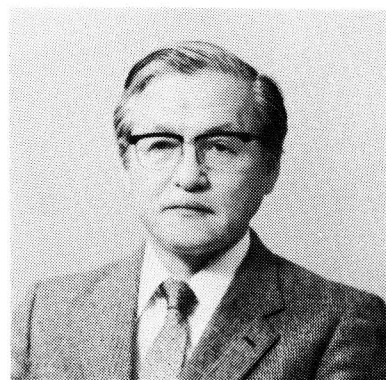


第2回海洋化学学術賞 受賞記念講演会

海水中の微量元素の 規制因子について



桑 本 融*

京都大学理学部助教授桑本 融先生は、この度「海水中の微量元素のトレースキャラクターゼーション」の業績により、第二回海洋化学学術賞（石橋賞）を受賞されました。ここに、本年4月28日京大大会館にて行なわれました受賞講演の内容をもとに御寄稿いただきましたので、掲載いたします。

1. はじめに

この度、光栄にも、海洋化学研究所、第2回海洋化学学術賞を拜受しましたこと、諸先輩の御指導とともに研究に御協力賜りました同僚、後輩の皆様様に心から感謝している次第であります。思い起こせば、石橋雅義先生の門をたたきましたのは、約30数年前、光陰矢の如しと申しますが、つい先日のような気がしています。御推薦賜りました「海水中の微量元素のトレース・キャラクターゼーションに関する研究」も、当初、卒業研究で「海水中の溶存元素の水酸化第二鉄沈殿による共沈」のテーマを頂きました時に始まるもので、これを基にして進展したのであります。そのさい、どの元素から始めたらよいか決めかね、指示を受けるべく、先生の許へ参上しましたところ、海水には、全ての元素が溶存している、アルカリ元素から始め給え、とのことでありましたが、炎光分析装置の開発は数年後のこと、ナトリウムは酢酸ウラニル、カリウムは過塩素酸塩として定量するほかに、共同沈殿量を測定するのに困難を極

めました。その頃、海水中の全塩分量あるいは塩分は、海水の採取場所によって多少の変化はあるが、主成分、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 B 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 、 F^- 、間の割合は一定であるということは知られていました。（海水のナトリウムの量は、全カチオンからCa、Mg、K、その他のカチオンを差し引く計算値で求めますが、1967年Rileyらは、全アルカリ量を硫酸塩で重量分析した後、カリウムをテトラフェニルホウ素で重量分析して、差し引き、塩素量に対するNa (g/kg) との比は0.5567、標準偏差0.0007を得ましたが、その値は、Culkinの値0.5555より僅かに大きいけれども、海水の特性値に影響を与える程の偏差値ではないとされている）。海の化学は華やかにそしてその進歩に今昔の感があるが、本質的な海の解明には程遠く、研究の余地は無限にあると考えられるので、私達の仕事を中心にして、海の研究について述べたいとおもう。

2. 平衡系としての海

海洋への元素の流入は、1、河川から 2、大

表1 河川水と海水の組成 (J. P. Riley, R. Chester)

Atomic Number	Element	Sea Water ($\mu\text{g/liter}$)	Streams ($\mu\text{g/liter}$)
1	hydrogen	1.10×10^8	1.10×10^8
2	helium	0.0072	a
3	lithium	170	3
4	beryllium	0.0006	a
5	boron	4450	10
6	carbon (inorganic)	28,000	11,500
	(dissolved organic)	500	a
7	nitrogen (dissolved N_2)	15,000	a
	(as NO_2^- , NO_3^- , NH_4^{+}		
	and dissolved organic)	670	226
8	oxygen (dissolved O_2)	6000	a
	(as H_2O)	8.83×10^8	8.83×10^8
9	fluorine	1300	100
10	neon	0.120	a
11	sodium	1.08×10^7	6300
12	magnesium	1.29×10^6	4100
13	aluminum	1	400
14	silicon	0-2900	6100
15	phosphorus	0-88	20
16	sulfur	9.04×10^5	5600
17	chlorine	1.94×10^7	7800
18	argon	450	a
19	potassium	3.92×10^5	2300
20	calcium	4.11×10^5	15,000
21	scandium	0.0004	0.004
22	titanium	1	3
23	vanadium	1.9	0.9
24	chromium	0.2	1
25	manganese	1.9	7
26	iron	3.4	670
27	cobalt	0.05	0.1
28	nickel	2	0.3
29	copper	2	7
30	zinc	2	20
31	gallium	0.03	0.09
32	germanium	0.06	a
33	arsenic	2.6	2
34	selenium	0.090	0.2
35	bromine	67,300	20
36	krypton	0.21	a
37	rubidium	120	1
38	strontium	8100	70
39	yttrium	0.013	0.07
40	zirconium	0.026	a
41	niobium	0.015	a
42	molybdenum	10	0.6
47	silver	0.28	0.3
48	cadmium	0.11	a
49	indium	a	a
50	tin	0.81	a
51	antimony	0.33	2
52	tellurium	a	a
53	iodine	64	7
54	xenon	0.47	a
55	cesium	0.30	0.02
56	barium	20	20
57	lanthanum	0.0034	0.2
74	tungsten	<0.001	0.03
75	rhenium	0.0084	a
76	osmium	a	a
77	iridium	a	a
78	platinum	a	a
90	thorium	<0.0005	0.1
92	uranium	3.3	0.3

*No data or reasonable estimates available.

表2 化石燃料燃焼による元素の大気への移行 (D.W.Hood 1971)

Element	Fossil Fuel Mobilization ($\times 10^9$ grams/year)		Total
	Coal	Oil	
Li	9		
Be	0.41	0.00006	0.41
B	10.5	0.0003	10.5
Na	280	0.33	280
Mg	280	0.02	280
Al	1400	0.08	1400
P	70		
S	2800	550	3400
Cl	140		
K	140		
Ca	1400	0.82	1400
Sc	0.7	0.0002	0.7
Ti	70	0.02	70
V	3.5	8.2	12
Cr	1.4	0.05	1.5
Mn	7	0.02	7
Fe	1400	0.41	1400
Co	0.7	0.03	0.7
Ni	2.1	1.6	3.7
Cu	2.1	0.023	2.1
Zn	7	0.04	7
Ga	1	0.002	1
Ge	0.7	0.0002	0.7
As	0.7	0.002	0.7
Se	0.42	0.03	0.45
Rb	14		
Sr	70	0.02	70
Y	1.4	0.0002	1.4
Mo	0.7	1.6	2.3
Ag	0.07	0.00002	0.07
Cd		0.002	
Sn	0.28	0.002	0.28
Ba	70	0.02	70
La	1.4	0.0008	1.4
Ce	1.6	0.002	1.6
Pr	0.31		
Nd	0.65		
Sm	0.22		

K. K. Bertine and E. D. Goldberg, 1971, *Science*, v. 173, pp. 233-235.

表3 熱水および河川からの物質の供給

熱水および河川よりの物質の供給量の比較 (Edmond, 1979)

	供給量 (10^{11} mol yr ⁻¹)	
	熱水	河川
Li	0.16	0.014
K	1.25	1.9
Rb	0.0024	0.0004
Mg	-7.7	5.3
Ca	3.4	12.0
Ba	0.00245	0.01
Si	3.1	6.4
SO ₄ ²⁻	-3.75	3.7
F	-0.011	0.165
CO ₂	1.3	20
Ni	-0.000025	
Mn	0.19-0.059	0.05 ¹⁾
P	<0.001	3

1) M. L. Bender, G. P. Klinkhammer, and D. W. Spencer, *Deep-Sea Res.*, 24(1977), 799-812.

気から 3, 熱水からの流入を考慮することが出来るが、海水に溶存している元素の量が変化しないとすると、流入と同時に、その相当量は系外へ排出されなければならない。従って、海は定常状態にあると考えられ、平衡論的に取り扱うことができる。

1933年海水は岩石の風化によって生成したものであると考えたGoldschmidt は、海水中の元素の量と地殻中の量を比較して、風化した火成岩の重量X, 砕屑岩の重量Y, 海水の重量Z, ある元素の火成岩, 砕屑岩, 海水中の平均含有量 x, y, z %とすると次の式が成り立ち、 $X \cdot x / 100 = Y \cdot y / 100 + Z \cdot z / 100 +$

化学沈殿物中の元素量

火成岩と砕屑岩の間には、 $Y = 0.97X$ 成立し、ナトリウムは化学沈殿物中には移行しないで、溶液中にのみ存在すると仮定すると、化学沈殿物中の元素量の項は消去する事ができ、計算上、海水 1 kgの岩石相当量は600gと推定した。その結果、溶液中の Cl^- , Br^- , イオウ, ホウ素は、それぞれ、6700, 2000, 300, 240%となり、除去過程は存在せず、岩石以外の供給源が存在しなければ成らないことが予測された。その供給源には火山, 熱水, あるいは、地球生成時の酸性液体とも考えることが出来るであろう。定常状態の海水中に溶存する元素の量は、大部分、風化により、河川水で運ばれ流入したものと考えられるために、海水と河川の量を比較すると(表1), 大部分の元素は、溶解して蓄積されるけれども、けい素, スカンジウム, クロム, マンガン, 鉄, 銅, 亜鉛, タングステンなどは、海水に流入すると同時に海水系外へ除去され沈殿するものと推定される。さらに、本誌前号において紹介された大気汚染としての化石燃料からもわかるように、燃焼によって大気へ移り、海洋へ落下する量は、イオウ, カルシウム, 鉄は年間数100万トンと推定されており(表2),

また、熱水からの供給も無視することができない。熱水および河川よりの物質の供給量を比較した文献によると(表3), リチウム, ルビジウム, マンガンなどは河川水よりも熱水からの供給量のほうが著しいことがわかる。

3. 海水中の溶存規制因子

海が定常状態にあり、平衡系にあるとすると、供給された物質は、その相当量が排出されなければならないことは、既に、述べた通りであるが、これを規制する因子は、次のようにまとめることができる。

1. 物理要因として、移流, 拡散
2. 物理・化学的要因として、吸着, 溶出とくに、金属酸化物, 生体起因沈降粒子粘土など
3. 化学的要因として、溶存化学種の状態変化
4. 生物学的要因として、プランクトンによる濃縮と溶出

化学的な立場から、2以下の要因について述べることにする。

表4 酸化物および水素化物の等電点

Natural α -Fe ₂ O ₃	5.4 - 6.9
Synthetic α -Fe ₂ O ₃	8.0 - 9.3
γ -Fe ₂ O ₃	6.7
α -FeOOH (Goethite)	6.0 - 6.8
γ -FeOOH (Lepidocrocite)	6.6 - 7.4
Amorphous Hydroxide	7.2 - 8.5
SiO ₂ (Quartz)	1.8 - 2.8
SiO ₂ (Sols And Gels)	1.5 - 2.3
α -MnO ₂ (Cryptmelane)	4.5 ± 0.5
β -MnO ₂ (Pyrolusite)	7.3 ± 0.2
	4.6 ± 0.2
γ -MnO ₂	5.5 ± 0.2
δ -MnO ₂ (birnessite)	1.5 ± 2.8
Mn(II)-Manganite	1.8 ± 0.5

3. 1 吸着

微細懸濁粒子の表面荷電の等電点 (iso-electric point of charge) は、その点を示す溶液のpHで表される。自然界の微細懸濁粒子の表面荷電は、末端官能基が粘土であれば $-Si-O-$ 、有機物であれば、 $-COO-$ の如く、等電点は酸性側にあり、Mgを含む蛇紋岩を除く、ほぼ90%以上の物質がマイナス荷電(表4)を示す。

海水のpHが表面でほぼ8近傍であることを考えると、海水中のカチオンは、微細懸濁粒子に吸着して沈降するものと考えられる。このような考え方並びに結論は卒業論文以来、多くの方々の協力を得られたものであり、その概略を述べることにする。

3. 1. 1. 各種イオンの水酸化第二鉄沈殿に対する共同沈殿

海水中のイオンの共同沈殿挙動を検討するためには、出来るだけ系を簡単に考察するのが望ましい。この為、吸着質には、溶液のpHを反映して荷電を変化させる酸素酸イオンを用い、吸着体は、目的イオンを含む溶液中に生成させるのではなく、一定の条件で新しく調製した水酸化第二鉄沈殿を目的イオンを含む溶液に添加する方法を用いた。これは、吸着を防止するためと、溶液のpHによる吸着体の変化を可及的に均一化するよう配慮したことによる。目的イオンにモリブデン酸イオンを用いて、pH-共沈率曲線を求めた結果、当時、均一沈殿あるいは不均一沈殿法で得られていた水酸化第二鉄沈殿の生成する範囲では完全に共沈するとされていた事実に対し、水酸化第二鉄沈殿の表面荷電の変化に応じて共沈率が、著しく変化することを見いだした。すなわち、pH 4では、ほぼ90%吸着するけれどもpHが上昇するにつれて共沈率は急激に減少し、pH 8以上では全く吸着しないことを見いだした。(図1)この事実は、吸着体である水酸化第二鉄沈殿の等電

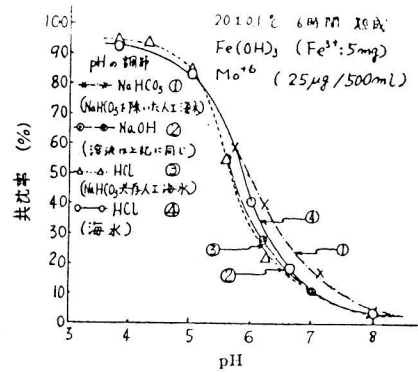
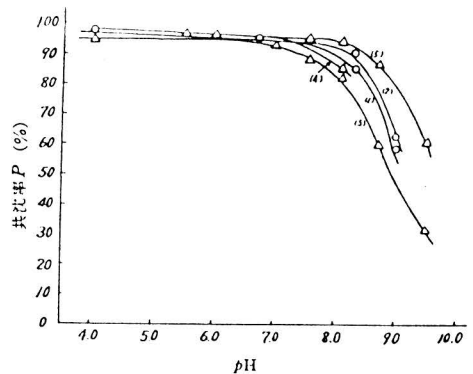


図1 pHと共沈率の関係(1958)

点が、6~8の間にあり、モリブデン酸イオンが、このpH領域であることを考えると、海水中でのイオンと微細沈殿の間の相互関係である共沈は一義的には、沈殿の表面荷電によって支配されるも

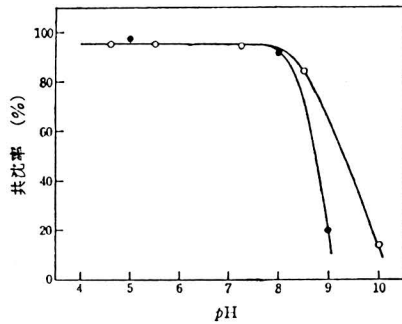


○—○: sea water, △—△: artificial sea water
Fe³⁺: 5 mg, 熟成温度: 20±0.1°C W⁶⁺: 4μg/50ml
(1): 24 時間熟成, (2): 100 時間熟成, (3): 24 時間熟成,
(4): 100 時間熟成, (5): 1 カ月熟成

図2 pHと沈率との関係(1960)

のと考えられる。事実、海水中でアニオンを形成するモリブデン酸イオンは、微細沈殿粒子の影響を全く受けることなく溶存するので、深さには影響せず、比較的多量に存在する。この事を確かめる為に、 WO_4^{2-} (図2), HVO_4^- (図3), $H_2VO_4^-$ (図3), UO_2^+ , $UO(CO_3)_3^{2-}$, SeO_4^{2-} (図4~6), Cr^{3+} , CrO_4^{2-} (図7), Crアスコルビン塩酸(図8)を用いて吸着の検討を行ったが推論に誤りはない

かった。



○: V^{4+} , ●: V^{5+}
 V^{4+} : $300 \mu\text{g}/200 \text{ ml}$, Fe^{3+} : 5 mg
 pH: 塩化水素と水酸化ナトリウムで調整
 熟成 24 時間, $20^\circ \pm 0.1^\circ \text{C}$

図3 pH と共沈率との関係 (1960,1964)

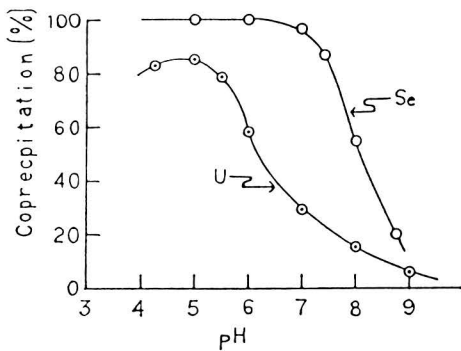


Fig. 4 Coprecipitation rate of Se and U on ferric hydroxide as a function of pH of sea water. (1967)

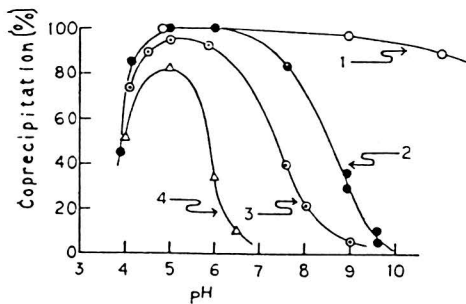


Fig. 5 Effect of bicarbonate concentration and pH on the coprecipitation rate of U (VI) on ferric hydroxide. 1: N_2 atmosphere, HCO_3^- absent, 2: HCO_3^- absent, borate buffer, 3: HCO_3^- eq. to sea water, 4: $\text{HCO}_3^- \times 10$ eq. to sea water. (1967)

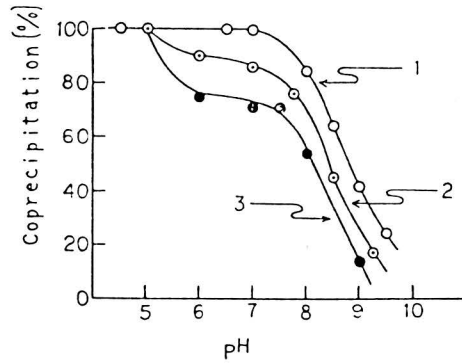


Fig. 6 Effect of bicarbonate concentration and pH on the coprecipitation rate of selenium on ferric hydroxide. 1: HCO_3^- absent, 2: HCO_3^- eq. to sea water, 3: $\text{HCO}_3^- \times 10$ eq. to sea water. (1967)

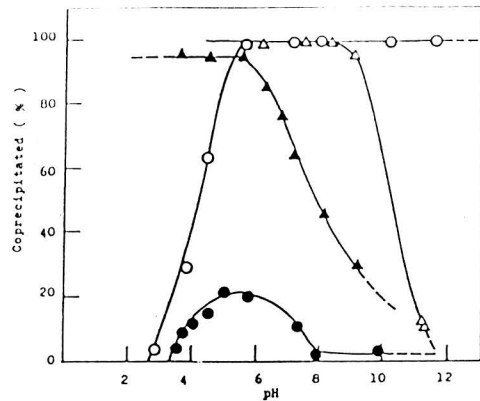


図7 水酸化第二鉄沈殿に対する Cr(III), Cr(VI) の pH-共沈率曲線

[Cr] = $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ 、 放置時間 24時間
 ○; 海水中の Cr(III) △; 純水中での Cr(III)
 ●; 海水中の Cr(VI) ▲; 純水中での Cr(VI)

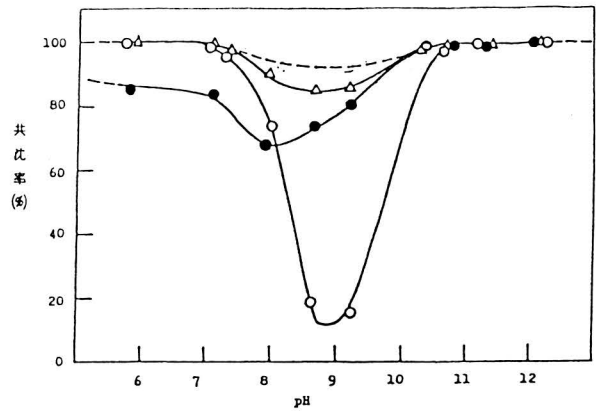


図8 種々のカルボン酸共存下での Cr(III) の pH と共沈率の関係

3. 1. 2. 海水中のクロムの状態別分析への応用
 すでに述べたように、溶解イオンの形状、イオン価によって吸着共沈率が異なるので、状態別分析に应用することができる。海水中の無機、有機可溶性化学種については、錯生成定数を求めた上で、多くの化学種が計算によって推定されることは既に述べた。表5はd 無機化学種の一例である。このうちの、クロムについて考察してみよう。

海水中のクロムの溶容量の予測を、現在得られているデータを使用して熱力学的に行うと、すべて、6価のクロム酸イオンにもかかわらず、実測すると、3価のクロムイオンが存在するということが知られていた。1966年、137度Wに沿って、

太平洋縦断の観測航海が計画されたのを機会にこれに参加、クロムの状態分析を試みた。そのさいの、観測点、分析方法、結果を、図9、図10、表6、7、8、に示す。Cr³⁺/Cr⁶⁺の比をみると、ほぼ全域に渡って一定の値を示すが、南緯30度以南において異常な数値を示している。プランクトンの異常増殖域である事を考えるとCr³⁺に何等かの影響を与えているものと考えられる。

この為、クロムの存在量に有機物が関与しているものと推測、分析法を変更(図11)、Cr³⁺、Cr⁶⁺、Cr-錯体の3部に分析して定量した。紀伊半島沖、日本海、太平洋の結果を、図12、13、14に示す。

表5 海水中の推定無機化学種

元素	推定主化学種	es	元素	推定主化学種	occies
H	H ₂ O		Rb	Rb ⁺	
Li	Li ⁺		Sr	Sr ²⁺	
Be	BeOH ⁺ , (?)		Y	Y(OH) ₃ ⁻ⁿ	
B	H ₃ BO ₃ , B(OH) ₄ ⁻		Zr	Zr(OH) _n ⁴⁻ⁿ (12)	
C	HCO ₃ ⁻		Mo	MoO ₄ ²⁻	
N	N ₂ , NO ₃ ⁻		Ag	AgCl ₂ ⁻	
O	H ₂ O		Cd	CdCl ₂ ⁰ (6,13)	
F	F ⁻ , MgF ⁺		Sn	SnO(OH) ₃ ⁻ (?)	
Na	Na ⁺		Sb	Sb(OH) ₆ ⁻ (?)	
Mg	Mg ²⁺		Te	HTeO ₃	
Al	Al(OH) ₄ ⁻		I	I ⁻ , IO ₃ ⁻ (14, 15)	
Si	Si(OH) ₄ , MgH ₃ SiO ₄ ⁺ (?) (1)		Cs	Cs ⁺	
P	HPO ₄ ²⁻ , MgPO ₄ ⁻		Ba	Ba ²⁺	
S	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁺		La	La ³⁺	
Cl	Cl ⁻		Ce	Ce ³⁺ (16)	
K	K ⁺		Pr	Pr ³⁺	
Ca	Ca ²⁺		Nd	Nd ³⁺ , NdOH ²⁺	
Sc	Sc(OH) ₃ ⁰		other		
Ti	?		rare	Me ³⁺ , MeOH ²⁺ (16, 17, 18)	
V	H ₂ VO ₄ ⁻ , HVO ₄ ²⁻ (2)		earths		
Cr	Cr(OH) ₃ ⁰ , CrO ₄ ²⁻ (3, 4, 5)		Lu	LuOH ²⁺	
Mn	Mn ²⁺ , MnCl ⁺		W	WO ₄ ²⁻	
Fe	Fe(OH) ₂ ⁺		Re	ReO ₄ ⁻	
Co	Co ²⁺ , CoCO ₃ ⁰ (?)		Au	AuCl ₂ ⁻ (19)	
Ni	Ni ²⁺ , NiCO ₃ ⁰ (?)		Hg	HgCl ₄ ²⁻ (20)	
Cu	CuCO ₃ ⁰ , CuOH ⁺ (6)		Tl	?	
Zn	ZnOH ⁺ , Zn ²⁺ , ZnCO ₃ ⁰ (6-9)		Pb	PbCO ₃ ⁰ , Pb(CO ₃) ₂ ⁻ (6. 21)	
Ga	Ga(OH) ₃ ⁻		Bi	BiO ⁺ , Bi(OH) ₂ ⁺ , Bi ₆ (OH) ₁₂ ⁶⁺ (22)	
Ge	GeO(OH) ₃ ⁻ , GeO ₂ (OH) ₂ ²⁻ (?)		Ra	Ra ²⁺	
As	HAsO ₄ ²⁻		Th	Th(OH) _n ⁴⁻ⁿ , Th(CO ₃) _n ⁴⁻²ⁿ (?)	
Se	SeO ₃ ²⁻ (10, 11)		U	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻ (23)	
Br	Br ⁻				

J.P.Riley, ed. "Chem. Oceanography" より

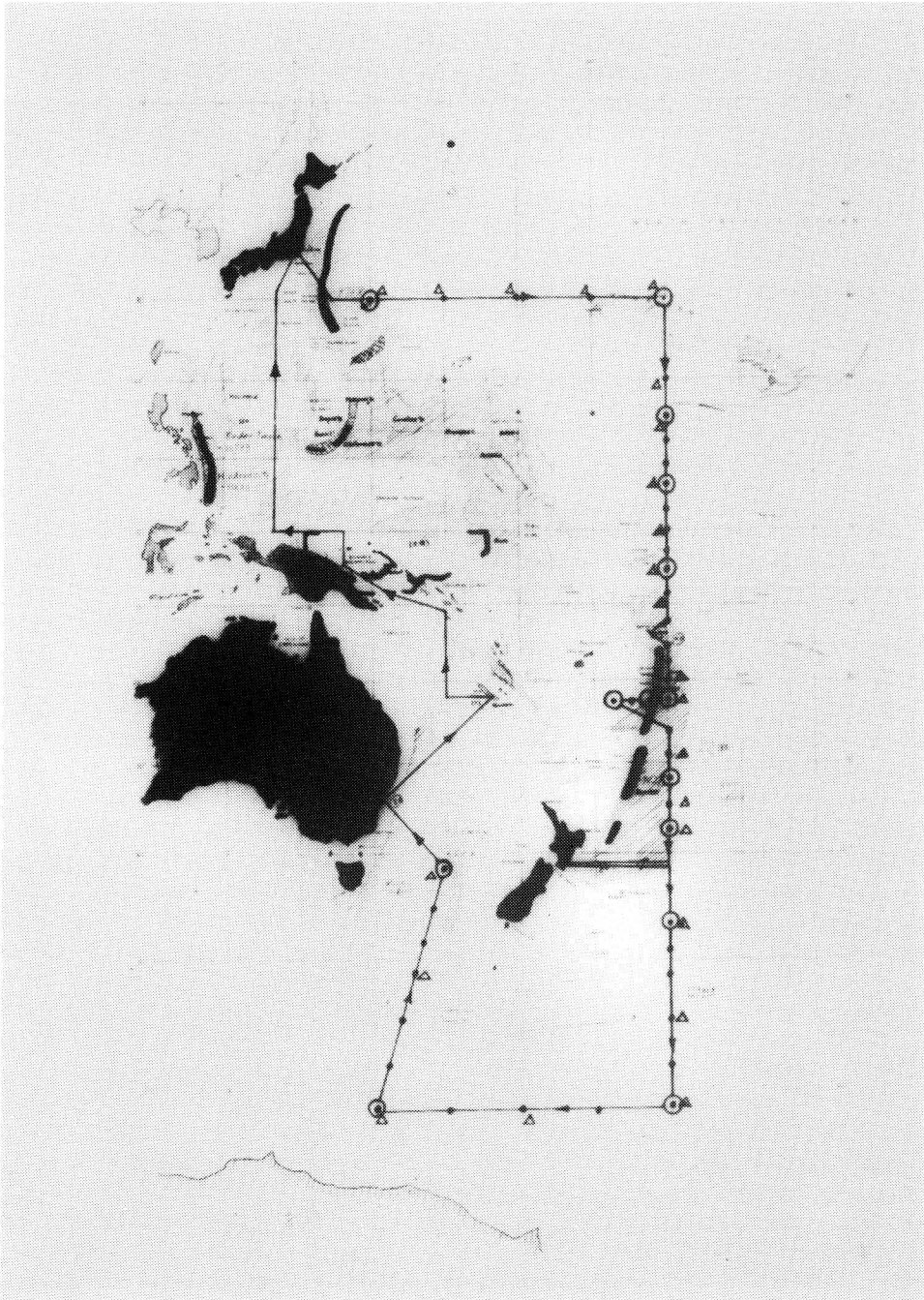


图9 観測地点

表6 観測結果(その1)

Table Contents of Cr in Pacific Ocean

Sample No.	Stn.	Position		Depth (m)	Cr ³⁺ (μg/l)	Cr ⁶⁺ (μg/l)	Total Cr	Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	D.O. (ml/l)
		Latitude	Longitude						
1	2	30°02.1N	170°03.1W	0	0.90	0.47	1.37	1.91	5.14
2	2	30°02.1N	170°03.1W	105	0.80	0.40	1.20	2.00	5.15
3	2	30°02.1N	170°03.1W	210	--	--	1.66	--	5.19
4	3	28°01.2N	170°05.9W	0	0.90	0.45	1.35	2.00	--
5	5	26°54.8N	169°58.6W	0	0.96	0.14	1.10	6.85	4.84
6	8	23°58.5N	169°56.8W	0	0.13	0.27	0.40	0.48	4.73
7	10	23°58 N	170°02 W	0	Trace	0.52	0.52	--	--
8	11	21°07.8N	170°02.1W	0	0.25	0.19	0.44	1.32	4.68
9	16	9°01.7N	170°01.0W	93	0.36	0.16	0.53	2.25	3.52
10	16	9°01.7N	170°01.0W	187	0.18	0.14	0.32	1.29	0.50
11	16	9°01.7N	170°01.0W	476	0.24	0.17	0.41	1.41	0.70
12	16	9°01.7N	170°01.0W	954	0.31	0.16	0.47	1.94	1.19
13	17	6°02.5N	169°54 W	0	0.33	0.11	0.44	3.00	4.54
14	18	3°02.2N	169°58.3W	0	0.17	0.15	0.32	1.13	4.57
15	19	0°00.9S	170°09.6W	0	0.05	0.09	0.14	0.56	4.49
16	20	3°00.9S	170°00 W	0	0.40	0.20	0.60	2.00	4.60
17	21	6°09.3S	170°04.6W	0	0.25	0.13	0.38	1.92	4.57
18	21	6°09.3S	170°04.6W	44	0.47	0.18	0.65	2.61	4.53

表7 観測結果(その2)

Table (continued)

Sample No.	Stn.	Position		Depth (m)	Cr ³⁺ (μg/l)	Cr ⁶⁺ (μg/l)	Total Cr	Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	D.O. (ml/l)
		Latitude	Longitude						
19	21	6°09.3N	170°04.6W	86	0.37	0.11	0.48	3.36	4.54
20	21	6°09.3N	170°04.6W	3994	2.31	1.04	3.34	2.22	3.78
21	22	9°04.6S	169°52.9W	0	0.32	0.11	0.43	2.90	4.49
22	25	19°59.7S	170°03.2W	0	0.21	0.06	0.27	3.50	4.72
23	26	23°10.6S	169°58.3W	0	0.39	--	--	--	4.73
24	26	23°10.6S	169°58.3W	94	Trace	0.19	0.19	--	4.73
25	26	23°10.6S	169°58.3W	187	0.17	0.12	0.29	1.42	4.38
26	26	23°10.6S	169°58.3W	933	0.14	0.15	0.29	0.93	4.26
27	29	26°01.7S	169°59.0W	0	0.04	0.06	0.10	0.67	4.93
28	29	26°01.7S	169°59.0W	936	0.23	0.07	0.30	3.29	4.71
29	26	26°01.7S	169°59.0W	3083	--	0.17	--	--	3.70
30	32	35°00.0S	169°59.1W	0	0.59	--	--	--	5.49
31	33	38°00.9S	169°59.9W	0	0.67	0.14	0.81	4.79	5.60
32	33	38°00.9S	169°59.9W	48	--	0.15	--	--	5.89
33	33	38°00.9S	169°59.9W	96	2.29	0.17	2.46	13.48	5.75
34	33	38°00.9S	169°59.9W	192	1.13	0.13	1.46	10.23	5.12
35	33	38°00.9S	169°59.9W	956	1.74	0.13	1.87	13.38	4.50
36	33	38°00.9S	169°59.9W	5076	5.24	0.13	5.37	40.30	4.58
37	34	39°59.5S	170°03.2W	0	0.92	0.07	0.99	13.14	5.73
38	35	42°01.2S	170°18 W	0	1.47	0.11	1.58	13.36	5.81

表8 観測結果(その3)

Table (continued)

Sample No.	Stn.	Position		Depth (m)	Cr ³⁺ (μg/l)	Cr ⁶⁺ (μg/l)	Total Cr	Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	D.O. (ml/l)
		Latitude	Longitude						
39	36	44°00' S	170°00' W	0	1.31	0.11	1.41	11.90	6.00
40	38	48°00' S	170°00' W	0	0.23	--	--	--	6.14
41	40	52°00' S	170°00' W	0	0.26	--	--	--	6.44
42	40	52°00' S	170°00' W	46	1.34	0.17	1.51	7.88	6.59
43	40	52°00' S	170°00' W	91	2.55	0.21	2.76	12.14	6.52
44	40	52°00' S	170°00' W	184	--	0.21	--	--	6.19
45	40	52°00' S	170°00' W	3133	1.09	0.10	1.19	10.90	4.57
46	42	55°55.08' S	169°58.00' W	0	0.43	0.15	0.58	2.87	6.66
47	44	59°59.88' S	169°54.60' W	0	0.37	0.15	0.52	2.47	7.12
48	46	63°58.98' S	170°01.70' W	0	0.50	--	--	--	7.91
49	48	68°00.18' S	170°06.90' W	0	0.29	0.06	0.35	4.83	8.43
50	48	68°00.18' S	170°06.90' W	48	0.30	--	--	--	8.12
51	48	68°00.18' S	170°06.90' W	192	0.47	0.13	0.60	3.61	4.82
52	48	68°00.18' S	170°06.90' W	962	0.69	0.03	0.72	23.00	4.64
53	48	68°00.18' S	170°06.90' W	3145	0.89	--	--	--	5.23

ANALYSIS OF CHROMIC AND CHROMATE

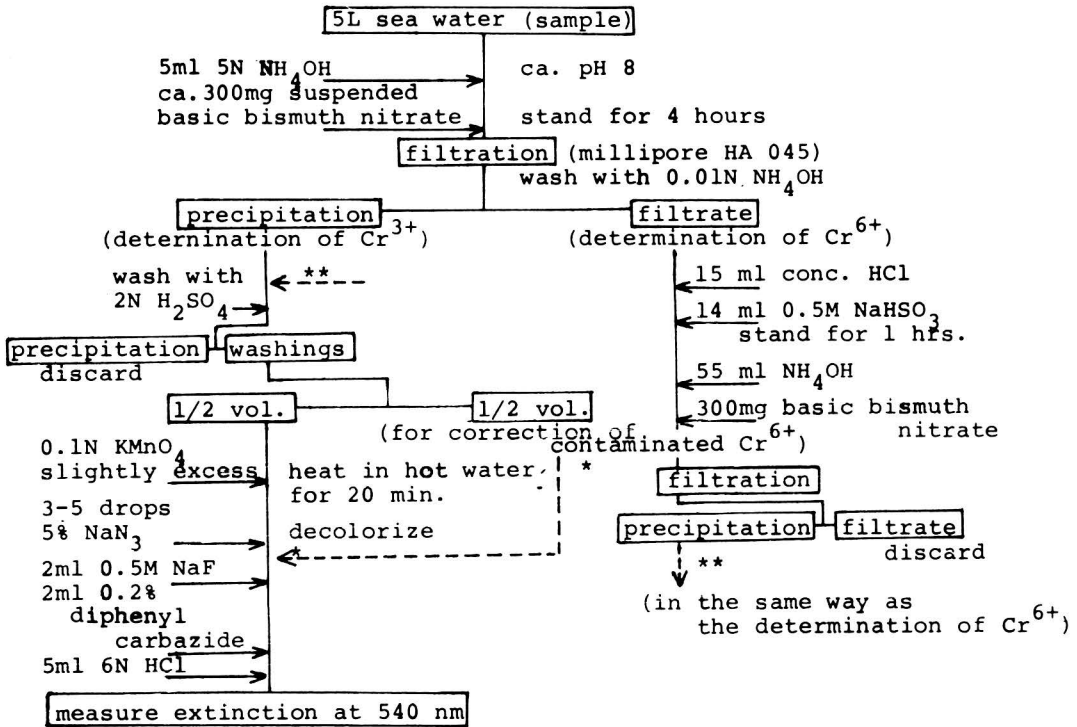


図10 分析方法

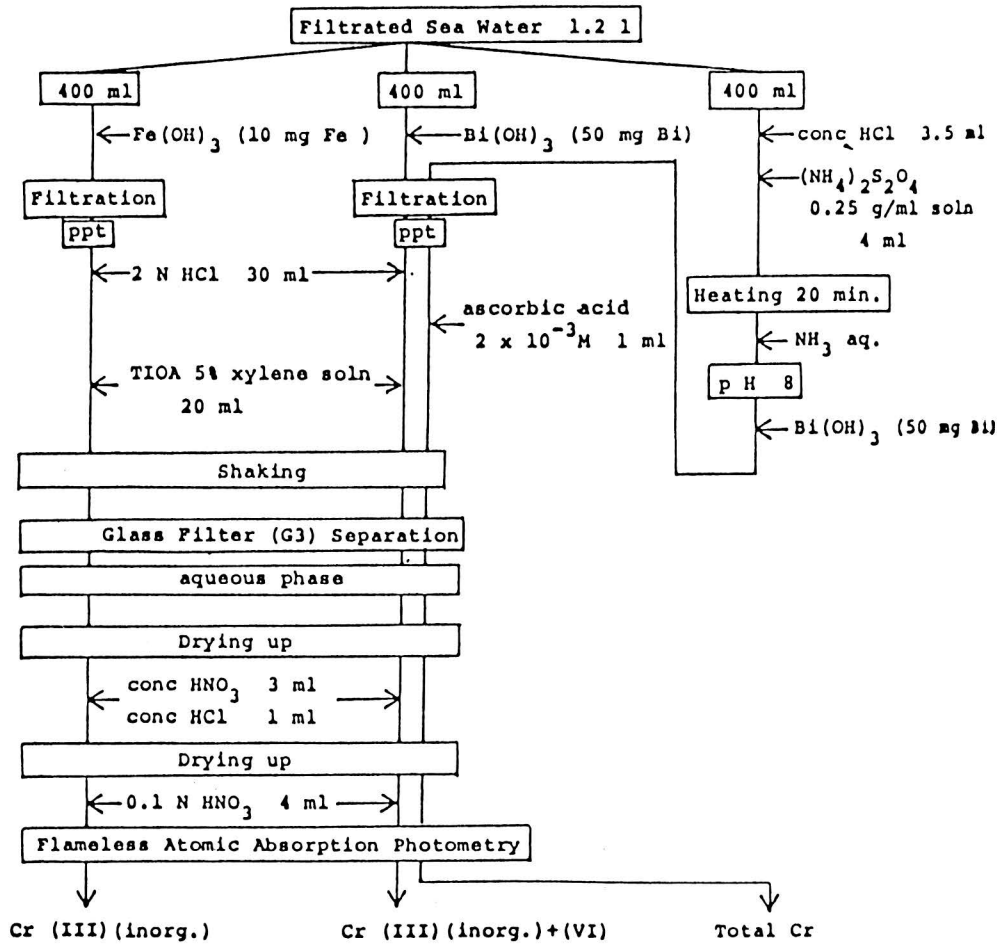


図11 クロムの系統分析法

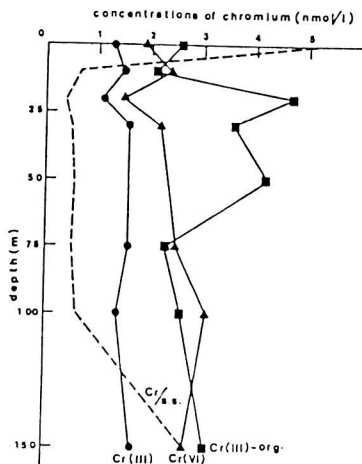


図12 紀伊水道田辺沖における無機態Cr(III), Cr(VI) および有機態Cr(III), 懸濁質中のCr量の鉛直分布

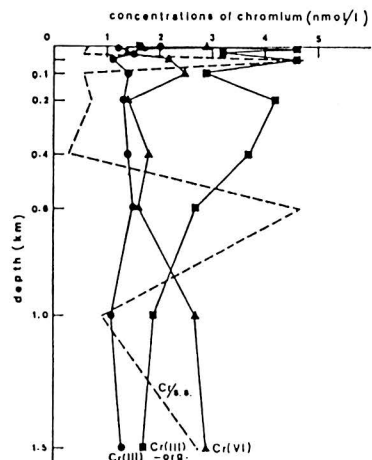


図13 29°30'N, 135°30'E近傍における無機態Cr(III), Cr(VI) および有機態Cr(III), 懸濁質中のCr量の鉛直分布

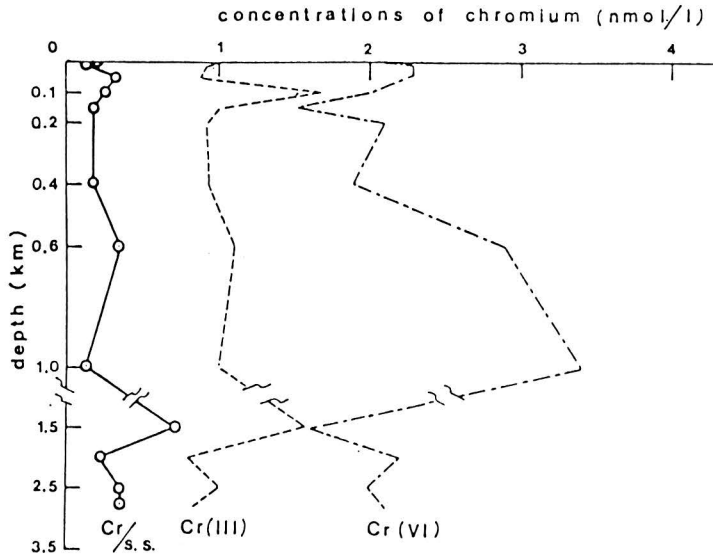


図14 日本海44° 11.9N, 138° 56.4 Eの地点における無機態Cr(III), Cr(VI) および懸濁質中のCr量の鉛直分布

3. 2 自然界における現象

3. 2. 1 粘土, マンガン酸化物への吸着

溶存を規制する因子は, 除去過程を規制する因子と言い代えることができる。3. 1で吸着沈降について, 私達が行った実験室内における基礎検討の結果から自然界における現象を説明してきたが, 海要一堆积物の間では, 吸着のみならず溶出, イオン交換, 化学反応などが起こっている筈である。例えば, 底泥中にはマンガン瘤が存在していることが知られているが, マンガンの水酸化物は吸着性が高いので, このマンガン瘤には重金属が共沈濃縮している筈である。海水中の資源は一般に分散資源であるのに, 濃縮資源として考えられているのはこの様な理由による(表9)。又, 海水の主可溶性成分は, 河川水を通して海に運ばれるが, 海水溶存量は一定であるので, 流入相当量は除去されなければならない。F. T. Mackenzie, R. M. Garrels (1966) は, 粘土が主要な役割を果たしているものと考え, 次のような反応を示し

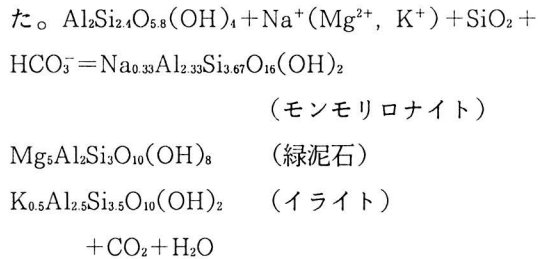


表9 鉱物と共沈する重金属元素

10⁹年間に海で生成する鉱物とともに共沈する重金属元素量(t)

元素	炭酸塩	マンガン酸化物
As	(3.3±1.3)×10 ¹¹	1.2×10 ¹¹
Cd	(1.3~2.6)×10 ¹⁰	9×10 ⁹
Cr	(1.2±0.5)×10 ¹²	9×10 ⁹
Cu	(1.8±1.2)×10 ¹²	3.0×10 ¹²
Fe		1.3×10 ¹⁴
Hg	9.1×10 ⁹ ? (3.9×10 ⁹)	1×10 ¹⁰
Mn	3.9×10 ¹³ ? (6.5×10 ¹²)	2×10 ¹⁴
Mo	(1.4±0.9)×10 ¹¹	6.1×10 ¹¹
Ni	(1.6±0.5)×10 ¹²	5.1×10 ¹²
Pb	(1.0±0.5)×10 ¹²	1.4×10 ¹²
Zn	(3.4±0.7)×10 ¹²	3.2×10 ¹²

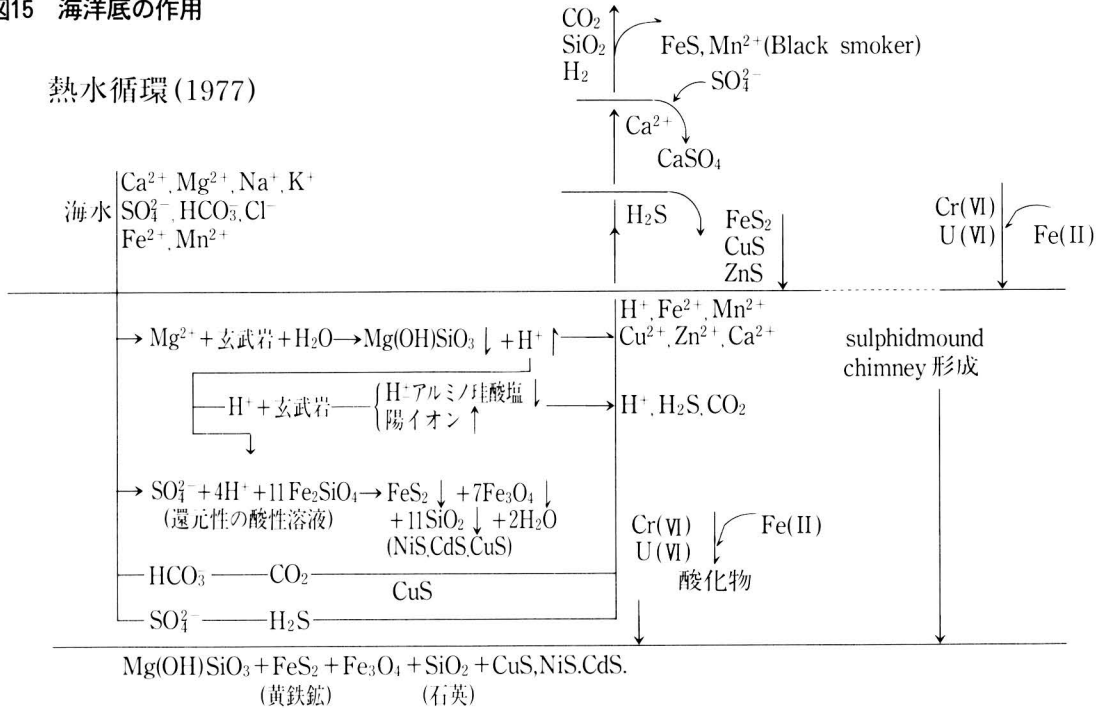
炭酸塩生成量/年: 1.3×10⁹t
マンガン酸化物生成量/年: 2×10⁶t(最大値)
(北野 康, 1978)

3. 2. 2 熱水の影響

更に、プレートテクトニクス並びに熱水鉱床に関する新知見から、熱水循環に伴う海洋底では、海水中に溶存する Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- などのイオンが、図(15)に

示すように、玄武岩と作用したり、酸性溶液で還元を受けて、硫化物、硫酸塩、けい酸塩を沈殿したり、 H_2 、 CO_2 ガスを発生したりするなど除去過程あるいは物質循環に大きな役割を果たしていると考えられている。

図15 海洋底の作用



3. 2. 3 錯生成

海水中の溶存微量元素の溶存状態は、生物学的化学的に重要であるにもかかわらず、これまで溶存量、分布の測定が多く、溶存形について実測された例は比較的少ない。これは、海水が濃厚電解質溶液であるとともに、錯生成する有機あるいは無機のリガンドが共存するため、同定したり、 10^{-6}M 以下の濃度の物質の直接定量することが困難であることによる。しかし、海がすでに述べたように定常状態にあるため、成分の平衡計算を行うことによって、活量、存在比がまとまる、これ

に、錯平衡の知見を導入すると、実情に近いpH～成分濃度、pH～存在比pE (=Redox 電位/0.058)～成分濃度などの関係がまとまり、一定条件下での化学種が推定できる、得られた結果から、錯体の量と形態を規制する因子は、当然のことながら共存する無機イオンと錯体を形成するリガンドの絶対量と核対量に起因し、一義的に無機リガンドと錯形成し、有機酸、アミノ酸はあまり有効でないとする報告があるが、筆者らの経験(図8)、杉村らの報告(表10)によると、必ずしも同意できるものではなく、有機物は、かなりの因子になっているものと推定される。

表10 北太平洋西部表面水の溶存全金属元素及び有機形/全溶存量比の平均値 (杉村ら)

元素	全溶存量 (μg/l)	有機形/全溶存量 (%)		
		中性・塩基性(1)	酸性(2)	(1)+(2)
Al	0.94±0.33	14±4	8±2	21±5
V	1.7±0.3	46±12	0	46±12
Mn	0.25±0.08	16±9	0	16±9
Fe	1.31±0.37	30±16	51±21	82±11
Co	0.05±0.02	91±13	0	91±13
Ni	0.46±0.24	22±13	6±2	28±12
Cu	0.64±0.21	66±13	12±5	78±11
Zn	3.9±1.5	27±13	9±4	37±13
Se	0.08±0.02	20±6	0	20±6
Mo	9.4±1.3	10±5	0	10±5
Ag	0.09±0.04	34±17	0	34±17
Cd	0.04±0.02	64±19	14±10	78±15
U	3.47±0.13	0	8±6	8±6

で表されるように、表面で薄く、徐々に増加、深層水で一定になるが、表層での濃度の減少はプランクトンの影響とされる程著しい(表11, 図16)。詳細については省略する。

表11 微量元素のプランクトンへの濃縮係数

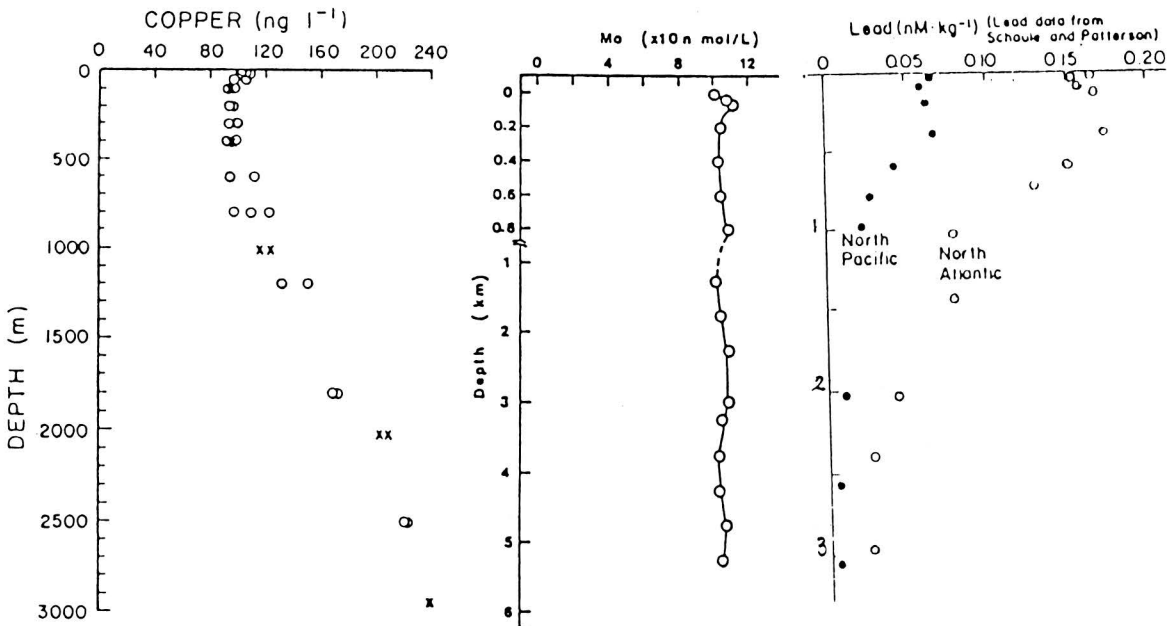
Element	Sea Water (μg/liter)	Concentration Factors (liters sea water per grams plankton ash)			
		Plankton Ash (μg/g)		Plants (Sargassum)	
		Plants (Sargassum)	Animals	Plants (Sargassum)	Animals
P	0-88	20,000	20,000	≥230	≥230
Ag	0.3	0.3	0.3	1	1
Al	1	65	300	65	300
B	4450	1,200	140	0.27	0.031
Ba	20	120	52	6.0	2.5
Cd	0.11	8	13	72	120
Co	0.05	3	3	60	60
Cr	0.2	9	7	45	35
Cu	2	270	270	135	135
Li	170	6	40	0.04	0.2
Ni	2	27	12	14	6
Sr	8100	8,500	930	1	0.1
Ti	1	26	120	26	120

* E. D. Goldberg, W. S. Broecker, M. G. Gross, and K. K. Turckian, 1971. *Radioactivity in the Marine Environment*, National Academy of Sciences, Washington.

3. 2. 4. プランクトンの影響

栄養塩, Cd, Zn, Cuなどの鉛直分布でよく知られているように、これらの濃度分布はYの左側

図16 海洋におけるCu, Mo, Pbの垂直分布 (K. W. Bruland 1979)



3. 2. 5. 大気, 海底堆積物の影響

大気降水物については勿論のことであるが、海水中の生物が呼吸したり、分解したりすると、溶存酸素は消費される。しかし、大部分は O_2 の循環で補給され海水は酸化状態にある。補給が不足すると O_2 が消費され、 NO_3^- は還元され、 SO_4^{2-} は HS^- 、 S^{2-} となり海水は還元状態になる。また、金属イオンが溶解積を越すようになれば沈積する。このような還元状態では、有機物や栄養塩は分解することなく沈積、蓄積して還元域を形成する。従って、海底堆積物は、吸着のみならず、酸化、還元平衡にあり、溶存物質に対し、溶出と平固定に著しく影響するものと考えてよい。

3. 2. 6. 難溶性沈殿生成

溶解平衡にあるイオンが、海水中で沈殿となり沈降する場合で、Co, Pb, Mn にみられ、横軸に濃度、縦軸に深度をとると、Yの右側のような深度分布をとり、逆に、Mo, V, W, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ の酸素酸、錯イオンのように、海要のpHでアニオンを生成するイオンは、深度にかかわらず濃度分布がほぼ一定となる(図16)。

3. 3 おわりに

環境から人間活動を切りはなして考えられない私どもにとって、最も密接な関係にある海水を主題として、化学元素を中心に述べてきた。将来、これらの研究は、単なる溶存量の分析定量から濃厚電解質溶液としての海水中での性格を物理化学的に明らかにしながら、化学種を同定、その挙動を解明する必要があるものと考えている。