

海水中の微量元素

京都大学化学研究所 重 松 恒 信*

1. 海水の成分

海洋は地球表面の約70% ($3.6 \times 10^8 \text{ km}^2$) を占め、その平均水深3.8 km におよび、ここにたたえられる海水の全量は $1.37 \times 10^9 \text{ km}^3$ ($1.41 \times 10^{24} \text{ g}$) という膨大な値になる。海水はその表面で絶えず蒸発し、年間 $3.34 \times 10^{17} \text{ kg}$ が大気中に移り、降水として全地球表面に降り注ぐが、その約 $\frac{1}{3}$ 、 $1.0 \times 10^{17} \text{ kg}$ が陸地に降る。このうち河水として海洋に流入するものは、約37%、 $0.37 \times 10^{17} \text{ kg}$ である。このように、海洋一大気一大陸一海洋と輪廻する水によって、陸地から大量の物質が海洋に運び込まれ、また沈積によって海水より除かれる。この過程で生物の果たす役割も極めて大きいものがあり、海洋を一つの化学系と見るとき、海水の組成を支配する因子には、海陸両方にまたがって 大気、河川、海流による運搬；風化、溶解、析出、沈積などの反応；生物活動による変化など多種多様の作用、過程が考えられる。

海水成分を、水を除いて、便宜的に主要成分、栄養元素、微量元素の3つに分けて取扱うことが多い。主成分はナトリウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、ストロンチウム、塩素、硫酸、臭素およびほう酸の9成分イオンであって、海水中に溶在する塩分の99.58%を占める。微量元素あるいは微量元素はしばしば海水中に1 ppm以下存在するものと定義されるので、主成分に上記9イオンの他にふっ素イオンを加えることもある。栄養元素は生物の生活に必須のもので、一般に窒素、炭素、酸素、りん（およびけい素）がこれに含まれる。

微量元素は、海水中の存在量が1 ppm以下のものであるが、その数は極めて多い。主要成分の特徴の一つは、海水中における相互の量比が一定であることであり、外洋水ではその塩分量が変動（3.3～3.8%）してもその相対比（一般に塩素イオンに対する比で示される）は殆んど変化しない。また栄養元素は、生物の生活に密接に関係して生物活動によりその量が変化、時間的、空間的にその消長が激しい。微量元素に関しては、その化学的性質、生物学的挙動などが影響するものと思われるが、海洋全般にわたって対塩素比の余り変動しないものもある。

ば、また大きく濃度分布の変動するものもある。

一般にプランクトンは微量元素を濃縮する傾向があり、銅、亜鉛、コバルト、鉄などのようにある種の生物の生活に必須のものもある。プランクトンの微量元素に関する研究も多数おこなわれてきているが、北大西洋からの試料の分析値を表1に、また海産生物の微量元素の濃縮係数の例を表2に示す。生物により塩素以外の元素では濃縮され、シウ素、フッ素、マグネシウム、ナトリウム、イオウが濃縮係数1に近いが、一般的に濃縮係数は

3、4価元素 > 2価遷移元素 > 2価II族金属 > 1価I族金属

の順になり、3、4価金属間および2価遷移金属間における濃縮係数の順序はプランクトンと藻によって異なる。またアニオンでは、

硝酸イオン > 3価アニオン > 2価アニオン > 1価アニオン

の順に濃縮係数が変化する。この一般的傾向は海水中の元素と生物との関係において極めて興味ある事柄であろう。また特にある元素の濃縮が、特定の生物種によっておこなわれることがあり、海水中の微量元素と生物との関係を考える場合極めて興味ある問題の一つであろう。例えば放線虫のある種では硫酸ストロンチウムの殻を、

表1 プランクトン灰分の組成*

| 試 料 | % Ca Mg | | ppm Sr Pb Sn Cr Ni Ag | | | | | |
|--------|------------|-------|--------------------------|-----|----|-----|-----|-----|
| | Ca | Mg | Sr | Pb | Sn | Cr | Ni | Ag |
| A | 26.7 | 9.70 | 5,800 | 340 | 22 | 370 | 430 | 0.4 |
| B | 20.6 | 10.51 | 4,600 | 64 | 24 | 860 | 610 | 0.3 |
| C | 21.2 | 7.75 | 3,500 | 48 | 7 | 38 | 25 | 2.8 |
| D | 18.8 | 5.95 | 2,700 | 15 | 19 | 52 | 59 | 3.0 |
| E | 18.8 | 5.86 | 2,800 | 240 | 10 | 78 | 94 | 2.0 |
| F | 23.6 | 4.29 | 2,400 | 450 | 16 | 122 | 46 | 1.8 |
| G | 38.6 | 3.88 | 3,300 | 530 | 5 | 19 | 52 | 1.8 |
| H | 23.4 | 5.60 | 6,200 | 376 | <5 | 24 | 15 | 0.2 |
| I | 21.8 | 5.86 | 6,500 | 222 | <5 | 10 | 14 | 0.3 |
| J | 9.4 | 4.43 | 1,100 | 38 | 14 | 90 | 70 | 2.4 |

A：主として甲殻類；H, I：主としてほんだわら類；B～E：亜北極圏種；F, G：温帶種。

* K. K. Turekian: "Oceans" (1968), p.50.

* 京都大学化学研究所 教授

表2 海水中の元素の生物による濃縮係数*

| 元素 | 海水中の状態 | プランクトン EF | 褐藻 EF |
|----|--------|-----------|--------|
| Ag | アニオン | 210 | 240 |
| Al | 粒子状? | 25,000 | 1,550 |
| Au | アニオン | | 270 |
| Ba | カチオン | 120 | 260 |
| Cd | カチオン | 910 | 890 |
| Co | カチオン? | 4,600 | 650 |
| Cr | 粒子状? | 17,000 | 6,500 |
| Cs | カチオン | 1~5 | 33 |
| Cu | カチオン | 17,000 | 920 |
| Fe | 粒子状? | 87,000 | 17,000 |
| Ga | 粒子状? | 12,000 | 4,200 |
| I | アニオン | 1,200 | 6,200 |
| La | 粒子状? | | 8,300 |
| Li | カチオン | | 8? |
| Mn | カチオン? | 9,400 | 6,500 |
| Mo | アニオン | 25 | 11 |
| Ni | カチオン | 1,700 | 140 |
| Pb | カチオン? | 41,000 | 70,000 |
| Sn | 粒子状? | 2,900 | 92 |
| V | アニオン? | 620 | 250 |
| W | アニオン? | | 87 |
| Zn | カチオン | 65,000 | 3,400 |
| K | カチオン | | 34 |
| Na | カチオン | 0.14 | 0.78 |
| Sr | カチオン | 8 | 44 |
| Cl | アニオン | 1 | 0.062 |
| S | アニオン | 1.7 | 3.4 |

* EF=生物体 ppm(なま)/海水 ppm; Bowen (1966) p.86より。

別の種では硫酸バリウムの殻を沈着し、またはやの一種は多量のバナジウムを濃縮する。微量元素量は海洋沈積物の沈降と関連して、深さにより変化、例えば一般にコバルト量は深さと共に増加するものもあり、地域によって相当大きく変動、例えばニッケルはカリブ海、メキシコ湾で最低で約2 μg/l、東南大西洋、中部太平洋で最高値約20 μg/l、するものもある（表3）。しかし一方、ルビジウム、セシウム、モリブデンなどはその濃度の変動は少ない。

海水中の微量元素の挙動を考える場合、海底沈積物の組成についての知識も必要であり、沈積物との関係についての検討も少なくないが、図1に太平洋の遠洋沈積物の化学組成と火山岩のそれとの比を示しておく。

2. 微量元素濃度、分布をコントロールする因子

表3 微量元素の地域変動の例*

| 地域 | Ag | Co | Ni | Sb |
|--------|------|-------|------|------|
| カリブ海 | 0.25 | 0.078 | 2.1 | 0.26 |
| メキシコ湾 | 0.16 | 0.84 | 2.0 | 0.46 |
| ラプラドル海 | 0.13 | 0.16 | 4.9 | |
| 北西大西洋 | 0.19 | 0.21 | 3.5 | 0.24 |
| 北東大西洋 | 0.25 | 0.13 | 3.1 | 0.21 |
| 南西大西洋 | 0.18 | 0.22 | 4.8 | 0.53 |
| 南東大西洋 | 0.64 | 0.25 | 19.2 | |
| 印度洋 | 0.69 | 1.4 | 5.4 | 0.37 |
| 中部太平洋 | 0.34 | 0.75 | 20 | 0.51 |
| 東部太平洋 | 0.23 | 0.18 | 5.5 | 0.51 |
| 南極海 | 0.42 | 0.088 | 4.2 | 0.24 |

* Schutz, Turekian (1965), 数値は μg/l.

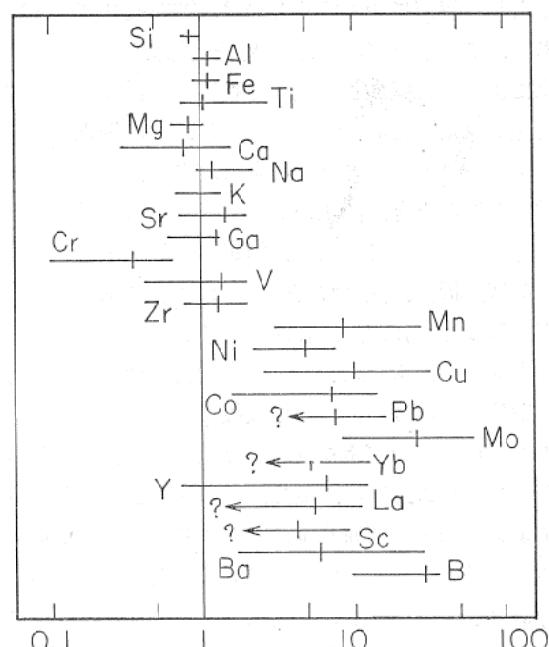


図1 太平洋の遠洋沈積物の組成と火山岩組成の比。
(+は最瀕値。——は範囲) Riley, Skinner (1965).

Vol. II., p. 26より。

海洋地球化学的な見地から、海水中の元素の分布、化学的状態などを支配する機構について種々の研究がおこなわれている。Schutz ら (1965) は一般的に可能な機構としてつきの表を挙げ、多数の微量元素の分析結果について検討している。

(A) 海洋への微量元素の供給

1. 河川による供給：岩石の風化の結果溶解または微粒子として河川流により海洋に搬び込まれ、溶解物質および海水と反応し溶解した微粒子成分が

海流によって海洋に分散。

2. 深海における供給：

- a) 海底火山よりの、金属を含む噴気および熱水溶液が、海水と反応して海水に微量元素を供給。
- b) 非火山性物質の海底における変質あるいは溶解による微量元素の供給。

3. 沿岸近傍での供給：

- a) 風送物質。

- b) 南極大陸からの氷河による搬入。未風化の微粉岩石が氷河によって海洋に供給され、特に南極大陸では年間 2×10^{15} g の岩が削られ海洋に供給され、微粒は海水に溶解またはけい藻により分解され、溶解成分を海洋に供給。

(B) 海洋からの微量元素の除去

1. 沿岸近傍での除去：河川水が海に流入するとき沿岸附近で加水分解により、あるいは硫化物として沈殿し、または生物活動により除去作用がおこる。海水がこのような環境を通ると、同様に微量元素が除去され、海洋からの除去を由来。
2. 深海における除去：溶在微量元素は、沈殿反応、生物体による固定、あるいは微粒状物質への吸着により海水から除かれ、これらの沈積により系外へ除去。

(C) 海水内部での濃度変動

多くの微量元素の濃度が生物活動に関係する。上昇流中の微量元素は、そこにおける生物の激しい活動によって除かれ、その生物が死ぬと死骸や破碎屑が沈降し、途中分解して溶出した微量元素は再び上昇。このサイクルを繰返し、微量元素濃度は定常状態になるまで増加するが、この部分における濃度増加は、全海洋での供給、除去には関係しない。

さらに元素の分布を考える場合、海水中におけるその

元素の化学形を無視できない。例えば鉄は海水中で大部分加水分解して水酸化物の状態にあり、溶液として存在する量は極めて僅かである。またカドミウムはその83%が $CdCl^+$ として存在し、 Cd^{2+} は16%に過ぎないと考えられる。海水の化学状態を決める主な特性は、主成分イオンの濃度、pH、および酸化還元電位の3つであり、これらが微量元素の溶解度および化学種と関連する。

海水中の溶解度は、一般に海水中の主要成分（アニオン）との化合物中最も溶解度の小さい化合物の海水に対する溶解度を考える。溶解度積から計算した値と実測値との間に相当差のある場合もあり、また海水中の実在量はこの飽和値に比較して小さいものが殆んどである。Krauskopf (1956) の結果の一部を表4に示した。この飽和値から求めた元素の存在可能上限値に比べた実在量を不飽和度と云い、この不飽和度の大きい程その元素は海洋において反応性に富んでいることを表わしている。

3. 海水中の微量元素の分析

微量元素の定量にあたっての問題点は、一般的微量元素分析で遭遇する事柄の他に、目的によっては深層水を大量に必要とし、試料の採取、貯蔵に細心の注意を必要とすることであろう。微量元素の分析操作を分けて、試料採取、貯蔵、沪過、目的成分の濃縮、分離、および定量の各操作が考えられる。

表層水の採取は比較的容易であるが、深層水を多量必要とするときは、ナンセン採水器などの一般に用いられる方法では不適当である。目的に適した各種の採水法が考案されているが、数10~100 Lの採水にはバンドン採水器が便利であろう。

海水中には、岩石の風化および海水からの沈殿生成による無機質の、また海洋生物およびその分解ないし破碎生成物に起因する有機質の懸濁物が含まれている。これら粒子が、目的成分の海水濃度に影響する場合も多く、

表4 海水中の微量元素の存在量と溶解度*

| 元素 | 不溶性化合物 | 溶解度積 | 飽和溶液中の元素量(mg/l) | | 海水中の元素量 mg/l | 溶解度 存在量 |
|----|------------|--------------------------------|-----------------|---------|-----------------|----------------|
| | | | 計算値 | 測定値 | | |
| Pb | $PbCO_3$ | 1.5×10^{-13} | 0.01 | 0.3~0.7 | 0.00003 | 10,000~20,000 |
| Ni | $Ni(OH)_2$ | 1.6×10^{-16} | 150 | 20~450 | 0.002 | 10,000~225,000 |
| Co | $CoCO_3$ | 8.0×10^{-13} | 0.02 | 25~200 | 0.0005 | 50,000~400,000 |
| Cu | $CuCO_3$ | 2.5×10^{-10} | 5.7 | 0.4~0.8 | 0.003 | 133~266 |
| Ba | $BaSO_4$ | 1.0×10^{-10} | 0.03 | 0.11~ | 0.007 | 15.7 |
| Zn | $ZnCO_3$ | 2.0×10^{-10} | 4.6 | 1.2~2.5 | 0.01 | 120~250 |
| Cd | $Cd(OH)Cl$ | 3.2×10^{-11} | 105 | 4~1,000 | 0.0001 | 40,000~ 10^7 |
| Sr | $SrCO_3$ | $3\text{--}16 \times 10^{-10}$ | 9~44 | 22 | 8.0 | 2.75 |

* Riley, Skirrow, "Chemical Oceanography" Vol. 1. (1965), p. 176より抜粋。

採水後直ちに沪過の必要な場合がある。また採水直後に分析されることは少なく、貯蔵され、貯蔵中の容器からの汚染、容器表面への吸着損失など、貯蔵方法も重要である。容器への吸着については重松(1968)、Robertson(1968) 参照。

微量元素は懸濁粒子などに容易に吸着するので、特に表層海水では、濃度の変化が大きい。微量元素のあるものはクロロアニオン、硫酸錯体などイオン状で存在するものもあるが、3価、4価の金属は主としてコロイド状特に粒子状水酸化物として存在する。さらに微量元素の相当量が海水中の懸濁物に吸着している。従って目的によって沪過、粒子の分別などの必要がある。沪過によって、可溶成分と不溶性成分に分けることもある〔西川ら(1968)〕。

いずれにせよ、分析目的に応じて分析操作を選ぶ必要がある。すなわち、汚染のない必要量の試料海水を採取；懸濁粒子と分ける場合は沪過（一般にミリポアフィルターが用いられる）；汚染および吸着損失を避けると同時に有機物の分解、バクテリヤの発生などを考慮した適切な処理と貯蔵（硬質ポリビンに冷凍、あるいは酸性として貯蔵することが多い）；一般に分析感度が十分でないことが多いので、濃縮分離操作後定量する（濃縮分離操作での汚染、損失に留意、分析成分 $>0.1\text{ ppb}$ では98~99%の化学収率のある方法が望ましい）。

1. 微量元素の濃縮、分離。

直接定量できる程感度の高い分析法は比較的少なく、分析の前処理としての分離、濃縮が一般に必要である。海水中の1 ppb以下の微量元素の濃縮に用いられた方法は余り多くないが、つぎにこれらの例を示す。

共沈、共晶法 キャリヤーを用いて共沈ないしは共晶によって目的成分を分離、濃縮することが、アルカリ金属以外の微量元素に最も広く用いられてきた。(i) 同形置換による共沈；硫酸バリウムによるラジウム、亜硝酸コバルチカリウムナトリウムによるルビジウム、セシウム、硫酸カルシウムによるスカシジウム、イットリウム、ランタニド、など。(ii) 吸着、交換などによる共沈；水酸化アルミニウムによるクロム、マンガン、チタン、リン酸、水酸化鉄によるアルミニウム、ヒ素、ベリリウム、コバルト、ガリウム、ゲルマニウム、ランタニド、モリブデン、ニッケル、スカンジウム、セレン、トリウム、ウラン、バナジン、タングステン、イットリウム、二酸化マンガンによるモリブデン、アンチモン、ビスマス、硫化銅によるカドミウム、鉛、水銀、硫化鉄によるニッケル、炭酸カルシウムによるコバルト、リチウム、バリウムなど。イオン交換樹脂あるいはジュート、スポンジなどに水酸化鉄をつけたカラムによるベリ

リウム、トリウム、ランタニドなどの濃縮もこの部類に入れられよう。(iii) 有機共沈（共晶）； α -ニトロソ- β -ナフトールによるコバルト、鉄、セリウム、ウラン、メチルバイオレットとタンニンなどによるランタニド、ウラン、トリウム、チオナリドあるいは2-メルカプトベンツイミダゾールによる銀、金、コバルト、水銀、マンガン、鉄、スズ、クロム、タングステン、亜鉛、ウランその他多数の元素、ジブロモオキシンによるコバルト、クロム、銅、亜鉛、鉄、など多数の有機共沈剤が試みられた。

イオン交換法 塩酸々性からクロロ錯体としてタリウム、カドミウム、金、銅、鉛、ビスマスが陰イオン交換濃縮された。リチウムの分離に陽イオン交換樹脂が用いられたが、トリウム、希土類元素などの濃縮に利用されよう。しかし、これらイオン交換樹脂の海水微量元素の分離、濃縮への応用は必ずしも一般的な方法とは云い難い。最近キレート樹脂を利用する検討がおこなわれ、例えば、Chelex-100 を用いて海水から銀、ビスマス、カドミウム、銅、インジウム、鉛、モリブデン、マンガン、ニッケル、希土類元素、レニウム、スカンジウム、トリウム、タングステン、バナジウム、イットリウム、亜鉛などが定量的にイオン交換吸着することが明らかにされている。この後酸またはアルカリ溶液で溶出、グループ分けしている[Riley, Taylor(1968)]。

溶媒抽出法 海水中の微量元素の濃縮には、共沈法よりも特異的であると考えられるが、利用は比較的限られている。ジチゾン抽出により、中性近傍で17元素が抽出され、pH調節とマスキング剤の併用、および逆抽出により、銅、カドミウム、水銀、亜鉛などが定量されている。ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウムMIBK 抽出してバナジン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛を定量。またジチゾン-クロロホルムで飽和した酢酸セルロースカラムが海水中の銅、カドミウム、コバルト、マンガン、鉛、亜鉛の濃縮に用いられた。

微量元素の定量

微量元素の定量法には各種のものが利用されてきたが、それぞれ得失があり、目的に応じて選択される。つぎに高感度の分析法を列挙しておく。

放射化分析 熱中性子放射化分析が微量成分の定量に適しているが、問題は海水主成分からの ^{38}Cl 、 ^{24}Na の生成で、照射時間、冷却時間、化学処理に考慮を要する他、場合によっては照射前分離が必要となる。また $3\text{ }\mu\text{g/l}$ 程度含まれるウランの核分裂による放射性核種の妨害も無視できない場合もある。現在までの実例は、海水中のヒ素、バリウム、ストロンチウム、金、ルビジウム、セシウム、銅、マンガン、亜鉛、アンチモン、クロ

ム、コバルト、セレン、銀、ウラン、ラントニドなどの定量がある。高感度のため前処理の分離濃縮を省略できる。

同位体希釈法 放射性同位体希釈法によるルビジウム、セシウムの定量、安定同位体希釈法によるリチウム、バリウム、ストロンチウムの定量などがおこなわれた。質量分析の感度上昇によって 10^{-9} g以下の微量が正確に分析できるので今後の利用が期待される。

原子吸光法 高感度、簡便な分析法として原子吸光法が広く用いられるようになり、海水の分析にも有効である。直接海水を噴霧して銅、亜鉛、鉄、マンガンが定量されたが、溶媒抽出による分離、濃縮後、有機溶媒中で噴霧しコバルト、銅、鉄、ニッケル、鉛、亜鉛も定量された。溶媒抽出と組合した方法が今後更に利用されると考える [Angino, Billings (1967)]。

吸光度法 海水中の微量元素の定量に現在最も広く利用されている方法であるが、今後も広く利用されるであろう。

けい光法 放射化分析などについて、一般的に高感度の定量法であり、ウラン、アルミニウム、ベリリウム、ガリウム、イットリウムなどの定量に応用された。今後原子吸光法と共に期待すべき方法と考える。

ポーラログラフ法 最近オツシロポーラログラフィーが多く用いられ、銅、鉛、亜鉛、マンガンなどが直接定量された。分離濃縮後多数の元素が定量されている。

発光分光分析法 微量金属の分析に適し、従来前処理濃縮後多数の微量元素の定量に利用された。

フレーム分析法 希アルカリ、ストロンチウムの定量に用いられた。

X線けい光法 従来海水中の微量元素の分析には利用されなかったが、最近 APPC-キレートとして溶媒抽出し、硝酸塩にかえ、パルプに吸収させ、バナジン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛を定量しているが、海水の微量元素の定量に適した方法であろう [Morris (1968)]。

以上海水中の微量元素の研究に際し、最も根本となると考えられる、試料の取扱いと分析法について概観したが、今後溶媒抽出およびキレート樹脂による分離濃縮法と、放射化分析、原子吸光分析などの高感度の定量法が一般に広く用いられるのではないかと考える。

4. 海水中の微量元素量

海水中の微量元素は、懸濁粒子成分ないしはこれに吸着したものと、溶解しているものが考えられ、またその量が極めて小さいものが多いので、分析に用いた試料および、適用した分析法について分析値を検討しなければならない。現在までに多数の微量元素の量が求められて

おるが、極めて膨大な分析例のある元素もあれば、数例に過ぎないものもある。また存在量の少ないと認められるが、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、テルル、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、ボロニウム、アクチニウムの存在はまだ認められていない。検出、定量されている元素についても、先に述べたようにその濃度分布に大きい変動の認められるものも、余り変動のないものもあるので、海水中的微量元素量として一つの値を示すことは必ずしも適当でない。個々の微量元素の量についての値は、総説 [重松 (1968)] を参照していただき度い。表5に、海水中的元素量とその化学形、および海産生物(乾燥体基準)中の濃度を示した。

以上海水中の微量元素に関する分析法および濃度について述べた。海水の資源的利用には、主成分である塩化ナトリウム、塩化カリウム、シウ素、マグネシウムの採取などが從来おこなわれてきた。最近、海水から水の採取、すなわち海水の淡水化、あるいは海底鉱物資源例えばマンガン瘤を対象にしたマンガン、銅、コバルト、ニッケルなどの採取利用などが、海洋開発の資源利用の面から注目されてきている。しかし、ここで述べた、海水中の微量元素は極めてその濃度が小さいので、経済的に利用できるには克服すべき多くの難問題を含んでいる。一方、海水全量が極めて大きい(約 $1372 \times 10^6 \text{ km}^3$)ため、微量元素の全量は、例えば $0.1 \mu\text{g/l}$ のものも全量 1.37×10^8 トンの大量に達することは注目すべきである。将来、濃縮分離法の開発と、多量の海水処理法の完成により、多数の有用元素、例えばウラン、金、銀などが海水から採取、利用されるであろうことを期待したい。

文 献

- K. K. Turekian, "Oceans" Prentice-Hall, (1968)
- O. T. Hoggdal, "The Trace Elements in the Ocean", Centr. Inst. Ind. Res., Oslo-Norway, (Dec. 1963)
- J.P. Riley, G. Skirrow, "Chemical Oceanography" Academic Press, (1965)
- D. F. Schutz, K. K. Turekian, Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 259 (1965)
- K. B. Krauskopf, ibid., 9, 1 (1956)
- 重松, 日本海水学会誌, 21, 234 (1968)
- D. E. Robertson, Anal. chim. Acta, 42, 533 (1968)
- 西川, 平木, 屋敷, 重松, 分析化学, 17, 563 (1968)
- 重松, 日本海水学会誌, 21, 221 (1968).
- O. T. Hoggdal, S. Helson, V. T. Bowen, in "Trace Inorganics in Water" ACS Advances in Chemistry Series 73 (1968)
- I. P. Riley, D. Taylor, Anal. Chim. Acta, 40, 479 (1968)
- D. E. Robertson, ibid., 42, 533 (1968)
- A. W. Morris, ibid., 42, 397 (1968)
- Yiu-Kee Chau, Talanta, 15, 867 (1968)
- E. E. Angino, G.K. Billings, Atomic Absorption Spectrometry in Geology, Elserier, (1967)
- H. J. M. Bowen, "Trace Elements in Biochemistry" Academic Press (1966)

表5 海水および海産生物の元素組成

| 元素 | (化学形) | 海水* $\mu\text{g}/\text{l}$ | 海草** ppm | 海産動物** ppm |
|---------|--|----------------------------|--------------|--------------|
| 水素 | H_2O | 1.1×10^8 | 41,000 | 52,000 |
| ヘリウム | He | 0.0072 | | |
| リチウム | Li^+ | 170 | 5 | 1 |
| ベリリウム | | 0.0006 | 0.001 | |
| ホウ素 | $\text{B}(\text{OH})_3$ | 4,450 | 120 | 20~50 |
| 炭素(無機) | | 28,000 | 345,000 | 400,000 |
| (有機可溶性) | | 2,000 | | |
| 窒素(溶在) | | 15,500 | 15,000 | 75,000 |
| | NO_3^- , NO_2^- , NH_4 として | 670 | | |
| 酸素(溶在) | | 6,000 | 470,000 | 400,000 |
| | H_2O として | 8.83×10^8 | | |
| フッ素 | F^- | 1,300 | 4.5 | 2 |
| ネオン | Ne | 0.12 | | |
| ナトリウム | Na^+ | 1.08×10^7 | 33,000 | 4,000~48,000 |
| マグネシウム | Mg^{2+} | 1.29×10^6 | 5,200 | 5,000 |
| アルミニウム | | 1 | 60 | 10~50 |
| ケイ素 | $\text{Si}(\text{OH})_4$ | 2,900 | 1,500~20,000 | 70~1000 |
| リン | PO_4H_2^- | 88 | 3,500 | 4,000~18,000 |
| イオウ | SO_4^{2-} | 9.04×10^5 | 12,000 | 5,000~19,000 |
| 塩素 | Cl^- | 1.29×10^6 | 4,700 | 5,000~90,000 |
| アルゴン | Ar | 450 | | |
| カリウム | K^+ | 3.92×10^5 | 52,000 | 7,400 |
| カルシウム | Ca^{2+} | 4.11×10^5 | 10,000 | 1,500~20,000 |
| スカンジウム | | 9.6×10^{-4} | | |
| チタニウム | | 1 | 12~80 | 0.2~20 |
| バナジウム | $\text{VO}_5\text{H}_3^{2-}$ | 1.9 | 2 | 0.14~2 |
| クロム | Cr^{3+} , Cr^{5+} | 0.2 | 1 | 0.2~1 |
| マンガン | | 1.9 | 53 | 1~60 |
| 鉄 | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 3.4 | 700 | 400 |
| コバルト | | 0.39 | 0.7 | 0.5~5 |
| ニッケル | | 6.6 | 3 | 0.4~25 |
| 銅 | Cu^{2+} | 23 | 11 | 4~50 |
| 亜鉛 | Zn^{2+} | 11 | 150 | 6~1,500 |
| ガリウム | | 0.03 | 0.06 | 0.5 |
| ゲルマニウム | $\text{Ge}(\text{OH})_4$ | 0.06 | | |
| ヒ素 | $\text{AsO}_4\text{H}^{2-}$ | 2.6 | 30 | 0.005~0.3 |
| セレン | | 0.09 | 0.8 | |
| シウ素 | Br^- | 6.73×10^4 | 740 | 60~1000 |
| クリプトン | Kr | 0.21 | | |
| ルビジウム | Rb^+ | 120 | 7.4 | 20 |
| ストロンチウム | Sr^{2+} | 8,100 | 260~1,400 | 20~500 |
| イットリウム | | 0.0013 | | 0.1~0.2 |
| ジルコニウム | | 0.026 | ≤ 20 | 0.1~1 |
| ニオブ | | 0.015 | | < 0.001 |
| モリブデン | MoO_4^{2-} | 10 | 0.45 | 0.6~2.5 |
| ルテニウム | | | | |

表4のつづき

| 元素 | (化学形) | 海水* $\mu\text{g}/\text{l}$ | 海草** ppm | 海産動物** ppm |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------------|
| ロジウム | | | | |
| パラジウム | | | | |
| 銀 | AgCl_2^- | 0.28 | 0.25 | 3~11 |
| カドミウム | CdCl_2^- | 0.11 | 0.4~10 | 0.15~3 |
| インジウム | | $\ll 2 \times 10^{-5}$ | | |
| スズ | | 0.81 | 1 | 0.2~20 |
| アンチモン | | 0.33 | | 0.2 |
| テルル | | | | |
| ヨード | I^- , IO_3^- | 64 | 30~1,500 | 1~150 |
| キセノン | Xe | 0.047 | | |
| セシウム | Cs^+ | 0.30 | 0.07 | |
| バリウム | Ba^{2+} | 7 | 30 | 0.2~3 |
| ランタン | | 3.4×10^{-3} | 10 | 0.1 |
| セリウム | | 1.2×10^{-3} | | |
| プラセオジム | | 6.4×10^{-4} | 5 | 0.5 |
| ネオジム | | 2.8×10^{-3} | 5 | 0.5 |
| サマリウム | | 4.5×10^{-4} | | 0.04~0.08 |
| ユーロピウム | | 1.3×10^{-4} | | 0.01~0.06 |
| ガドリニウム | | 7.0×10^{-4} | | 0.06 |
| テルビウム | | 1.4×10^{-4} | | 0.006~0.01 |
| ジスプロシウム | | 9.1×10^{-4} | | |
| ホルミウム | | 2.2×10^{-4} | | 0.005~0.01 |
| エルビウム | | 8.7×10^{-4} | | 0.02~0.04 |
| ツリウム | | 1.7×10^{-4} | | |
| イッテルビウム | | 8.2×10^{-4} | | 0.00012 |
| ルテチウム | | 1.5×10^{-4} | | 0.003 |
| ハフニウム | | <0.008 | <0.4 | |
| タンタル | | <0.0025 | | 410 |
| タングステン | WO_4^{2-} | <0.001 | 0.035 | 0.0005~0.05 |
| レニウム | | | 0.014 | 0.0005~0.006 |
| オスミウム | | | | |
| イリジウム | | | | |
| 白金 | | | | |
| 金 | AuCl_4^- | 0.011 | 0.012 | 0.0003~0.008 |
| 水銀 | HgCl_4^{2-} | 0.15 | 0.03 | |
| タリウム | | <0.01 | | |
| 鉛 | Pb^{2+} | 0.03 | 0.4 | 0.5 |
| ビスマス | | 0.02 | | 0.04~0.3 |
| ラドン | Rn | 0.6×10^{-12} | | |
| ラジウム | | 1×10^{-13} | 9×10^{-8} | $(0.7 \sim 15) \times 10^{-8}$ |
| トリウム | | 0.0015 | | 0.003~0.03 |
| プロトアクチニウム | | 2×10^{-10} | | |
| ウラン | $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ | 3.3 | | 0.004~3.2 |

* 主として Goldberg (1965) から、希土類元素については Hogdahl ら (1968); Chau (1968) は Sc: 0.01 を与えている。

** Bowen (1966) より、乾燥体に対する ppm.