

# 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—

金井 豊<sup>1)</sup>

### 1. はじめに

堆積物は多種類の鉱物からなり、大きな結晶から結晶とは言えないような超微細なものまでの様々な集合体である。しかし、そのおかげで堆積物は火山岩のような硬い岩石には見られない特殊な化学性や物性がみられている。例えば、元素の吸着・脱着作用や環境変化における緩衝作用等はその一例である。この特集のテーマである非晶質物質の研究は、まさにこの原因に迫るものである。このような非晶質物質が地球表層において様々な働きをし、多くの機能を有していることは以前から知られているが、その実態を系統的かつ定量的に研究されたことは未だかつてほとんどない。

堆積物の化学的性質を研究・解明する上で、非晶質物質は避けては通れない物質であることは明らかである。「非晶質物質とは何か」ということについては既に丸茂(1995a)で述べられているので、ここでは「結晶質でない微細な物質」という概念にとどめ、詳しくは説明しない。では、“化学的に”非晶質物質を研究するにはどうしたら良いだろうか。非晶質物質を“化学的に”特徴付けることは困難である。というのは、化学は物質、特に分子や原子に注目して科学するものであるから、結晶構造という結晶学・鉱物学的な分類によってくられた“非晶質”物質のグループはそう簡単に化学者の相手をしてくれない。けれども、物質である以上、化学者の関心事の一つであった。彼らはそういう物質を究めるために、悪戦苦闘しながら「性質」という一つのものさしで物質を解明しようとしてきた。その一つが、

「化学的分別溶解法」であろう。

ここでは、堆積物の化学的性質や非晶質物質の解明に有効な化学的アプローチの一つである分別溶解法について紹介する。土壌中の無機非晶質物質の分析については、児玉(1995)により各種抽出法の実際と応用が詳細に紹介されているので、本稿では非晶質に限らず様々な堆積物に適用され地球化学的に研究されている例について述べ、分別溶解法によってどのようなことが分かるかを概説したい。

### 2. スペシエーションとキャラクタリゼーション

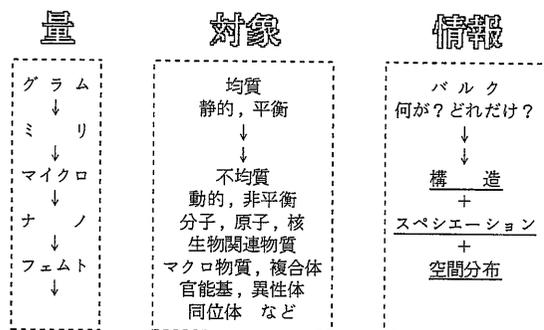
さて、表題の副題にあった“スペシエーション”という言葉は、化学に関係する人以外には馴染みがありなないかも知れない。スペシエーションに似た言葉に“キャラクタリゼーション”という言葉もあるが、いずれも対象とする物質の存在状態や特徴・性質を明らかにすることを指している。日本語では元素の状態を明らかにする分析手法を“状態分析”という。その詳細については後で述べるとし、金井(1995)にも概説してあるのでそちらを参考にしてほしい。その状態分析が今注目を集めている。

というのは、20世紀も終わりにさしかかりあと数年で21世紀に突入するという今になって、どの学問分野でも同じであろうが、近年分析化学の分野でも大きな曲がり角にさしかかってきているからだ。現在までの分析技術を振り返り今後を展望してみると、第1図のようにまとめることができる。

まず、物質の「量」に着目すると、分析される試

1) 地質調査所 地殻化学部

キーワード：堆積物, 非晶質物質, 分別溶解法, 状態分析, 分析技術, 地球化学



第1図 近年における分析化学の流れ

料量のみならず分析される成分量についてもグラム単位から次第にミリ ( $10^{-3}$ )・マイクロ ( $10^{-6}$ )と減少化する。少量局所分析ならびに高感度分析と言われるものである。次に、分析する「対象」に注目すると、均質として扱っていたものから不均質なものの、分子・原子レベルやマクロ・複合体といった多様なものに広がってきている。同位体や生物・酵素の関与した系も分析技術に組み込まれてきているのだ。また、分析によって得られる「情報」という観点から眺めると、従来バルクで同定・定量していたものが、どのような構造をし、どのような状態でどこに分布しているかという情報まで得られるようになってきた。先に述べた“状態分析”、“スペシエーション”である。すなわち、結晶構造が解明され、例えば遊離イオンかオキシニウムイオンか、イオンの価数は幾つか、4配位か6配位か、試料の表層部に存在しているのか深部に存在しているのか等ということまで解明されるようになってきた。

このような分析化学の流れは、まさに非晶質物質の研究においても当てはまることである。岩石や堆積物のような大きなものから、粘土鉱物や超微細な物質である非晶質物質に関心が移行してきた。全体が同じものとしてとらえていたものが、実は不均質な物質の、それも単なる混合物ではなく有機的な集合体と考えるようになった。バルクとして全体の組成を見ていたものから、その機能や状態を詳細に解明することが可能となってきた。——超微細・非晶質物質は、分析化学の分野においても21世紀に向けて大きく発展することが期待される研究対象の一つであろう。

### 3. 分別溶解法とは

「物質は種々の元素・要素・単位の集合体から構成される」という考え方にたつと、それを一つ一つ玉ねぎの皮を剥くように分けていけばその構成単位が明らかになる。その皮剥きを“化学的”に行うのが分別溶解法である。ここでわざわざ“化学的”とくくったのは、試薬を用いて湿式に処理をするからである。近年の分析化学は、物理化学的原理を応用して機械化・自動化が進み、分析操作はコンピュータや分析機器のスイッチをポンと押すだけで行われ、分析内容はまさにブラックボックスのごときとなっている。それはそれでいいのであるが、“化学者”という言葉から、白衣をまとい試験管やピーカーを持ちながら実験をするという古典的化学者を頭に浮かべる筆者にとって、“化学”という言葉には試薬のイメージが強いのである。

一方、当然のことながらこれとは逆に近代的機器を駆使して、分子や原子の持つ性質をそれが発する声(電子・光子や電磁波等)として聞く手法もあり、非破壊・その場分析が可能である。もっとも、情報を得るためには試料に何らかのエネルギーをかけなければならず、正確には状態を幾分変化させている。こうした手法については丸茂(1995b)をはじめ他のところに詳述されているので、本稿ではあとで簡単に触れるにとどめたいと思う。

さて、化学分別溶解法に用いられる試薬は研究者によって様々である。また、その条件も変化に富んでおり、何が標準的方法か判断しかねることもある。確立した手法がなく、未だに研究段階といったところである。要は、他の成分に影響を与えずに研究目的にあった成分だけを特異的に溶解するということであるが、一つのキーワードで何万とある文献から一つだけを拾うのが困難なように、一回の操作で一つの成分を厳密に選択するのは不可能に近い。そこで類似した仲間のグループで分類するのが実用的である。すなわち、厳密な成分で分けるのではなく、ある条件下で溶け出る成分の集合体とするわけである。もちろん、集合体が可能な限り単独の成分であるように条件を設定することが望ましいことは言うまでもない。また、地球化学探査を目的とする場合には多量の試料を処理することになるので、操作のしやすさも検討項目の一つの条件となっている

(例えば, Maynard and Fletcher, 1973; Bradshaw et al., 1974; Malo, 1977).

このような分別溶解法を堆積物に適用して、いったい何が分かるのであろうか。思いつくまま項目を並べると、試薬を用いて皮剥ぎをするわけであるから次のような項目が解明されると期待される。

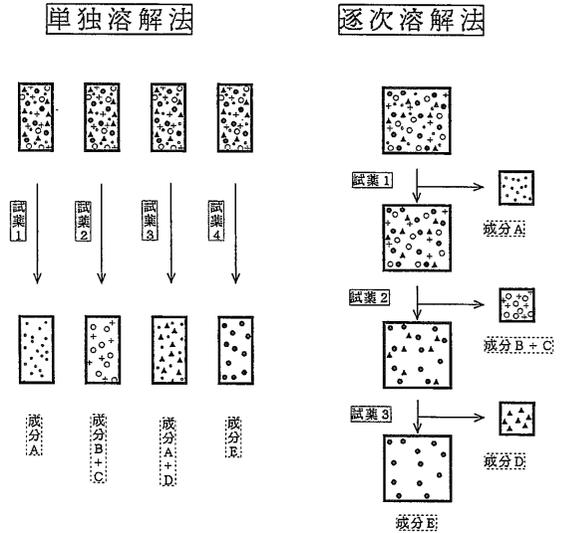
- (1) 特定の相の分離・定量
- (2) 相における元素の分配や地球化学的挙動
- (3) 地化学探査や環境汚染の指標
- (4) 堆積環境の指標や古環境の復元

以下に、まず分別溶解法を行う際の注意点を簡単に述べた後、成分や分別溶解法の試薬条件に着目して従来どのような研究例・適用例があるかを詳しく紹介してみたい。

### 4. 単独溶解法と逐次溶解法

分別溶解法は、元素の存在状態を明らかにする分析法の一つであるから、分析試料はその場の試料の状態をそのまま保持していなければならない。その場ですぐ分析にかけられると良いのだが、実際には実験室で行われることが多く、試料の保存状態および試料調製が一つの鍵となる。試料は凍結乾燥器やオープンで乾燥することが多いが、凍結が1-2°Cでの短期間の保存が好ましい(Rapin et al., 1986)。また、無酸素状態の堆積物の場合には試料の保存・調製から抽出操作におよぶまですべて空気中の酸素と触れないようにしなければならない。バクテリアの活動がある場合にはそれも考慮する必要がある。

分別溶解法には、複数の同一試料に異なる試薬を反応させてそれぞれの溶出元素を調べる単独溶解法と、単一の試料に逐次異なる試薬を連続的に作用させて溶出元素を調べていく逐次溶解法とがある(第2図参照)。前者の場合には、一つの試料についての分別溶解結果が同時に得られるが、反応が元素に対して選択的・特異的でない場合には、溶出した元素の形態を検討する上でいくつかの溶出結果の差引き演算を行わなければならない。後者の場合には、複数の試料を並行して処理できるが、結果が得られるまでに時間がかかると同時に、分析手順が長いと途中で試料の損失・誤差が大きくなる危険性があることに注意しなければならない。また、先行する溶解試薬によって試料の形態が変えられ、次の試薬



第2図 分別溶解法における単独溶解法と逐次溶解法の概念図

での溶解に影響を及ぼす可能性も指摘されている(Follett et al., 1965b)。Robinson (1984)は、人工試料を用いて抽出実験を行い、堆積物粒子の組成が抽出に影響を与えると報告している。モデル実験において、一度溶解した金属イオンが再度他の部位に吸着する可能性も問題視されたが(Kheboian and Bauer, 1987)、天然の試料で砒素・カドミウム・銅・ニッケル・鉛・亜鉛等の再吸着を検討した結果、酸化的な湖底堆積物ではほとんど問題がなかった(Belzile et al., 1989)。

また、いずれの場合にも多量の試薬を用いることになるので、試薬中の不純物にも細心の注意を払う必要がある。

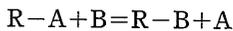
### 5. 化学試薬による分別溶解法

堆積物において、元素がどのような相に、またはどのような状態にあるのかを明らかにするために化学分別をするわけであるが、この分別されるべき相・成分のグループ分けの基準をどこにおくかという事は難しい問題である。ここでは便宜的な元素の形態として①吸着態、②炭酸塩態、③酸化物態、④硫化物態、⑤有機物態、⑥非晶質(Fe, Al, Si)態、⑦珪酸塩態等に分けて考えてみよう。Goldschmidtはマグマにおける元素の地球化学的分類として、元素を親鉄元素・親銅元素・親石元素・親気

元素等と分類しているが、このように堆積物の元素を形態で分類する事は、その堆積物版とも言えるのかも知れない。しかし、これはあくまで便宜的な分類法で、これによってすべての状態を重なることなく網羅しているわけではない。また、実際分離されるのは試薬特異的に抽出される成分であり、必ずしも形態特異的ではないことに注意する必要がある。

### ①吸着・イオン交換態

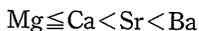
堆積物の粒子の回りには静電的な結合力に基づく吸着がある。特に、微細な土壌粒子やコロイドは表面が帯電しており、各種イオンを引きつけている。双極子モーメントや水素結合の効果もあろうが、一番は何といてもイオン交換結合であろう。イオン交換樹脂を例にすると、イオン交換体となっている部位をR-とすると、



なる交換反応によってAとBが平衡にあり、そのときの平衡定数Kは

$$K_A^B = ([A]_s/[A]_r) / ([B]_s/[B]_r)$$

で与えられる。ここで、[ ]は濃度を、添字sおよびrはそれぞれ溶液中および交換体における濃度であることを示す。イオンの吸着・脱着反応は溶液のイオン成分組成やイオン強度等によって変化する。水素イオンを基準とした $K_H^M$ はアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンについて、



なる大小関係が知られている。

このような吸着態として堆積物中に存在している元素を明らかにするために、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、塩化マグネシウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、塩化アンモニウム等が使用されている。

#### 酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム

pH8.2の酢酸ナトリウムは、吸着態として存在するイオンを溶かし出すのに使用される(Tessier et al., 1979)。酢酸アンモニウム(pH7.0)も多く使用され、古くはGoldberg and Arrhenius (1958)が遠洋性堆積物に適用している。彼らはその前にセロファン膜を用い、間隙水及び付着水中の溶存物を除いている。Kitano and Fujiyoshi (1980)も酢酸アンモ

ニウムを使用している。しかし、pH7.0の酢酸アンモニウムは炭酸塩を一部溶解する可能性が指摘されている(Tessier et al., 1979)。

#### 塩化マグネシウム

pH7.0の塩化マグネシウムはGibbs (1973)やTessier et al. (1979)が使用している。Tessier et al. (1979)によると、酢酸ナトリウム(pH8.2)で処理をすると酢酸基の作用でCaが多めに溶け出てしまい、炭酸塩フラクションの溶出量が減少するという。しかし、本法では金属イオンの分析をする場合、マグネシウムを対象とする事は困難となる。

#### エチレンジアミン四酢酸ナトリウム(EDTA)

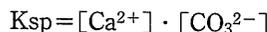
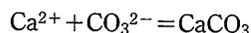
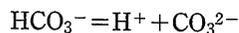
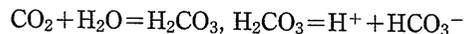
堆積物中の金属イオンを溶出させるのに、EDTAで錯形成させ分離する方法も良く使用される(Goldberg and Arrhenius, 1958; Farrah and Pickering, 1978; Farrah et al., 1979; Agemian and Chau, 1976; 伊藤, 1981; 伊藤, 1982)。EDTAは多くの金属イオンと高い錯形成定数を有しており、抽出には有効であろうが、反応が遅くその後の金属イオンの分析の妨害になることがある(Chester and Hughes, 1967)。

#### 塩化アンモニウム

Lowson et al. (1986)は、ラテライト質試料中の可溶性成分及びイオン交換性成分の抽出に、0.1 M塩化アンモニウム溶液を室温で1日作用させている。塩化アンモニウムは加熱により分解するので、その後の分析に影響を与えない利点を有している。

### ②炭酸塩態

炭酸塩は貝殻だけでなく二次的に形成される炭酸カルシウムがあり、地表面には自生鉱物としての炭酸塩が意外と多い。代表的な炭酸カルシウムの化学反応式とその溶解度は



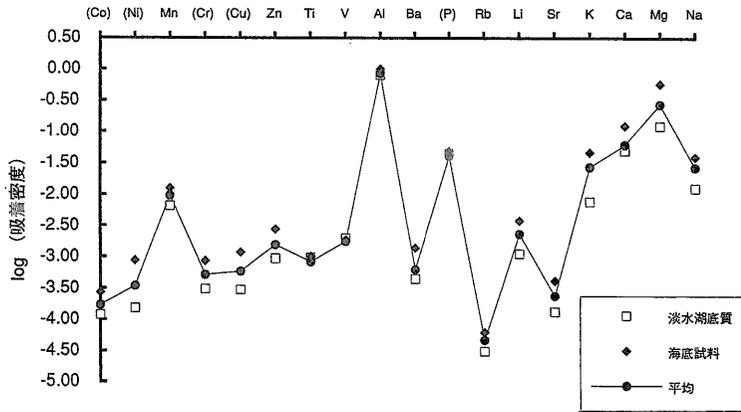
$$\log K_{sp} = 131.601 - 5797.0/T$$

$$-48.7537 \cdot \log T$$

(Sass et al., 1983)

なる関係がある。

炭酸塩を溶かすのには、酢酸ナトリウム/酢酸や陽イオン交換樹脂を用いて行われた。



第3図 淡水湖底質および海底堆積物における元素の吸着密度の一例

酢酸ナトリウム/酢酸(pH5.0)

炭酸カルシウムに酸をかけると泡を出して溶けることは良く知られている。Hirst and Nicholls (1958)は石灰岩中の碎屑物と非碎屑物とを分離するのに、25%酢酸を使用した。また、Kitano and Fujiyoshi (1980)は海洋堆積物試料に1M酢酸を使用している。しかし、酢酸では作用が少し強すぎて他の成分も溶かし出すおそれがあるため、pHを5.0に調整した酢酸ナトリウムと酢酸の混合溶液で抽出する。Tessier et al. (1979, 1985)をはじめ最近の海洋化学者は本法を使用することが多い。

陽イオン交換樹脂

変わった方法としては、Lloyd (1954)は石灰岩や石灰泥中の炭酸塩の除去に陽イオン交換樹脂を用いている。粉碎した泥状の試料を樹脂の詰まったカラムに流し、カラムの底で粘土鉱物を受けて分離している。酸を使用していないので粘土鉱物を破壊する心配もなく、0.1 N 塩酸で処理した場合の3倍の粘土鉱物が回収できたという。Deurer et al. (1978)は湖底堆積物に本法を適用し、亜鉛が細粒の炭酸塩フラクションに濃集していることから、人間活動によってもたらされた流入亜鉛の固定に炭酸塩が大きな役割を担っていることを示している。

③鉄・マンガン酸化物態

鉄やマンガンの酸化物は、Fe(OH)<sub>3</sub>, Mn(OH)<sub>2</sub>等の水酸化物の水分子の付き具合によって多様性を示しており、非常に複雑である。水酸化物は難溶性であり、溶液中では共存するイオンを共沈する。また、その表面は活性であり、種々のイオンを吸着す

ることが知られている。この水和物の表面における吸着特性は、



$$*K_a = \frac{[\text{SOM}^{(z-x)+}][\text{H}^+]^x}{[\text{SOHx}][\text{M}^{z+}]}$$

で与えられる(Balistreri and Murray, 1982, 1983; Tessier et al., 1985)。ここで、SOHxは表面活性部位を、SOMは吸着態を、\*Kaは見かけの平衡定数を示す。以下、価数の表示は省略する。ここで、水酸化鉄として存在する鉄濃度を[Fe]<sub>total</sub>とし、水酸化鉄単位当たりの活性部位の数をnとすると、

$$[\text{SOHx}] + [\text{SOM}] = [\text{SOHx}]_{\text{total}} = n \cdot [\text{Fe}]_{\text{total}}$$

吸着密度Γを  $\Gamma = [\text{SOM}] / [\text{Fe}]_{\text{total}}$

$$\text{とすると、} *K_a = \Gamma \cdot [\text{H}^+]^x / \{(n - \Gamma) \cdot [\text{M}]\}$$

$$\Gamma = n \cdot *K_a \cdot [\text{M}] / \{ *K_a \cdot [\text{M}] + [\text{H}^+]^x \}$$

となり、溶液のイオン組成・pHに大きく依存していることが分かる。海水・河川水中濃度を溶液濃度と仮定して、筆者が海底堆積物および淡水湖底質試料を用いて分析を行い吸着密度を見積もった例を、第3図に示した(Kanai, 1994)。マンガンやアルミニウムは、比較的高い密度で吸着していることがうかがえる。

熱力学的なモデル計算や実測データなども次第に蓄積されつつあり、溶液と固相との界面反応・元素の除去過程・地球化学的サイクルの研究にも有用な情報を提供している。例えば、水和鉄酸化物による銅・鉛(Swallow et al., 1980)、亜鉛(Tessier et al., 1989)、ウラン(Hsi and Langmuir, 1985)の吸着に関する研究や、水和マンガン酸化物に関する研究(Murray, 1975; Loganathan and Burau, 1973)等が

あり、環境における有害金属の評価(Lion et al., 1982; Davies-Colley et al., 1984)や放射性廃棄物の処理に絡んだ研究にも基礎的な知見を与えている。

このような鉄・マンガン酸化物態の溶解には、塩酸ヒドロキシルアミン/25%酢酸、アスコルビン酸/酢酸、シュウ酸アンモニウム/シュウ酸、亜二チオン酸ナトリウム、タイロン等、多くの試薬が検討されている。

#### 塩酸ヒドロキシルアミン/25%酢酸

Chester and Hughes (1967)は、遠洋性堆積物の鉄・マンガンノジュールの鉄・マンガン部分を溶かし出すのに、塩酸ヒドロキシルアミン( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )と酢酸の混合溶液を使用した。25%酢酸のみでは $100^\circ\text{C}$ でも鉄の溶出が不完全で、1 M 塩酸ヒドロキシルアミンではマンガンは溶けるが鉄は半分しか溶けないという。彼らは1 M 塩酸ヒドロキシルアミン/25%酢酸を室温下で、1 Mを0.02 Mにした時には $100^\circ\text{C}$ ではほぼ定量的に抽出されることを示した。この処理においてアパタイト、バライト、長石、角閃石、雲母、ジルコン、海緑石、ゼオライトは少しも影響を受けず、イライト、モンモリロナイト、カオリン、クロライト等の粘土鉱物やオパールはわずか数%程度が溶解した。この条件下ではカルサイトやアラゴナイトは完全に溶け、ドロマイトも40%が溶けているので、前もってこれらを分離しておくことが重要であろう。

Ross et al. (1985)は、粘土鉱物や土壌中の鉄やアルミニウムを抽出するため、シュウ酸アンモニウム/シュウ酸と塩酸ヒドロキシルアミンとの比較検討を行った。その結果、後者のpHが前者よりも低いにもかかわらず粘土鉱物のクロライトを壊さず適用可能であることを示した。

マンガンノジュールや海洋堆積物の研究に、1 M 塩酸ヒドロキシルアミン/25%酢酸、0.04 M 塩酸ヒドロキシルアミン/25%酢酸等が使用され、堆積物中の遷移金属元素が海水から鉄・マンガン酸化物に取り込まれて存在していると推定している(Takematsu, 1978; 1979; Kitano and Fujiyoshi, 1980). Kitano and Fujiyoshi (1980)はモンモリロナイトやカオリン、クロライトなどの粘土鉱物にも適用し( $100^\circ\text{C}$ , 6時間)、カドミウム、銅、マンガン、鉄の溶出量を調べた。その結果、銅が比較的多くこのフラクションで溶出し、全含有量の約12から

31%程度であることを明らかにした。

鉄とマンガンの水酸化物は共に塩酸ヒドロキシルアミンに可溶であるが、濃度・pH・反応時間等の条件によって溶け方に多少の違いがある。例えば、0.1 M 塩酸ヒドロキシルアミン/0.01 M 硝酸(pH2)を30分作用させると、平均してマンガン酸化物が85%、鉄酸化物が5%溶け出る(Chao, 1972)。この特性を利用して鉄とマンガンとを分別することにより、それぞれの元素と相関関係を持つ地球化学的に有為な知見が得られるであろう。

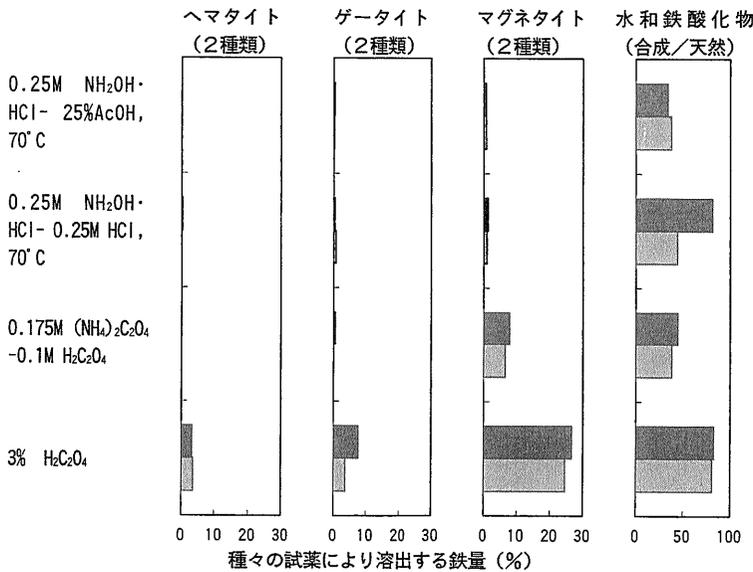
Young and Harvey (1992)は、pHの異なるいくつかの湖の表層堆積物に0.01N  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ /0.01N  $\text{HNO}_3$ を0.5時間作用させて抽出したフラクションと、0.04N  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ /25%  $\text{AcOH}$ を $95^\circ\text{C}$ で6時間作用させて抽出したフラクションとを比較した。酸性湖では中性的な湖に比べ前者より後者のフラクションでより多くの微量金属元素が溶出し、中性的な湖では前者のフラクションで多く溶出する事を示し、環境の相違による元素の存在状態の違いを見いだしている。

#### アスコルビン酸/酢酸

伊藤(1981, 1982)は、還元剤として塩酸ヒドロキシルアミンの代わりにアスコルビン酸を使用することを提案し、0.1 M アスコルビン酸/2.5%酢酸を河口域底泥の分析に使用した。塩酸ヒドロキシルアミンを使用した場合、鉄の溶出率は液のpHに大きく依存するがマンガンはそれほどでもなく、アスコルビン酸では両者ともpHに大きく依存した。pHが低いと結晶格子を壊すおそれがあるが、塩酸ヒドロキシルアミンよりpHの高いpH2.2程度のアスコルビン酸でも溶出可能なため、河口域底泥の分析に使用された。マンガンノジュールでは浸出率が15%減となるので、注意が必要であろう。

#### シュウ酸アンモニウム/シュウ酸(Tamm法)

土壌・粘土学分野では、非晶質の鉄を溶解して粘土などを精製するために、Tamm法と呼ばれるシュウ酸アンモニウム—シュウ酸混合溶液(acid ammonium oxalate)が使用されてきた(Tamm, 1922)。Chao and Zhou (1983)は、0.175 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4^-$  0.1 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 条件で検討し、ヘマタイト、ゲータイトはほとんど溶けないが、マグネタイトがかなり溶ける(1時間で10%、4時間で20%)ことを報告している(第4図参照)。また、マグネタイトの溶解



第4図 各種試薬による鉄鉱物の溶解度 (Chau and Zhou (1983)のデータによる)

には Fe(II) の影響があり、標準のマグネタイトに比べ土壌や堆積物中のマグネタイトは良く溶ける (Rhoton et al., 1981). マグネタイトはシュウ酸塩によって次に述べる DCB 法よりも 12-17 倍も溶け、逆にヘマタイトは DCB に溶けるがシュウ酸塩には溶けない (Gamble and Daniels, 1972).

シュウ酸アンモニウムの代わりにシュウ酸ナトリウムも使用され、鉄・アルミニウム酸化物やアロフェンの除去に適用される (Higashi and Ikeda, 1974; Henmi and Wada, 1976). カオリン, ハロイサイト, メタハロイサイト, モンモリロナイト, ギブサイト, ヘマタイト, ゲータイト等の結晶質粘土はほとんど溶けなかったという。

このように、本法は非晶質の鉄のみならず Al や有機錯体状の Fe, Al を溶解する。珪酸塩鉱物やヘマタイト, ゲータイトはわずかであり、マグネタイトや微細なかんらん石はかなり溶けるといので、非晶質と結晶質の分離に有効であるが、マグネタイトに関しては注意を要する。なお、塩酸ヒドロキシルアミンでは、マグネタイトは溶解しない (Chau and Zhou, 1983; 第4図)。

Tamm 法で日光や紫外線を照射すると反応が加速される。Gad and Riche (1966) は UV 光を当てて実験を行い、還元性堆積物の碎屑物と非碎屑物とを分離した。わずかなシリカが溶解したが、粘土鉱物への影響は少なかったという。

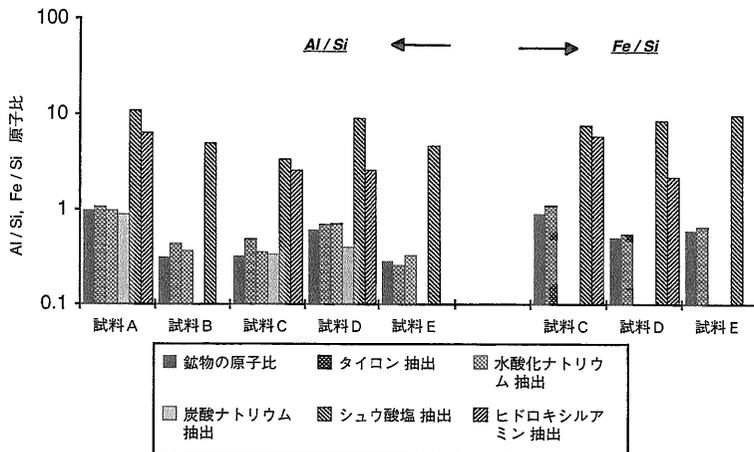
この他にも、シュウ酸と亜鉛, シュウ酸とマグネシウム等の組み合わせも報告されているが、一般的でないのでここでは割愛させていただく。

#### 亜二チオン酸ナトリウム, DCB

鉄の酸化物は、亜二チオン酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) によっても溶解する。Mitchell and Mackenzie (1954) は構成鉱物の結晶格子に存在しない free iron oxide を溶解するために詳細な検討を行っている。先に述べたシュウ酸アンモニウムを用いる Tamm 法や酒石酸アンモニウムアルミニウムを用いる Dion 法等と比較し、抽出液の分析が容易である、粘土鉱物の変質が少ない等の利点を指摘している。彼らは pH 合わせに NaOH を使用した。更に、Dion 法では抽出が不十分であり、日光を当てたシュウ酸アンモニウム法では Si, Al, Fe いずれも多く溶出し、粘土鉱物の破壊の可能性を指摘している。彼らによると、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (pH3.5) を用いると X線回折で無定形酸化鉄と同定された試料はほとんどが溶け、200メッシュ以下のゲータイトは71%が溶出した。

Anderson and Jenne (1970) は、標準粘土中の free iron oxide をクエン酸-亜二チオン酸溶液で抽出し、その際の溶解速度の解析から、表面を被覆する酸化物と個々の酸化物粒子のような異なる2種類の相があることを推測している。

一方、Mehra and Jackson (1960) は土壌や粘土試



第5図 タイロン，水酸化ナトリウム，炭酸ナトリウム，シュウ酸塩，塩酸ヒドロキシルアミン等の各種抽出試薬による超微細試料からの Al, Fe, Si 溶出

料から鉄を除くのに、亜二チオン酸ナトリウム/クエン酸塩/炭酸水素ナトリウム系とし、pHを7.3とするのが最適であるとしている。Dithionite-Citrate-Bicarbonate solutionの頭をとってDCB溶液と略されることもある。本法では、FeSやSの沈澱が生じることがなく、従来法では数時間要した処理が15-60分で行われる。ヘマタイト結晶が2分で数百mg溶け、ゲータイト結晶はもっとゆっくりで15分の処理回数で溶けたという。Lowson et al. (1986)も、ラテライトの風化帯試料中の結晶質鉄鉱物を抽出するために本法を適用している。しかし、Gamble and Daniels (1972)は、DCBが石英や珪酸塩粘土にも攻撃をする危険を指摘している。

#### タイロン(Tiron)

タイロン( $C_6H_4Na_2O_8S_2$ )は、鉄、モリブデン、ニオブ、チタン等の呈色試薬として使用されているが、非晶質の鉄やアルミニウム、シリカを抽出するのに使用され始めた(Biermans and Baert, 1977; Kodama and Ross, 1991)。今まで述べてきた抽出法と比べ、液のpHが10.5とかなり高いのが特徴である。このpHで80°Cの条件下で1時間反応させると、ハロイサイトは変化せずギブサイトは13%が溶けたという(Biermans and Baert, 1977)。Kodama and Ross (1991)は更に検討を進め、従来法では別の試薬(後で述べる水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等)で抽出していたアルミニウム、シリカも鉄と同時に抽出され、従来法の水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、シュウ酸塩、DCBを用いる方法

と比べ、タイロン法ではこれらを組み合わせたのと同等の抽出が可能であるとしている。

第5図は、タイロン法、水酸化ナトリウム法、炭酸ナトリウム法、シュウ酸塩法、ヒドロキシルアミン法を用いて超微細粉碎鉱物を抽出した結果を原子比で示したものである。前3法のAl/Si比は鉱物本来の原子比と良い一致を見せているが、後の2法のそれはかなり高い値を示している。Fe/Si比についてもタイロン法は鈹物の原子比とほぼ等しい値であるが、後の2法はやはり高い値を示している。このように、タイロン法は非晶質物質のアルミニウム、珪素、鉄すべてについて均等に抽出していることがわかる。

タイロン法では、非晶質成分やアルミニウム、珪素、さらに鉄などを溶かすのに1回の操作で十分である。また、鉄を抽出するシュウ酸塩法はマグネタイトも抽出してしまう問題点があるが、タイロン法ではほとんど抽出されない。

#### ④非晶質シリカ、アルミニウム

粘土鉱物を粉末X線回折法で研究する場合、共存する非晶質物質によって回折スペクトルがきれいにとれず、鉱物同定が困難であることが多い。このような非晶質のシリカやアルミニウムを除去するために、アルカリ溶液を使用する方法や先に述べたシュウ酸塩法、タイロン法が使用されている。

#### 水酸化ナトリウム

水酸化ナトリウムを反応させると、無定型シリカ

やアロフェン等が溶ける。例えば、0.5N NaOH で水浴上4時間反応させると、400 mg のオパールシリカ、90 mg のクリストパライト(2 ミクロン以下)、57 mg の石英(2 ミクロン以下)が溶ける(Foster, 1953)。また、0.5N NaOH で2.5分煮沸させると、アロフェンのほとんどが溶ける(Hashimoto and Jackson, 1960)。カオリン、モンモリロナイトは、2.5分では溶けないが、80分ではそれぞれ50%、25%が反応する。ギブサイトや低結晶性ハロイサイトも、煮沸0.5N NaOH で溶けてしまう(Higashi and Ikeda, 1974)。カオリン、ハロイサイトは500°Cで脱水させると非晶質となり、本法で溶解可能であるが、モンモリロナイト、クロライトはこの処理を行ってもわずかしか溶解しない。

#### 炭酸ナトリウム

先に述べた水酸化ナトリウム法は結晶格子のアルミニウム、珪素まで溶かしてしまうことが指摘されている(Kodama and Ross, 1991)。炭酸ナトリウム法では、結晶質粘土鉱物はほとんど溶けない。しかし、本法は抽出容量が小さいため長時間繰り返し抽出する必要がある。例えば、Mitchell and Farmer (1962)は、土壌中の非晶質物質と結晶質アルミノ珪酸塩とを分離するため、5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で4時間水浴上で反応させ、これを12回ほど繰り返している。Follett et al. (1965a)は5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いて室温で16時間抽出を3-4回繰り返し、その後水浴上で2時間抽出を3回繰り返している。

Lowson et al. (1986)は、風化ラテライトにおけるウラン系列核種の分布を研究するため非晶質アルミナ・シリカフラクションの分離に本法を適用し、このフラクションにウランがわずか2%しか存在せず、ほとんどが鉄の相と残さ部分に存在していることを明らかにしている。

#### ⑤硫化物

硫化物は還元的環境で固定されたと考えられるので、酸化的溶液によって分解・抽出される。その試薬には過酸化水素水や塩酸が使用されている。

#### 過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Kitano and Fujiyoshi (1980)は、pH2の30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を35°C 3時間反応させて硫化物態の溶出を行った。このフラクションには有機物・有機錯体も同時に抽出される。Kitano et al. (1980)は、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

/0.05N HClで堆積物中のパイライトを溶解している。伊藤(1981, 1982)は、3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/25% AcOHで大部分のパイライトが溶解することを実験で示している。硫化鉄、硫化銅、硫化鉛、硫化亜鉛は、3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/2.5% AcOHを室温、一日の条件下で反応させると、それぞれ50%、98%、89%、92%が溶解したという。

#### 塩酸

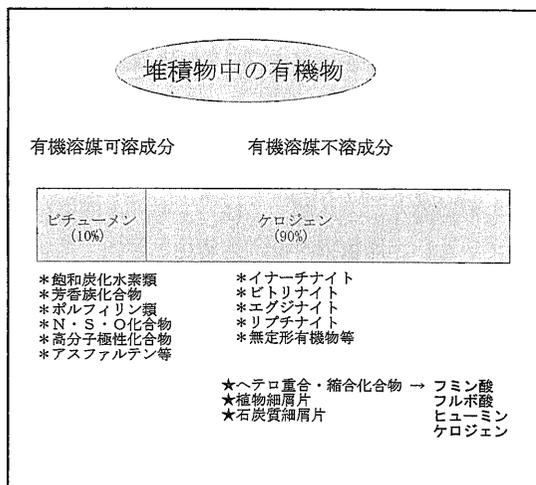
金属硫化物のほとんどは、アルカリ金属元素と一部のアルカリ土類金属元素を除いて(これらは水に可溶)、酸に可溶性化合物である。

Kitano et al. (1980)は、0.1N HCl中で空気を12時間バブリングさせて、有機錯体や珪酸塩中の重金属を溶出する事なく硫化物を抽出しようとした。FeSはこの操作で抽出されるが、Cuを除く重金属の有機錯体からも溶出する可能性を指摘している。なお、パイライトは抽出されない(伊藤, 1981)。

#### ⑥有機物態

環境における有機金属錯体は複雑であり、その純粋な有機体化合物をすべて同定する事は困難に近い。良く知られている有機金属錯体は、私達の血液中存在するヘモグロビン(Fe)、各種酵素、ヘモシアニン(Cu)、クロロフィルのようなものである。堆積物中にある有機物はだまかに分類すると第6図のようになる(田口, 1987)。有機金属錯体を形成する高分子有機物は、便宜的に有機物の分子量や酸・アルカリに対する性質でフルボ酸・フミン酸などと分けられているに過ぎない。フルボ酸は幾分水に可溶であり、分子量は約1000とされている。一方、フミン酸は酸に不溶で分子量もフルボ酸よりもずっと大きく約150,000と見積もられている。これらの主な官能基はカルボキシル基(-COOH)および水酸基(-OH)であり、これが金属イオンに対する配位子として機能している。今後、有機地球化学の見地から詳細な検討が進むことであろう。

また、有機金属錯体は堆積物のみならず、溶液中でも重要な働きをしている。海水中では多くの微量金属イオンが天然の有機物と錯体を作っており、特に銅では溶存種の99%以上が有機体配位子と錯体を形成して存在している。モデルによると主要なEDTAタイプの配位子と植物プランクトンから生ずる少量のDTPA(ジエチレントリアミン五酢酸)



第6図 堆積物中の有機物の分類例(田口(1987)を改変)

タイプの配位子が推定されている(Hirose, 1994). また, Mackey and Zirino (1994)は層状になったコロイド状の金属—有機物錯体である『玉葱モデル』を提唱しており, その存在状態は溶液化学の面でも関心の高い分野である.

このような有機物の分解には, 過酸化水素水の他に水酸化アルカリ, 有機溶媒, 次亜塩素酸ナトリウム, ピロリン酸ナトリウム等が使用されている.

#### 過酸化水素水

微酸性とした30%過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が有機物の分解に使用されている. 土壌・粘土学の分野では, 試料の前処理法として過酸化水素水処理が行われている. 本法では, 有機物の分解が不十分であったり, 硫化物も同時に抽出される可能性がある. 濃硝酸や過塩素酸を使用した分解法は有機物の完全分解が可能であるが, 特異性が少なく, また, 珪酸塩格子を破壊するおそれがあるため使用されない.

Tessier et al. (1979, 1985)は硝酸酸性(pH2) 85°C 5時間の条件で, Kitano and Fujiyoshi (1980)は35°C 3時間, Kitano et al. (1980)は塩酸酸性で加温している.

#### 水酸化ナトリウム, 水酸化アンモニウム

Schnitzer et al. (1988)は, 粘土に付随する有機物を抽出するのに0.5 M NaOHを窒素雰囲気下で一日作用させた. そのほとんどはフルボ酸であったという. Luoma (1986)やYoung and Harvey (1992)は, 河口域の堆積物や湖底表層堆積物の有機物を抽出するのに1 M アンモニア水溶液を1週

間作用させている. Luoma (1986)によると, 銅の酢酸抽出量とアンモニア抽出量の合計は1 M 塩酸抽出量と良い一致を示し, 彼らの試料では有機態と無機態の銅の分別に有効であったという. しかし, 本法が全ての試料で可能というわけではなく, イオン交換性の分別方法を含めて試料による注意が必要であろう.

#### ヘキサン, クロロホルム, ペンタン等

Schnitzer et al. (1988)は, n-ヘキサン, クロロホルムを用いて有機物の抽出を行った. この操作で抽出された有機物は, 炭素数16から35まで及びn-アルカン, 長鎖アルコール, より複雑な直鎖化合物であったという. 彼らは土壌中でのプロファイルから, 長鎖直鎖化合物は動きにくく粘土層間に入り込めるのはフルボ酸であろうと推定している.

#### 次亜塩素酸ナトリウム, ピロリン酸ナトリウム

試料に硫化物やマンガノ酸化物が含まれる場合, 過酸化水素水では有機物と共にそれらも反応してしまうために使用できないので, 代わりに次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)やピロリン酸ナトリウム(Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)の使用が提案されている(Papp et al., 1991). 彼らは, 硫化物や酸化物に対する反応とピート(有機物)に対する反応とを比較して, 鉄・マンガノ・亜鉛・銅における試薬の選択性を検討した. 次亜塩素酸ナトリウムは有機物に対して効果的であったが, アルカリ性であるために沈澱を生じたという. ピロリン酸ナトリウムは有機物と結合した鉄・亜鉛・マンガノに効果的であったが, 銅の回収率が低いことを指摘している. しかし, 両者とも硫化物・酸化物に対する作用は全金属イオンの0.2-8.7%程度に過ぎず, 過酸化水素水よりも有機体結合金属に対する選択性ははるかに高い.

#### ⑦珪酸塩態

結晶格子を作っている珪酸塩で, 種々の処理を行った後の残さとも言える. 熔融法や酸分解法等の通常の岩石の分析法が適用される.

#### 熔融法

炭酸アルカリや水酸化アルカリなどのアルカリを用いて熔融する. 多くの鉱物がこの処理によって溶液化されるが, その溶液は塩濃度が高いため, 溶液の化学分析に不都合を生ずることもある.

#### 混酸法

珪酸塩はフッ化水素酸によって分解されるので、フッ化水素酸と他の強酸とを混合して使用される。筆者は  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$  混酸を良く使用している。主成分であるシリカが揮散してしまうので、得られた溶液の塩濃度は低く、微量成分の分析に妨害とならない。一部の鉱物が混酸だけでは完全に溶液化しないので、その不溶成分についてのみ溶融すれば、全体の塩濃度を低く保ったまま溶液化する事が可能である。

## 6. 分別溶解法と状態分析法

分別溶解法は、バルクの元素ではなく各々異なる性質を持つ集合体として元素を分け、構成物の状態を知る手段となっていることがおおよそお分かりになったと思う。すなわち、分別溶解法は状態分析法の一つとみて良い。状態分析法については別の機会に詳しく紹介している(金井, 1995)のでここではカップリング法について簡単に触れたい。

分別溶解法では一回一回抽出操作をしてその組成分析を行っていたが、カップリング法というのはこの分離操作と計測手段とを組み合わせ、オンラインで(連続的に)、もしくはオフラインで分析する手法である。コンバインド法(武藤, 1993)、もしくは hyphenated technique とも呼ばれている(Donard and Martin, 1992)。

分離操作では今まで述べてきた抽出法や各種クロマトグラフィー、電気泳動法等が使用される。計測法は、各フラクションに分割されて少量・超低濃度となっているので高感度分析法を使用する。例えば、原子吸光法、ICP 発光分光法、ICP 質量分析法(ICP-MS)、中性子放射化分析法(NAA)、荷電粒子励起 X 線分析(PIXE)等がある。このようなカップリング法は、溶液中に共存する自由イオンや複合イオン、錯体イオン等を価数や化学形態によって分離した研究例しか今のところないが、今後固体試料から連続して形態別にオンラインで分析するような機器が開発されていくことを期待している。

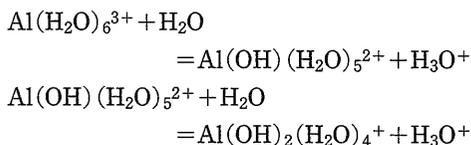
堆積物における形態別分析については、古くから農学・土壌学の分野で“可給態”，すなわち植物の栄養分として利用可能な状態の元素という概念があった。また、ヒ素や水銀等は化学状態によってその毒性が異なるため、環境においてはその形態別分析

が重要視されている。この可給態元素の抽出分離法としては、今まで述べたような0.1 M 塩酸抽出法、1 M 酢酸アンモニウム抽出法、キレート抽出法、酸性シュウ酸アンモニウム抽出法や、注目元素に特有な各種抽出法が利用されている。しかし、抽出法とその形態的なことに関してはハッキリと関連付けられていない。堆積物の分別溶解法と同様、系統的な研究が望まれている。

## 7. 分析機器による状態分析

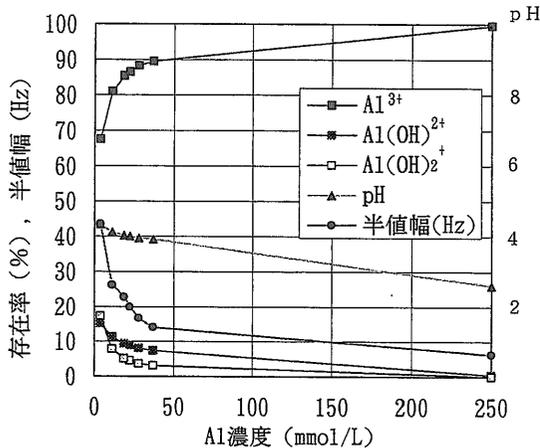
機器分析法は、原子・分子の持つ物理化学的な情報に基づいて分析がなされているため、状態分析は機器分析の得意とするものの一つである。赤外吸収分析(IR)、核磁気共鳴(NMR)、メスバウアー分光分析、X 線分光分析等、幾つもの手法があり、それについて一つ一つ紹介していく訳にもいかない。分光分析における状態分析の例としてメスバウアー分光分析および蛍光 X 線分析の例を既に紹介しており(金井, 1987)、非晶質物質を対象とした各種 X 線分析や電顕分析は丸茂(1995b)等で詳述されているので、ここでは NMR を用いた研究例について示すとどめる。

アルミニウムは地質試料においては主要元素の一つである。溶液中では  $\text{Al}^{3+}$  と考えているが、実際には  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  のような形の水和した状態である。アルミニウムの濃度・pH が変化すると、水和状態に変化が現れる。Bertsch et al. (1986)は、この変化を Al-27を用いる NMR で追跡・定量した。その結果を第 7 図に示したが、pH が上がると、



の反応によってモノヒドロキソアルミニウムイオンおよびジヒドロキソアルミニウムイオンが増大し、NMR 信号の半値幅も増大していくのが分かる。さらに、ポリマー状の化学種  $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_2^{7+}$  やダイマー  $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$  の生成条件等についても検討し、第 8 図に示した生成機構を推定している(Bertsch et al., 1986; Bertsch, 1987)。

イモゴライトやアロフェン等のアルミニウムの存



第7図 溶液中のアルミニウムの形態別存在率とNMR測定における信号の半値幅(Bertsch et al. (1986)のデータを使用)

在形態についても、Al-27を用いる高分解能固体NMRで解析し、加熱による変質過程や構造の解明が行われている(Wilson et al., 1988; MacKenzie et al., 1989; MacKenzie et al., 1991). 水和アルミノ珪酸塩であるイモゴライトは6配位8面体のAlであるAl-O(OH)シートからなっていることをNMRスペクトルは示唆している. 熱的脱水過程では6配位から5配位が優勢となる変化も追跡された. 300°Cまで八面体構造を保持し、500°Cまでほとんど変化がみられなかったが、それ以上の温度では約25%が四面体構造に変わるという. そのNMRスペクトルを第9図に示した.

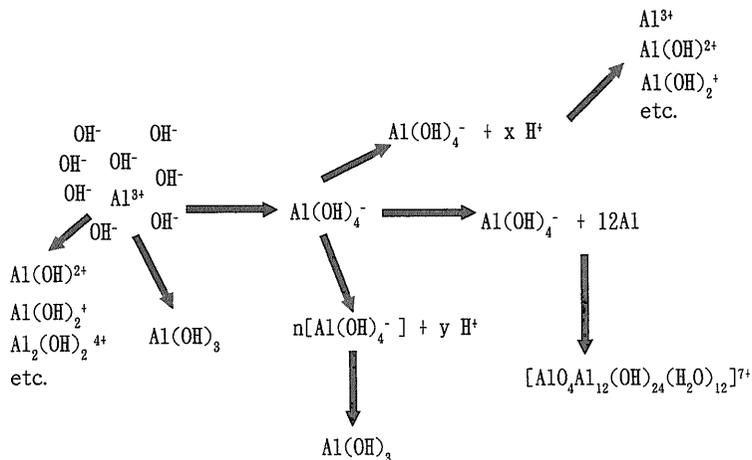
このような状態の解析は化学的な分別溶解法では

困難で、物理化学的手法によって初めて得られる情報で、機器分析法の有用性の一つはそこにあるといえる.

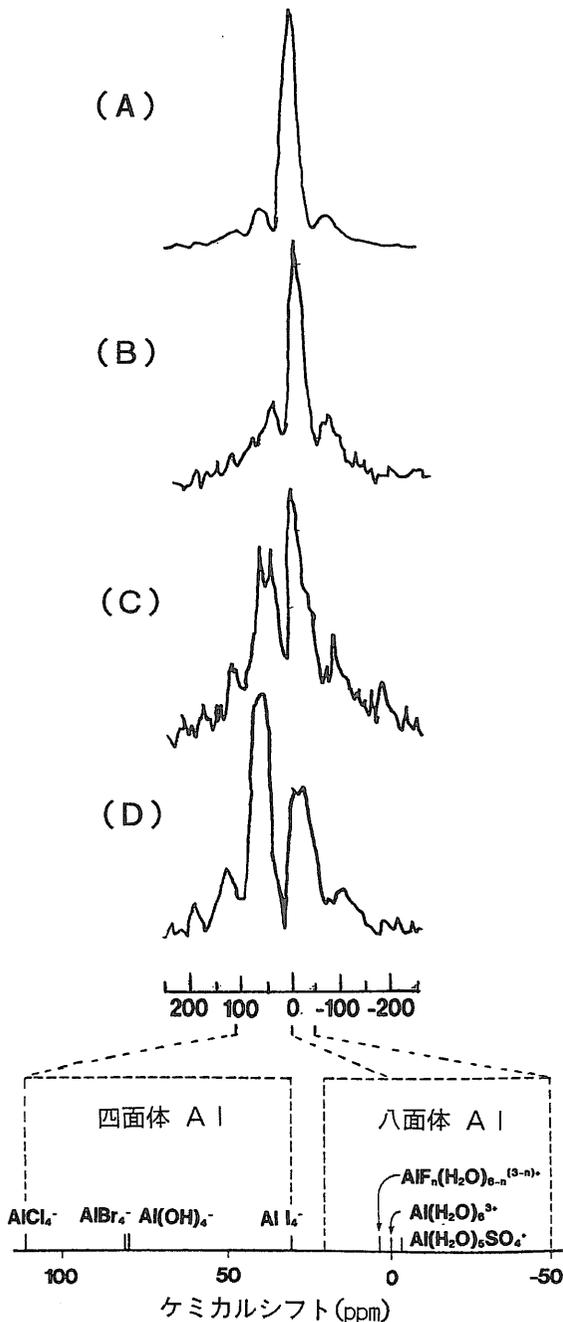
### 8. 終わりに

以上、堆積物に应用されるいくつかの分別溶解法とその応用例について述べてきた. 研究者により種々の方法があるためすべての手法を網羅できず、またその能力もなかったことをまずお詫びしておきたい.

はじめに述べたように、分別溶解法は堆積物に存在する様々な元素をその存在状態によって分離する手法の一つにすぎないが、これが全てではない. 使用する試薬の種類や濃度・反応温度・反応時間等によって結果はまちまちである. それは、手法が「化学」的であるからである. 目的に応じて手法・条件を選択するのも必要であろうが、今後ある程度の“標準的”手法として収斂していくのではないかと考える. 特に、環境行政においてはデータの相互比較が重要となるためその必要性は強い(Shea, 1988). 既に、ヨーロッパの土壌・堆積物関係の先導的研究者はBCR (the Community Bureau of Reference)の支援の受けてワークショップを持ち、3段階の抽出法を共通のスキームとして提案している(Ure et al., 1993; Quevauviller et al., 1993; Thomas et al., 1994). また、地質調査所でも平成7年度より資源環境技術総合研究所・中国工業技術研究所と共同で有害金属の抽出試験法の高度化に関する研究



第8図 アルミニウムイオンの水和物およびポリマーの生成機構の推定例(Bertsch (1987)による)



第9図 イモゴライトの未処理・加熱処理後のAl-27NMR スペクトルの変化(MacKenzie et al. (1989)および Bertsch et al. (1986)による)  
 (A) : 未処理試料 ; (B) : 300-400°C, 15分  
 (C) : 800°C, 15分 ; (D) : 1200°C, 15分

に着手する予定である(寺島・今井, 私信). 今後, 我が国でも標準化が検討されていくものとする。

一方で, 地球表層をおおう堆積物は種々の鉱物, 非晶質物質, 有機物, 超微細粒子等の混合物で, その物理的・化学的特質は多様性を極めている. 堆積物の地球化学的サイクルの把握, メカニズムの解明, 自然環境の浄化・保持を含む効果的利用のためには, 堆積物の構成物質を選択的に分離し, 個々の特質を解明していくことが必要である. こうした目的の分離手法として大いに有効な選択的分別溶解法は, ここ数十年の間にいくつかの手法が開発され, 検討され改良されてきた. しかし, 選択性に関してはまだまだ問題点も多い. 今後, 新たな選択性を持つ試薬の開発・適用・検証・評価がなされると同時にオンラインで自動分析可能な機器の開発がなされ, 種々の堆積物ならびにそれを構成する超微細・非晶質物質等についての詳細な知見が得られることが期待されている.

文 献

Agemian, H. and Chau, A. S. (1976): *Analyst*, **101**, 761-767.  
 Anderson, B. J. and Jenne, E. A. (1970): *Soil Sci.*, **109**, 163-169.  
 Balistrieri, L. S. and Murray, J. W. (1982): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1253-1265.  
 Balistrieri, L. S. and Murray, J. W. (1983): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1091-1098.  
 Belzile, N., Lecomte, P. and Tessier, A. (1989): *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1015-1020.  
 Bertsch, P. M., Barnhisel, R. I., Thomas, G. W., Layton, W. J. and Smith, S. L. (1986): *Anal. Chem.*, **58**, 2583-2585.  
 Bertsch, P. M., Thomas, G. W. and Barnhisel, R. I. (1986): *Soil Sci. Am. J.*, **50**, 825-830.  
 Bertsch, P. M. (1987): *Soil Sci. Am. J.*, **51**, 825-828.  
 Biermans, V. and Baert, L. (1977): *Clay Miner.*, **12**, 127-135.  
 Bradshaw, P. M. D., Thomson, I., Smee, B. W. and Larsson, J. O. (1974): *J. Geochem. Explor.*, **3**, 209-225.  
 Chao, T. T. (1972): *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **36**, 764-768.  
 Chao, T. T. and Zhou, L. (1983): *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 225-232.  
 Chester, R. and Hughes, M. J. (1967): *Chem. Geol.*, **2**, 249-262.  
 Davies-Colley, R. J., Nelson, P. O. and Williamson, K. J. (1984): *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 491-499.  
 Deurer, R., Forstner, U. and Schmoll, G. (1978): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 425-427.  
 Donard, O. F. X. and Martin, F. M. (1992): *Trends Anal. Chem.*, **11**, 17-26.  
 Farrah, H. and Pickering, W. F. (1978): *Water Air Soil Pollut.*, **9**, 491-498.  
 Follett, E. A. C., McHardy, W. J., Mitchell, B. D. and Smith, B. L. F. (1965a): *Clay Minerals*, **6**, 23-34.  
 Follett, E. A. C., McHardy, W. J., Mitchell, B. D. and Smith, B. L. F. (1965b): *Clay Minerals*, **6**, 35-43.

- Foster, M. D. (1953): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**, 143-154.
- Gad, M. A. and Riche, H. H. L. (1966): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 841-846.
- Gamble, E. E. and Daniels, R. B. (1972): *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **36**, 939-943.
- Gibbs, R. J. (1973): *Science*, **180**, 71-73.
- Goldberg, E. D. and Arrhenius, G. O. S. (1958): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**, 153-212.
- Hashimoto, I. and Jackson, M. L. (1960): *Clays Clay Miner.*, **7**, 102-113.
- Henmi, T. and Wada, K. (1976): *Am. Mineral.*, **61**, 379-390.
- Higashi, T. and Ikeda, H. (1974): *Clay Sci.*, **4**, 205-211.
- Hirose, K. (1994): *Anal. Chim. Acta*, **284**, 621-634.
- Hirst, D. M. and Nicholls, G. D. (1958): *J. Sed. Petrol.*, **28**, 468-481.
- Hsi, C-K. D. and Langmuir, D. (1985): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1931-1941.
- 伊藤和男(1981): *分析化学*, **30**, 518-524.
- 伊藤和男(1982): *分析化学*, **31**, 657-662.
- 金井 豊(1987): *地質ニュース*, no. 396, p. 14-25.
- 金井 豊(1995): *地質ニュース*, no. 493, p. 42-54.
- Kanai, Y. (1994): *Bull. Geol. Surv. Japan*, **45**, 625-654.
- Kheboian, C. and Bauer, C. (1987): *Anal. Chem.*, **59**, 1417-1423.
- Kitano, Y., Sakata, M. and Matsumoto, E. (1980): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1279-1285.
- Kitano, Y. and Fujiyoshi, R. (1980): *Geochem. J.*, **14**, 113-122.
- 児玉秀臣(1995): *地質ニュース*, no. 496, p. 26-35.
- Kodama, H. and Ross, G. J. (1991): *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 1180-1187.
- Lion, L. W., Altmann, R. S. and Leckie, J. O. (1982): *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 660-666.
- Lloyd, R. M. (1954): *J. Sed. Petrol.*, **24**, 218-220.
- Loganathan, P. and Burau, R. G. (1973): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1277-1293.
- Lowson, R. T., Short, S. A., Davey, B. G. and Gray, D. J. (1986): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1697-1702.
- Luoma, S. N. (1986): *Marine Chem.*, **20**, 45-59.
- MacKenzie, K. J. D., Bowden, M. E., Brown, W. M. and Meinhold, R. H. (1989): *Clays Clay Miner.*, **37**, 317-324.
- MacKenzie, K. J. D., Bowden, M. E. and Brown, W. M. (1991): *Clays Clay Miner.*, **39**, 337-346.
- Mackey, D. J. and Zirino, A. (1994): *Anal. Chim. Acta*, **284**, 635-647.
- Malo, B. A. (1977): *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 277-282.
- 丸茂克美(1995a): *地質ニュース*, no. 496, p. 11-18.
- 丸茂克美(1995b): *地質ニュース*, no. 496, p. 50-56.
- Maynard, D. E. and Fletcher, W. K. (1973): *J. Geochem. Explor.*, **2**, 19-24.
- Mehra, O. P. and Jackson, M. L. (1960): *Clays Clay Miner.*, **7**, 317-327.
- Mitchell, B. D. and Farmer, V. C. (1962): *Clay Miner. Bull.*, **5**, 128-144.
- Mitchell, B. D. and MacKenzie, R. C. (1954): *Soil Sci.*, **77**, 173-184.
- Murray, J. W. (1975): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 505-519.
- 武藤利雄(1993): *Radioisotopes*, **42**, 661-662.
- Papp, C. S. E., Filipek, L. H. and Smith, K. S. (1991): *Appl. Geochem.*, **6**, 349-353.
- Quevauviller, PH., Rauret, G. and Griepink, B. (1993): *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, 231-235.
- Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Carignan, R. (1986): *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 836-840.
- Rhoton, F. E., Bigham, J. M., Norton, L. D. and Smeck, N. E. (1981): *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 645-649.
- Robinson, G. D. (1984): *Chem. Geol.*, **47**, 97-112.
- Ross, G. J., Wang, C. and Schpli, P. A. (1985): *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, 783-785.
- Sass, E., Morse, J. W. and Millero, F. J. (1983): *Amer. J. Sci.*, **283**, 218-229.
- Schnitzer, M., Ripmeester, J. A. and Kodama, H. (1988): *Soil Sci.*, **145**, 448-454.
- Shea, D. (1988): *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1256-1261.
- Swallow, K. C., Hume, D. N. and Morel, F. M. M. (1980): *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1326-1331.
- 田口一雄(1987): *堆積学研究会報*, **26**, 1-24.
- Tamm, O (1922): *Medd. Skogsforskinst. Stockh.*, **19**, 387-404.
- Takematsu, N. (1978): *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **34**, 242-249.
- Takematsu, N. (1979): *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **35**, 191-198.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. (1979): *Anal. Chem.*, **51**, 844-851.
- Tessier, A., Carignan, R., Dubreuil, B. and Rapin, F. (1989): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1511-1522.
- Tessier, A., Rapin, F. and Carignan, R. (1985): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 183-194.
- Thomas, R. P., Ure, A. M., Davidson, C. M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R. and Lopez-Sanchez, J. F. (1994): *Anal. Chim. Acta*, **286**, 423-429.
- Ure, A. M., Quevauviller, PH., Muntau, H. and Griepink, B. (1993): *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **51**, 135-151.
- Wilson, M. A., Wada, K., Wada, S. I. and Kakuto, Y. (1988): *Clay Miner.*, **23**, 175-190.
- Young, L. B. and Harvey, H. H. (1992): *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1175-1186.

---

KANAI Yutaka (1995): Analytical chemistry and characterization of amorphous materials in sediments—speciation by selective chemical leaching methods—.

---

<受付: 1994年12月26日>