

金属鉱床における地化学探鉱の分析法

(銅・鉛・亜鉛・及び鉄の硫化鉱床について)

地質調査所技術部化学課

昭和35年12月

正 誤 表

◇ 金属鉱床における地化学探鉱の分析法

頁	誤	訂 正
4 上15	地球化学探鉱法	地球化学探鉱法
6 上7	器内壁に	容器の内壁に
6 下13	天蓋から滴しなつて	天蓋から滴となつて
7 上8	構成色調	構成、色調
7 下6	ハンマ	ハンマー
9 下11	緩衝能力	緩衝能力(以下衝は衝とする)
11 上16	水酸化ナトリウム(10%)溶液	水酸化ナトリウム溶液(10%)
11 表2 図	図の説明の矢印は取る	
13 上10	三回	3回(以下同様)
13 上11	ジチゾン溶液	ジチゾン四塩化炭素溶液 (以下同様)
13 上11	硫酸溶液	硫酸
13 上14	暗所前	冷暗所
13 下9	1000g	1,000g
13 下2	30秒	30秒間
14 上2	新たにめて	改めて
14 上11	測定	測定法
15 下11	少量の塩酸にて溶解したのち 全量	左記の語句を削除して次の語句を記入する。 塩酸(1+1)10mlに試液の研酸を正 加えて加温溶解し、蒸発 瓶にガスを通し、冷却
17 下5	含量	含有量
18 下6	1ml	1 ml
19 下7	蒸留水	水(以下蒸留水は水とする)
20 表4 図	メマジピロリジル	メマジピロリジル
19 下4	塩酸溶液	塩酸
22 上10	Interscience Publishers	Interscience Publishers
23 上3	マガツフィンキ	フェルトペン
24 上11	酢酸ナトリウム(5%)	酢酸ナトリウム溶液(5%)
24 下5	蛍光灯スタンド	蛍光灯スタンド

金属鉱床における地化学探鉱の分析法
(銅・鉛・亜鉛・及び鉄の硫化鉱床について)

東 野 徳 夫

地質調査所技術部化学課

昭和 3 5 年 1 2 月

目 次

I 緒 言	4
II 総 論	4
III 試料採取法	5
III-1 自然水の採取法	6
III-2 土壌の採取法	6
III-3 岩石の採取法	7
IV 試料の処理法	8
IV-1 土壌の処理法	8
IV-2 岩石の処理法	9
V 分析法	10
V-1 ジチゾン四塩化炭素溶液の調製	10
V-2 水温の測定	14
V-3 pH の測定	14
V-4 亜鉛の定量	14
V-5 銅の定量	16
V-6 鉛の定量	18
V-7 鉄の定量	19
V-8 硫酸根の定量	21
VI 結 語	21
VII 地化学探鉱に必要な器具および試薬一覧表	22

I 緒 言

金属鋇床の探鋇には古くより地質学的、鋇床学的、あるいは物理学的方法などが用いられているが、これらの方法に対して最近地化学的方法（一般に地化学探鋇法という）が発達し内外共に各種の鋇床に試みられ実用化されている。

この地化学探鋇法の発展の基礎となったものとしては、地球化学的研究、分光装置、有機試薬などの非常な進歩とそれを使用する分析法が確立されつつあるということなどが考えられ、又近年ではX線蛍光分析装置の利用なども本探鋇法の進歩発展に寄与している。

そもそも地化学探鋇なるものが最初に行われたのは大体1930年代で主に北歐の国々で研究され、その後1940年代に入って米国でも地質調査所を中心として研究を始め現在に至っているが1957年には、I. I. GINZBURG によって“地化学探鋇の原理”という大変参考となる本が出されている。（1960年に英訳出版されている）

我が国に於いては、戦時中海外の資料の入手が困難な時代に独自の立場で木村博士らによって地化学探鋇の研究計画がたてられ、1946年に石川県能登半島のリン鋇床の地化学探鋇を行ったのが始めてのようである。その後木村博士らは勿論のこと、地質調査所、大学研究所、民間会社などにおいて研究が進められ、その間、島誠氏は、地球化学探鋇法（丸善出版1955年）という地化学探鋇の入門書を世に送られた。

今日では、金属鋇床探査上の一手段として地化学探鋇が大いに利用されていることは衆知の事実である。

II 総 論

地化学探鋇を実施するにあたり、測定を行なおうとする対象は、直接鋇体に関係のある化学成分でありこの化学成分の分散（geochemical dispersion）は次の二つに大別できる。

第一は、鋇床生成の時に鋇液の作用により鋇体周辺の岩石に供給された金属成分の変化

第二は、時の経過と共に鋇体並びに第一の原因により供給を受けた岩石などが二次的に地球表面の風化帯に入って風化生成物を作り、それらが自然水、土壌、植物に分散される現象などである。

地化学探鋇はその基本的観点として上記の二つの問題が対象とされるわけであるが、第一の問題は、昔から地質、鋇床学的な面から研究が行われてきているが、最近筆者らは、地球化学的な面から坑内探鋇の研究を進め、第一の問題についての地化学探鋇の適応性につ

いて検討を行っている。第二の二次的分散の問題については、古くよりは、水簸法という探鉱法があり金、スズ、タングステンなどの探鉱に利用されているが、現在の地化学探鉱の大部分はこの二次的分散を対象にして研究が行なわれているようである。

地化学探鉱における試料としては、自然水、土壌、岩石、植物などを対象とするわけであるが、これら試料に鉱床風化物が二次的に分散される機構については未だはっきりしていない。この点に関しては、今後の内外の研究により次第に解明されていくことであろう。

本探鉱法においては、夾雑のおそれのない希有金属とかあるいは、ごく微量の元素の定量が要求されるので試料の採取法、分析試料の調製法、および分析法については目的に適応した方法を検討する必要がある、又今後の地化学探鉱法の発展のためには、地球化学的知識を基礎として多くの経験を積み重ねていかねばならない。

当地質調査所においては、昭和24年頃より地化学探鉱の研究を始め、以来十数年研究を続けてきているが、ここに今までの経験より得られた銅、鉛、亜鉛、鉄などの硫化鉱床の地化学探鉱に関連のある分析法について述べる。

分析成分としては、水温、pH、亜鉛、銅、鉛、鉄、硫酸根などで、亜鉛、銅、鉛、鉄は比色法、硫酸根は比濁法によったが、分析方法は、次の著書を参考とした。

“Colorimetric determination of traces of metals” E. B. Sandell

“有機試薬に依る分析法” 内藤多喜夫

“比色分析法” 武藤義一

“地球化学探鉱法” 鳥誠

“工業用水便覧” 日本工業用水協会編

なお本分析法は、今後の研究により項目の追加および必要と認められれば改訂することもあり得るので、その点御諒承願い、以下試料採取法、処理法、および分析法について述べる。

Ⅲ 試料採取法

地化学探鉱を実施する場合には、試料採取の適否が大きな因子となり採取方法がまずいとデータ自体意味がなくなってしまうので採取の際は細心の注意を要する。

試料採取の対象には、自然水、植物、土壌、岩石があるが、植物については、試料の採取箇所、処理法、分析法などにまだ問題があるので今後にゆずり、今回は、自然水、土壌および岩石について記述する。

III-1 自然水の採取法

対象とする自然水には、沢水、湧水、坑内水、温泉、鉱泉などがあるが、主要なものは鉱床付近を流れる沢水である。

沢水の採取は、下流から上流に向かって間縄^{注1)}ではかりながら10～20 m間隔で採取する。採取びんはポリエチレンびん（容量100 mℓ）を使用しガラスびんは出来るだけさけた方がよい。^{注2)} 採水量は、大体100 mℓとし、採水びんは、採水地点の水で3～4回洗ったのち静かに採水し、沢水中の浮遊物は入れないようにする。この際、器内壁に指をつけたり衣服が試水に触れないように注意する。このように汚染を極端に嫌うのは、指示元素の含量がγ単位程度に少いためである。又沢の流域に人家あるいは水田など人工的に沢水を汚染する因子がある場合には、結果の解釈にも複雑な因子が入ってくるので充分注意して採取する必要がある。

採水条件^{注3)}は出来るだけ同一にするよう心がける。なぜならば、同一地域内の各沢水を比較検討する場合に余り採水条件が異なると結果の解釈に困難が生ずるからである。試料採取地点はすぐ地図上に記入し、さらに流域の地質環境の記録、岩石の採取も行っておくと、データの検討の場合に役立つ。

湧水（坑内水、温泉、鉱泉など）を採取する場合は原則として湧出点でポリエチレンびんに採取する。坑内水で水量が少なく、天盤から滴しなって落ちているような場合は汚染に充分気をつけて採取する。又このように滴となって落ちているような試料は、スポットテストに利用できる場合がある。

なお坑内水の採取の場合には、坑道内に線路、鉄管、ポンプ、電線などがあるのでこれらによる汚染には特に注意する必要がある。

注1) 最近、ガラス繊維にビニール加工した間縄が市販されているのでこれを利用するとよい。

注2) ガラスびんはすり合せの部分から重金属の溶出があるので不適当である。

注3) 例えば、季節を同一にするとか、あるいは降雨により増水の場合は、自然水量になるまで待つとかというような問題。

III-2 土壌の採取法

土壌試料を対象とするときは残留土壌であることが最も本探鉱法に適している。

土壌採取の場合には、図面上に採取点をプロットできるように地形測量および測点を

設定する。測点間隔は $10\text{ m} \times 20\text{ m}$ 位が普通であるが、場合によっては $10\text{ m} \times 10\text{ m}$ あるいは $10\text{ m} \times 30 \sim 40\text{ m}$ にすることもある。

採取土壌の深さは、大体地表下 $50 \sim 60\text{ cm}$ の部分で粘土化した土壌をハンドオーガー（第1図）により採取する。今までの経験では、大体この程度の深度で粘土化した土壌層に達することが多いが、もしこの深さでまだ有機質の腐蝕土（黒色土）である場合には、更に深くし粘土層の部分を選択する。

試料は、約 200 g を取り、測点番号を記入した紙製の試料袋に入れる。その場合土壌の組織、構成色調などを同時に記録しておき、さらに測点周辺の岩石の採取も行う。

又目的によっては深度別に土壌を採取することもあるが、この場合にはハンドオーガーにロッドをつなぎながら所定の深さの土壌を採取する。^{注)}

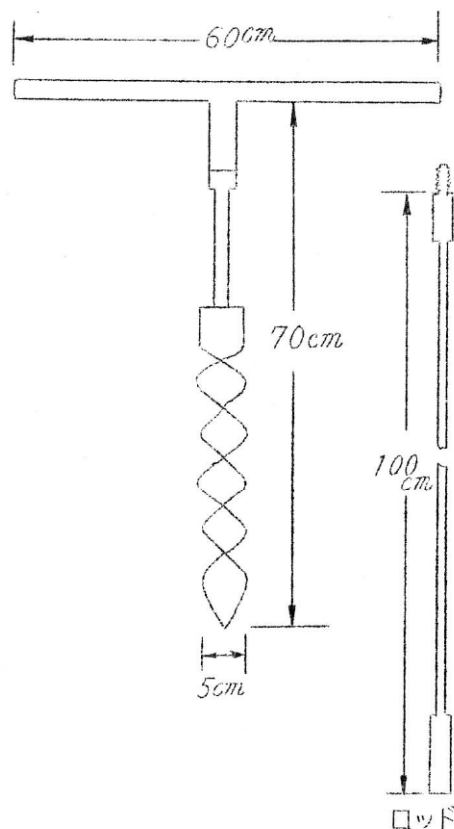
注) 深度掘りの場合 $3 \sim 5\text{ m}$ 位の

深さになるとハンドオーガーを持ち上げるのに人力ではかなり困難な場合があるので、このような時にはレバーブロック（例えば鬼頭製作所などで作っている）を利用すると非常に能率的である。

III-3 岩石の採取法

岩石の採取は、土壌採取測点内およびその周辺の岩石について行う。採取の場合は次の点に留意する。すなわち通常岩石の表面は汚染されているので新鮮な岩石面を出してからハンマあるいはタガネを使用して採取する。採取量は薄片試料も含めて大体 $100 \sim 200\text{ g}$ 位で採取時には、露岩か転石かの区別、岩石の変化および、付近の地質などを詳細に記録しておく。

第1図 ハンドオーガー



坑内探鉱を目的とするような場合の岩石の採取は、精密な坑内地質鉱床図を作りながら採取し、^{注1)}坑内地質が複雑な場合は一測点について踏前、中、天盤と3ヶ所の採取を行うと結果の解釈に都合がよい。

注1) 採取間隔は一定しないので坑内状況とにらみ合せてきめる。

IV 試料の処理法

前述の要領により採取した試料は自然水を除き適当な方法で処理を行い指示元素の抽出を行わねばならない。以下に土壤および岩石の処理方法について述べる。

IV-1 土壤の処理法

採取した土壤は試料袋に入れたまま風乾する。普通の試料であれば大体10日位で乾燥する。乾燥した試料は、袋のまま上からたたき大きな塊を粗砕し、馬毛製ふるい、あるいはステンレス製ふるい（目の大きさは約30メッシュ位のもの）でふるい分けを行いこれを試料とする。

上記のようにして得られた試料を用いて次に指示元素の抽出操作を行う。この場合二通りの方法がある。1) 試料を完全分解することによって指示元素を見出す方法。2) 酸などによる抽出操作によって指示元素を見出す方法。であるが、1)の方法は、大量の試料を処理する地化学探鉱の方法としては時間、労力の点から考えて非能率的であるので酸抽出によって指示元素が得られない場合を除いては余り使用しない。実際に多く利用するのは2)の方法である。この方法は、銅、鉛、亜鉛、鉄などの硫化鉱床の場合に於いては、迅速に指示元素の抽出が行われ、又手数がかからず、かつ十分に指示元素が得られる場合が多い。主な抽出法を挙げると、水、塩酸、硫酸、硝酸、王水、酢酸、酢酸ナトリウムなどの方法があるが、著者らは、 $\frac{N}{100}$ 塩酸による抽出法を現在のところ実施して目的を達している。

^{注1)}
 $\frac{N}{100}$ 塩酸による抽出法

前述の方法により調製した試料1gを上皿ハカリではかりとり、抽出試験管（硬質ガラス製で容量30ml位のもの）に入れ、 $\frac{N}{100}$ 塩酸20mlを加えたのちすぐに沸とうせ^{注2)}る温浴中に正確に5分間つけて温浸を行い、ちみつな口紙を用いて口過、^{注3)}残さを精製水にて洗浄、口液を50mlとしこれを指示元素分析用試料水とする。なおこの場合20ヶ位の試料を一度に行うと能率的である。又空実験用に試料を入れずに抽出液のみの抽

出管も一本加えておく。

注1) この抽出液の pH は 2 である。

注2) 例えば東洋口紙 No. 5 C

注3) 普通の蒸留水にジチゾン四塩化炭素溶液を加えて良く振とうし、重金属を除去した水

IV-2 岩石の処理法

採取した岩石は、クラッシャーにて粗砕後、メノウ乳鉢でおよそ 100 メッシュパス程度に細粉したものを試料とする。試料の処理方法としては土壌の場合と同様に二通りの方法があり 1) は完全分解、2) は酸などにより抽出する方法があるが、特に坑内母岩を対象として地化学探鉱を行う場合には、後者の抽出法を用いると良い場合が多い。この酸による抽出法について、筆者らは、二つの方法を試みている。一つは $N/100$ 塩酸による抽出法、一つは $N/100$ 塩酸 3 に対して酢酸ナトリウム (5%) (酢酸で pH 4 にしたも注1) の 1 の割合で混合した抽出液で、前者は、試料岩石が、珪化作用あるいは鉍化作用を受けていて、炭酸塩化作用をあまり受けていないような岩石に適用し、後者は、炭酸塩化作用を顕著に受けているような試料に適用している。と言うのは、炭酸塩化作用を顕著に受けているような試料であると、 $N/100$ 塩酸のみの抽出液では、炭酸塩により抽出液自体が中和されて指示元素の抽出が効果的に行なわれないからである。従ってそのような試料に対しては、抽出液自体にある程度緩衝能力をもたせた、2) の抽出液を使用するわけである。

$N/100$ 塩酸による抽出法

前述のように調製した試料 1 g を上皿ハカリではかりとり、抽出試験管 (土壌の場合と同様のもの) に入れ、 $N/100$ 塩酸 20 ml を加えたのち、土壌の抽出操作と同様に行い口液を試料とする。

$N/100$ 塩酸、酢酸ナトリウム (5%) 混合液による抽出法注3)

試料 1 g に対して抽出液 20 ml を加え、上記と同様操作を行って得た口液を試料とする。

注1) この抽出液の pH は約 4 である。

注2) 炭酸塩化作用を受けているような試料の場合は、液の pH が 7 前後となる。

注3) この抽出液は、使用前にジチゾン四塩化炭素溶液を加えて良く振とうして重金属を除去しておく。

V 分析 法

地化学探鉱における分析法は、試料の採取と同様に重要な問題である。指示元素の分析は微量成分の分析が主であり、又野外で分析を行うことが多く、かつ、試料数が非常に多くなる。従って、次の点を考慮して行う。

1. 迅速、簡易に行うことのできる方法。
2. 半定量又は定量できること。
3. 携行品は軽量、小容積で運搬に便利であること。
4. 費用の余りかからないこと

などであるが、これらの条件がほぼ満される分析方法が比色分析である。この分析法は、有機試薬の発達と共に進歩して現在の地化学探鉱法には最も多く用いられている。その他の方法としては分光、検鏡、クロマトグラフィー、ポーラログラフィー、X線蛍光法などがあるが、筆者らは、現地においては、有機試薬による比色分析を行い、^{注1)}室内実験では比色法と分光分析と併用しているが、今回は、有機試薬による分析法について述べる。

本書では、総論の項でふれたように銅、鉛、亜鉛、鉄などの硫化鉱床の地化学探鉱上必要な指示元素を取りあげるのので、従って、分析成分としては、水温、pH、亜鉛、銅、鉛、鉄、硫酸根などであるが、これら項目のうち、亜鉛、鉛の分析に必要なジチゾンの調製法については、成分別分析法に入る前に述べる。なお、各分析に必要な試薬類は、原則としてポリエチレン瓶に貯蔵することが望ましい。ただし、四塩化炭素、ジチゾン四塩化炭素溶液などは、良く洗浄したガラスびんに貯蔵する。

注1) 筆者らは、分析用試薬を携帯用背負いトランクに入れて、持ち運んでいる。

V-1 ジチゾン四塩化炭素溶液の調製

ジチゾン反応は極めて鋭敏であって限界濃度は一般に $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ cm}^{-3}$ であるので必然的に調製に使用する試薬、器具類も事前に精製および洗浄を行っておかなければならない。

1. 水について

ジチゾンの調製に使用する水は、次の操作によって精製する。

蒸留法によって得られた水を1~2 μlの分液ロ斗にとりジチゾン四塩化炭素溶液

(大体 $1\text{ m}\ell = \text{Ag } 10\text{r}$ 程度の濃度のもの) $10\text{ m}\ell$ を加えてはげしく振とうし、水中の重金属をジチゾン層に抽出し、ジチゾン層が緑色を呈するまで抽出を繰返したのち、ジチゾン層をすてて、約 $5\text{ m}\ell$ の精製四塩化炭素で数回ふってから良く洗浄したポリエチレン瓶 ($2\text{ }\ell$) に入れて保存する。なお、水の精製には、イオン交換樹脂を使用する方法もあるが、樹脂の管理が悪いと微量の重金属が取り除かれなことがあるので注意を要する。

2. 四塩化炭素の精製

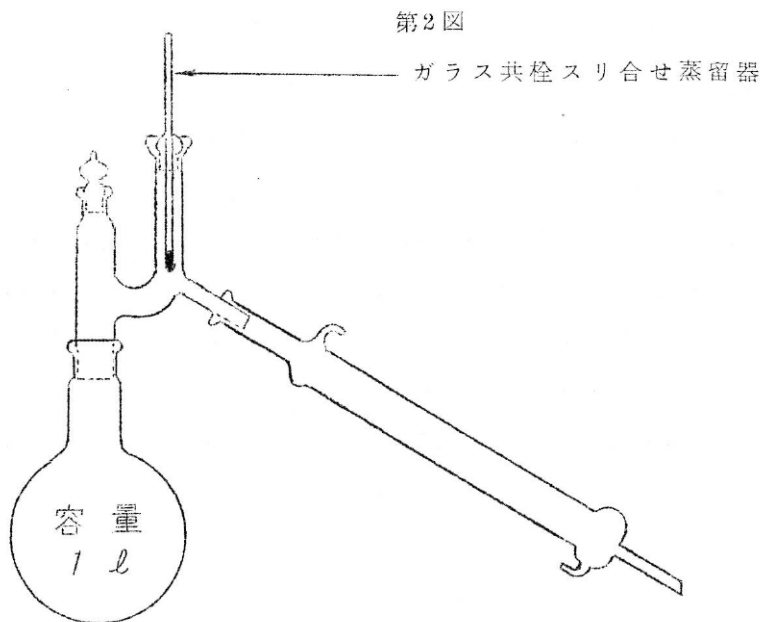
市販一級品の四塩化炭素にジチゾン溶液を加えて緑色となし、ガラス共栓スリ合せ式の蒸留器 (第2図) を用いて蒸留する。四塩化炭素の沸点は $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ であるので湯せんを用いて蒸留速度を小にして蒸留を行う。二回蒸留を繰返し、二回目の初留部と残留部分は除いて中間部分を取り良く洗浄したびんに貯蔵する。なお、回収したジチゾン溶液から四塩化炭素の精製を行う場合は $3\sim 4$ 回蒸留を繰返す必要がある。

3. その他の試薬

塩酸、アンモニア水などは必ず特級品を使用して、目的に応じて希釈する。

4. ガラス器具の洗浄

通常ガラス器具の洗浄法で行い、次いで温水酸化ナトリウム (10%) 溶液、硝



酸(1+1)の順で洗浄を行ったのち蒸留水で良く洗う。それから、ジチゾン四塩化炭素溶液を適当にうすめたものをガラス器具の中に入れて良く振とうし微量の重金属を残さず抽出する。特にスリ合せの部分は慎重に洗う。これらの処理を行ったら精製水を用いて良く洗浄し、四塩化炭素を完全に除去する。なお、ガラス器具のガラス栓はノングリスが望ましく、決して、ワセリン、グリスなどを塗ってはいけない。

ガラス器具類の洗浄が完全かどうかは分析上非常に問題になるので、これは、空実験によって含量ゼロの値を得ることを確認する必要がある。ゼロにならない場合は、精製水、試薬およびガラス器具の洗浄などの再検討を行う。

5. ジチゾン四塩化炭素溶液の調製

必要な試薬および器具

ジチゾン	20 ~ 30 mg
250 ml分液ロ斗	1 ケ
1 l分液ロ斗	2 ケ
精製水	2 l
精製四塩化炭素	1 l
希塩酸(1+100)	200 ml
希アンモニア水(1+50)	200 ml
硫酸(2%)	50 ml
褐色びん(ジチゾン保存用容量500 ml)	1 ケ

上記の器具および試薬は前述の方法により処理したものをを用いる。

調製方法

250 mlの分液ロ斗に四塩化炭素約50 mlを入れこれにジチゾン約20 ~ 30 mgを加えてよく分液ロ斗を振とうしジチゾンを四塩化炭素層に溶解させる。この場合、通常はジチゾンの不溶解物があるので下のガラス栓を注意しながらあけて残さを落さぬようにしてジチゾン四塩化炭素溶液のみを1 lの分液ロ斗に移す。次にこの1 lの分液ロ斗に精製水約400 mlを加えてそれに希アンモニア水(1+50)を徐々に加えて溶液をアルカリ性とし激しく振とうする。アルカリ性の水溶液は、ジチゾンのみを溶解し不純物は四塩化炭素層に残る。水層は紅色となり四塩化炭素層はジチゾンの酸化物その他の不純物により淡褐色になる。振とう後、水層、四塩化炭素層の分離を待ってから四塩化炭素層を除き少量の四塩化炭素(約10 ml)で数回分液ロ斗中の水溶液を洗

浄する。洗浄後あらたに四塩化炭素 100 ml を加え希塩酸 (1 + 100) を 1 ~ 2 ml づつ加え、そのつどよく振とうする。水層が酸性になるにつれて四塩化炭素層は緑色えと変化してくる。完全に緑色になったならば、四塩化炭素層を別の 1 ℓ の分液漏斗に移す。そうして再び精製水約 400 ml を加え次いで希アンモニア水 (1 + 50) で水層をアルカリ性となしてジチゾンの水層えと移行せしめ、水溶液と四塩化炭素層の分離を待って四塩化炭素層を除き、少量の四塩化炭素にて数回洗浄したのちあらたに四塩化炭素約 100 ml を加え、希塩酸 (1 + 100) を徐徐に加えて水溶液を酸性としジチゾンを四塩化炭素層に移す。完全にジチゾンが四塩化炭素層に移れば水層は澄明となり四塩化炭素層は緑色となる。

緑色の四塩化炭素層を分離して精製水で約三回洗浄したのちあらかじめ用意してある褐色びんに入れて、ジチゾン溶液は、硫酸溶液 (2%) で表面を覆って保存する。

なお調製中注意することは、手その他で溶液を汚染させぬようにすること。特にガラス栓のスリ合せの部分などには直接手を触れないように注意する。またジチゾンのびんは密栓し暗冷所に保存する。ジチゾンの濃度は、濃い程長く保存できるので、1 ml = 100^rAg 程度とし、使用のつど希釈して用いる。

6. ジチゾン四塩化炭素溶液の標定

ジチゾン四塩化炭素溶液の標定は通常銀の標準溶液で行う。

試 薬

銀標準溶液

最純硝酸銀の結晶 0.1659 g を正確にはかりとり、メスフラスコを用いて精製水にて正確に 100 ml とする。本溶液 1 ml は 1000^r の銀を含む。使用のつど希釈して用いる。なお保存には褐色びんを使用する。

硝酸 (15%)

精製四塩化炭素

標定操作

銀標準液 100^r を分液漏斗 (容量 30 ml) にはかりとり液量を 10 ml とし、これに硝酸 (15%) 2 ml を加え、ジチゾン四塩化炭素溶液を 0.2 ml づつ褐色マイクロビュレットを用いて滴加しそのつど 30 秒はげしく振とうする。ジチゾン層は緑色から黄褐色えと変化する。この操作を繰返し、もはやジチゾン四塩化炭素溶液が黄色に変化

せず緑色にとどまる点までに要したジチゾン量を見出す。このようにして大体の終点がわかったならば新たに銀液を取り直し前述の操作を行って最初には、必要量よりやや少なめにジチゾン四塩化炭素溶液を一回に加えてよく振とうする。四塩化炭素層を分離して、少量の精製四塩化炭素溶液にて数回洗浄し、これも分離し、次に少量づつ更にジチゾン溶液を加えそのつど精製四塩化炭素溶液で洗い、初めて緑色があらわれるまで抽出する。この最後に加えた量の半分を今まで加えたジチゾン溶液の量に計算して消費量とする。この操作は三回行い平均値をとって銀に対する力価を決定する。

V-2 水温の測定

要 旨 水温は通常自然水の調査の場合に測定し、鉱泉、温泉、坑内水などの地下湧水、あるいは各沢の比較検討を行うために必要なものである。

測 定

(注)

温度計は、水銀あるいはアルコール温度計を用いて測定する。測定の場合直射日光はさけるようにする。

注) 検定済の温度計であればなお良い。

V-3 pHの測定

要 旨 pHの測定は、自然水、土壌、岩石の抽出液などについて行うが、このうち自然水のpHは地質鉱床環境に支配され、特に硫化鉱床地帯では酸性側(3~5)にかたよると同時に種類の鉱床に関連のある指示元素の溶出を促進させる。従ってpHの測定は、地化学探鉱を行う上に重要な因子の一つである。

測定法は、ガラス電極法、比色法などがある。

測定法

1) ガラス電極法(携帯用pHメーター)

本法は、坑内水とか、着色水などの場合に適用する。精度はおよそ0.1である。

2) 比色法

本法は古くから用いられている方法で着色していない試料の場合に用いる。

試料5mℓを比色管にとり、指示薬0.25mℓ前後(指示薬の濃度により加える量を加減しなければならない。標準比色溶液の色調と比較しながら量を決定する)を加えて標準比色溶液と比較する。精度は、およそ0.1である。

V-4 亜鉛の定量

要 旨 亜鉛は、銅、鉛、亜鉛の硫化鉱床は勿論のことその他の金属鉱床にも随伴鉱

物として存在していることが多いので指示元素としては一番広く利用されている元素である。

亜鉛の定量はジチゾンを使用し、チオ硫酸ナトリウムを遮蔽剤として用いることにより銀、水銀、金、銅、ビスマス、鉛などの妨害が避けられ、又シアン化カリウムを弱酸性溶液に於いて使用することによりコバルト、ニッケル、パラジウムなどは完全に遮蔽されて亜鉛のみの特殊反応になる。

亜鉛の定量を行うのは自然水および土壌、岩石の抽出液などであるが、いずれの試料についても分析方法は同じである。

試 薬

○ ジチゾン四塩化炭素溶液

V-1で述べたジチゾン溶液を希釈して用いる。希釈は、およそ $1\text{ ml} = 7 \sim 10\gamma\text{ Ag}$ 程度にする。

○ チオ硫酸ナトリウム溶液

チオ硫酸ナトリウム 250 g を 500 ml の水に溶かす。本溶液は、ジチゾン四塩化炭素溶液にて振とうし、重金属を除去しておく。

○ 酢酸ナトリウム溶液

酢酸ナトリウム 25 g を 500 ml の水に溶かし、酢酸を用いてpHを5.5に調節したのちチオ硫酸ナトリウムと同様の処理を行って重金属を除去する。

○ 亜鉛標準溶液

最純金属亜鉛 $1,000\text{ g}$ を正確にはかりとり少量の塩酸にて溶解したのち全量をメスフラスコを用いて精製水で 1 l とする。本溶液 1 ml は 1000γ の亜鉛を含む。分析に際しては、本溶液 1 ml を精製水を用いて正確に 1 l とする。本溶液 1 ml は 1γ の亜鉛を含む。

分析操作

試料 10 ml および標準比色液用に空実験を行った試水 10 ml を目盛つき共栓抽出管にはかりとり、酢酸ナトリウム溶液 1 ml とチオ硫酸ナトリウム溶液 1 ml を加えたのちよく振とうし次いで、ジチゾン四塩化炭素溶液 0.5 ml を加えてはげしく1分間振とうし抽出を行ったのち、標準比色液と試料とのジチゾン層を比較して先づ亜鉛量ゼロを決定する。次いで、標準比色液に亜鉛標準溶液を 0.1γ ずつ加えながらそのつど試料のジチゾン層と比較して亜鉛含量を定量する。なおこの比色の場合には、緑、緑紫色、紫色の範

注)

囲で行うことが望ましく、もし試料が赤桃色を呈するようであれば、試料および標準比色液の両方にジチゾン溶液を0.5mlずつ加えながら比色を続ける。ジチゾン溶液が2～3ml加えてもまだ赤桃色の場合は、試料を減らして例えば1～2mlにして抽出操作をやり直した方が時間的に早い。

検出限界は、ジチゾン溶液の濃度により異なるが1ml 7～10 γ Ag位の濃度であれば0.1 γ 位であるが濃度をさげると0.01 γ 位までは検出可能である。

注) ネスラー管が適当である。

第3図

容量30mlの分液ロ斗

備考

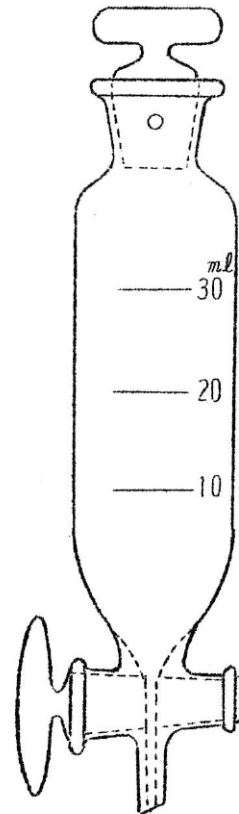
自然水中の重金属(亜鉛、銅、鉛)をアンモニアアルカリ性においてジチゾン四塩化炭素溶液により抽出し、便宜上亜鉛として標示する簡易分析法がある。

分析法の概略を述べると、

試水10mlを容量30ml位の分液ロ斗(第3図)にはかりとりアンモニアガスを吹きこみ試水をアルカリ性としたのち、ジチゾン溶液を0.25mlずつ加えながら重金属を抽出する。この場合、重金属の量によりジチゾン層は淡桃色ないし桃色となりジチゾン層が無色になるまで抽出を繰返し使用した全ジチゾン四塩化炭素量より亜鉛量を算出する。

なお銀で標定したジチゾン四塩化炭素溶液の亜鉛に対する力価は下記のようにして行う。

銀として1ml 10 γ の力価のジチゾン四塩化炭素溶液は亜鉛量にして3 γ に相当する。従って調製したジチゾン溶液の銀に対する力価を求め、あとは比例計算で亜鉛の相当量を求める。



V-5 銅の定量

要旨

銅は、亜鉛と同様に指示元素として利用される元素の一つであるが沢水中においては

旧坑，ズリなどの影響のないところでは殆んど検出されることがない。従ってもし検出されることがあれば鉄脈との関連性が考えられるようである。

銅の定量には，一般にジチゾンによる方法が多く使われているが，亜鉛との分離定量操作に難点があるので，ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（D.D.C）による方法を使用する。この方法は，銅がD.D.Cと反応して生ずる黄金褐色のキレート化合物を四塩化炭素で抽出し比色定量する方法である。

試 薬

○ クエン酸溶液

クエン酸 113 g を精製水 1 ℓ に溶解し pH が 9 になるまでアンモニア水を加える。

○ E.D.T.A 溶液

E.D.T.A 5 g を精製水 500 ml に溶解する。

○ D.D.C 溶液

D.D.C 1 g を精製水 100 ml に溶解する。本溶液は二週間ごとに調製する。

○ 精製四塩化炭素溶液

○ 銅標準溶液

最純電解銅 1,000 g を正確にはかりとり，硫酸（1 + 1）5 ml および硝酸（1 + 1）10 ml を加えて溶解し加熱して硫酸白煙を発生させて放冷後，メスフラスコを用いて正確に 1 ℓ とする。本溶液 1 ml は 1000 γ の銅を含む。使用に際しては，亜鉛と同様に 1 ml = 1γ 銅の溶液に調製する。

分析操作

試料 10 ml および標準比色液用に空実験を行った試水 10 ml を目盛つき共栓抽出管にはかりとり，クエン酸 1 ml を加え約 5 分間放置後，E.D.T.A 溶液 1 ml と D.D.C 溶液 1 ml を加えてよく振とうしたのち四塩化炭素溶液 0.5 ml を加えてはげしく約 3 分間振とう，抽出を行い，先づ標準比色液と試料との四塩化炭素層を比較して銅含有量ゼロの試料をみ，次いで，標準比色液に銅の標準溶液を 0.1 γ ずつ加えながらそのつど抽出し試料と比色して含量を定量する。

なお四塩化炭素層が濃黄色を呈する場合は，四塩化炭素溶液で希釈しながら標準液と比色する。（なおこの場合，標準液にも試料と同量の四塩化炭素を加え銅の標準溶液を一定量ずつ加えながら比色定量する）。四塩化炭素層が褐色を呈する場合は，試料を少量にして抽出しなおした方が時間的に早い。

検出限界は、およそ 0.2 γ 銅以上であるが、慣れると 0.1 γ 位から検出できるようになる。

V-6 鉛の定量

要 旨

鉛も銅、亜鉛と同様に指示元素として利用される元素の一つであるが、沢水などにおいては検出される場合が少い。

鉛の定量は、ジチゾンによる方法であるが、厳密な意味の定量法は操作が複雑なので本書では、地化学探鉱に利用出来得る簡便法について述べる。妨害元素はシアン化カリウムを加えることにより遮蔽できる。

試 薬

○ ジチゾン四塩化炭素溶液

濃度は亜鉛の場合と同程度のもを使用する。

○ クエン酸溶液

クエン酸溶液 (10%) 500 ml を 1 ℓ の分液ロ斗にとりアンモニア水を加えて pH 約 9 に調節したのち、ジチゾン四塩化炭素溶液 3~5 ml を加えて振とうし、ジチゾン四塩化炭素層がもはや紅色を呈しなくなるまで重金属の抽出を繰返し、最後に四塩化炭素にて数回洗浄を行う。

○ シアン化カリウム溶液

シアン化カリウム 25 g を精製水にとかして 500 ml とする。

この溶液を 20 ml とり分液ロ斗に入れて、ジチゾン四塩化炭素溶液 3~5 ml を加えてよく振とうする。この場合、鉛があれば、ジチゾン四塩化炭素層が紅色を呈する。もし鉛の検出が認められれば、残りの溶液についても同様操作を行って、鉛を除去する。

○ 鉛標準溶液

最純硝酸鉛 1.599 g を正確にはかりとり、精製水に溶かし、硝酸 1 ml を加えたのちメスフラスコを用いて正確に 1 ml とする。本溶液 1 ml は鉛 1000 γ を含む。使用に際しては本溶液を用いて 1 ml = 1 γ pb の溶液とする。

分析操作

試料 10 ml および標準比色液用に空実験を行った試水 10 ml を目盛りつき共栓抽出管にはかりとり、クエン酸溶液 1 ml とシアン化カリウム溶液 4 ml を加え数分間放置後、ジチゾン四塩化炭素溶液 1 ml を加えて、はげしく 1 分間振とうし抽出を行い (この場合

亜鉛の含量により，シアン化カリウム溶液の量を加減する．亜鉛量が1～5 γ までは4 ml，6～15 γ までは6 ml，15～20 γ までは8 ml），先づ鉛量ゼロをみ，次いで標準比色用液に鉛標準溶液を0.1 γ づつ加えながらそのつどジチゾン四塩化炭素層を比較し鉛量を定量する．

この場合，鉛の量によりジチゾン四塩化炭素層は淡桃色ないし濃桃色となり，鉛量が少量の場合は，過剰のジチゾンが水層に移り，水層は淡褐色となっている．又鉛量が多いと，ジチゾンが不足のため水層は透明となっているので，このような時は，更にジチゾン四塩化炭素溶液を水層がやや淡褐色になるまで追加する．なおこの追加操作は，標準比色用液についても同量加えたのち鉛の標準溶液を一定量づつ加えながら比色定量する．

検出限界はおよそ0.1～0.2 γ である．

V-7 鉄の定量

要 旨

鉄は主に硫化鉄，磁硫鉄鉱，褐鉄鉱などの鉄床の地化学探鉄とか，あるいは，鉄床に密接な関係のある黄鉄鉱化作用の範囲の推定などの指示元素になる．

鉄の定量は第一，第二鉄とに分けて定量する方法があるが，本探鉄法の場合は通常全鉄として定量し，必要があれば，分離定量することもある．定量は， α ， α' ジピリジルによる比色定量法による．

試 薬

○ α ， α' ジピリジル溶液

α ， α' ジピリジル0.5 \mathcal{G} を0.2 N塩酸500 mlに溶かす．

○ アスコルビン酸粉末

○ 第一鉄用緩衝溶液

酢酸ナトリウム272 \mathcal{G} を蒸留水にとかして500 mlとし酢酸3 mlを加える．

○ 全鉄用緩衝溶液

酢酸ナトリウム272 \mathcal{G} を蒸留水にとかして500 mlとする．

○ 0.1 N塩酸溶液

○ 鉄標準溶液

最純電解鉄0.100 \mathcal{G} を正確にはかりとり，硫酸(1+10)10 mlに溶解し，硝酸3 mlを加え，メスフラスコを用いて正確に1 lとする．本溶液1 mlは鉄0.1 mgを含み，使用

のつど希釈して使用する。

分析操作

1. 全鉄の定量

試料 10 ml を試験管にはかりとり、0.1 N 塩酸 0.1 ml、アスコルビン酸粉末を耳かき一ぱいを加えてよく振とうし 15 分間放置する。次に全鉄用緩衝溶液 1 ml と、 α α' ジピリジル溶液 0.5 ml を加えて鉄を発色させ、あらかじめ作製せる検量線（第 4 図）より鉄量を求める。

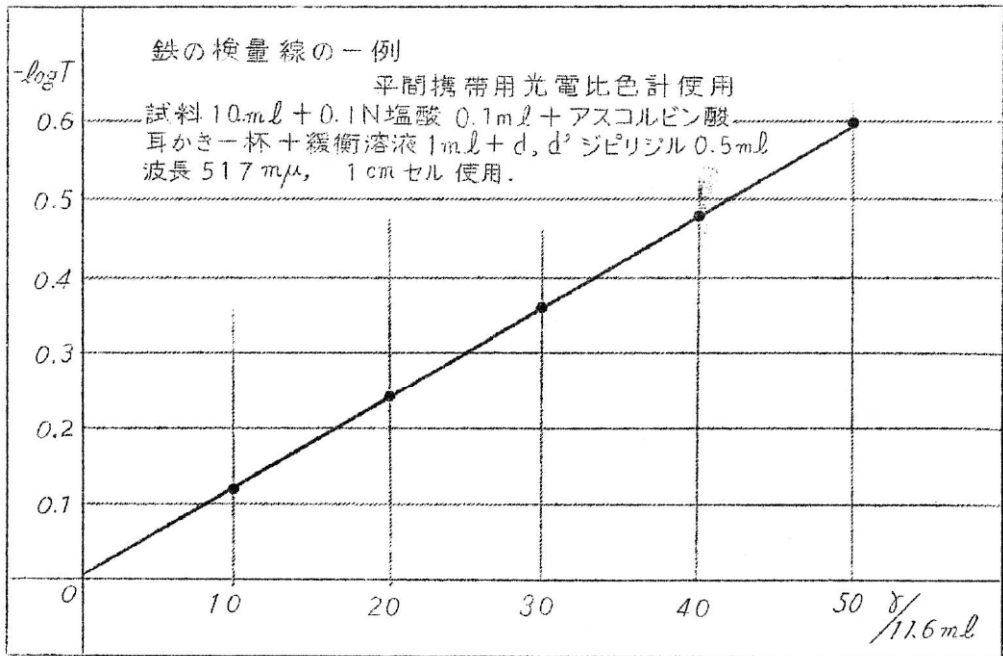
2. 第一鉄の定量

試料 10 ml を試験管にはかりとり、第一鉄用緩衝液 1 ml、 α 、 α' ジピリジル 0.5 ml を加えて、第一鉄を発色させ、検量線により求める。

3. 第二鉄の定量

第二鉄量は、全鉄量より第一鉄量を引き、その差より求める。

第 4 図



V-8 硫酸根の定量

要 旨

硫酸根は金属の硫化鉄床とは密接な関連性を有する成分の一つで指示元素としては良く利用される。

定量方法としては、重量法、比濁法、比色法などがあるが、地化学探鉱の方法に適切と考えられるのは比濁法である。この方法は、試水中の硫酸イオンを硫酸バリウムとして比濁する方法で、 $3 \sim 15 \text{ mg}/\ell$ の範囲においては一応満足すべき結果が得られるが、 $20 \text{ mg}/\ell$ 前後より多い場合は希釈法によって定量を行う。^{注1)} $0 \sim 2 \text{ mg}/\ell$ の範囲のものは、たとえ、外の方法により数値が得られたとしても、探鉱上には余り問題とならない。従って比濁法によって得られる程度の値ではほぼ目的は達せられると考えている。

試 薬

○ 塩化バリウム溶液

塩化バリウム 50 g を蒸留水にとかして 500 ml とする。

○ 0.6 N 塩酸溶液

濃塩酸を 20 倍に希釈して調製する。

○ 硫酸根標準溶液

硫酸カリウム 0.5437 g を正確にはかりとり、メスフラスコを用いて蒸留水で正確に 1 ℓ とする。本溶液 1 ml は 0.1 mg S 、 0.3 mg SO_4^{2-} に相当する。

分析操作

試料 10 ml を試験管にはかりとり、0.6 N 塩酸 0.2 ml と塩化バリウム溶液 1 ml を加えてよく振とうし約 10 分間放置すると硫酸イオンの量により白濁に差異が生ずる。この白濁度を同様に処理した標準液のシリーズと比較して定量を行う。本法の精度は $3 \sim 15 \text{ mg}/\ell$ の範囲においては $\pm 5\%$ 内外である。

注1) 希釈法によると多少不正確になることは免れない。

VI 結 語

本書に述べた銅、鉛、亜鉛、鉄などの硫化鉄床の地化学探鉱における指示元素の選択については、

1. 自然水の場合は、pH、亜鉛、硫酸根などが指示元素となることが多い。
2. 土壌、岩石の場合は、銅、鉛、亜鉛、鉄鉱床においては、それぞれの主要鉱石成分が

指示元素となるが、鉱床種によっては、これら成分のうち幾つかが一致して異常を示す地帯が鉱床との結びつきが考えられる場合もある。

3. 鉱床には必ずと言ってよい程みられる黄鉄鉱化作用と鉱床との関連については地化学探鉱上重要である。すなわち地化学探鉱の結果、得られた異常点が鉱脈によるものか、あるいは、黄鉄鉱化作用によるものかの判断の問題であるが、この点については土壌、岩石の鉄、亜鉛、銅、鉛などの抽出結果と地質状況とを総合的に検討しなければならない。

参考文献

E. B. Sandell : Colorimetric determination of traces of metals.

Inter Science Publishers Co. (1960)

島 誠 : 地球化学探鉱法 丸善 (1955)

内藤多喜夫 : 有機試薬による分析法 広川書店

武藤 義一 : 比色分析法 共立出版 (1955)

日本工業用水協会編 : 工業用水便覧

なお参考のために、海外の雑誌で地化学探鉱関係の研究報告が紹介されている書名をいくつか挙げておくので参照されたい。

○ Econ. Geol. ○ Geochimica et Cosmochimica Acta.

○ ГЕОХИМИЯ (最近英訳も出ている) ○ Mining J. ○ Mining Eng.

○ Mining World. ○ U. S. G. S. Bulletin

○ Can Mining and Met Bull など。

Ⅵ 地化学探鉱に必要な器具および試薬一覧表

地化学探鉱の対象としては、自然水、土壌、岩石などがあるがこれらの調査に必要な主なものを挙げる。

1) 共通なもの

ハンマー

野帖

地形図、坑内図など

スケッチ板

クリノメーター

- 温度計
- リュックサック (サブリュックも含む)
- マジックインキその他筆記用具
- 2) 自然水採取に必要な器具
- 間縄 (長さは 50 m 位でガラスセシイにビニール加工したものがよい)
- 採水びん (ポリエチレン製容量 100 ml 程度のももの)
- 3) 土壌採取に必要な器具
- ハンドオーガー 一式
- 試料袋 (紙製)
- ◇ (ポリエチレン製)
- レバーブロック
- スコップ
- 4) 岩石 (坑内も含む) 試料採取に必要な器具
- タガネ
- ルーペ
- 巻尺 (100 m 位のもの)
- ヘルメット
- カンテラ (あるいは電池式ランプ)
- 試料袋 (布製)
- ◇ (紙製)
- ◇ (ポリエチレン製)
- 5) 試料処理に必要な器具および試薬
- 鉄製乳鉢
- メノウ乳鉢
- 馬毛製ふるい (あるいはステンレス製) 大体 30 メッシュ位のもの
- 刷毛
- オイルペーパー
- 試料袋 (紙製)
- 上皿ハカリ
- 菜包紙

電熱器 (1 kW位のもの)

試料抽出試験管 (容量 30 ml で 5 ml ごとに刻度の入ったもの)

試験管タテ

湯わかし (試験管 25 本位入るもの)

ロート (直径 4 cm)

ロート台 (25 ケ掛位のもの)

ろ紙 (No. 5 C 7 cm)

三角フラスコ (容量 50 ml で 25 と 50 ml に刻度の入ったもの)

抽出液貯蔵びん (ポリエチレン製容量 2 l)

抽出液 ○ $\frac{N}{100}$ HCl

○ $\frac{N}{100}$ HCl と酢酸ナトリウム (5%) の混合液

精製水貯蔵びん

精製水

6) 分析に必要な器具

ガラスすり合せ蒸留器

携帯用試薬箱

pH測定用器具

亜鉛定量用抽出管および抽出管タテ

銅 ♪ ♪

鉛 ♪ ♪

鉄比色用試験管および試験管タテ

硫酸比濁用試験管および試験管タテ

携帯用光電比色計

ジチゾン用自動ビューレット

四塩化炭素用 ♪

蛍光スタンド

分液ロート…… 500 ml , 1 l

洗びん (ポリエチレン製)

メスピペット…… 1 ml , 2 ml , 5 ml

駒込ビペット…… 5 ml

メスフラスコ…… 100 ml , 200 ml , 500 ml , 1 l

メスシリンダー…… 50 ml , 100 ml , 1 l

試薬貯蔵びん

7) 分析に必要な試薬

亜鉛

酢酸ナトリウム

チオ硫酸ナトリウム

ジチゾン

精製四塩化炭素

亜鉛標準溶液

精製水

銅

クエン酸

アンモニア水

E. D. T. A.

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム

精製四塩化炭素

銅標準溶液

精製水

鉛

クエン酸

アンモニア水

シアン化カリウム

鉛標準溶液

精製水

鉄

α , α' ジピリジル

アスコルビン酸粉末

酢酸ナトリウム

酢酸

塩酸

鉄標準溶液

蒸留水

硫酸根

塩酸

塩化バリウム

硫酸根標準溶液

蒸留水

ジチゾン四塩化炭素溶液の標定

硝酸

銀標準溶液

精製四塩化炭素

精製水

上記各試薬の調製法は本文参照のこと。

