

システム基礎科学実験Ⅱ
地球科学系
～地球環境試料への科学的アプローチ～

グループ : 4班
学生証番号 : 40413
氏名 : 諸町大地
共同実験者 : 堀部直人
本間大士
三瓶雅迪

(目的)

栃木実習にて採集した水・土壌試料を分析し、地球科学的考察を行なうとともに、分析方法の利点・欠点を理解する。

(実験概要)

各班がそれぞれ表 1 に示す試料の解析を、天然水試料に関しては EDTA 滴定法・原子吸光法・ICP-AES、土壌・岩石試料に関しては原子吸光法を用いて解析した。

班	天然水試料		土壌・岩石試料
1	湯元温泉源泉	湯の湖湯滝付近	金精峠森林土壌
2	松木沢未処理水	湯元温泉源泉	光徳牧場土壌
3	松木沢上流	湯の湖棧橋付近	上部石灰岩
4	足尾鉾山前	湯の湖棧橋付近	ドロマイト

(表 1)

(1)天然水試料の分析

①採集現場での測定

採集現場にて簡単な水質調査を行なった結果を表 2 に示す。

	PH	COND 電気伝導度	TURB 濁度	DO 溶存酸素量	TEMP 水温	SAL 塩分濃度	ORP	TDS
湯元温泉源泉	5.56	2.2	1	2.26		0.1	-226	
湯の湖棧橋付近	7.67	0.187	7	7.36	17.3	0	-22	
松木沢見処理水	6.26	26.1	9	12.3	16.2	0	272	0.17
松木沢上流	7.56	6.5	18	11.3	13.7	0	196	
足尾鉾山前	7.61	8.8	16	11.4	16.4	0	227	0.06

(表 2)

②EDTA 滴定法による測定

実験

A. EDTA 標準液の標定

- Zn 44.8mg を溶かした Zn 標準液 250ml を作成した。
- DW 約 90ml に Zn 標準液 10.0ml・緩衝液 2ml・BT 指示薬希釈粉末少量を溶かした。
- b の溶液を EDTA 標準液で滴定した。
- b・c を計 6 回繰り返した。

B. Ca+Mg の定量

- DW 約 70ml に足尾鉾山前水試料 30.0ml・緩衝液 2ml・BT 指示薬を溶かした。
- a の溶液を EDTA 標準液で滴定した。
- a・b を 4 回繰り返した。
- a'. DW 約 90ml に湯の湖棧橋付近水試料 10.0ml・緩衝液 2ml・BT 指示薬を溶かした。

- b'. a'の溶液を EDTA 標準液で滴定した。
 c'. a'・b'を 6 回繰り返した。

C. Ca の定量

- a. DW 約 70ml に足尾銅山前水試料 30.0ml・8mol/l の KOH4ml を溶かし 3分放置した。
 b. a の溶液に NN 指示薬希釈粉末を少量加え、EDTA 標準液で滴定した。
 c. a・b を 3 回繰り返した。
 a'. DW 約 90ml に湯の湖棧橋水試料 30.0ml・8mol/l の KOH4ml を溶かし 3分放置した。
 b'. a'の溶液に NN 指示薬希釈粉末を少量加え、EDTA 標準液で滴定した。
 c'. a'・b'を 3 回繰り返した。

結果

A. EDTA 標準液の標定

滴定結果を表 3 に示す。このうち、ばらつきが 0.05ml 以内に収まっている 3・4・6 回目の結果の平均値をデータとして用いる。

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目
始点	1.75	4.66	10.69	17.80	3.23	6.10
終点	4.66	7.47	13.40	20.53	6.10	8.81
差	2.91	2.81	2.71	2.73	2.87	2.71

単位:ml

(表3)

これより、以下の式より EDTA 標準液の濃度は 10.1mM に相当することがわかった。

$$\frac{44.8(\text{mg})}{65.39(\text{g/mol})} \times \frac{10(\text{ml})}{250(\text{ml})} = \frac{2.71 + 2.73 + 2.71}{3} (\text{ml}) = 0.0101(\text{mol/l})$$

B. Ca+Mg の定量

滴定結果を表 4 に示す。

	足尾銅山前				湯の湖棧橋付近					
	1回目	2回目	3回目	4回目	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目
始点	6.69	7.35	8.11	8.90	1.22	2.51	3.29	4.00	4.70	6.00
終点	7.35	8.11	8.90	9.65	2.51	3.29	4.00	4.70	6.00	6.68
差	0.66	0.76	0.79	0.75	1.29	0.78	0.71	0.70	1.30	0.68

単位:ml

(表4)

このうち、足尾銅山前については 2・3・4 回目、湯の湖棧橋付近については 3・4・6 回目の結果がばらつき 0.05ml 以内に収まっているので、この結果の平均値をデータとして用いる。

これより、各試料の Ca+Mg 濃度を計算すると、

足尾銅山前

$$\frac{\frac{0.76+0.79+0.75}{3}(ml) \times 0.0101(mol/l)}{30(ml)} = 2.58 \times 10^{-4}(mol/l)$$

湯の湖棧橋付近

$$\frac{\frac{0.71+0.70+0.68}{3}(ml) \times 0.0101(mol/l)}{10(ml)} = 7.04 \times 10^{-4}(mol/l)$$

C. Ca の定量

滴定結果を表 4 に示す。

	足尾銅山前			湯の湖棧橋付近		
	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目
始点	11.30	11.81	12.35	9.81	10.30	10.80
終点	11.81	12.35	12.89	10.30	10.80	11.30
差	0.51	0.54	0.54	0.49	0.50	0.50

単位: ml

(表5)

これより、各試料の Ca 濃度を計算すると、

足尾銅山前

$$\frac{\frac{0.51+0.54+0.54}{3}(ml) \times 0.0101(mol/l)}{30(ml)} = 1.78 \times 10^{-4}(mol/l)$$

湯の湖棧橋付近

$$\frac{\frac{0.49+0.50+0.50}{3}(ml) \times 0.0101(mol/l)}{10(ml)} = 5.02 \times 10^{-4}(mol/l)$$

以上の結果をまとめると、表 6 のようになる。

	Ca+Mg	Ca	Mg
足尾銅山前	2.58E-04	1.78E-04	8.00E-05
湯の湖棧橋付近	7.04E-04	5.02E-04	2.02E-04

単位: mol/l

(表6)

単位を ppm に直すと、表 7 のようになる。

	Ca	Mg
足尾銅山前	7.13	1.94
湯の湖棧橋付近	20.12	4.91

単位: ppm

(表7)

③原子吸光法による測定

実験

- DW962ml・13.28M 濃硝酸 8ml・10%La 溶液 30ml を混ぜ、薄め液を作成した。
- Ca・Mg 標準液(1000ppm)5ml をそれぞれ薄め液で薄め 100ppm 標準液を作成した。
- 100ppm 標準液を薄め液で薄め、Ca については $4 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 0.4 \cdot 0.2 \cdot 0.1$ ppm 溶液を、Mg については $0.4 \cdot 0.2 \cdot 0.1 \cdot 0.04$ ppm 標準液を作成した。
- 足尾鉍山前・湯の湖棧橋付近の試料それぞれを薄め液で 10 倍に希釈した。
- 作成した標準液、および希釈した試料を原子吸光分析装置にかけた。

結果

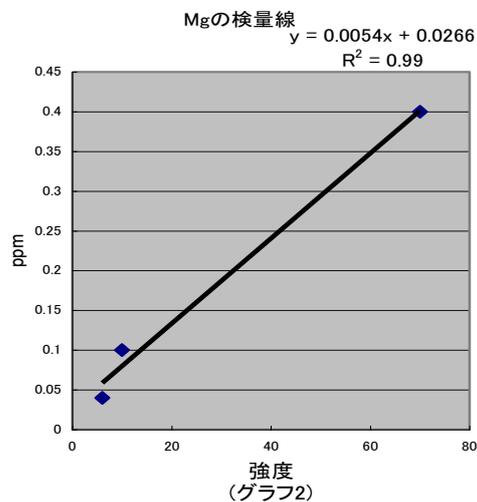
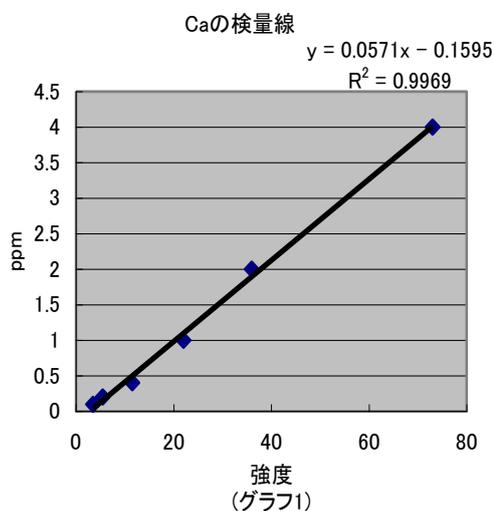
Ca・Mg 標準液を原子吸光分析装置にかけた結果を表 8 に示す。

		Ca					Mg						Mg				
ppm		4	2	1	0.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.1	0.04	ppm		0.4	0.2	0.1	0.04
強度		73	36	22	12	5.5	3.5	70	15	10	6	強度		66	36	18	10

(表8)

(表9)

これより検量線を作成すると、グラフ 1・2 のようになる。ただし、3 班の校正直線(表 9 に示す)との比較から Mg の 0.2ppm の時のデータは用いないことにした。



10 倍に薄めた試料の結果を表 10 に示す。さらに先に求めた検量線を用いて試料中の Ca・Mg の濃度を ppm で求めると表 11 のようになった。

	Ca	Mg
足尾鉍山前	17	17
湯の湖棧橋付近	46	38

(表10)

	Ca	Mg
足尾鉍山前	8	1
湯の湖棧橋付近	2.4	2

(表 11)

④ICP-AES による測定

実験

足尾鉍山前採集試料は原液を、湯の湖棧橋付近採集試料は原液と 0.1M 硝酸溶液で 10 倍に薄めたものを ICP-AES にかけた。

結果

ICP-AES の出力結果を表 12 に示す。

```

***** 7 [ 4-asio ] ***** <104-11-25 14:49:03>
-----
元素      濃度      C V %   S B 比      強度      ピーク
-----
Zn         0.0017   96.065           48.167   -0.0004
Mg         0.9340    0.307          102760.581  0.0005
Ca         7.9595    0.463           35308.760  -0.0006
Cu        -0.0286   10.140           877.900    0.0028
Al         0.0575   13.577           564.533    0.0028

***** 8 [ 4-sannba ] ***** <104-11-25 14:51:19>
-----
元素      濃度      C V %   S B 比      強度      ピーク
-----
>Zn        -0.0026   58.241           42.700     0.0027
Mg         2.3006    0.778          252223.760  0.0002
>Ca        22.9191    1.251           99831.122  -0.0004
Cu        -0.0322    0.868           851.567     0.0073
Al         0.0742    6.905           576.700     PSM

***** 9 [4-sannba10] ***** <104-11-25 14:53:35>
-----
元素      濃度      C V %   S B 比      強度      ピーク
-----
>Zn        -0.0001  1337.32           45.900    -0.0007
Mg         0.2286    1.232          25605.771    0.0004
Ca         2.1901    0.864          10424.667   -0.0007
Cu        -0.0328    2.753           847.233     0.0029
Al         0.0287   39.113           543.567     0.0063

```

(表 12)

⑤考察

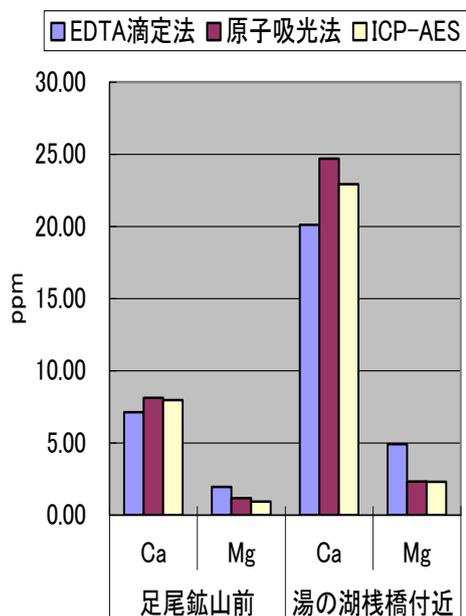
各種方法での測定結果をまとめると、表 13 のようになる。

	足尾鉾山前		湯の湖棧橋付近	
	Ca	Mg	Ca	Mg
EDTA滴定法	7.13	1.94	20.12	4.91
原子吸光法	8.11	1.18	24.70	2.32
ICP-AES	7.96	0.93	22.92	2.30

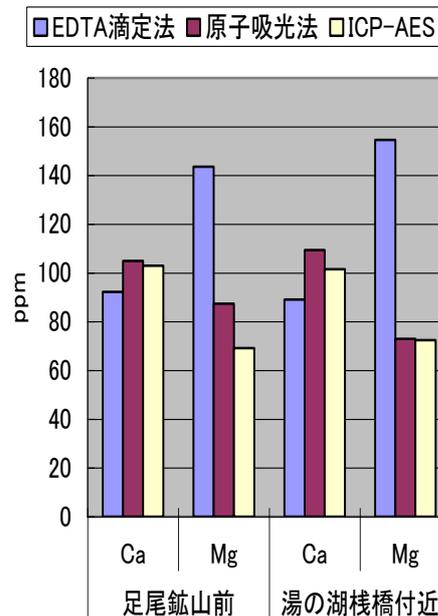
単位: ppm

(表13)

さらにこれをグラフにしたものをグラフ 3 に示す。



(グラフ3)



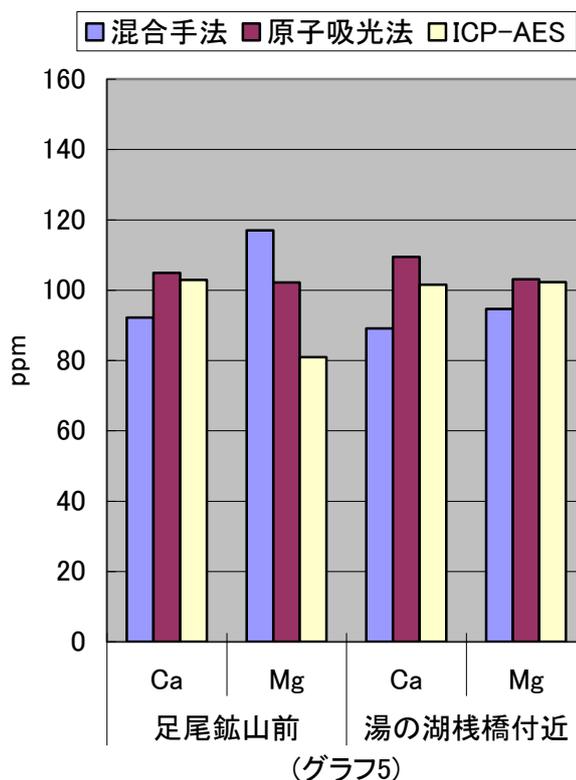
(グラフ4)

各方法ともおよその大小関係はあっている。しかし測定方法により大きく値がばらついているものもある。このばらつきはランダムなものではなく、Ca について見れば原子吸光法・ICP-AES・EDTA 滴定法の順に測定値が大きく、Mg の順に見れば EDTA 滴定法・原子吸光法・ICP-AES の順に測定値が大きいという傾向が見られる。よって、測定方法により、ある測定対象を多く見積もったり、少なく見積もったりしてしまう癖があると考えられる。この癖を確かめるために各測定値の平均を 100 としてグラフ 3 を書き換えたものをグラフ 4 に示す。このグラフより測定方法と測定対象の組み合わせで、試料によらずほぼ同じような傾向がでていることがわかり、各方法による測定値の大小に癖があることが示された。

また、中でも EDTA 滴定法による Mg の定量の値が他の測定方法による値と著しく異なり、一概に測定方法による癖といたいがたいものがある。しかし、これについては EDTA 滴定法による Ca の定量が他の方法よりも値を低く見積もる癖があることから説

明ができそうである。EDTA 滴定法による Mg の定量は、まず Ca+Mg の値を求めて、Ca の値を引くという手法である。EDTA 滴定法では Ca の値を低く見積もる癖があることから、当然その分だけ Mg の値は高く見積もる誤差が生まれることになる。さらに測定試料中の Mg は Ca の 5~10 分の 1 ほどしかないことから、この誤差は Mg の濃度に対して非常に大きなものとなり、結果、他の方法による測定値の 2 倍以上の値となってしまうと考えられる。そこで、EDTA 滴定法による Mg の値を、EDTA 滴定法による Ca+Mg の値から、比較的良いと思われる検量線の得られた原子吸光法によって求めた Ca の値を引くという混合手法で計算したもので置き換えると、グラフ 5 のようになる。予想通り混交手法での Mg の計算値は小さくなり、各手法による測定値のばらつきも小さくなった。

しかしそれでもなお、特に足尾鉾山前試料の Mg 測定値が各測定法でかなりのばらつきがある。これは足尾鉾山前試料の Mg の濃度が測定対象の中でもっとも低いことから、低濃度測定対象の定量困難性に由来しているためと考えられる。つまり、測定データとしての有効桁数が少ない為である。さらに、原子吸光法での Mg 測定では検量線をうまく得られなかったことも誤差につながったと考えられる。



各方法について論じると、EDTA 滴定法はほぼ完全に人間の手による測定であり、測定者の技術によるところが大きいと考えられる。また、色変化のどの部分を滴定の終点とするかも個人差が出ると考えられる。そのため測定者により誤差の大きい測定

法であると考えられる。また、先に述べたとおり、濃度の低い対象を引き算によって間接的に求めるため、誤差も生まれやすい。以上のことより、実際に他の測定法による値と比較すると最も外れた値がでていていると考えられる。

原子吸光法については出力された強度の読み取り部分での誤差が出ると思われる。強度を出力したグラフは細かく振動しており、どこを強度として用いるかの問題がある。また、バックグラウンドが実験中に増大してしまうという欠点もある。さらにコンタミネーションの可能性も高く、微量成分を測るのには向いてなさそうである。Caのような比較的濃度の高い測定対象に対してはうまく検量線が作成でき信頼が置けるが、低濃度のMgの検量線作成はうまくいかず測定結果としては信用性が乏しい。

最後にICP-AESであるが、こちらはほぼ完全に自動化されており、機械の性能だけで決まりそうである。今実験では試料を原液のまま使えたことから、希釈による誤差もなく、きちんと校正作業が行なわれているという前提の元でなら最も信頼のおける方法だと思われる。

よって、以下ICP-AESによる測定結果を念頭に試料の地球科学的考察をする。

足尾鉍山前については、Caが7.96ppmほどあるだけで他の金属元素は非常に少ない。特に足尾は銅山であることから、Cuの濃度は高いと考えられるが、実際には検出されなかった。これは鉍山問題大きく取り上げられたため、沈殿槽などによる水質浄化を行なうようになった結果と考えられる。また比較的濃度の高いCaであるが、日本の河川水平均組成(表14)と比較するとむしろ低いほうである。このCaは周囲の土壌・岩石中の成分と考えられるCaOに由来すると思われる。(大陸地殻の平均組成を表15に示す。反応式は $(CaO) + 2H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + H_2O$)

河川水の平均組成 (mg/l)*

	日本	世界		日本	世界
Na ⁺	6.7	6.3	HCO ₃ ⁻	31.0	58.4
K ⁺	1.19	2.3	SO ₄ ²⁻	10.6	11.2
Mg ²⁺	1.9	4.1	Fe	0.24	0.67
Ca ²⁺	8.8	15	SiO ₂	19.0	13.1
Cl ⁻	5.8	7.8			

*日本の河川は小林(1960),世界の河川はD. A. Livingstone(1963)による。

(表14)

大陸地殻の化学組成（松尾禎士監修，1989：地球化学，講談社）

	1	2	3	4
SiO ₂ (%)	61.9	61.9	64.8	57.3
TiO ₂	1.1	0.8	0.51	0.9
Al ₂ O ₃	16.7	15.6	16.1	15.9
FeO	6.9	6.2	4.8	9.1
MgO	3.5	3.1	2.7	5.3
CaO	3.4	5.7	4.6	7.4
Na ₂ O	2.2	3.1	4.4	3.1
K ₂ O	4.2	2.9	2.0	1.1

- 1：地表岩石の平均に近いものとして氷河粘土をとり，77個の異なった試料の分析値より推定。
- 2：花崗岩質岩石，玄武岩質岩石および堆積岩の占める地殻の厚さ，それぞれの平均化学組成などに基づいて推定。
- 3：マントルからトータル岩的なのが形成されるという大陸地殻生成モデルに立ち，地殻を3層に分けて，それぞれの厚さ，構成岩石の平均化学組成より推定。
- 4：花崗閃緑岩を主体とする上部地殻は，地殻自体の分化により生じたとのモデルに立ち，地殻熱流量などを制約条件として推定。

(表 15)

湯の湖棧橋付近については、近くに温泉の源泉があり、湯の湖の水源の一部はそこから流れ込んでくる温泉水と考えられる。そこで、温泉水との比較をすると(温泉水は3班のデータ：表 16)、Ca 濃度は温泉水の9分の1、Mg 濃度はほぼ等しいことがわかった。したがって源泉そのものではないが、河川の平均に比べると Ca・Mg が多く温泉水を水源の一部としていることをうかがわせる。しかし Ca が温泉水に比べかなり低い値になっている。これについては、雨水など他の水に薄められること、源泉から流れ込む際に温度が下がり、また CO₂ との反応により沈殿が起きていることが原因と考えられる。

	Ca	Mg
温泉水	191.7	2.4
湯の湖棧橋付近	22.9	2.3
日本の河川水の平均	8.8	1.9

単位：ppm

(表 16)

(1) 土壌・岩石試料の分析

① 原子吸光法による測定

実験

- a. 採集試料(ドロマイト)をハンマーと乳鉢を用いて粉碎した。
- b. a で作成した粉末試料の重さを測った。
- c. テフロン容器内で粉末試料に硝酸 2ml・フッ化水素酸 5ml・過塩素酸 0.3ml を加えた。
- d. c のテフロン容器にテフロン製の蓋をし、さらにステンレスのジャケット・蓋・キャップをして密封した。
- e. d の密封容器を 140 度で約 4 時間加熱した。
- f. d の容器を開封し、DW ですすぎ、内容物を完全にテフロンビーカーに移した。
- g. f のテフロンビーカーを約 150 度で加熱し、内容物を蒸発乾固させた。
- h. g の固化残留物に硝酸 1ml を加え溶かし、再び蒸発乾固させた。
- i. h の固化残留物を水試料の原子吸光法による定量で作成した薄め液で溶かし 50ml にした。
- j. i の溶液をさらに薄め液で 100 倍に希釈した。
- k. Ca・Mg 標準液(水試料の原子吸光法による定量のときに 3 班が作成)、および希釈した試料を原子吸光分析装置にかけた。

結果

ここでは他の班の結果も示す。

b で測定した粉末試料の重さを表 17 に示す。

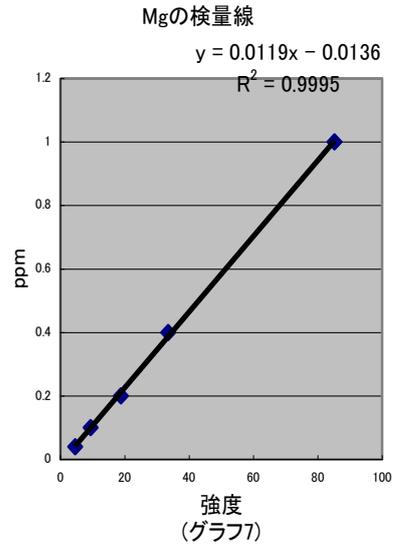
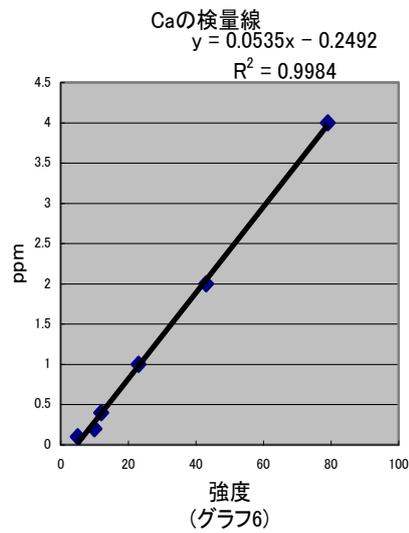
	重量(mg)
金精峠森林土壌	58.0
光徳牧場土壌	41.8
上部石灰岩	50.0
ドロマイト	48.5

(表17)

検量線作成用データを表 18 に、作成した検量線をグラフ 6・7 にしめす。

ppm	Ca						Mg				
	4	2	1	0.4	0.2	0.1	1	0.4	0.2	0.1	0.04
強度	79	43	23	12	10	5	85.2	33.5	18.8	9.4	4.6

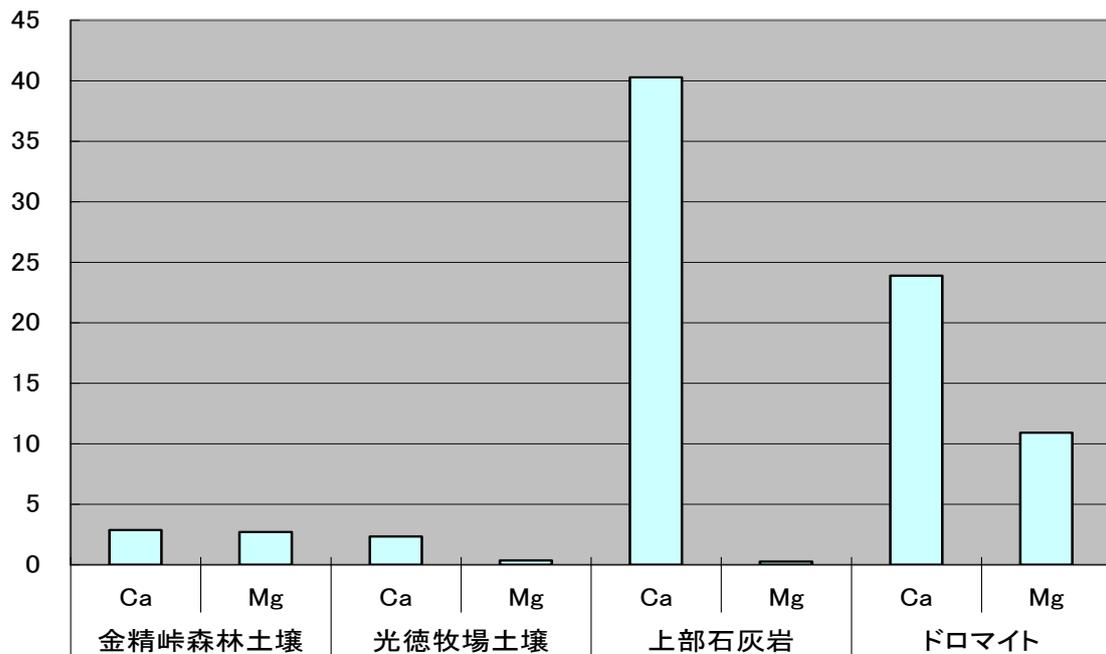
(表18)



次に測定対象の強度、および校正曲線より求めた溶液試料中の濃度、さらに元の固体試料中の濃度を表 18 に示す。また固体試料中の濃度をグラフ 8 に示す。

	金精峠森林土壌		光徳牧場土壌		上部石灰岩		ドロマイト	
	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg
希釈率(倍)	10	50	10	10	100	10	10	10
強度	67.0	53.3	41.0	25.8	80.0	23.3	48.0	89.8
溶液試料中(ppm)	3.33	0.626	1.94	0.294	4.03	0.264	2.16	1.06
固体試料中(%)	2.87	2.69	2.32	0.35	40.3	0.26	23.9	10.9

(表19)



(グラフ8)

②考察

まず、分析化学的考察から言えば、検量線に問題はないので、きちんと測定できていると考えられる。既知試料を同時に測定することは測定精度の保障につながる。

次に地球科学的考察であるが、正体のはっきりしている上部石灰岩およびドロマイトについてからする。採集場所である三井大阪セメント栃木工場唐沢鉱業所の職員によると、上部石灰岩はその名の通り純度の高い石灰岩つまり炭酸カルシウムであり、ドロマイトは石灰岩の Ca の一部が Mg に置き換わったものであるという。実際、100%炭酸カルシウム中の理論上の Ca の重量%は 40.04%であり、ほぼ今回の実験と一致する。また、ドロマイトについて調べてみると、ドロマイトとは鉱物名としては $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のことであり、また岩石名としてはこの鉱物ドロマイト $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を多く含む岩石のことを指すという。また、岩石としてのドロマイトは、鉱物ドロマイトの割合により、95 %以上なら炭酸塩岩、95 ~ 50 %ならば石灰質ドロマイト、5 ~ 50 %ならばドロマイト質石灰岩と分類されている。今回採取したドロマイトが CaCO_3 と $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ および $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ を含まない不純物からのみできてしていると仮定し、Mg の量を基準に計算したところ、重量%で CaCO_3 が 14.7%、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が 82.7%、不純物が 2.6%となり、石灰岩質ドロマイトと考えられる。ドロマイトはサンゴなどが堆積した石灰石中のカルシウムが、海水中のマグネシウムに交代され生成したと考えられ、東北大学、箕浦先生によれば、赤道直下の海底火山の噴火によりできた海山（太平洋にある数々の小島のイメージ）にサンゴなどが積もったあと、サンゴ礁の中央にできた湖の中の海水が、蒸発作用によって塩分濃度が高くなり、サンゴ礁などの堆積物に浸み込み、そこでカルシウムが、マグネシウムに交代され、ドロマイトが生成したという。よって、ドロマイトは上部石灰岩の層の表層・中央部で産出されると思われる。

また、金精峠森林土壌および光徳牧場土壌であるが、Ca の量はほぼ同じであり、これは大陸地殻の化学組成(表 15)の推定 1 による値にほぼ等しい(CaO のみが Ca を持つとすると 2.43%)。ただし、金精峠森林土壌のほうが、Ca の割合は高い。また、Mg は金精峠土壌では Ca と同程度存在するが、光徳牧場土壌ではほとんど存在しない。Ca と同じく表 15 の推定 1 より計算すると Mg は 2.11%であり、光徳牧場土壌での存在比率が低すぎる。光徳牧場は金精峠森林に比べ土壌があまり発達していなかったことから、これが原因と考えられる。Mg は Ca よりも水和しやすく、土壌に吸着されにくく雨に流されやすい。また、粘土粒子や腐植の表面のほうが岩石より吸着力が強い。そのため、土壌が発達している金精峠土壌では Ca も Mg もしっかりと吸着されているが、土壌の発達度合いの低い光徳牧場土壌では水溶性の高い Mg から吸着されずに雨水によって流失してしまい、このような差が生まれていると考えられる。