. *Geost. Newsletter*, **12**, 57-60.
- Terashima, S. (1991a): Determination of silver in seventy-three geochemical reference samples by atomic absorption spectrometry. *Geost. Newsletter*, **15**, 195-198.
- Terashima, S. (1991b): Determination of platinum and palladium in sixty-eight geochemical reference samples by flameless atomic absorption spectrometry. *Geost. Newsletter*, **15**, 125-128.
- Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1992a): Gold in twenty-six Japanese geochemical reference samples. *Geost. Newsletter*, **16**, 9-10.
- Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1992b): 1991 compilation of analytical data for silver, gold, palladium and platinum in twenty-six GSJ geochemical reference samples. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **43**, 141-152.
- Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. America Bull.*, **72**, 175-192.
- Viets, J. G. (1978): Determination of silver, bismuth, cadmium, copper, lead and zinc in geological materials by atomic absorption spectrometry with tricaprylmethylammonium chloride. *Anal. Chem.*, **50**, 1097-1101.
- Viets, J. G., O'Leary, R. M. and Clark, J. R. (1984): Determination of arsenic, antimony, bismuth, cadmium, copper, lead, molybdenum, silver and zinc in geological materials by atomic absorption spectrometry. *Analyst*, **109**, 1589-1592.
- Vinogradov, A. P. (1962): Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth's crust (in Russian). translation in *Geochemistry*, **7**, 641-664.

---

TERASHIMA Shigeru (1993): Crustal abundance of Au, Ag, Pt and Pd based on the analyses of principal rock reference samples.

---

〈受付：1993年5月31日〉