

No. 43

051(2)

地質調査所化学分析法

金属鉱床の

地化学探査分析法(1)

地質調査所

昭和44年3月

地質調査所化学分析法 No. 43

金属元素の地質化学調査分析法(1)訂正表

頁	行	誤	正
13	上 7	亜鉛緩衝液	亜鉛用緩衝液
14	上 1	銅緩衝液	銅用緩衝液
"	上 4	"	"
"	上 12	加熱溶解後	加熱溶解し乾固後
"	下 5	銅緩衝液	銅用緩衝液
15	上 14	クエン酸	くえん酸
"	下 7	"	"
"	下 5	E. D. T. A 溶液	E. D. T. A (1%) 溶液
16	上 9	銅緩衝液	銅用緩衝液
"	上 14	試験管 (パイレックス)	試験管 (パイレックス) : 7.2.2 参照
"	上 17	ロータリー式よう融器	ロータリー式よう融器 : 7.2.2 参照
17	上 12	酒石酸カリウム・ナトリウム (50%) 溶液 酒石酸カリウム・ナトリウム 50 g を	くえん酸 (20%) 溶液 : くえん酸 20 g を
"	上 23	7) ジチゾン --- : 1 m ³ = --- A g 程度の溶液を使用する	7) ジチゾン --- : 6 で調製した溶液を希釈し、1 m ³ = --- A g 程度の溶液とする。
"	下 5	酒石酸カリウム・ナトリウム溶液	くえん酸溶液
18	上 14	酒石酸カリウム・ナトリウム (50%) 溶液	くえん酸 20% 溶液
"	下 8	酒石酸カリウム・ナトリウム 溶液	くえん酸溶液
19	下 8	7) 試験管 : 7.2.2 参照	7) 試験管 (パイレックス) : 7.2.2 参照
"	下 1	14) ロータリー式よう融器	14) ロータリー式よう融器 7.2.2 参照

553. 3/. 4 : 550. 84 : 543. 43-4 : 547

地質調査所化学分析法

所長 佐藤光之助

金属鉍床の
地化学探査分析法(1)

通商産業技官 東野徳夫



目 次

1.	緒 言	1
2.	試料採取法	2
2.1	自然水の採取法	2
2.2	土壌の採取法	3
2.3	岩石の採取法	3
2.4	植物の採取法	3
3.	試料の調製法	4
3.1	土壌試料の調製法	4
3.2	岩石試料の調製法	4
3.3	植物試料の調製法	4
4.	水温の測定	4
4.1	測定法	4
5.	pH の測定	4
5.1	ガラス電極法 (pHメーターによる)	5
5.2	比色法	5
6.	ジチゾン四塩化炭素溶液の調製法	5
6.1	水について	5
6.2	四塩化炭素の精製	5
6.3	その他の試薬	6
6.4	ガラス器具の洗浄	6
6.5	ジチゾン四塩化炭素溶液の調製	6
6.6	ジチゾン四塩化炭素溶液の標定	7
7.	亜鉛の定量	9
7.1	水中の亜鉛の定量	9
7.2	土壌, 岩石中の亜鉛の定量 (ピロ硫酸カリウムよう融法)	10
7.3	土壌, 岩石および植物中の亜鉛の定量 (酸分解法)	12
8.	銅の定量	13
8.1	自然水中の銅の定量	13
8.2	土壌, 岩石および植物中の銅の定量(酸分解-D. D. C. 法)	15
8.3	土壌, 岩石中の銅の定量 (ピロ硫酸カリウムよう融-2,2'バイキノリン法)	16
9.	鉛の定量	17
9.1	自然水中の鉛の定量	17
9.2	土壌, 岩石および植物中の鉛の定量	18
10.	モリブデンの定量	19
10.1	土壌, 岩石中のモリブデンの定量	19
11.	硫酸イオンの定量	20

11.1 自然水中の硫酸イオンの定量	20
主な参考図書	21

金属鉱床の地化学探査分析法(1)

(試料の採取法, 調製法および
Zn, Cu, Pb, Mo, SO₄の分析法)

東野徳夫

1. 緒言

近年, 金属鉱床の探査の一方法として地化学探査法が発達し, 内外ともに各種の鉱床に試みられ実用化されている。

この探査法の基本的な考え方としては, 鉱床地帯の自然水, 土壌, 岩石および植物などのなかには, 非鉱床地帯のそれらに比較して**鉱床**に関連ある成分が著しく濃縮しているという事実に基づいている。地化学探査はこの濃縮現象に着目し, 探査の対象となる試料中に含まれている成分のうち適切に**鉱床**を指示する元素(指示元素という)を選び, 分析を行ない, その結果から**鉱床**ふ存地域を推定しようとするものである。

この探査法の発展の背景としては, 地球化学の研究, 分析機器, 分析試薬の進歩およびそれらを使用する分析化学の研究によって微量元素の分析法が確立されつつあるということなどが挙げられる。

金属**鉱床**に対する地化学探査は, 1930年代にソ連, 米国, スウェーデンなどの国々において実用化の研究が行なわれ, 以来, 各国においてますます発達し現在に至っている。この間, 島 誠(1955); “地球化学探鉱法”, I. I. GINZBURG (1957); “Principles of Geochemical Prospecting” [1960年に英訳出版もされている], H. F. HAWKES (1961); “Principles of Geochemical Prospecting”, H. F. HAWKES & J. B. WEBB (1962); “Geochemistry in Mineral Exploration”などの地化学探査に関する図書が出版されている。

当所においては, 昭和24年頃より地化学探査の調査研究を行なっており, 地化学探査の分析法については, すでに化学課資料 015, No. 12 (昭和35年12月)として発表したが, 昭和42年から化学課における分析法を「地質調査所化学分析法」として出版する方針となったので, これを機会に, 地化学探査分析法を一部改訂し出版することにした。

地化学探査における分析法は, 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分析が主であり, また野外で分析を行なうことが多く, かつ試料数が非常に多い。従って地

化学探査の分析法としては、1) 迅速、簡易に行なうことができること、2) 分析器具にあまり費用がかからないこと、3) 分析感度がよいことなどの条件を満たす方法が望ましい。

これらの条件がほぼ満たされる分析方法が比色分析である。この方法は有機試薬の発達とともに進歩し、現在の地化学探査法に最も多く用いられている。その他の方法としては一度に多元素の定性、定量ができる発光分光分析法、X線蛍光法、原子吸光分析法などがあるが、予算面の考慮が払われるならば、上記の分析法はいずれも地化学探査上きわめて能率的な方法なので是非行なうことが望ましい。

本書では、前述の計画に従い、はじめに地化学探査全般に関係する試料採取法、試料調製法およびジチゾン調製法について述べ、以下、水温測定、pH測定、亜鉛、銅、鉛、モリブデンおよび硫酸イオンの各成分の分析法について順次記述する。なお本法で使用する試薬類は記載がない限りすべて特級試薬を、また水はすべて金属を含まないものを用いることとする。

2. 試料採取法

地化学探査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、採取方法が適切でないとい得られたデータ自体意味がなくなるので、採取の際は細心の注意が必要である。

試料採取の対象には、自然水、土壌、岩石および植物などがある。

2.1 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、主要なものは沢水である。

沢水の採取は、下流から上流に向かい間縄で測りながら10～20m間隔で採取するのが通例であるが、広域を短期間に概査しようとする場合には、本流に流入する各枝沢を対象とし、本流に合流する直前の水を採取することもある。

採水びんは容量100ml程度のポリエチレン製びんがよい。採水びんは採取地点の水で3～4回洗ったのち静かに採水し、沢水中の浮遊物を入れないようにする。この際、容器の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 μg 単位程度と少ないためである。また沢の流域に人家、旧坑、水田などの水が流入している場合には、記録しておく必要がある。試料採取地点はすぐ地形図上に記入すると同時に流域の地質環境の記載、岩石の採取などを行なっておくとデータの解釈の場合役立つ。

湧水を採取するときは、原則として湧水点でポリエチレンびんに採水する。

坑内水で水量が少なく、天盤などから水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。坑内水の採取のときは、坑道内の線路、鉄管、ポンプ、電線などによる汚染に注意する。

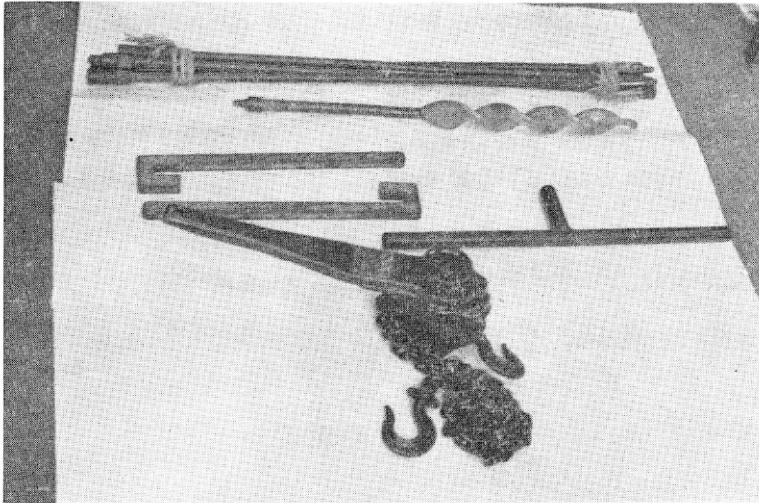
2.2 土壌の採取法

土壌採取の場合は、図面上に採取点を記入することができるように地形測量および測点の設定を行なう。測点間隔は10m×10m, 10m×20m, 10m×50m, 50m×50mなどいろいろあるが、その時の目的に合うように設定すればよい。

採取土壌の深さは、地表下 50cm 前後（土壌区分によるB層）の粘土化した部分をハンドオーガー（図版 1）あるいは細長スコップを用いて採取する。

試料は約200gを採取し、測点番号を記入した紙製の試料袋に入れる（特に水分の多い試料はさらにポリエチレン袋に入れる必要がある）。この場合、土壌の組織、色調などを記録し、さらに測点周辺の岩石も採取しておくといよい。

粘土層が非常に厚く発達している場合には、深度別に土壌を採取することもある。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深度の土壌を採取する。深度が深くなると



図版1 ハンドオーガー（上）とレバーブロック（下）

人力では引上げが大変なのでレバーブロック（図版1）を用いるといよい。

2.3 岩石の採取法

岩石の採取は、岩石表面の汚れを除いたのち、新鮮な部分を採取する。岩石を対象とした地化学探査の場合は、測点上に一辺の長さを2mとするX軸とY軸をとり、その線上の岩石を少量ずつ採取し、全体として200～500g採取する。

試錐岩芯を用いる場合は、岩芯が泥水によって汚染されていることが多いので、岩芯を洗うか、あるいは表面の汚れを除去したのち新鮮な部分を採取する。

2.4 植物の採取法

地化学探査の対象として植物を利用することは、V. M. GOLDSCHMIDTの植物の微量元素の濃縮についての研究が基礎となっているが、植物による地化学探査の場合には、葉の部分を利用

用してその目的を達している例が多い。

試料採取（葉の部分）は、原則として同一植物種でほぼ似た樹齢のものであることが望ましい。採取量は 240mm×330mm の大きさの紙製袋か同程度のポリエチレン袋に一ぱいになる程度採取する。なお、ポリエチレン袋に採取した場合は、穴をあけておかないと試料が腐敗するので注意する必要がある。

3. 試料の調製法

前項の要領で採取した試料は、自然水を除き適当な方法で調製する必要がある。

3.1 土壌試料の調製法

採取した土壌は乾燥後、粗砕して30メッシュのふるい（ステンレス製）を通したのち約15～20g をめのう乳鉢を用いて、100メッシュ程度に磨砕し分析試料とする。

3.2 岩石試料の調製法

採取した岩石試料は、クラッシャーで粗砕後、四分法で約 20g をとり、特殊鋼またはタングステン-カーバイト乳鉢で 30メッシュ以下に粉砕したのち、めのう乳鉢を用いて、100メッシュ程度に磨砕し分析試料とする。

3.3 植物試料の調製法

採取した植物試料は乾燥後、電気炉中で450±50℃位の温度で灰化し分析試料とする。

4. 水温の測定

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なうために必要である。

4.1 測定法

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。

5. pH の測定

pH の測定は自然水について行なうが、pH は地質環境に支配され、特に硫化鉱床地帯では酸性側（3～5）の値を示すと同時に種々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、地化学探査を行なう上に重要な因子の一つである。

測定法は、ガラス電極法（pH メーターによる）、比色法などがある。

5.1 ガラス電極法 (pHメーターによる)

本法は坑内水とか、着色水などの場合に用いる。地化学探査の場合は携帯用が適しているが、その操作法はメーカーによって異なる。pHメーターは、pH標準液4と7の二つを用いてpHメーターの針をそれぞれのpH値に合わせたのち、試水で電極をよく洗う。測定は試料水に電極をつけ、検水と電極との間の平衡が保たれ、針が動かなくなった時の目盛を読みpH値を測定する。

5.2 比色法

本法は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ぬ)。標準比色溶液の色調と比較しながら量を決定する)を加えて標準溶液と比較しpH値を測定する。

6. ジチゾン四塩化炭素溶液の調製法

ジチゾン〔ジフェニールチオカルバゾン ($C_6H_5-N=N-CS-NH-NH-C_6H_5$)〕は亜鉛、鉛の分析に用いるが、調製法が複雑なのでここに別項として述べる。

ジチゾン反応はきわめて鋭敏なので、調製に用いる試薬、器具類も事前に精製および洗浄を行なっておかねばならない。

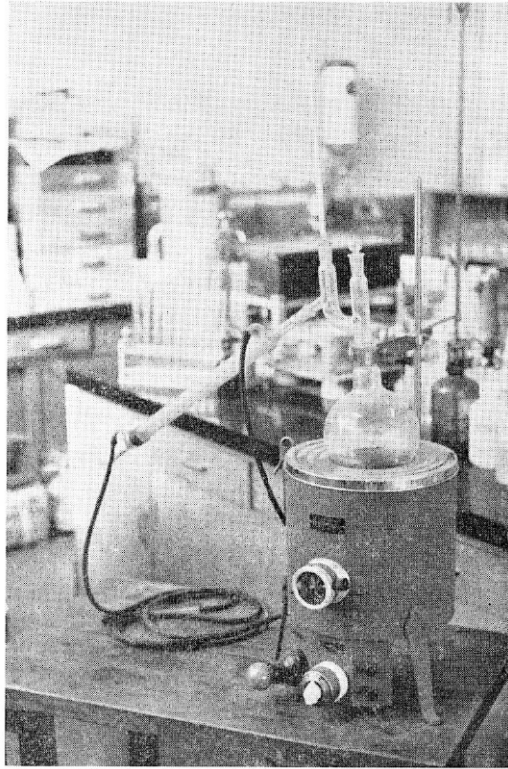
6.1 水について

ジチゾンの調製に使用する水は、イオン交換樹脂を通した純水あるいは蒸留水を用いる。

蒸留法によって得られた水を使用する場合は、重金属の除去を行なう必要がある。除去法は、蒸留水を1~2lの分液漏斗にとり、ジチゾン四塩化炭素溶液10mlを加えて激しく振とうし、水中の重金属をジチゾン層に抽出する。もしジチゾン層が赤色を呈する場合は、この層を捨て、さらにジチゾン四塩化炭素溶液を10ml加え振とうし、ジチゾン層が緑色を呈するまで抽出を繰り返したのちジチゾン層を捨て、約5mlの精製四塩化炭素を加えよく振とうする。この操作を3回繰り返したのち、四塩化炭素層を捨て、よく洗浄したポリエチレンびん(2l)に入れて保存する。

6.2 四塩化炭素の精製

市販一級品の四塩化炭素にジチゾン四塩化炭素溶液を加えて緑色とし、ガラス製蒸留器(フラスコ部の容量は1l)(図版2)を用いて蒸留する。初めの約50mlと終りの約100mlは除いた中間部を、よく洗浄、乾燥したガラスびん(塩酸、硝酸などのあきびんを利用するとよい)に貯蔵する。



図版2 ガラス製蒸留器

6.3 その他の試薬

塩酸、アンモニア水などは必ず特級試薬を使用する。

6.4 ガラス器具の洗浄

初めて用いるガラス器具は、洗剤でよく洗浄したのち、硝酸(1+1)でふたたび洗浄する。特にすり合わせの部分から重金属が溶出することが多いのでよく洗浄する。ガラス器具類の洗浄が完全かどうかのチェックは、うすいジチゾン四塩化炭素溶液を加えて振とうしジチゾン層の緑色が変わらないことを確かめればよい。

6.5 ジチゾン四塩化炭素溶液の調製

6.5.1 必要な試薬および器具

ジチゾン	20~30mg
分液漏斗(1l)	2本
精製水(純水)	2l
精製四塩化炭素	1l
塩酸(1+100)	200ml

アンモニア水 (1+50)	200ml
硫酸 (1+50)	50ml
ガラスびん (かっ色, 容量 500ml)	1本

上記の試薬および器具は前述の方法により処理したものをを用いる。

6.5.2 調製方法

1) ジチゾン約 20~30mg を四塩化炭素 50ml に溶解する (この場合, 通常はジチゾンの不溶解物があるので完全には溶けない)。

2) 前記ジチゾン四塩化炭素溶液を分液漏斗 (1*l*) に汙過 (この場合の汙紙はあらいもの, 例えば 5 種 A でよい) したのち, 精製水 400ml を加え, さらにアンモニア水 (1+50) を 10ml 加えよく振とうする。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。

3) 水層と四塩化炭素の分離をまってから四塩化炭素を捨てる。四塩化炭素 10ml で数回水溶液を洗浄する。

4) 洗浄後, 四塩化炭素 100ml を加えたのち, 塩酸 (1+100) を 1~2 ml ずつ加え, そのつどよく振とうし, 水溶液を酸性にする。水層が酸性になるにつれて四塩化炭素層は緑色へと変化する。

5) 水層と四塩化炭素層の分離をまってから四塩化炭素層を別の分液漏斗 (1*l*) に移し, 水 400ml を加え, さらにアンモニア水 (1+50) 10ml を加えて水層をふたたびアルカリ性とし, よく振とうしてジチゾンを水層へ移行させる。

6) 水層と四塩化炭素の分離をまってから四塩化炭素層を捨て, 四塩化炭素 10ml で数回水溶液を洗浄する。

7) 洗浄後, 四塩化炭素 100ml を加えたのち, 塩酸 (1+100) 1~2 ml ずつ加え, そのつどよく振とうし, 水溶液を酸性にする。ジチゾンは酸性になるに従って水溶液から四塩化炭素層へと移行する。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。

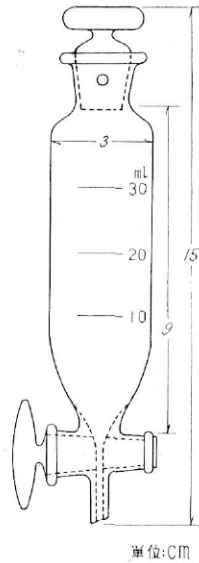
8) 水層と四塩化炭素層の分離をまって, 四塩化炭素層を別の分液漏斗 (1*l*) に移し, 水 100 ml を加えよく振とうし, 分離後, ジチゾン層を別の分液漏斗 (1*l*) に移す。さらに水 100ml を加えよく振とうする。この操作を 3 回繰り返したのち, ジチゾン四塩化炭素溶液をジチゾン用貯蔵びんに移す。これに硫酸 (1+50) 50ml を入れて暗所に保存する。

6.6 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液を用いて行なう。

6.6.1 試薬および器具

- 1) 硝酸 (1+3)
- 2) 精製四塩化炭素
- 3) 銀標準液; 硝酸銀の結晶 0.1659g を正確にはかりとり, 水に溶解しメスフラスコ (100 ml) を用いて全量を 100ml とする。



第1図 分液漏斗

本溶液 1ml は 1000 μ g の Ag を含む。使用のつど希釈して用いる。

- 4) かつ色マイクロビュレット
- 5) 分液漏斗 (容量 30ml) [第1図]

6.6.2 標定操作

- 1) 銀 100 μ g を第1図のような分液漏斗にはかりとり、液量を 10ml としたのち、硝酸(1+3) 2ml を加えよく混合する。
- 2) ジチゾン四塩化炭素溶液をかつ色マイクロビュレットから 0.2ml を加え、はげしく 30 秒振とうする。ジチゾン層は緑色から黄かつ色へと変化する。黄かつ色になったらジチゾン層を捨て、さらにジチゾン四塩化炭素溶液を 0.2ml 加え、30 秒振とうする。この操作を繰り返し、ジチゾン層が黄かつ色に変化せず緑色にとどまる点までに要した量を見出す。
- 3) 前記操作で大体の終点がわかったならば、改めて銀 100 μ g を分液漏斗にとり、液量を 10 ml とし、硝酸 (1 + 3) 2ml を加えたのちよく混合し、必要量よりやや少なめのジチゾン四塩化炭素溶液を一度に加えて、30 秒間振とう、銀を抽出する。水層とジチゾン四塩化炭素層の分離をまったのち、ジチゾン層を捨て、洗浄のために四塩化炭素 0.5 ml を加えよく振とうする。分離をまって四塩化炭素層を捨て、さらにジチゾン四塩化炭素溶液 0.2 ml を加え 30 秒振とうする。この操作を繰り返し、初めて緑色が変わるまで抽出する。最後に加えたジチゾン四塩化炭素溶液の量の半分をそれまでに要したジチゾン四塩化炭素溶液量に加えて銀を抽出するに要したジチゾン四塩化炭素溶液の量とする。この標定操作は 3 回行ない平均値をとって銀に対する力価を決定する。

7. 亜鉛の定量

亜鉛は銅、鉛、亜鉛の硫化鉱床はもちろんのこと、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。

亜鉛の分析法のうち微量の亜鉛を求める方法としてはジチゾン法が最適である。本法はチオ硫酸ナトリウムをマスキング剤とすることにより銀、水銀、金、銅、ビスマス、鉛などの妨害がさけられる。

7.1 水中の亜鉛の定量

7.1.1 要 旨

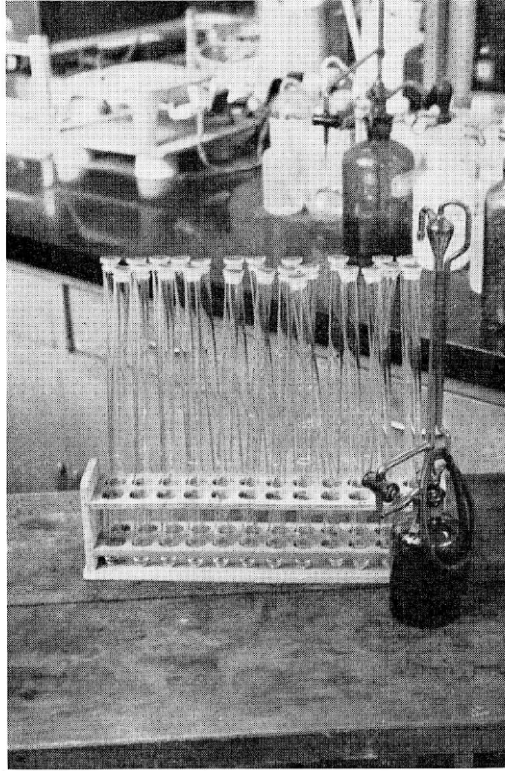
試水を緩衝液により $\text{pH}=5.5$ に調整し、チオ硫酸ナトリウムで他元素をマスキングし、ジチゾン四塩化炭素溶液に亜鉛を抽出、標準液と比色して亜鉛量を求める。

7.1.2 試薬および器具

- 1) 亜鉛用緩衝液；酢酸ナトリウム25gを水に溶かし全量を500mlとしたのち、酢酸を用いて pH を5.5に調整する。本溶液はジチゾン四塩化炭素溶液とじゅうぶんに振とうし重金属を完全に除去する。
- 2) チオ硫酸ナトリウム(50%)溶液；チオ硫酸ナトリウム250gを水に溶かし、全量を500mlとする。本溶液はジチゾン四塩化炭素溶液とじゅうぶん振とうし重金属を完全に除去する。
- 3) ジチゾン四塩化炭素溶液；6. で調製した溶液を希釈し $1\text{ml}=1\sim 3\ \mu\text{g Ag}$ の溶液とする。
- 4) 亜鉛標準液；標準試薬の金属亜鉛0.10gを正確にはかりとり、塩酸(1+1)10mlと硝酸1mlを加え加熱溶解し、煮沸して亜硝酸ガスを追出し、冷後メスフラスコを用いて水で100mlとする。
本溶液1mlは1000 μg のZnを含む。使用に際しては $1\text{ml}=0.1\ \mu\text{g Zn}$ の溶液に希釈する。
- 5) 抽出管(図版3)；内径15mm長さ300mmの硬質ガラス製、ポリエチレンの栓つき、5mlごとの目盛を入れておくとつごうがよい。
- 6) 抽出管たて；24本がけ
- 7) ジチゾン用自動ビューレット(図版3)；かつ色ガラス製。ビューレット容量5ml, 0.05mlごとの目盛つき、貯蔵びん容量250ml。

7.1.3 操 作

- 1) 試水20mlを抽出管にとり、亜鉛緩衝液5mlとチオ硫酸ナトリウム溶液1mlを加え、よく混合する。空試験用も1本加えておき試料と同一操作を行なう(この液は比色定量の際の標準液となる)。
- 2) ジチゾン四塩化炭素溶液0.5mlを加え、激しく30秒振とうする。



図版3 抽出管と自動ビューレット(右)

- 3) 分離をまったのち、空試験液とジチゾン層を比色し、亜鉛量0の試料をみる。
- 4) 空試験液に亜鉛標準液0.2ml(亜鉛量0.02 μ g)を加え30秒振とうし、分離をまって試料のジチゾン層と比色する。同色の試料は0.02 μ gの亜鉛を含む。以下ふたたび空試験に亜鉛標準液を0.2mlずつ加え、そのつど30秒振とうし、ジチゾン層を試料と比色しながら亜鉛含有量を求める。なお比色の際の色は緑色～赤紫色の範囲で行なう。ジチゾン層が桃赤色の場合は、試料中の亜鉛が多いことを示しているのので、このような試料は、採取量を減じて行なう。たとえば1ml採取した場合には、水を加えて20mlとし、順次試薬を加えて分析操作を行なう。

7.2 土壌、岩石中の亜鉛の定量(ピロ硫酸カリウムよう融法)

7.2.1 要 旨

固体試料をピロ硫酸カリウムでよう融後、塩酸に溶かし、ジチゾン法により亜鉛量を求める方法である。

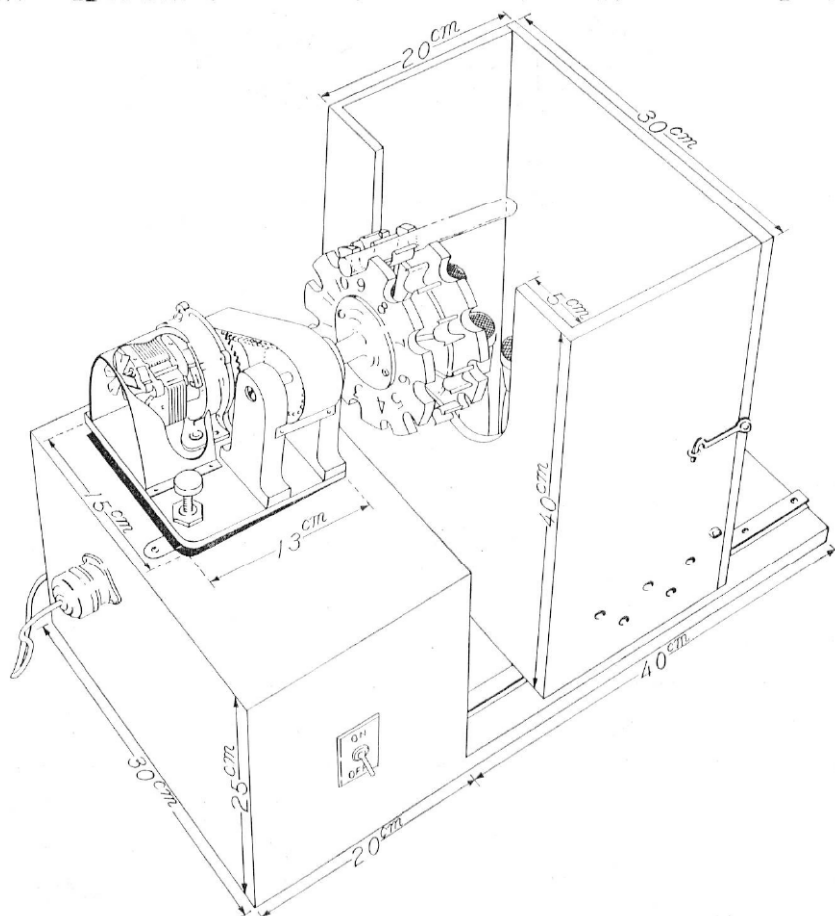
7.2.2 試薬および器具

- 1) 塩酸(1N)
- 2) ピロ硫酸カリウム(粉末)

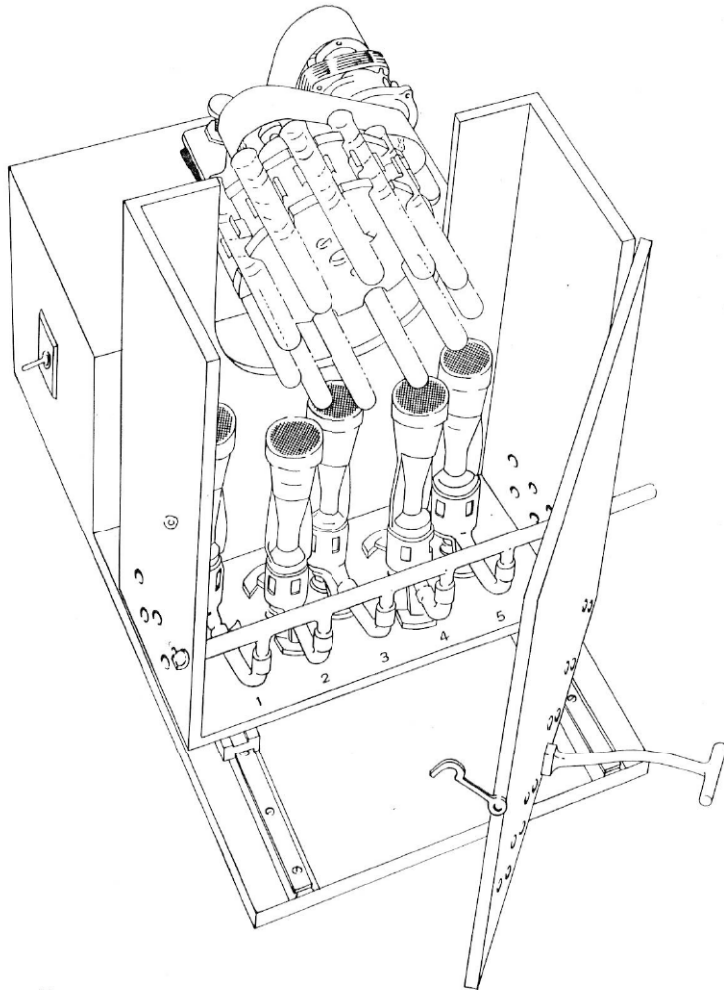
- 3) 亜鉛用緩衝液；7.1.2 参照
- 4) チオ硫酸ナトリウム溶液；7.1.2 参照
- 5) ジチゾン四塩化炭素溶液；6. で調製した溶液を希釈し $1\text{ml}=10\sim 15\mu\text{g Ag}$ の溶液とする。
- 6) 亜鉛標準液；7.1.2 で調製した溶液を希釈し、 $1\text{ml}=1\mu\text{g}$ 亜鉛の溶液にする。
- 7) 試験管；内径 20mm，長さ 200mm でバイレックス製，ポリエチレン栓つき 5ml ごとの目盛つき
- 8) 試験管たて；24本がけ
- 9) 抽出管；7.1.2 参照
- 10) 抽出管たて；24本がけ
- 11) ジチゾン用自動ビューレット；7.1.2 参照
- 12) ガスバーナー（都市ガス，プロパンどちらでもよい）
- 13) ロータリー式よう融器（11本がけ）（第2—A，B図）

7.2.3 操 作

- 1) 試料 0.1g を試験管（バイレックス）にはかりとり，ピロ硫酸カリウム 0.5g を加えて



第2—A図 ロータリー式よう融器（駆動部）
 [Analytical methods used in geochemical exploration by U.S.G.S. より転記]



第2—B図 ロータリー式よう融器（バーナー部）

よく混合する。別に空試験用も行なう。

2) ガスバーナーあるいはロータリー式よう融器で約3分間よう融、冷後、塩酸(1N) 5mlを加えたのち、湯せんにつけて溶解する。溶解しにくい場合は、ガラス棒で碎きながら溶解する。

3) 冷後、水を加えて10mlとし、よく混合したのち、ち密な濾紙(5種C)を用いて濾過する(静置し上澄み液を用いてもよい)。

4) 濾液 1ml を抽出管にはかりとり、酢酸ナトリウム 10ml とチオ硫酸ナトリウム 1ml を加えてよく混合したのち、ジチゾン四塩化炭素溶液 0.5ml を加え、激しく30秒振とうする。

5) 空試験液 1ml を抽出管にはかりとり、酢酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ジチゾン四塩化炭素溶液などを試料の場合と同量加え30秒振とうする。分離後、試料のジチゾン層と比色し、亜鉛量0の試料をみる。ついで空試験液に亜鉛 0.1 μ g を加え、30秒間よく振とう後、試料のジチゾン層と比色し、試料中の亜鉛量を定量する。以下順次亜鉛量を0.2 μ g きざみに加え、そのつど試料と比色しながら試料中の亜鉛量を定量する。

7.3 土壌、岩石および植物中の亜鉛の定量(酸分解法)

7.3.1 要 旨

固体試料を塩酸と硝酸で分解し、塩酸溶液としたのち、ジチゾン法により亜鉛を定量する。

7.3.2 試薬および器具

- 1) 塩 酸
- 2) 塩酸 (1N)
- 3) 硝 酸
- 4) 亜鉛緩衝液; 7.1.2 参照
- 5) ジチゾン四塩化炭素溶液; 7.2.2 参照
- 6) 亜鉛標準液; 7.2.2 参照
- 7) 抽出管; 7.1.2 参照
- 8) 抽出管たて; 24本がけ
- 9) ジチゾン用自動ビューレット; 7.1.2 参照
- 10) 砂 皿
- 11) ビーカー (容量 100ml)

7.3.3 操 作

- 1) 試料 0.1g をビーカーにはかりとり、塩酸 5 ml と硝酸 2 ml を加え、砂皿上で加熱溶解し蒸発乾固する。
- 2) 塩酸 (1N) 2 ml を加え溶解し、水を加えて 10 ml とする。ち密な濾紙 (5種C) で濾過したのち 7.2.3.4) 以下の操作で亜鉛を定量する。

8. 銅 の 定 量

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あまり検出されない。従って検出される場合はかなり鉱床との関連性が考えられるようである。

銅の定量には、2,2' バイキノリン (クプロイン)法、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム法 (D. D. C. 法)、ジチゾン法など有機試薬を用いる分析法が使われている。本書では 2,2' バイキノリン法と D. D. C. 法について述べる。

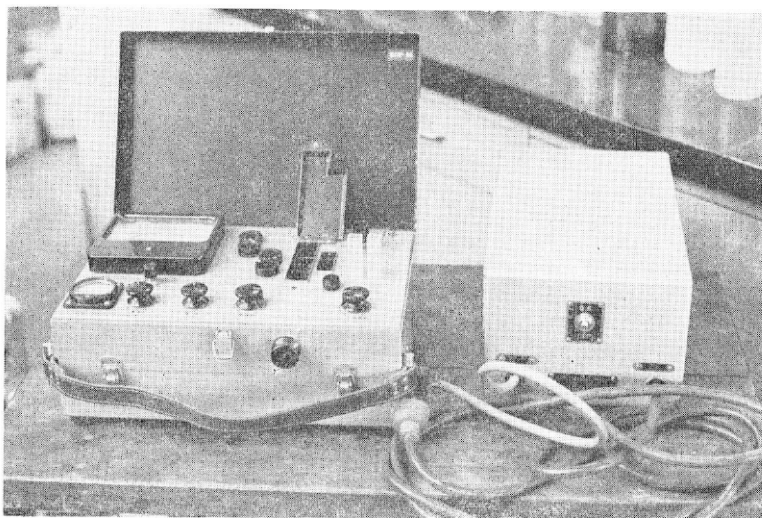
2,2' バイキノリン法は銅が 2,2' バイキノリンと反応して生ずる赤紫色の Cu-バイキノリン化合物をイソアミルアルコールに抽出し、比色定量する方法である。

D. D. C. 法は銅が D. D. C. と反応して生ずる黄色の Cu-D. D. C. 化合物を四塩化炭素に抽出し、比色定量する方法である。

両方法とも溶媒抽出液量を 1 ml とした場合には、肉眼で 0.1 μg は定量できる。

8.1 自然水中の銅の定量

8.1.1 要 旨



図版4 光電比色計(携帯用)

試水を銅緩衝液で $\text{pH}=7$ とし、2,2'バイキノリンと銅の化合物をイソアミルアルコールに抽出し、標準液と比色し銅含有量を求める。

8.1.2 試薬および器具

- 1) 銅緩衝液；酢酸ナトリウム 400g と酒石酸カリウム・ナトリウム（ロッシェル塩）100g を水に溶かし，全量を 1*l* とする。酸あるいはアルカリで pH を7に調整する。
- 2) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液；塩酸ヒドロキシルアミン 5g を水に溶かし全量を 100ml とする。
- 3) 2,2'バイキノリンイソアミルアルコール溶液；2,2'バイキノリン ($\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$) 0.2g を約 900ml のイソアミルアルコールに溶かし，冷後，イソアミルアルコールで全量を 1*l* とする（溶解操作はドラフト中で湯せんにより加温しながら行なうとよい）。
- 4) 銅標準液（検量線作成用）；標準試薬の金属銅 0.100g をはかりとり，塩酸 10ml と硝酸 1ml を加え砂皿上で加熱溶解後，塩酸 (1N) 5ml に溶解し，メスフラスコを用いて全量を 100ml とする。本溶液 1ml は 1000 μg の Cu を含む。使用に際しては 1ml=10 μg Cu および 1ml=1 μg Cu に希釈して使用する。
- 5) 分液漏斗（容量 250 ml）
- 6) 振とう器
- 7) 光電比色計（図版4）

8.1.3 操 作

- 1) 試水 100 ml を分液漏斗にはかりとり，塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml と銅緩衝液 10 ml を加えよく混合する。
- 2) 2,2'バイキノリンイソアミルアルコール溶液 5 ml を加え，振とう器を用いて3分間振とうする。
- 3) 分離後，2,2'バイキノリン-銅層を 1cm のセルに移し，532m μ のフィルターを用い

て光電比色計で吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線^{註)}を用いて銅含有量を求める。

注) 検量線の作り方

銅標準液を用い、銅量1, 2, 5, 10, 20, 30 μ g相当量を分液漏斗にはかりとり、水を加えて100mlとしたのち、8.1.3の操作によって吸光度を求め、吸光度と銅含有量の関係図を作成する。

8.2 土壌、岩石および植物中の銅の定量 (酸分解 - D. D. C. 法)

8.2.1 要 旨

本法は試料を酸で分解し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムと銅との化合物を四塩化炭素に抽出し、420m μ のフィルターを用い光電比色計で吸光度を測定し銅含有量を求める。

8.2.2 試薬および器具

- 1) 塩 酸
- 2) 硝 酸
- 3) 塩酸 (1 N)
- 4) クエン酸 (40%) 溶液; クエン酸 400 g を水に溶かし全量を 1 l とする。
- 5) E. D. T. A. (1%) 溶液; エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (2 水塩) の粉末 10g を水に溶かし全量を 100 ml とする。
- 6) D. D. C. (1%) 溶液; ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 1g を水に溶かし、全量を 100 ml とする。
- 7) B. T. B. 指示薬; ブロム・チモール・ブルー 0.1 g をエチルアルコール 20 ml に溶かしたのち水を加えて 100 ml とする。
- 8) 銅標準液; 8.1.2.4) 参照
- 9) 分液漏斗 (容量 100 ml)
- 10) 振とう器
- 11) 光電比色計

8.2.3 操 作

- 1) 試料 0.1g をビーカーにはかりとり、塩酸 5ml と硝酸 2ml を加え、砂皿上で溶解し、蒸発乾固する。
- 2) 塩酸 (1 N) 2ml を加え溶解したのち水を加えて 10ml とし、も密な濾紙で濾過する。
- 3) 2~5ml を分液漏斗にはかりとり、クエン酸 5ml と B. T. B. 指示薬を数滴加えたのち、アンモニア水 (1+1) で中和 (色は青緑色) する。
- 4) E. D. T. A. 溶液 5ml, アンモニア水 (1+1) 5ml と D. D. C. 溶液 1ml, 四塩化炭素 5ml を順次加えたのち、振とう器を用いて 3 分間振とうする。
- 5) 水層と四塩化炭素層の分離をまって、四塩化炭素層を 1cm のセルに移し、420m μ のフィルターを用いて光電比色計で吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線を用いて銅含有量を求める。

8.3 土壌、岩石中の銅の定量（ピロ硫酸カリウムよう融-2.2' バイキノリン法）

8.3.1 要 旨

本法は、試料をピロ硫酸カリウムとよう融したのち塩酸溶液とし、2.2' バイキノリンと銅との化合物をイソアミルアルコールに抽出し、532m μ のフィルターを用いて光電比色計で吸光度を測定し銅含有量を求める。

8.3.2 試薬および器具

- 1) 塩酸 (1N)
- 2) ピロ硫酸カリウム; (粉末)
- 3) 銅緩衝液; 8.1.2 参照
- 4) 塩酸ヒドロキシルアミン溶液; 8.1.2 参照
- 5) 2.2' バイキノリンイソアミルアルコール溶液; 8.1.2 参照
- 6) 銅標準液; 8.1.2 参照
- 7) 分液漏斗 (容量 100ml)
- 8) 試験管 (バイレックス)
- 9) 試験管たて (24本がけ)
- 10) ガスパナー
- 11) ロータリー式よう融器
- 12) 振とう器
- 13) 光電比色計

8.3.3 操 作

- 1) 試料 0.1g を試験管にはかりとり、ピロ硫酸カリウム 0.5g を加え、よく混合する。
- 2) ガスパナーあるいはロータリー式よう融器で加熱よう融する。冷後、塩酸 (1N) 5ml を加え、湯せんにつけてよう融物を溶解する。もし溶解困難な場合はガラス棒でよう融物を砕きながら溶解する。
- 3) 溶解後、水を加えて全量を 10 ml とし、ち密な濾紙 (5種C) を用いて濾過する。
- 4) 2~5 ml を分液漏斗にはかりとり、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml と銅緩衝液 10 ml を加えよく混合する。
- 5) 2.2' バイキノリンイソアミルアルコール溶液 5 ml を加え、振とう器を用いて3分間振とうする。
- 6) イソアミルアルコールに抽出された 2.2' バイキノリン-銅化合物を 1cm のセルに移し、532 m μ フィルターを用いて光電比色計で吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線を用いて銅含有量を求める。

9. 鉛の定量

鉛も亜鉛、銅と同様に指示元素として利用される元素の1つであるが、沢水などにおいては検出される例が少ない。

鉛の分析はジチゾン法が最適である。本法はシアン化カリウムを加えることにより妨害元素 (Zn, Cu など) はマスクングできる。

9.1 自然水中の鉛の定量

9.1.1 要 旨

本法はアルカリ性溶液でシアン化カリウムの存在により鉛-ジチゾンの化合物を四塩化炭素に抽出し、517m μ のフィルターを用いて光電比色計で吸光度を測定し鉛含有量を求める。

9.1.2 試薬および器具

- 1) アンモニア水 (1+1)
- 2) 酒石酸カリウム・ナトリウム (50%) 溶液; 酒石酸カリウム・ナトリウム 50g を、水に溶かして全量を 100 ml とする。
- 3) シアン化カリウム (5%) 溶液; シアン化カリウム 5g を水に溶かして全量を 100ml とする。
- 4) シアン化カリウム (0.1%) 溶液; シアン化カリウム 0.1g をはかりとり、水を加えて全量を 100ml とする。
- 5) T. B. 指示薬; チモール・ブルー 0.1g をはかりとり、エチルアルコール 20ml に溶かしたのち水を加えて 100 ml とする。
- 6) 鉛標準液 (検量線作成用); 硝酸鉛 [Pb(NO₃)₂] 0.1599g をはかりとり、水に溶かしメスフラスコを用いて全量を 100 ml とする。
本溶液 1ml は 1000 μ g Pb を含む。使用に際しては 1ml=10 μ g Pb と 1ml=1 μ g Pb に希釈する。
- 7) ジチゾン四塩化炭素溶液; 1 ml=5 μ g Ag 程度の溶液を用いる。
- 8) 分液漏斗 (容量 200ml)
- 9) 振とう器
- 10) 光電比色計

9.1.3 操 作

- 1) 試水 (鉛量 0~20 μ g) を分液漏斗にはかりとり、酒石酸カリウム・ナトリウム溶液 5ml と T. B. 指示薬数滴を加えよく混合する。
- 2) アンモニア水でアルカリ性 (pH=9.5 前後、色は青色) とし、シアン化カリウム (5%) 溶液 2ml とジチゾン溶液 5ml を加えて振とう器を用いて 2 分間振とうする。
- 3) 分離をまって、ジチゾン層を別の分液漏斗 (あらかじめシアン化カリウム (0.1%) 溶液

10ml を入れておく)に移し30秒振とうする。

- 4) 分離をまって、ジチゾン層を 1cm のセルに移し、517 m μ フィルターを用いて光電比色計で吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線を用いて鉛含有量を求める。

9.2 土壌、岩石および植物中の鉛の定量

9.2.1 要 旨

本法は試料を酸で分解し、塩酸溶液としたのち、アルカリ性下でシアン化カリウムの存在で鉛-ジチゾンの化合物を四塩化炭素に抽出し、517m μ フィルターを用いて光電比色計で吸光度を測定し鉛含有量を求める。

9.2.2 試薬および器具

- 1) 塩 酸
- 2) 硝 酸
- 3) 塩酸 (1N)
- 4) アンモニア水 (1+1)
- 5) 酒石酸カリウム・ナトリウム (50%) 溶液; 9.1.2 参照
- 6) シアン化カリウム (5%) 溶液; 9.1.2 参照
- 7) シアン化カリウム (0.1%) 溶液; 9.1.2 参照
- 8) T. B. 指示薬; 9.1.2 参照
- 9) 鉛標準液 (検量線作成用); 9.1.2 参照
- 10) ジチゾン四塩化炭素溶液; 1 ml=20 μ g Ag 程度の溶液を用いる。
- 11) 分液漏斗 (容量 100ml)
- 12) 振とう器
- 13) 光電比色計

9.2.3 操 作

- 1) 試料 0.5g をビーカーにはかりとり、塩酸 5ml と硝酸 2ml を加え、砂皿上で加熱溶解し、蒸発乾固する。
- 2) 塩酸 (1N) 2ml を加え残さを溶解し、水を加えて 10ml とする。
- 3) 2~5ml を分液漏斗にはかりとり、酒石酸カリウム・ナトリウム溶液 10ml と T. B. 指示薬数滴を加えよく混合する。
- 4) アンモニア水でアルカリ性(pH=9.5 前後、色は青色)とし、シアン化カリウム(5%)溶液 5ml とジチゾン溶液 5ml を加えて振とう器を用いて2分間振とうする。
- 5) 分離をまって、ジチゾン層を別の分液漏斗(シアン化カリウム (0.1%) 溶液 10ml を入れておく)に移し、30秒振とうする。
- 6) 分離をまって、ジチゾン層を 1cm のセルに移し、517 m μ フィルターを用いて光電比色計で吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線を用いて鉛含有量を求める。

10. モリブデンの定量

最近、海外のポーフィリー・銅鉱床の地化学探査を行なう機会が多くなってきたが、この種鉱床に対する指示元素として銅およびモリブデンがよく用いられている。

モリブデンの分析法には、チオシアン酸塩法、ジチオール法、エチルキサントゲン酸ナトリウム法などがあるが、地化学探査にはチオシアン酸塩法がよく用いられるので、本書ではこの方法について述べる。

10.1 土壌、岩石中のモリブデンの定量

10.1.1 要 旨

本法は試料をピロ硫酸カリウムでよう融後、塩酸溶液とし、チオシアン酸カリウムとモリブデンの化合物を酢酸アミルに抽出し、標準液と比色しモリブデン含有量を求める。高含有量の場合は 532m μ のフィルターを用い光度比色計で吸光度を測定し、モリブデンを定量することもある。

10.1.2 試薬および器具

- 1) 塩酸 (0.6N)
- 2) ピロ硫酸カリウム (粉末)
- 3) チオシアン酸カリウム (15%) 溶液; チオシアン酸カリウム 15g を水に溶かして全量を 100ml とする。
- 4) 塩化第一錫 (15%) 溶液; 塩化第一錫 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 15g を、塩酸 (1N) に溶かし、全量を塩酸 (1N) で 100ml とする。
- 5) モリブデン標準液; 三酸化モリブデン (MoO_3) 0.075g を正確にはかりとり、水酸化ナトリウム (1N) 5ml で溶解したのち、水で 50 ml とし、塩酸 (1N) を加えて微酸性とし、メスフラスコを用いて、水で 500ml とする。

本溶液 1ml は 100 μg Mo を含む。使用に際しては 1ml=10 μg Mo と 1 μg Mo に希釈して用いる。

- 6) 酢酸アミル
- 7) 試験管; 7.2.2 参照
- 8) 試験管たて; 24本がけ
- 9) 抽出管; 7.1.2 参照
- 10) 抽出管たて; 24本がけ
- 11) 自動ビューレット; 7.1.2 参照
- 12) 光電比色計
- 13) ガスバーナー
- 14) ロータリー式よう融器

10.1.3 操 作

- 1) 試料 0.1g を試験管にはかりとり、ピロ硫酸カリウム 0.5g を加えよく混合する。
 - 2) ガスバーナーあるいはロータリー式よう融器で約3分間よう融し、冷後、塩酸 (0.6N) 5ml を加え、湯せんにつけてよう融物を溶解する。溶解困難な場合はガラス棒で砕きながら溶解する。
 - 3) 冷後、ち密な沓紙 (5種C) を用いて抽出管に沓過する。
 - 4) チオン酸カリウム溶液 5ml を加えよく混合する。
 - 5) 塩化第一錫溶液 5ml を加えよく混合したのち、酢酸アミル 1ml を加え1分間振とうする。
 - 6) 同様に処理した標準液^{注)}と酢酸アミル層を比色し、モリブデン含有量を求める。
 - 7) モリブデン含有量が 5 μ g 以上の場合は、試料液に酢酸アミル 4ml を加えてよく振とうし、分離をまって、酢酸アミル層を駒込スポイトを用いて 1cm のセルに移し、532nm フィルターを用いて吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線を用いてモリブデン含有量を求める。
- 注) モリブデン標準液シリーズとして、0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 μ g をそれぞれ抽出管にはかりとり、試料と同様の操作を行ない標準液とする。

11. 硫酸イオンの定量

硫酸イオンは硫化鉄床とは密接な関連性を有する成分の一つで、自然水による地化学探査の場合は必ず取扱われる指示成分である。

定量法としては重量法、比濁法、比色法などがあるが、地化学探査には比濁法が適当である。本法では 3~15 mg/l の範囲内では一応満足する結果が得られる。これより濃度が高い場合は希釈法による。

11.1 自然水中の硫酸イオンの定量

11.1.1 要 旨

本法は試料中の硫酸イオンに塩化バリウムを反応させ、生ずる硫酸バリウムの白濁度を標準液と比濁し、硫酸イオン含有量を求める。

11.1.2 試薬および器具

- 1) 塩酸 (0.6N)
- 2) 塩化バリウム (10%) 溶液; 塩化バリウム ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 10g を水に溶かし、全量を 100ml とする。
- 3) 硫酸イオン標準液; 最純硫酸カリウム (K_2SO_4) 0.1815g を正確にはかりとり、水に溶かし、メスフラスコを用いて 100ml とする。本溶液 1ml は 1000 μ g の SO_4 を含む。使用に際しては 1ml = 100 μ g SO_4 の溶液に希釈して用いる。
- 4) 試験管; 容量 20ml 位のもので管の太さは統一されたものを用いる。5ml ごとの目盛

つき。

5) 試験管たて; 24本がけ

11.1.3 操 作

- 1) 試水 10ml を試験管にはかりとり、塩酸(0.6N) 0.2ml と塩化バリウム溶液 1ml を加えよく混合する。
- 2) 10分間放置するとその間に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^{注)}と比濁し、硫酸イオンの含有量を求める。
注) 標準液シリーズとしては、0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19mg/l の溶液を作り、試料と同様操作を行なって、標準液とする。

主な参考図書

- 浅野五郎編(1962): 鉱山地質ハンドブック, 朝倉書店
- LAKIN et al. (1952): Compilation of field methods used in geochemical prospecting by the U. S. Geological Survey.
(U. S. Geological Survey Circular 161)
- 高津寿雄 (1957): 有機分析試剤, 續文堂出版
- 内藤多喜雄 (1943): 有機試薬による分析法, 広川書店
- SANDELL E. B. (1959): Colorimetric determination of trace of metals (Interscience Publishers)
- 島 誠 (1955): 地球化学探鉱法, 丸善
- 新分析化学講座3 (1960): 微量光分析法, 共立出版
- WARD F. N. et al. (1963): Analytical methods used in geochemical exploration by the U. S. Geological Survey (U. S. Geological Survey Bulletin 1152)

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行っており、発行順に番号を付けるとともに、3けたの数字をもってこれを分類し、その最初の1けたは次の項目を示すことにする。地質調査所化学分析法もこれに従う。

最初の1けた

- 0 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 けい酸塩，よう業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

地質調査所化学分析法

Methods of Chemical Analysis in Geological Survey of Japan.

No. 36 (001(3)), 1967 : 通則

General Rules.

No. 37 (108), 1967 : 鉱石中のビスマス分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Bismuth in Ores.

No. 38 (137-1), 1967 : 二酸化マンガン分析法—磯野 清

Chemical Analysis of Manganese Dioxide in Ores.

No. 39 (311), 1968 : 岩石中の水分，炭素および二酸化炭素分析法—藤谷吉三

Chemical Analysis of Total Water, Carbon and Carbon Dioxide in Rocks.

No. 40 (201(3)), 1968 : 石灰石，ドロマイト完全分析法—磯野 清・藤貫 正・

永井 茂・金子博祐

Total Analysis of Limestone and Dolomite.

No. 41 (041), 1969 : ガスクロマトグラフ分析法—永田松三・米谷 宏・大場信雄

Gas Chromatography.

No. 42 (301(3)), 1969 : けい酸塩岩石の完全分析法—前田憲二郎・大森江い・

大森貞子

Total Analysis of Silicate Rocks.

TONO, N.

金属鉱床の地化学探査分析法 (1)

(試料の採取法, 調製法および Zn, Cu, Pb, Mo, SO₄ の分析法)

東野 徳夫

地質調査所化学分析法, No. 43, p. 1~21, 1969

2 illus., 4 pl.

金属鉱床の地化学探査を行なう場合に指示成分として用いられる水温, pH, Zn, Cu, Pb, Mo および SO₄ の各成分についての分析法を記述した。

Zn, Pb はジチゾン法, Cu は 2,2' バイキノリン法とジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム法, Mo はチオンアン酸カリウム法, SO₄ は塩化バリウム法などで, 分析法の主体は有機試薬を用いる比色分析法である。

553.3/.4 : 550.84 : 543.43-4 : 547

昭和 44 年 3 月 20 日 印刷

昭和 44 年 3 月 25 日 発行

工業技術院地質調査所

印刷者 田 中 実

印刷所 田中幸和堂印刷株式会社

東京都台東区上野 3 ~17~11

METHODS OF
CHEMICAL ANALYSIS IN
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

ANALYTICAL METHODS
USED IN GEOCHEMICAL EXPLORATION
FOR METAL ORES

By

Norio TŌNO

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan

1969

地質調化学分析
Chem. Anal. Geol.
Surv. J., No. 43, 1969