

無炎原子吸光度法による岩石・土壌中の微量水銀の定量

加藤 甲 壬*

On the Determination of Trace Amount of Mercury in Rocks and Soils by a New Apparatus of Flameless Atomic Absorption

By

Komi KATO

General type of atomic absorption devices for mercury has low sensitivity.

Then, author has developed a new device for mercury by atomic absorption, using the specially easy atomic vapourization character of its element.

The principle of this apparatus is as follows: 1) powdered sample inserts into a preliminary-heated quartz-pipe, 2) by this operation, the mercury compounds in sample are vapourized, 3) the vapour is through a net of pure gold, and makes captured the mercury as amalgam, 4) if this amalgam is reheated, mercury vapourizes as atomic state, 5) then, its vapour is introduced into an absorption-cell.

要 旨

水銀の原子吸光分析法は、他の金属元素に比べ感度がよくないが、加熱によって容易に原子蒸気化する水銀の特性を利用した無炎原子吸光装置を開発した。本装置により岩石・土壌・河川堆積物などの中の微量水銀を定量する方法について測定条件、妨害成分の分離、感度と再現性などを検討した。

加熱された石英管に粉末試料を入れ、試料に含まれる水銀化合物を蒸気化し、一定流量の空気とともに水銀捕集部、吸収セルの順に吸引通過させる。試料から放出された水銀蒸気が最初に純金線を詰めた捕集部を通るとき、水銀はアマルガムとして捕集され、妨害成分と分離される。このアマルガムをさらに加熱して水銀を原子蒸気化し、吸収セルに導き吸光度を測定する。アマルガムを加熱するとき流通をいったん停止し、水銀が完全に原子蒸気化したのち吸収セルに導くと感度と再現性が向上する。

本装置により岩石・土壌・河川堆積物などの中の総水銀を定量範囲 1～1,000 ng 変動系数 5%，1 試料 6 分以内で測定することができる。

1. 緒 言

筆者ら(岸本・加藤, 1963)は1963年、微量の水銀が鉱床生成時の鉱化作用に伴って、周辺岩石中に分散分布

* 技 術 部

することを地球化学的に検討するため、溶媒抽出ジチゾン比色法による微量水銀の定量法を確立した。その結果、これまでに金・銀・銅・亜鉛などの熱水鉱床や接触交代鉱床の地化学探査に、水銀を指示元素とすることが有効なことを実証した。これらの地化学探査ではきわめて微量の水銀の定量を必要とするが、これまでの溶媒抽出ジチゾン比色法では 0.1 ppm Hg が定量限度である。しかしさらに多くの鉱種を対象として水銀の分散を検討するためには、より高感度の分析法が要求される。微量金属元素定量法のうち、原子吸光分光分析法は比較的他元素の妨害が少なく、迅速かつ高感度の分析法である。しかし原子吸光法でも、試料液をフレーム中に噴霧する通常の方法では 0.5 ppm Hg が定量限度 (SLAVIN, W., 1968) で、他の金属元素に比べ感度がよくない。加熱によって水銀化合物が容易に原子蒸気化する特性を利用して、水銀共鳴スペクトル線の光路に水銀原子蒸気を導き、その吸光度測定によって水銀を定量する方法は JAMES ら (JAMES, C. H., WEBB, J. S., 1964) や BARRINGER (BARRINGER, A. R., 1966), VAUGHN ら (VAUGHN, W. W., MaCARTHY, J. H., 1964) によって、高感度水銀分析法として報告されている。

しかし妨害成分の分離、感度と再現性など、測定条件についての詳細な報告は少ない。筆者は、岩石・土壌中の微量水銀から地球化学的な考察を行なうため、新たな微量水銀原子吸光装置の開発と、実際に使用する場合の測定条件について検討し、満足すべき結果を得たのでこ

ここに報告する。

本装置を使用することによって、試料の酸分解など複雑な操作を必要とせず、粉末試料を、そのまま加熱して直ちに検出限度 1 ng までの水銀を定量することができる。

2. 装置の構成および試薬

2.1 原理

通常の原子吸光分光分析法では、試料を酸分解などにより溶解した供試液をフレーム中に噴霧する。このとき、水銀は原子蒸気化し、その原子状の蒸気が特定波長の光を吸収することによって、水銀量を求める方法がとられる。

本装置では、水銀が容易に原子蒸気化する特性を利用して、粉末試料のまま加熱し、発生した水銀蒸気を水銀共鳴スペクトル線の光路に置かれた吸収セルに導き、吸光度を測定する方法とした。この研究に用いた日本ジャーレル・アッシュ AMD-1 型微量水銀原子吸光装置は、筆者と日本ジャーレル・アッシュ社との共同研究によって開発されたものである。

本装置の概要は第1図のとおり、試料分解部・水銀捕集部・測定部からなり立っている。

2.2 試料分解部

内径 17 mm、長さ 200 mm の透明石英管と、これを加熱する筒型電気炉と、これに組込まれた高温計および温度調節器からなっている。

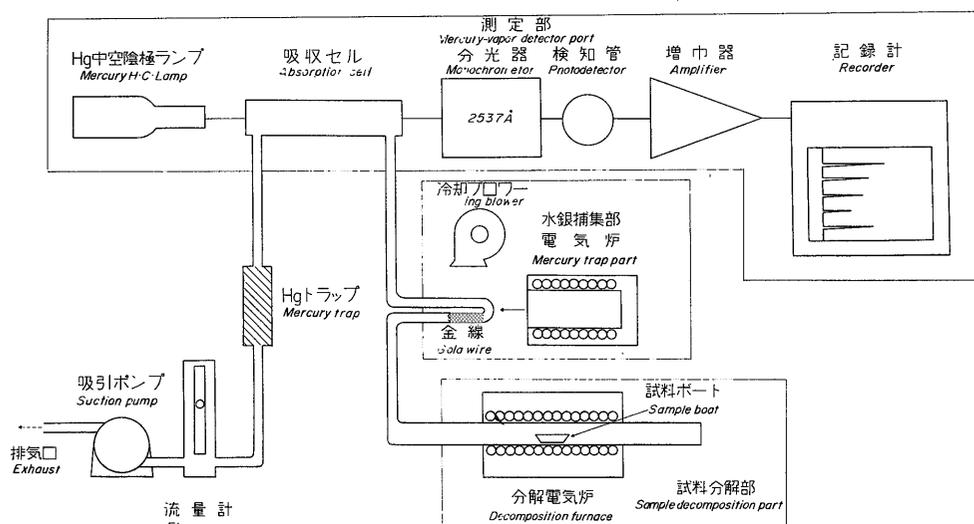
石英管の一端は試料さう入口として開口し、他の一端は水銀捕集部に接続されている。吸引ポンプによって通常 1 分間に 1,000 ml の空気を、試料分解部・水銀捕集部・吸収セルの順に流通させておく。石英管の中央部は試料にもっとも適した分解温度、例えば土壌・岩石では 500°C の一定温度に加熱しておく。磁製ボートに、はかりとった細粉試料は、石英管の中央部にさう入され加熱分解される。試料に含まれる水銀化合物は、2~3 分間の加熱で、ほとんど熱解離し水銀蒸気となる。

2.3 水銀捕集部

この部分は石英製 U 字管と、移動して U 字管を加熱できる熱電温度計付筒型電気炉と温度調節器および電気炉と交互に作動する冷却ブローからなっている。U 字管の中には、太さ 80 ミクロンの純金線約 1.5 g がつまみ込まれており、加熱により試料から放出された水銀蒸気は、ブローで冷却された金線と接触してアマルガムを作り捕集される。水銀をアマルガムとして捕集した U 字管は、妨害物質が通過排出されたのち、500°C に加熱された電気炉を移動させて加熱する。U 字管の加熱により、金線から分離してふたたび原子蒸気化した水銀は、試料分解時と同じ流量で吸収セル中に吸引される。

2.4 測定部

測定機構のうち、光源は 2,537 Å の水銀共鳴スペクトル線を出す水銀中空陰極ランプ (ジャーレル・アッシュ製) を使用する。その光路には内径 17 mm、長さ 200 mm の石英製吸収セルと、0.25 m エバート型モノクロメータ



第1図 装置の概要図
Schematic diagram of apparatus

一分光器, および吸収の変化を測定する R106 光電子増倍管が設置されている。その他, 光源安定装置・増幅器・吸引用ダイヤフラムポンプなども配置され, 吸収セルに導かれた水銀蒸気に対応する光吸収の変化は, 電気信号として取出される。この電気信号は, 水銀蒸気の濃度と比例した信号となるように吸光度変換が行なわれ, メーターまたは記録計に表示される。

2.5 標準試料の作成

珪砂約 20 g を白金蒸発皿 (200 ml) にとり, 1000°C の電気炉中で約 20 分間加熱したのち放冷する。このように処理し, 水銀化合物を完全に除去した珪砂を, 標準試料基剤とした。

特級試薬塩化第二水銀 (HgCl_2) 27.07 mg に珪砂基剤 19.973 g を加え, メノー製遠心式ボールミルで約 40 分間磨砕混合し, 標準原料を作成する。

標準原料 0.100 g に珪砂基剤 9.900 g を, 別のメノー製遠心式ボールミルで約 40 分間磨砕混合し, その 1.000 g にさらに珪砂基剤 99.000 g を加え, 同様磨砕したものを標準試料とした。この標準試料 1 g 中には 100 ng の水銀を含有している。これとは別に, 重量分析法により岩石中の水銀量が既知 (大部分が辰砂, すなわち硫化第二水銀からなっている) の試料を, 同じような手順により珪砂基剤でうすめ, 1 g 中 100 ng の水銀を含む標準試料も作成した。標準試料として使用した場合, 両者の差異はほとんど認められなかった。

3. 測定方法

3.1 測定条件

本装置では SENS. 調節によって感度を 10 倍まで上げることが可能であるが, 基礎実験の結果から必要な感度と水銀中空陰極ランプの安定性などを考慮して, 測定条件をつぎのように定めた。以下とくに断わらないかぎりこの条件で測定した。

ランプ電流	3 mA
波長	2537 Å
スリット幅	0.3 mm
感度	× 1
吸収セルの長さ	200 mm
記録計	フルスケール 1mV, チャートスピード 20 mm/min

3.2 操作

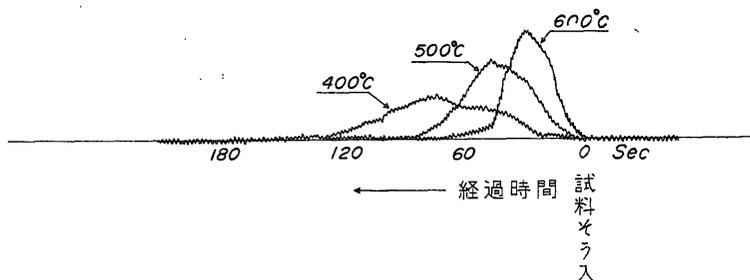
粉末試料を磁製ボート (70 mm × 12 mm × 9 mm 容量 2 ml) に正確にはかりとり, あらかじめ一定流量の空気を流通させ, 一定温度に保たれた分解炉にそう入する。熱分解によって試料から放出された水銀蒸気は, つぎに接続されている水銀捕集部を通るとき, 金線と接触してアマルガムを作り捕集される。水銀が完全に捕集されたのち, 空気の流通を止め, 水銀捕集部を加熱してアマルガムの水銀をふたたび蒸気化する。完全に水銀が原子蒸気化したとき, 吸収セルを通過するように, 一定時間経過後吸引ポンプを起動させる。このとき 2537 Å における吸光度を, 自記録計のチャートに記録させ, ピークの高さを読みとる。

4. 実験結果および考察

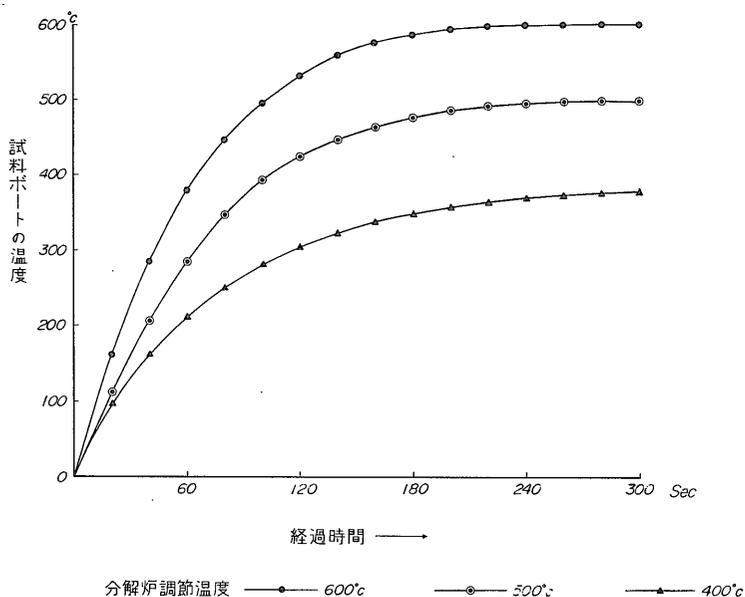
4.1 試料分解時間

標準試料 0.5 g を入れた磁製ボートを, 一定流量の空気を流通させた分解炉にそう入し, 時間の経過と吸光度をチャートに記録したものを第 2 図に示す。

分解炉の温度 400°C で試料ボートをそう入すると, 130 秒までに水銀は完全に蒸気化し, 分解が終わることがチャートの吸光量からわかる。分解炉の温度を 500°C とし, そう入した試料の分解時間を吸光量からみると, 80 秒までに水銀の蒸気化は終了しており, 同じように, 分解炉の温度が 600°C では, 50 秒までに分解は完了する。



第 2 図 試料分解時間
Variation of absorbance with decomposition time



第3図 分解炉にそう入した試料ボートの温度変化
Variation of sample boat temperature in the decomposition furnace

4.2 試料分解温度

試料を入れた磁製ボートが、一定温度に保たれた分解炉の石英管中でしだいに加熱され、温度が上昇するに伴い、試料中の水銀化合物は分解し原子蒸気化する。

実際の分解温度を検討するため、分解炉の中央にそう入した磁製ボートに熱電温度計の熱電対先端部を直接接触させ、経過時間による温度変化を検討した。磁製ボートそう入前、分解炉の温度を400°Cと500°Cおよび600°Cに設定した場合の磁製ボート上の温度と、経過時間を第3図に示す。図にみられるように磁製ボートそう入前の分解炉温度400°Cでは前章4.1で分解が完了する時間として述べた130秒のとき、ボートの実際温度は、ほぼ320°Cである。分解炉の温度を500°Cに設定すると、磁製ボートは同じく分解完了時間の80秒で350°Cに加熱されている。当然のことながら、600°Cに分解炉の温度を上げると、磁製ボートの温度上昇も早く、分解の完了する50秒では340°Cに達している。このように試料中の水銀化合物は、ほぼ350°Cまでに熱分解され原子蒸気化することがわかる。

以上の結果から、試料分解炉の温度が、400°C~600°Cの場合、試料そう入後3分間経過すれば水銀の分解放出は完了しており、それ以後の操作を行なうことができる。

4.3 空気流通量

一定量の標準試料を500°Cに保たれた分解炉にそう入し、3.2に準じて操作し、空気流量を毎分400mlから2,000mlと条件を変えて、水銀の吸光度を測定した。その結果を第1表に示す。

他の条件を一定にしたとき、空気の流量が少ない場合

第1表 空気流量の測定値におよぼす影響
Effect of flow rates on the absorbance

試料採取量 (mg)	水銀量 (ng)	空気流量 (ml/min)	チャートの読み
500	50	400	40
"	"	"	40
"	"	600	39
"	"	"	39
"	"	800	41
"	"	"	40
"	"	1,000	44
"	"	"	43
"	"	1,200	43
"	"	"	44
"	"	1,400	42
"	"	"	42
"	"	1,600	40
"	"	"	40
"	"	1,800	38
"	"	"	35
"	"	2,000	31
"	"	"	33

には、吸収セルを通過するまでに水銀蒸気が拡散するため、吸収セルに滞留する時間は長い水銀蒸気の濃度は低くなる。したがって吸光度は通常、チャートに記録されるピークの高さ（最大濃度）で読みとるため、測定値は低くなる。空気流量の多すぎる場合も、水銀蒸気の全量が吸収セルに入りきらないうちに、吸収セルから流出し始めるため、チャートには鋭い立ち上りの曲線が記録されるが測定値は低く、再現性も悪くなる。

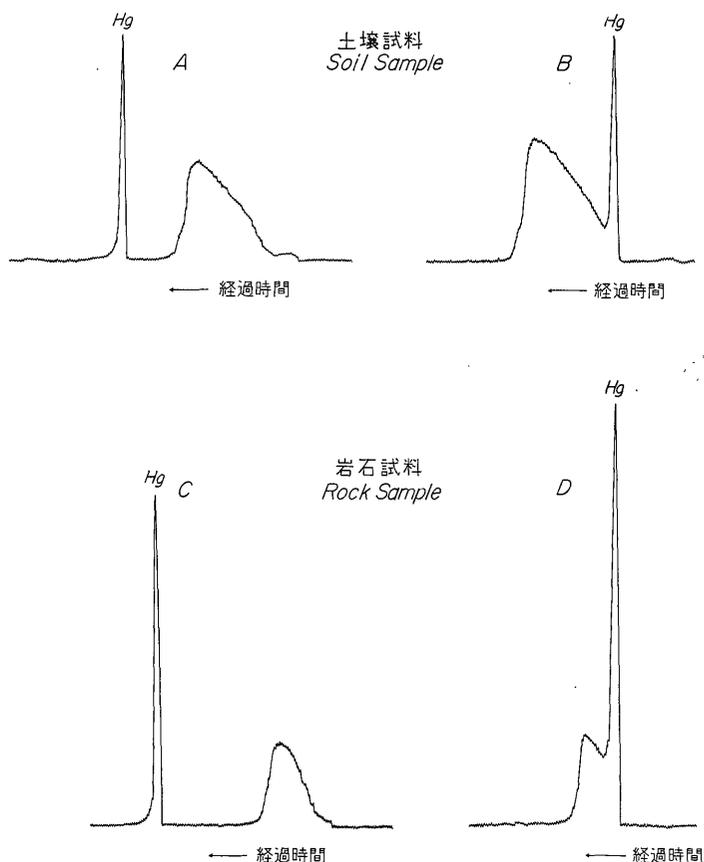
第1表の結果によれば本装置の最適流量は、毎分1,000～1,200 mlの範囲であった。

4.4 共存成分の影響と分離

本装置により微量水銀を定量する試料としては、水銀鉱以外の鉱石・岩石・河川堆積物・土壌などがある。これらの試料を加熱したとき、同時に分解放出される共存成分、例えば硫化鉱物を含む場合のいおう酸化物、有機物質の分解による生成物などが、水銀共鳴スペクトル線

を吸収する。とくに水分は吸収セル中でスペクトル線を吸収または散乱し、偽吸収するため測定値に影響する。このような影響を除くため、水銀捕集部に充てんされた金線と接触させ水銀をアマルガムとして捕集し、その他の妨害成分は通過排出させることによって水銀と分離する。実際の試料について80ミクロンの金線1.5gを充てんした水銀捕集部を使用した場合と、使用しない場合の吸収チャートを第4図に示した。

AとBは土壌試料を測定したもので、捕集部を使用したチャートAでは、妨害成分と水銀の吸収が完全に分離されている。土壌試料で吸収を示す共存成分の大部分は、有機物質の分解によるものである。加熱により水銀が容易に原子蒸気化するのに較べ、有機物質の分解放出は徐々に進行する。実際の測定では、捕集部を使用しないチャートBの場合でも、水銀の吸収ピークと妨害成分のピークがずれるため、水銀吸光度への影響は少ない。



第4図 共存成分の影響

Effect of diverse compounds on the absorbance

CとDは硫化鉱物を含む岩石試料を測定したもので、含有する硫化鉱物の分解生成物が水銀値に影響する主要な妨害成分であることを示している。すなわち硫化鉱物の加熱分解は水銀の原子蒸気化と同時に始まるため、捕集部を使用したチャートCと、捕集部を使わないチャートDを比較すると、その影響の大きいことがわかる。

試料中に含まれる水分の妨害について、ボートにはかりとった標準試料に純水を添加し、水銀測定値におよぼす影響を検討した。第5図にその結果を示す。

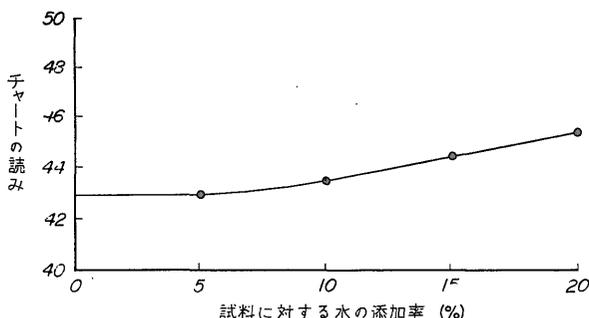
分解炉で試料を加熱すると、水銀捕集部付近に水分の凝縮が認められるが、通気時間の経過とともにしだいに水銀捕集部を通過し、吸収セルを経て外部へ排出される。この間測定部のメーターまたは記録計には吸収が表示されるが、時間の経過に従ってしだいにゼロ点に戻る。分解炉から試料ボートを取出すと、他の妨害成分で

は30秒以内に吸収値ゼロとなるが、水分の場合は含有量に比例してゼロ点に戻る時間が長くなる。水分による吸収がなくなったのち、水銀捕集部を加熱して吸光度を測定すれば、含水率10%程度までは影響がなく、15~20%では残留した水分によってわずかに正誤差となる。

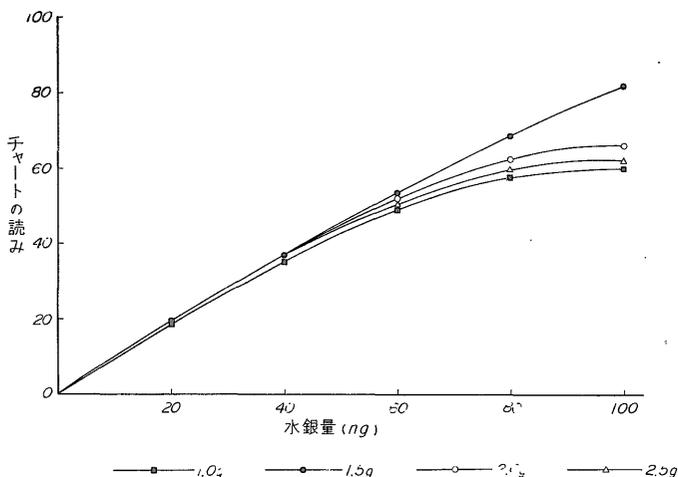
以上の結果から、実際の操作では水銀捕集部を使用することにより、妨害成分を分離し、その影響を除くことができる。

4.5 金充てん量の水銀捕集におよぼす影響

水銀捕集部に充てんする金線の量と捕集される水銀量の関係を検討した。標準試料を段階的にはかりとり、空気流通量 1,000 ml/min 分解炉 500 °Cで分解し、放出された水銀蒸気を一定量の金線に充てんした水銀捕集部を通し捕集する。このアマルガムを加熱炉の温度 500 °C、流通停止時間60秒で原子蒸気化し吸光度を測定した結果



第5図 水分の影響
Effect of water on the absorbance



第6図 金充てん量の水銀捕集におよぼす影響
Effect of amount of gold wire on the absorption of mercury

を第6図に示す。

水銀捕集部に充てんする金線を1.5gにしたとき、図にみられるように水銀量に比例してほぼ直線的に吸光度が増加する。これに対し金線充てん量を1.0gとした場合には、吸光度が全般的に低く、水銀量の増加に伴いこの傾向が著しくなる。その原因として金線の接触面積が少ないことにより、水銀蒸気の一部は捕集されずに外部へ排出され、水銀量の増加とともに高濃度の水銀蒸気が捕集部を通過し、外部へ排出されるためと考えられる。

金線を2.0g以上に増量すると、水銀量の増加とともに金線1.5gの場合に較べて吸光度は低くなる。これは加熱による金と水銀の分離速度が遅くなるなど蒸気化する条件が悪くなるためと考えられる。

以上のことから100ngまでの水銀定量には金線1.5gを充てんすることにした。

4.6 水銀捕集部の加熱温度と流通停止時間の影響

水銀蒸気は、水銀捕集部に充てんされた金線と接触してアマルガムとなり捕集される。このアマルガムを加熱して再び原子蒸気化するとき、加熱する温度と吸引ポンプを停止して空気の流通を停止する時間は、測定の感度と再現性に重要な影響を与える。

加熱温度は、金と水銀が分離して原子蒸気化する速度に影響し、その間の流通停止は、アマルガムから蒸気化

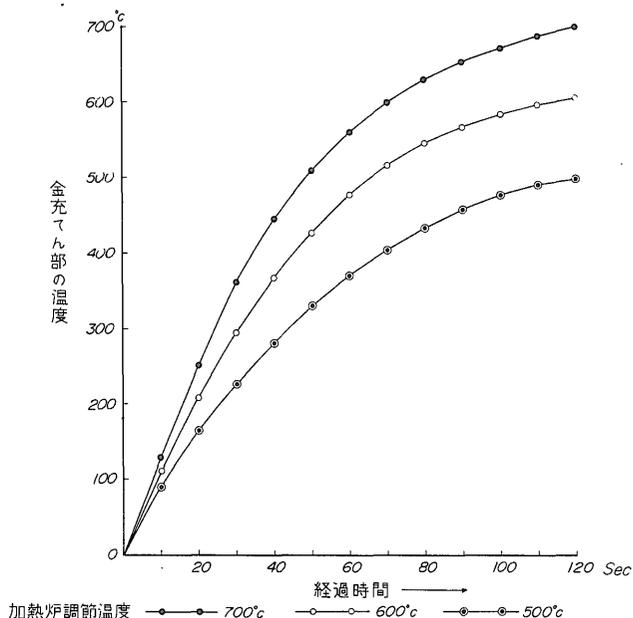
するまでの時間差にもとづく拡散を防ぎ、完全に原子蒸気化した水銀を、濃密状態で吸収セルに導入する効果がある。

50ngの水銀を含む標準試料を空気流通量1,000ml/min. 500°Cの分解炉で熱分解し、水銀蒸気を金線1.5gを充てんした水銀捕集部で捕集したものについて、加熱温度と流通停止時間を変えて吸光度を測定した結果を第2表に示す。

この表から加熱炉温度450°C~600°C流通停止時間60秒と、加熱炉温度600°C~700°C流通停止時間30秒および600°Cで加熱し、30~60秒流通を停止する測定条件の場合が最も感度の良いことがわかる。

第7図に水銀捕集部加熱炉の温度と、金線充てん部分に実際に加熱される温度について測定した結果を示した。測定方法は水銀捕集部U字管に金線1.5gを充てんした部分の先端と後端(間隔30mm)のそれぞれに熱電温度計の熱電対先端部を接触させ、炉内の上部、中央部、下部における温度変化を測定し、その平均値を図化した。

第2表のもっとも感度の良い条件と、第7図を対照して金充てん部の実際温度をみると、加熱炉の温度500°Cで加熱後60秒経過したとき370°C、加熱炉温度600°Cで加熱し40秒経過したとき370°C、および炉温700°C加熱で30



第7図 金充てん部の加熱による温度変化

Variation of the gold wire temperatures after inserting into the preheating furnaces

第2表 水銀捕集部の加熱条件

Heating conditions for the decomposition of mercury on the gold wires

試料採取量 (mg)	水銀量 (ng)	加熱炉温度 (°C)	流通停止時間 (Sec.)	チャートの読み
500	50	400	60	32
"	"	450	"	44
"	"	500	"	45
"	"	550	"	43
"	"	600	"	43
"	"	650	"	40
"	"	700	"	38
"	"	450	30	22
"	"	500	"	28
"	"	550	"	39
"	"	600	"	43
"	"	650	"	44
"	"	700	"	44
"	"	750	"	42
"	"	600	60	43
"	"	"	50	43
"	"	"	40	43
"	"	"	30	43
"	"	"	20	42

秒経過すると 360 °C で、いずれの場合も実際に加熱された温度ではほぼ一致している。以上のことから金充てん部が実際に 360 °C ~ 370 °C まで加熱されたとき通気を再開し、吸収セルに水銀原子蒸気を導入することによって、もっとも良い感度と再現性が得られることがわかった。

4.7 金アマルガムにおよぼす通気の影響

金充てん部にアマルガムとして捕集された水銀の通気に対する保持性を検討した。25 ng の水銀を含む標準試料を 4.5 に準じて、金線充てん量 1.5 g で操作した。ただし分解炉にそう入した試料ポートを 3 分間で取出し、

一定時間そのまま通気を続けたのち捕集部の加熱以後の操作を行なった。通気時間の水銀測定値におよぼす影響は第 8 図に示すとおり、試料ポートをそう入から 15 分経過してもほとんど影響がない。

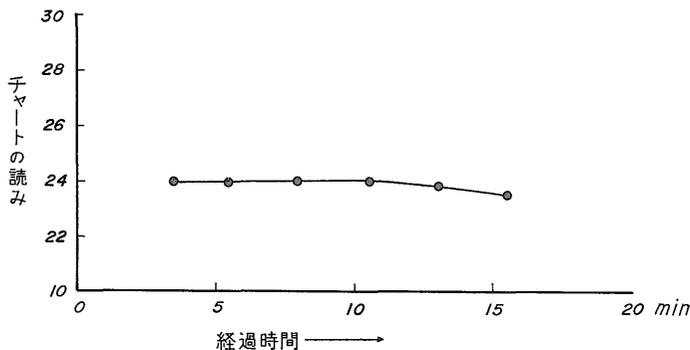
4.8 検量線の作成

これまでの実験結果から定量操作をつぎのように定めた。本装置の試料分解炉と水銀捕集部加熱炉を 500 °C の一定温度に加熱調節し、毎分 1,000 ml の空気を流通させ、金充てん部はブロワーで冷却しておく。水銀量が 20 ~ 100 ng となるよう段階的に標準試料を磁製ポートにはかりとる。

試料ポートを分解炉にそう入し 3 分間加熱したのち取出し、なお 30 秒経過したとき吸引ポンプを止め、空気の流通を停止する。加熱炉を移動させて、これまで冷却されていた金充てん部を加熱する。約 1 分間の加熱で金充てん部の温度が 360 °C ~ 370 °C になったとき吸引ポンプを作動させ、毎分 1,000 ml の流量で水銀の原子蒸気を吸収セルに導入通過させる。このとき 2537 Å における水銀蒸気の吸光度を自記録計のチャートに記録させ、ピークの高さと水銀量との関係線を作成する。別に低濃度の水銀を定量するため、標準試料を水銀量が 10 ng 以下となるようにはかりとり、装置の感度調節を 10 倍として同じように操作する。検量線の一例を第 9 図に示す。

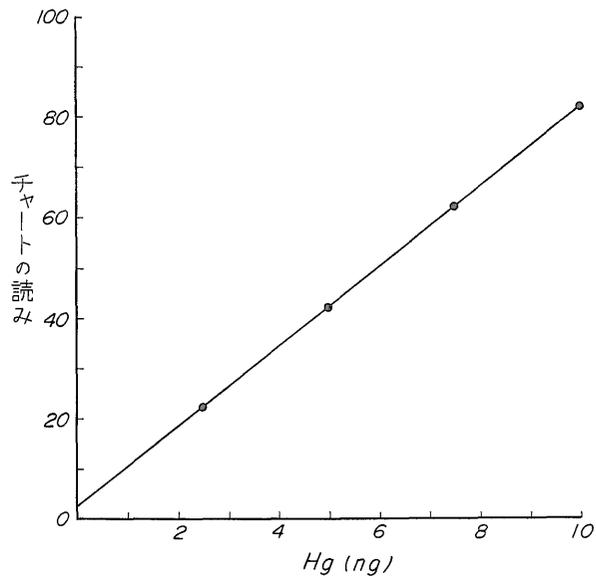
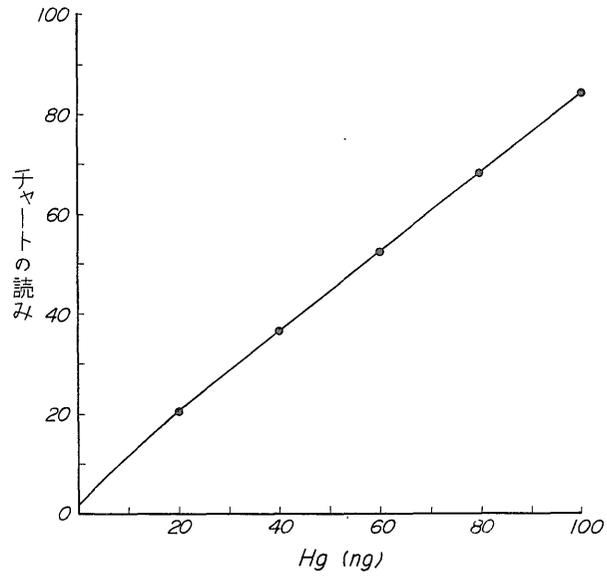
4.9 実際試料の分析

北海道竜昇殿鉱山 (水銀鉱床) 地域の土壌、奈良県大和鉱山 (水銀鉱床) 地域の河川堆積物、鹿児島県大口鉱山 (金銀鉱床) の坑内岩石について 4.8 に準じた条件で 5 回繰返えし分析した結果から、精度、再現性の関連を第 3 表に示す。



第8図 通気時間の影響

Effect of air flow times on mercury which is fixed on the gold wires making amalgam



第9図 検量線の一例
Calibration curves

第3表 実際試料の分析結果

Analytical results of mercury in rocks, soils and stream sediments

Sample	n	\bar{x}	δ	C. V.
竜昇殿鉱山 A-7 Soil	5	254	11.9373	4.70
竜昇殿鉱山 B-2 Soil	5	107	3.2596	3.05
大和鉱山 片岡川-4 Stream Sediment	5	402	10.3682	2.58
大和鉱山 片岡川-8 Stream Sediment	5	342	10.0933	2.95
大口鉱山 3V4L2H Rock	5	622	26.5989	4.28
大口鉱山 3V6L5H Rock	5	322	16.0468	4.98

n=the number of determination

\bar{x} =Arithmetic mean(ng) δ =Standard deviation

C.V.=Relative standard deviation(%)

5. 結 言

容易に原子蒸気化する水銀の特性を利用した無炎原子吸光分光分析装置を組立て、岩石・土壌など固体試料中の総水銀定量についての最適条件を検討した。

(1) 岩石・土壌などの粉末試料を 500℃ 3分間加熱することにより、試料中の水銀化合物は完全に原子蒸気化した。

(2) 共存する妨害成分は、金線 1.5g を充てんした捕集部で完全に分離し、影響を除くことができる。

(3) アマルガムとして捕集された水銀を原子蒸気化する加熱温度と、その間吸収セルへの流通を停止する時間

は、感度、再現性に重要な影響を与える。

(4) 本装置により岩石・土壌・河川堆積物中の総水銀を 1~1,000 ng Hg の範囲で、1試料 6分間以内に定量することができる。

終りに、本装置の組立てと実験に協力された日本ジャーレル・アッシュ社岸本俊彦氏ならびに種々有益な助言をいただいた当所安藤厚技官に深謝する。

(昭和45年12月~46年2月研究)

文 献

BARRINGER, A. R. (1966): Interference-free spectrometer for high-sensitivity mercury analyses of soils rocks and air, *Applied Earth Science*, 75, B120-124.

JAMES, C. H. & WEBB, J. S. (1964): Sensitive mercury vapour meter for Use in geochemical prospecting, *Trans. Instn Min. Metall* 73, p. 633-641.

岸本文男・加藤甲子 (1963): 金銀鉱床に対する地化学探査法の研究——大口鉱山における水銀分散例——, 鉱山地質, vol. 13, no. 61, p. 243-252

SLAVIN, W. (1968): "Atomic Absorption Spectroscopy" 6 p., Interscience Publishers. New York.

武内次夫・鈴木正己 (1969): "原子吸光分光分析" (南江堂)

VAUGHN, W.W. & MCCARTHY, J. H. (1964): An instrumental technique for the determination of submicrogram concentrations of mercury in soils, rocks, and gas, *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 501-D, D123-127.