



総説

環境化学 -地球表層での生物地球化学循環と資源-

Environmental Chemistry:
Biogeochemical cycle in the Earth's surface and resource

川幡 穂高
Hodaka Kawahata

2013 年 5 月 5 日受付. 2014 年 2 月 20 日受理.
東京大学大気海洋研究所(kawahata@aori.u-tokyo.ac.jp)

要旨 環境は、基本的に、エネルギー輸送と物質循環によって規定されている。それを時系列に解析しようというのが古環境学である。環境化学は化学の観点よりプロセスを考える学問である。古環境のプロセスの理解を深めるために、現代の地圏、河川、海水を含む水圏、そして生物圏の中の元素の分布、移動プロセスを整理した。また、物質循環といった観点より環境を捉えると、元素は環境中で、拡散を通じて濃度が減少していくのが通常である。しかし、特別な条件下では元素が濃集することがある。現在資源と環境は別物として捉えられることが多いが、物質循環といった観点からは両者に区別はほとんどない。現代は、人類の活動によって物質循環が乱されることがあり、これが地域的だと公害、地球的規模だと地球環境問題として扱われるが、一方で、私達が日常使用する高度技術製品には意外に高濃度でレアメタルが蓄えられており、都市鉱山と呼ばれている。

キーワード：環境化学，生物地球化学循環，元素，資源，地球環境

1. はじめに

環境は、基本的にエネルギー輸送と物質循環によって規定されている。その環境プロセスを化学の観点より考える学問が環境化学で、さらに時系列に解析しようというのが、古環境学である。

近年、地球環境をはじめとして、化学や工学の他に地学の分野でも環境が注目されるようになった大きな理由は、「地球の容量の限界」が環境においても顕著になりつつあるからである。このことは、環境化学が自然のみに影響された環境を扱うというよりは、人間活動が与える環境への影響にも積極的に化学的側面から評価することを

意味している。公害を含めて人間活動による環境への被害を可能であれば未然に防ぎ、あるいは最小限にとどめ、持続可能な社会の構築をすることも求められている。

環境化学は、分子・原子の振る舞いの原理的な理解に基づく分析手法の開発・発展、もう一つの軸として対象となる環境、あるいは生物、生態系などのシステムとして把握し、その状態や機能について評価を行うためのモニタリングシステム手法の開発などを伴い、両者を2つの軸として発展してきた（日本地球化学会編，2007）。

本小論では、古環境のプロセスの理解を深めるため、現代の地圏、水圏として河川、海水、そして生物圏の中の元素の分布、移動プロセスを整理する。元素は通常拡散を通じて、濃度が減少していくが、特殊な条件では濃集することがある。現在資源として利用されている物質は、このようにして濃集したものである。地球表層システムの概念を図1に（川幡，2011），地球表層環境に関係した各々の元素の特徴については川幡（2008）を参照されたい。

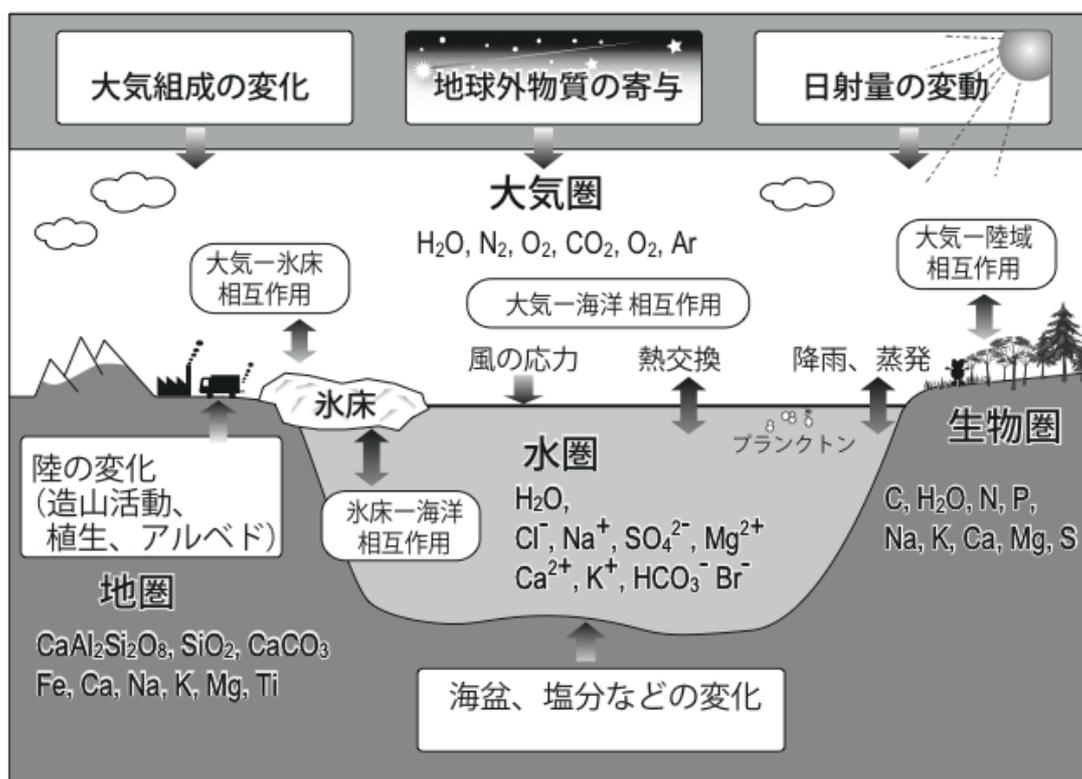


図 1. 地球表層環境システムの構成要素の概念図（川幡，2011）。

2. 日本における「化学」という語の発祥

化学は、原子あるいは分子を重要な構成要素として、物質の構造と性質、物質の反応、あるいは新物質を開発する学問である。現在では、「Chemistry」のことを「化学」と訳しているが、江戸時代末期から明治初期にかけては、「舎密学（せいみがく）」と呼ばれていた。

「化学」という言葉は、摂津三田藩（現在の兵庫県三田市）の蘭学者である川本幸民が作った言葉で、彼は「日本化学の祖」と呼ばれている。彼は父親と同様に医者でもあった。当時の日本は実学重視で、医学はその中心分野であった。化学は薬の製造

のための脇役であったが、川本幸民は物質科学としての化学に注目をした。その後、島津斉彬に見いだされ、薩摩藩に移り、藩校の学頭となった。1860年、ドイツの農芸化学者ストックホルムの化学書を訳して「化学新書」を表した。

この本には、現代とほぼ同様のビールの製法が書かれていた。川本幸民は、本当にビールが作れるかどうかを試すために学問的探究心からビールを作ろうと試みた。彼は1853（嘉永6）年、浦賀奉行与力とともにペリー提督の艦隊に招かれた。外交問題の議論の後、夕方宴会が開催され、そこで、ビールが出された。もともと酒好きであったこともあり、彼は船から降りた後、「化学新書」の「糖」のセクションの記載をもとに、江戸の茅場町にあった自宅の庭に窯を築き、大麦、馬鈴薯、酵母、水を調達した。ホップは、ビールに独特の苦みの香りをつけるだけでなく、雑菌の繁殖をおさえたり、泡もちをよくしたりする重要な材料であるが、この調達には苦労した。当時の日本には西欧のホップはなかったが、類似種として、日本の中部地方以北に分布するカラハナソウ (*Humulus lupulus* var. *cordifolius*) というホップの日本産野生種を調達し、これを用いた。そして、浅草松葉町の寺において、試飲会が催された。桂小五郎、大村益次郎、緒方洪庵なども参加したらしい。最近になって、キリンビール神戸工場において、川本幸民と同様の製法でビール作りが試みられた。その結果、泡は足りないが、香り高くフルーティーな味わいであるビールが再現された

(http://www.kirin.co.jp/daigaku/o_japan/kawamoto_kohmin/index.html)。明治時代最初のビールへの道は、酵母の発酵による「化学実験」の事始めであったということが出来る。

3. 地殻における元素組成

3. 1. クラーク数 (Clarke number)

クラーク数は、地表付近における各元素の平均存在度を%で表した数値である。もともと100年近く前に、米国地質調査所のクラーク博士が地殻の組成を求める目的で、堆積岩や変成岩の寄与は小さいと考え、数千にのぼる火成岩の分析値を吟味し、平均値を提案した。この値はクラーク数と呼ばれ、岩石圏でも元素の重量比は、火成岩が95%、頁岩が4%、砂岩が0.75%、石灰岩が0.25%と仮定し、地殻の平均組成と考えられていた。その後、大陸と海洋地殻が全く別の組成や構造を示すことが分かり、質的なデータの分析数も増加したことから、最近では別の統計値を使用した方がよいとの意見もあるが（海老原, 1998）、主要な元素についての数値の修正の程度はわずかである。表1に上部地殻の化学組成を示す（Taylor, 1964）。

3. 2. 地殻における元素存在度

地殻における元素存在度の順を多い方からみてゆくと、最初の10個の元素は、O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Tiである。酸素、ケイ素は石英 (SiO_2)、カンラン石 ($(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$)、Fe-Mg輝石 ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) などのケイ酸塩、アルミニウムも含めると、灰長石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、曹長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) などに含まれている。カオリナイト ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)、モンモリロナイト ($(\text{Na, Ca})_{0.33}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、イライト ($(\text{K, H}_3\text{O})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$) などの粘土鉱物にも含まれる。このように、Alは多くの鉱物に主要元素として含まれるが、Siとの結合が強いために、ボーキサイト以外の鉱物から取り出すのは経済的にみあわない。 Al_2O_3 は風化に強いので、Al/Siの比率が高い源岩が風化すると、熱帯地域の代表的土壌であるラテライト(Laterite)を経て、ボーキサイト(Bauxite)が生成する。ラテライトの生成には、土壌中有機物の微生物分解による有機酸の発生と、それに伴う土壌の酸性化が重要であ

第1表. 地殻と河川水の化学組成 (Taylor, 1964; 浅海・萱野, 1984).

| 元素 番号 | 元素 番号 | 地殻 平均 | 最小 | 河川 最大 | 平均 | マンガン/ジュール |
|----------|----------|-----------|-------|----------|-----------|--------------|
| 1 | H | - | | | | |
| 2 | He | - | | | | |
| 3 | Li | 20 ppm | | | | |
| 4 | Be | 2.8 ppm | | | | |
| 5 | B | 10 ppm | 7 | 500 | 254 ppm | 0.29k ppm |
| 6 | C | 200 ppm | 6,000 | 19,000 | 12500 ppm | |
| 7 | N | 20 ppm | 2 | 1,800 | 901 ppm | |
| 8 | O | 46.4 % | | | | 476k ppm |
| 9 | F | 625 ppm | 50 | 2,700 | 1375 ppm | |
| 10 | Ne | - | | | | |
| 11 | Na | 2.36 % | 700 | 25,000 | 12850 ppm | 19k ppm |
| 12 | Mg | 2.33 % | 400 | 6,000 | 3200 ppm | 18k ppm |
| 13 | Al | 8.23 % | 8 | 3,500 | 1754 ppm | 31k ppm |
| 14 | Si | 28.15 % | 500 | 12000 | 6250 ppm | 86k ppm |
| 15 | P | 1050 ppm | 1 | 300 | 151 ppm | 2.2k ppm |
| 16 | S | 260 ppm | 200 | 40,000 | 20100 ppm | 0.75k ppm |
| 17 | Cl | 130 ppm | 1,000 | 35,000 | 18000 ppm | |
| 18 | Ar | - | | | | |
| 19 | K | 2.09 % | 500 | 10,000 | 5250 ppm | 6.4k ppm |
| 20 | Ca | 4.15 % | 2,000 | 12,000 | 7000 ppm | 25k ppm |
| 21 | Sc | 22 ppm | | | | 10 ppm |
| 22 | Ti | 0.57 % | | | | 6.4k ppm |
| 23 | V | 135 ppm | | | | 0.44k ppm |
| 24 | Cr | 100 ppm | | | | 14 ppm |
| 25 | Mn | 950 ppm | 0.02 | 130 | 65 ppm | 160k ppm |
| 26 | Fe | 5.63 % | 10 | 1400 | 705 ppm | 160k ppm |
| 27 | Co | 25 ppm | | | | 3k ppm |
| 28 | Ni | 75 ppm | | | | 4.9k ppm |
| 29 | Cu | 55 ppm | | | | 2.6k ppm |
| 30 | Zn | 70 ppm | 0.2 | 100 | 50 ppm | 0.71k ppm |
| 31 | Ga | 15 ppm | | | | 10 ppm |
| 32 | Ge | 1.5 ppm | | | | 1.3 ppm |
| 33 | As | 1.8 ppm | 0.2 | 230 | 115 ppm | 9-190 ppm |
| 34 | Se | 0.05 ppm | | | | |
| 35 | Br | 2.5 ppm | | | | 28-140 ppm |
| 36 | Kr | - | | | | |
| 37 | Rb | 90 ppm | | | | 40 ppm |
| 38 | Sr | 375 ppm | 3 | 1,000 | 502 ppm | 0.825k ppm |
| 39 | Y | 33 ppm | | | | 0.31k ppm |
| 40 | Zr | 165 ppm | | | | 30 ppm |
| 41 | Nb | 20 ppm | | | | 1-24 ppm |
| 42 | Mo | 1.5 ppm | | | | 0.41k ppm |
| 43 | Tc | - | | | | |
| 44 | Ru | - | | | | |
| 45 | Rh | - | | | | |
| 46 | Pd | - | | | | 50 ppm |
| 47 | Ag | 0.07 ppm | | | | 6 ppm |
| 48 | Cd | 0.2 ppm | | | | 8 ppm |
| 49 | In | 0.1 ppm | | | | 0.25 ppm |
| 50 | Sn | 2 ppm | | | | 2.7 ppm |
| 51 | Sb | 0.2 ppm | | | | 4-25 ppm |
| 52 | Te | - | | | | 48 ppm |
| 53 | I | 0.5 ppm | | | | 0.12k-9k ppm |
| 54 | Xe | - | | | | |
| 55 | Cs | 3 ppm | | | | 0.5 ppm |
| 56 | Ba | 425 ppm | 3 | 150 | 77 ppm | 2k ppm |
| 57 | La | 30 ppm | | | | 0.16k ppm |
| 58 | Ce | 60 ppm | | | | 0.72k ppm |
| 59 | Pr | 8.2 ppm | | | | |
| 60 | Nd | 28 ppm | | | | 0.19k ppm |
| 61 | Pm | - | | | | |
| 62 | Sm | 6.0 ppm | | | | 90 ppm |
| 63 | Eu | 1.2 ppm | | | | 14 ppm |
| 64 | Gd | 5.4 ppm | | | | 6.4 ppm |
| 65 | Tb | 0.9 ppm | | | | 10 ppm |
| 66 | Dy | 3.0 ppm | | | | 42 ppm |
| 67 | Ho | 1.2 ppm | | | | 8 ppm |
| 68 | Er | 2.8 ppm | | | | 19 ppm |
| 69 | Tm | 0.48 ppm | | | | |
| 70 | Yb | 3.0 ppm | | | | 6.4 ppm |
| 71 | Lu | 0.5 ppm | | | | |
| 72 | Hf | 3 ppm | | | | |
| 73 | Ta | 2 ppm | | | | |
| 74 | W | 1.5 ppm | | | | 60 ppm |
| 75 | Re | - | | | | |
| 76 | Os | - | | | | |
| 77 | Ir | - | | | | 0.009 ppm |
| 78 | Pt | - | | | | |
| 79 | Au | 0.004 ppm | | | | 0.0025 ppm |
| 80 | Hg | 0.08 ppm | | | | 1 ppm |
| 81 | Tl | 0.45 ppm | | | | 100 ppm |
| 82 | Pb | 12.5 ppm | 0.06 | 120 | ppm | 0.87k ppm |
| 83 | Bi | 0.17 ppm | | | | 8 ppm |
| 84 | Po | - | | | | |
| 85 | At | - | | | | |
| 86 | Rn | - | | | | |
| 87 | Fr | - | | | | |
| 88 | Ra | - | | | | |
| 89 | Ac | - | | | | |
| 90 | Th | 9.6 ppm | | | | |
| 91 | Pa | - | | | | |
| 92 | U | 2.7 ppm | | | | 10 ppm |

り、熱帯雨林では風化が早く進行する。ボーキサイトは、現在あるいは過去に熱帯雨林が存在した所に発達することが多い。Ca, Mg などの 2 価になりやすい元素は、輝石や長石に、1 価になりやすい Na, K などのアルカリ金属は曹長石などに、Fe はカンラン石、輝石で Mg を置換して含まれている。なお、Ca, Mg などは、生物起源炭酸塩を起源とする石灰岩にも多く含まれている。

クラーク数の 11 から 20 番目までの元素は、Cl, Mn, P, C, S, N, F, Rb, Ba, Zr で、生元素と呼ばれる P, C, S, N なども含まれている。

4. 河川水に溶存する元素

世界中の河川の平均滞留時間は約 12 日である。河川水は基本的に「淡水」であるが、さまざまなイオンを溶解している。その化学的性質は同一河川の水であっても、季節や河川の上流・中流・下流などで異なる場合がある。河川水の化学組成は (1) 後背地の岩石の風化、(2) 地下水からの寄与の程度、(3) 蒸散作用、(4) 生物活動などにより影響を受ける。地下水は地下の岩石との反応時間が長くなる傾向があるので、岩石と平衡となる水溶液の組成に近づく。

河川は、その流域から可溶性物質を効率的に集めるので、その地域の気候、地質、人類活動（農業、大都市）によって影響を受ける。温帯では、主要な化学種は通常 Ca^{2+} と重炭酸イオン (HCO_3^-) である。一方、湿潤熱帯では、濃度は低いものの、特徴としては、Al, Fe, Si, 有機物に富んだものとなる。乾燥地帯の河川は通常 Na, 塩化物および硫酸塩を多量に含んでいる。河川水では、海水と比較すると配位子として作用する有機物が多く含まれるので、河川水に溶存する金属量は錯体の安定性などに大きく依存する。河川水の特徴は、次に述べる海水と比較すると明らかで、陽イオンに関して、河川水では $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ という順序であるのに対し、海水では $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ となる。陰イオンについては、河川水では $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ であるのに対し、海水では $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ と逆になる (表 1)。

5. 海水に溶存する元素

海洋に流入した水は、海水となるが、河川水と海水との組成はかなり異なっている。

5. 1. 海水の主要成分

海水は、96.6%の水と 3.5%の塩、微量元素から成っている。そこで、密度は $1.02 \sim 1.03 \text{ g cm}^{-3}$ と純粋の水よりわずかに高くなっている。海水の総量は、地球上の水分の 97%を占め、地球全体で約 13.7 億 km^3 である。

溶存する成分をイオンに関して、重量%で順番に並べると、 Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , Br, H_3BO_3 , Sr^{2+} , F となる。これを H_2O まで含めると O, H, Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C, Sr, B, Sr, F となる (図 2)。このように、河川水の組成とはかなり異なった組成となっている。このように主要元素濃度が、河川と順序が逆になる主な理由は、海洋で沈殿しにくい元素の濃度が高くなるためである。なお、窒素とケイ酸は、リン酸とともに生物体の構成元素で、濃度が海域や深さにより大きく変化するので、通常この 3 成分については主要成分に含めない (Chester, 2003)。

塩分の値にはある程度の幅はあるものの海水中の主要成分の成分比が世界ではほぼ一定である。このことは、基本的に、海水全体がよく混合しているということに原因がある。また、海水と体液の主要塩分の組成が同じであると書かれる文献も多いが、人間の生体塩分は 0.9%とかなり低い。浸透圧の関係でよけいに水を排出するように機能するので、海水はそのままでは飲料には適さない (註釈 1)。

| | | g/L | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----------|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|----|-----|-------|-----|-----|-----|----|
| 1 | O | 878.82 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | |
| 2 | H | 110.74 | H | | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | |
| 3 | Cl | 19.85 | 4.5 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Na | 11.04 | Li | Be | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| 5 | Mg | 1.34 | 6.3 | (2) | | | | | | | | | | | | | | 7.0 | 4.9 | 6.3 | 4.5 | 5.7 | |
| 6 | S | 0.93 | Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 7 | Ca | 0.44 | 7.7 | 7.0 | | | | | | | | | | | | | | 2 | 3.8 | 4 | 6.9 | 7.9 | |
| 8 | K | 0.39 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | |
| 9 | N | 0.34 | 6.7 | 5.9 | 4.6 | 4 | 5 | 3 | 4 | 2 | 4.5 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 5 | 4 | 8 | | | | |
| 10 | Br | 0.07 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | |
| 11 | C | 0.03 | 6.4 | 6.6 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4.7 | 5 | 4 | 4 | 6 | | | | | |
| 12 | Sr | 0.007973 | Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | |
| 13 | B | 0.004649 | 5.8 | 4.5 | 6.3 | | | | | | | | | | | | | | (2.6) | | | | |
| 14 | F | 0.001330 | Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15 | Rb | 0.000120 | 6.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 16 | P | 0.000046 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 17 | I | 0.000032 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 18 | Si | 0.000003 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | | | | | | | | | |
| | (2) | | 6.4 | | | | | | | | | | | |

図2. 海水中の元素の平均濃度（左側），海洋における平均滞留時間（右側）. 数字は対数表示である. 例えば, 6の場合 10の6乗なので, 100万年となる.

5. 2. 海水の混合

この「混合している」ということを指標として表したのが, 滞留時間である. 海洋における平均滞留時間は,

$$\text{平均滞留時間 } (\tau) = \text{海水中の溶存総量} / \text{河川流入量}$$

という式で表され, ある元素が海洋リザーバーの中で入れ替わるのにかかる平均時間(年)を意味している(図2). 平均滞留時間は, Cl, Brでは 10^8 年以上, B, Na, Mg, S, Kでは 10^7 年以上, Li, Ca, Rb, Raでは 10^6 年以上, F, Mo, I, Cs, Uでは 10^5 年以上というように, 海水の主要成分となっているものは平均滞留時間が大きい. 換言すると, 現代の海洋深層循環(約1,500年間)に対して滞留時間が長いということは, よく混合されているということの意味する. 主要元素については, 世界のどこでも海水の組成が同じということに通じる.

6. 資源とコモン・レアメタル

資源は, 人類が利用可能な産業の源となるようなものを指す(例えば, 人的資源, 観光資源)が, 本稿では, その中でも原材料として用いられる地球科学に関係した鉱物・エネルギー資源について触れる. 資源は, 基本的に人間活動と密接に関わっているので, 社会の変化や時代とともに対象が異なってくる.

石油, 石炭, 天然ガスなどの炭化水素を主体としたエネルギー資源を除くと, 近年レアメタルの話題が新聞などでもしばしば見られる. このレアメタルの対になる単語はコモンメタルである.

コモンメタル(普通金属)の代表格は, なじみの深いFe, Cu, Pb, Zn, Sn, Alである. 一方, レアメタル(Rare metals)とは非鉄金属のうちで量的に希少であるが, 産業上さまざまな用途に少量ずつ用いられる金属を指す. 重要なレアメタルの種類は時代や技術開発とともに変化していくが, 現在問題となっているのは希土類(Sc, Y, ラン

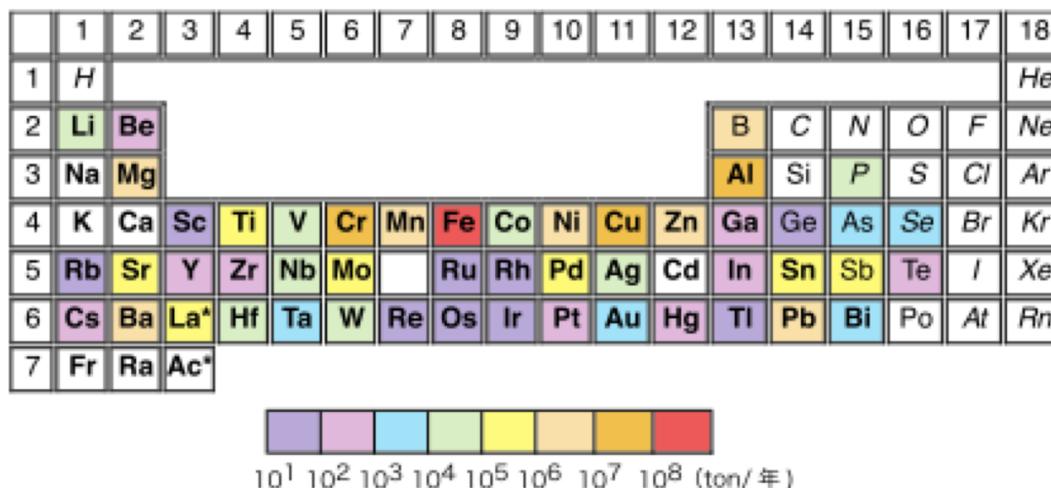


図3. 周期律表上に対数表示した年間鉱石生産量(t). 鉄(>10⁹ t)やアルミ, 銅(>10⁷ t)に比して, レアメタルの生産量は極めて少ないことが分かる(浦辺, 2007).

タノイド), Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ga, Ge, As, Zr, Nb, Mo, In, Ta, W, Pt, Ru, Rh, Pd, Re, Os である(図3)(浦辺, 2007).

一般にレアメタルが希少な理由は, ①地殻中の存在量が比較的少ない. ②採掘あるいは精錬コストが高い. ③純粋な金属として取り出すことが技術的にも難しいことが挙げられる. 地球科学的側面から説明すると, レアメタルの一部は岩石学の形成過程でいうと, インコンパチブル元素(不適合元素)に属していることが多い. 注意しなくてはいけないのは, 地殻中での存在量といった点でみると, レアメタルは, 鉄や銅の例外を除くコモンメタルの存在量よりむしろ存在量が多いことである. しかし, これらは濃縮していない(特定の鉱石中に高い割合その金属元素が含まれていない)ことが多いので, 精錬コストがどうしても上昇してしまうといった欠点がある.

資源を経済的側面からみると, 石油の場合, その経済的規模は圧倒的に大きく, 年間約200兆円に達するが, 銅では1/20, 金やニッケルでは1/40, タングステンでは1/2500, 安定確保が問題になっているインジウムでは1/5000, 希土類のネオジウムでは1/30000程度に過ぎない. そのため, コモンメタルや貴金属の場合には, ロンドン金属取引所(LME), ニューヨーク商品取引所(COMEX)などの世界の主要な商品取引所で, 日々売買され, 公正な市場価格の形成維持がなされているが, レアメタルの場合には, このような取引所を通さない場合が多く, 流動性に乏しい.

7. 天然資源における元素の濃集

天然資源は地球の営みと密接に関係している. 特に, 元素の濃集プロセスは, 資源として特定の元素を利用するためにはなくてはならないものである. 濃集プロセスにはマグマが関与したものもあるが, 概して地球表層環境システムの変化に伴い生成されるものが多いので, ここでは環境に関連したものについて紹介する. さらに, 陸域は通常削剥の場であるので, ボーキサイトや石炭の形成などを除くと大規模な元素の濃集は起こりにくいので, 海洋がその中心となる.

7. 1. 風化に伴う元素の濃集

地殻のほぼ90%は堆積岩と変成岩から構成されている。しかし、大陸の上層5 kmの厚さは堆積岩が80%を占めている。堆積岩の約60%は泥岩で、残りの大半は炭酸塩と砂岩から構成されている。

岩石が長期間にわたって地表に存在すると、火成岩、変成岩、堆積岩を構成するアルミノ珪酸塩や炭酸塩が細粒化したり、粘土鉱物の形成や岩石の溶解によって変化する。この現象は風化と呼ばれている：(1) 機械的風化作用 (physical weathering) (温度変化による収縮あるいは水分の凍結膨張によって引き起こされる場合が多い。機械的方法のみで、小粒子に破壊されていく作用も1に含まれる。)、(2) 化学的風化作用 (chemical weathering) (岩石の化学的分解のことを意味し、水や二酸化炭素などと反応して、岩石が安定な物質に変化するプロセスをさしている。水和、加水分解、溶解、酸化過程などが含まれる。)、(3) 生物的風化作用 (biological weathering) (高等植物の根などが岩石の割れ目の形成を促進することや、植物や微生物の働きによって腐植酸が作られ、これが鉱物を分解・溶解することを含む)。(3)のプロセスは土壌の形成にとって本質的な意味をもつ。(1)は寒冷・乾燥気候の、(2)と(3)は温暖・湿潤気候の地域で一般的である。

風化すると鉱物の相対量も当然変化する。石英、ジルコン、電気石のような風化抵抗性の鉱物は土壌に富化するが、逆に、長石・雲母・輝石・角閃石のような鉱物は急激に風化して、その量が減少する。玄武岩が風化してカオリナイトに移行する時の元素組成変化を表2に示す。

表2. 玄武岩が風化して土壌が生成する場合の元素組成の変化 (Navrot and Singer, 1976).

| | mg元素/ kg玄武岩 (ppm) | mg元素/ kg土壌 (ppm) |
|----|-------------------------|------------------------|
| Al | 60,000 | 104,000 |
| Ca | 61,000 | 2,600 |
| Co | 59 | 81 |
| Cr | 170 | 160 |
| Cu | 52 | 57 |
| Fe | 80,000 | 103,000 |
| K | 10,000 | 4,600 |
| Mg | 43,000 | 4,800 |
| Mn | 1,200 | 1,300 |
| Na | 25,000 | 5,600 |
| Ni | 200 | 300 |
| P | 5,900 | 3,000 |
| Si | 240,000 | 250,000 |
| Sr | 1,200 | 36 |
| Ti | 19,500 | 12,000 |
| Zn | 95 | 150 |

7. 2. 海底での沈殿に伴う元素の濃集

現在の海洋で、無機的反応で、高濃度の元素濃集が観察されており、これらは4つに分類できる：(1) 酸化的条件下での沈積としてのマンガングラスト、マンガン団

塊．(2) 還元的条件下で高温液相からの沈積としての熱水性沈殿物．(3) 還元的条件下で低温での沈積としてのリン鉱石．(4) 海水が干上がって作られる蒸発岩（岩塩）．現在の鉄鉱石の大半を担う縞状鉄鉱床（Banded Iron Formation、BIF）は、先カンブリア時代の地球環境の大きな変化を反映したものである．

7. 2. 1. 海底熱水活動とキプロス型鉱床

海底熱水鉱床は、海底で海嶺あるいは海底火山、海台などに海水が浸透・循環し、高温となった熱水によって海底下の岩石に含まれていた有用な元素が抽出され、海底に噴出した時に冷却されることにより沈殿して生成する鉱床である．高温での水・岩石反応などのプロセスの詳細な説明は川幡（2008）に記載されている．

典型的な中央海嶺型の高温熱水（ $>300^{\circ}\text{C}$ ）の特徴は、(1) 熱水は高温であるもの、(2) 高圧力下で、流体で（註釈2）、(3) 還元的で、(4) 酸性である．そのため、(5) Fe, Zn, Cu は、海水中にはほとんど含まれない（ $<10\text{ nM}$ ）が、熱水中には最大でそれぞれ $10^4\text{ }\mu\text{M}$, $780\text{ }\mu\text{M}$, $150\text{ }\mu\text{M}$ も溶存している．Mn でも熱水中では4～5桁も濃集している．⑤溶存シリカは海水では2.9 ppm しか含まれないが、高温熱水では1,000 ppm 以上含まれる．

ブラックスモーカーと呼ばれる高温の熱水（通常 $>300^{\circ}\text{C}$ ）からは、閃亜鉛鉱（sphalerite）、ウルツ鉱（wurtzite）、黄鉄鉱（pyrite）、硬石膏（anhydrite）、黄銅鉱（chalcopyrite）などが沈殿する（Hymon and Kastner, 1981; Francheteau et al., 1979）．これらが大規模に沈殿したものが熱水鉱床で、現在は陸上で鉱山となっているものも、昔海底で形成したものである．規模は通常数百万トン以上で、特に銅の資源として世界各地で注目されている．こうして形成される含銅硫化鉄鉱床のことをキプロス型鉱床と呼ぶ．

銅の元素記号は Cu であるが、これはラテン語の *cuprum* に由来している．これをさらにさかのぼると *aes cyprium*（キュプロス島の真鍮（しんちゅう））に起源を求めることができる．なぜなら、これはキプロス島に前12世紀から前8世紀に栄えたフェニキア（Phoenicia）の銅鉱山が存在したからである．

キプロス島は、東地中海に位置しており、昔はギリシャ系とトルコ系住民の混住する複合民族国家だったが、1974年のトルコ軍の侵攻により、北半分はトルコ系、南半分はギリシャ系の住民が暮らす分断された島となってしまった．南半分のキプロス共和国の首都はニコシアで、島の南半分の大部分の地質は、約1億年前には中央海嶺であったことが、調査より明らかにされている．当時の海底熱水系の活動に伴う熱水鉱床が平均2 km 位の間隔で存在している．しかも、この地域は、フェニキア人が栄えた頃は現在よりも降雨がもっと多く、木々で覆われていた．そこで、鉱床から掘り出した鉱石を熱して、銅を精錬するためにこれらの木材が備わっていたことも、キプロスで鉱山業が発達した背景となっていた．

7. 2. 2. 島弧の熱水沈殿物

熱水循環系では、岩石の種類が違っていると、溶出する元素も異なり、熱水の化学組成も異なってくる．例えば、伊豆小笠原島弧などでは、反応する岩石の種類が玄武岩ばかりでなく、安山岩や流紋岩などの酸性岩にシフトした岩石となる．

沖縄トラフの鳩間海丘、伊豆・小笠原の水曜海山では、熱水中のタングステン（W）濃度が、中央海嶺高濃度の0.21 ppm と比較して、それぞれ15 ppm, 123 ppm と高かった（Kishida et al., 2004）．これは、W 含有量が中央海嶺玄武岩（MORB）では0.028 ppm, 島弧の代表的な岩石である安山岩（標準岩石JA3）では、8.07 ppm と高いことに原因がある（Li et al., 2000; Imai et al., 1995）．また、1997年に東京の南400 km にある明神

海丘カルデラにおいて金や銀に富んだ大規模な黒鉄型の硫化物鉱床（サンライズ鉱床を命名）が発見された（Iizasa et al., 1999）。

7. 2. 3. マンガン団塊（Manganese nodule）

鉄（Fe）とマンガン（Mn）の海水中の濃度は0.1～0.01 ppbのオーダーに過ぎず、海洋の物質収支からみると酸化性な海水から速やかに除去される元素である。海水中のコロイド状または溶存態のFeおよびMnが沈殿すると、堆積物表面ではマンガン団塊を、海底の露岩域ではマンガンクラストが形成される（図4）（臼井, 1995）。

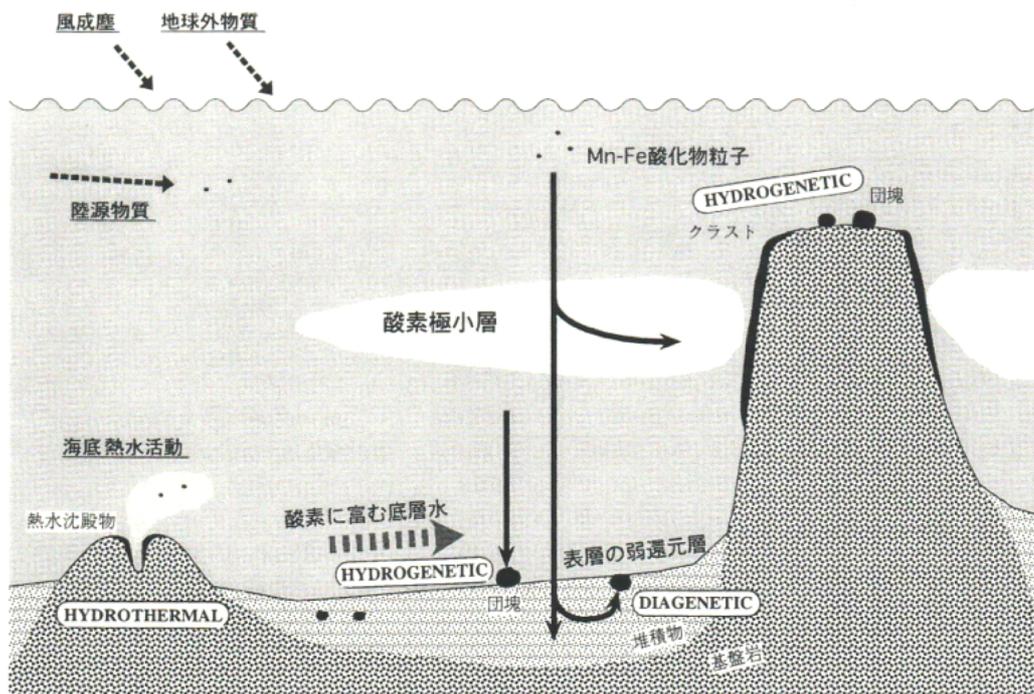


図4. 海洋におけるマンガン酸化物生成のモデル．遠洋性の赤色粘土の海底にはマンガン団塊が、海底の露岩域ではマンガンクラストの生成している（臼井, 1998）。

マンガン団塊は、黒褐色で、多くが直径1～10 cm程度の球形で、水深4,000～6,000 mの深海底を敷き詰めるように分布しており、その資源量は莫大である。団塊には、有用金属としてNi, Cu, Coなどの重金属も高濃度で含まれているので、貴重な海底鉱物資源と目されている（表1）（Usui, 1979a ; Cronan, 1980 ; 臼井, 1998）。中部太平洋の海山中腹にはCo, Ni, Ptなどの濃度が高いクラストが産し、これはコバルトリッチクラスト（Co-rich crust）とも呼ばれる（Halbach and Manhheim, 1984）。

マンガン団塊の成長速度は数mm～数cm myr⁻¹と小さく、深海底堆積物の堆積速度である数mm kyr⁻¹と比較しても3桁位小さく、数cm成長するのに数百万年かかる場合が多い。団塊はほとんど海底表面にあり、少なくとも第四紀の堆積物表面に存在する団塊の核として、中新世～白亜紀の化石や堆積岩の礫が存在する事実などから堆積過程で団塊が埋没されずに海底面に保持される仕組みが存在することはまちがいない（Usui, 1979b; Usui, 1993）。

7. 2. 4. リン鉱石

海底で観察されるリン鉱石は主にリン酸塩鉱物より構成される堆積性の沈殿物で

ある。海底で形成されるリン鉱石は、水深 1,000 m 以浅の大陸棚、沖合の浅瀬、海台等に見られる、大陸の西側に見られることが多いが、北米大陸の東海岸沖のブレイク (Blake) 海台やニュージーランドの東海岸沖、海山にも産することがある。西南アフリカとチリ・ペルーの沖合の少なくとも 2 地域では、現在もリン鉱石が沈積しているものと考えられている。これらの地域では湧昇やそれに伴う高い生物生産という特徴がある。アフリカ沖のリン灰石の形成過程では 3 つのステージがあるとされている：(1) 生物起源物質の沈積、(2) その沈積物の続成過程による P_2O_5 の濃集、(3) さらに再堆積によるリンの濃集。

7. 2. 5. 縞状鉄鉱床 (Banded Iron Formation)

縞状鉄鉱床は、鉄鉱物に富む薄い層 (暗色の層) とシリカ (石英) に富む薄い層 (茶色の層) が、幅数 cm 程度の縞 (メソバンド, mesoband) の互層により構成されている堆積岩である。さらにメソバンドの中には、通常、化学・鉱物組成の微妙な変化を反映した幅数 mm の微小縞 (マクロバンド=macroband) の繰り返しが観察される。主な鉄の鉱物は赤鉄鉱 (Fe_2O_3)、磁鉄鉱 (Fe_3O_4) である。現在、鉄資源の >70% は縞状鉄鉱層から供給されており、非常に重要な鉱物資源である (飯山, 1998)。

成因としては、30 億年以上前の大気組成は二酸化炭素と窒素が主成分で、酸素は紫外線による水分解という光化学反応で生成したが、一方で火山ガスなどの一酸化炭素などとの反応で消費され、大気中にほとんど含まれていなかった。このような還元的环境の下、海水には Fe^{2+} が大量に溶存した。しかしながら、約 28 億年前頃、生物が進化して光合成生物の活動が始まり、クロロフィルを用いて光反応により二酸化炭素と水から有機物が合成され、副産物として酸素が放出されるに至り、海洋環境は激変して、海水中の Fe^{2+} は Fe^{3+} に酸化され、膨大な量の鉄が沈殿して、縞状鉄鉱床を形成した。このように、縞状鉄鉱床の成因には、生物の進化とそれに伴う地球環境の変化を反映したものである。

8. 生物圏における元素の濃集

地球表層環境システムで、元素は無機反応によってのみ輸送・移動しているのではない。縞状鉄鉱床の形成にもあったように、生物活動による元素の移動、濃集も重要なプロセスである。

8. 1. 生物活動に関係した元素

生物に含まれる元素は、分析化学の進歩とともに増加し、現在では、ほとんどの元素が多かれ少なかれ生物体に含まれているとされている。基本的に生物の成長活動に必要な元素を必須元素 (essential element)、阻害する元素を有害元素 (toxic element) という。特に、生物圏に特徴的な元素には、(1) 生体の構造物を構築する構造的な元素、(2) 浸透圧あるいは血液などのイオン輸送や浸透圧などを調整する電解質性元素、(3) 金属酵素などの核となる酵素性元素がある。(1) には、C, H, O, N, P, Ca, Si などが、(2) には K, Na, Cl, Mg などが、(3) には V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Sn, Se, F, I, Mg などが報告されている。さらに海洋における元素の分布より、上記の他に、Be, Ge, Ag, Cd, Ba, Ra など生物活動に関係しているとされている (野崎, 1995)。但し、Ag, Cd は毒性もあり、本当に必要な元素であるのか疑問がもたれており、生物生産の際に受動的に取り込まれてしまっているのかもしれない。

クロロフィル a は全ての藻類と植物に含まれ、しかも量的にも多いので「生きている」植物プランクトン現存量の指標となっている。クロロフィルは有機金属化合物で、

中心に Mg が存在している。死滅するとクロロフィルは分解し、配位しているマグネシウムが 2 個の水素で置換されたフェオフィチンとなる。さらに時間を経ると、マグネシウムの抜けた位置に、Mg イオン、VO イオン、Cu イオンが取り込まれ、ポルフィリンと呼ばれるテトラピロール分子となる (Kashiyama et al., 2008)。

8. 2. 生物濃縮係数

生物活動では、環境中の化学物質よりも生体内の化学物質の濃度が増加するケースが多い。この濃縮の度合いは生物濃縮係数で表され、その数値が大きい程生物体内への濃縮性（蓄積性）が高いことを意味する。水棲生物については、海水と淡水でも、生物種によっても、この係数が大きく異なることが知られている。一方、大きなトレンドを知ることは重要なので、プランクトンと褐藻について、オリジナルの組成と海水からの元素の濃縮係数 (F_x) を表 3 に掲げる。生物細胞の重要な特徴は、濃度勾配に逆らって溶液からイオンを吸収できることである。特にすべての養分を溶液から獲得している植物において、元素 x の生物体への濃縮係数 F は

$$F_x = [X]_{\text{植物体}}/[X]_{\text{海水}}$$

で表される。表に掲載された値について、注意すべきことは、海水の元素組成は植物が生育している海岸付近では不均一性が高いことと、分析誤差が含まれることである。

生体濃縮については、PCB などの猛毒物質や放射性元素を対象に、詳細に調べられている。PCB などの塩素化合物の場合、一般に海水から植物プランクトンを経て動物プランクトンの段階で 1,000 倍から 10,000 倍に濃縮され、その後のより高い栄養段階では一桁位しか濃縮されない。PCB などの有機化合物は脂溶性であるため、動物の脂肪に蓄積される傾向がある。基本的には哺乳類などは、食物連鎖で上位に位置するとともに、生存時間もプランクトンなどより長いので、えさの量も多くなり、生物体に化学物質が残存する量も多くなると考えられている。

8. 3. 炭素と化石燃料資源

光合成生物は、光合成により、有機物を合成し、酸素を放出する。その反応は、一般的に下のようによく書くことができる。



光合成による有機物の合成は非常に効率のよい反応であり、現在の大気中の二酸化炭素濃度が 380 ppm なのに対し、植物プランクトンの乾燥体の炭素含有量は 36%程度なので、100 倍に濃集していることになる。しかも、その反応速度は非常に速く、非常に効率的に炭素を濃縮しているということがわかる。一次生産量は全球で 40 G (10⁹) tyr⁻¹ (Sundquist, 1985) であるが、森林のタイプでは熱帯雨林で最大となる。

このようにして生産された酸素は、生物の呼吸、有機物の分解あるいは人類活動による燃焼によって消費されると、逆の反応となる。



光合成で生成した生物体の有機物が、完全に酸化分解された場合には、酸素はすべて消費されてしまっていて残らない。しかも、鉱物に含まれる Fe²⁺などが Fe³⁺などに酸化されても、酸素は消費される。実際に大気中の酸素が残存しているということは、土壤中などに植物の不完全分解生成物が腐植物質として、沼地などでは泥炭として堆積し

第3表. 植物プランクトンおよび褐藻による海水からの元素の濃集係数(浅海・萱野, 1986).

| | Fx 植物プランクトン | Fx 褐藻 |
|----|----------------|----------|
| Ag | 2.5k | 1.25k |
| Al | 5k-50k | 7.5k |
| As | | 70-2k |
| B | | 7 |
| Ba | 0.4k-4k | 0.4k |
| Be | | 125 |
| Br | | 3 |
| Ca | 4 | 6-15 |
| Cd | 0.9k-5.5k | 0.9-2.7k |
| Cl | | 0.06 |
| Co | 60k | 2.5-10k |
| Cr | 3.3k | 0.8-5k |
| Cd | 1-5 | 60 |
| Cu | 4k-18k | 2.4k |
| F | | 1.2 |
| Fe | 25k-2000k | 15k-250k |
| Ga | 13k | 4k |
| Hg | 1.7k | 0.23k |
| I | 1.2k | 1.8k-10k |
| K | 8 | 32 |
| La | | 740k |
| Li | | 7 |
| Mg | 0.6-2.7 | 1-4 |
| Mn | 10-150k | 5-500k |
| Mo | 25 | 4-17 |
| N | 40k | 8.4k |
| Na | 4.14 | 0.7 |
| Ni | 0.6k-7k | 0.44k-3k |
| P | 17-70k | 12k |
| Pb | 40-7300k | 17-320k |
| Ra | 1.1k | 0.28k |
| Re | | 1.25k |
| S | 0.8-1.7 | 2.8 |
| Sb | 50 | 83 |
| Sc | | 33k |
| Se | | 50 |
| Si | 23k | 180 |
| Sn | 90k-900k | 7k-30k |
| Sr | 2-20 | 25-50 |
| Th | | 75k |
| Ti | 7k-230k | 3k-8k |
| U | | 62 |
| V | 0.4k | 0.24k |
| Zn | 1k-14k | 2.5k-13k |
| Zr | 170k | 0.35k-1k |

k=1000

ているからである。苔、草、樹木など植物遺骸セルロース、リグニンなどの有機物の堆積する速度が、堆積した場所にいる微生物が有機物を分解する速度を上回った時に泥炭が形成される。さらに植物遺骸が上に堆積すると、下層の部分の泥炭は加圧され、水分が絞りだされ、圧縮・固化していき、さらに圧力が加わると、水分・揮発成分が散逸して、泥炭→褐炭→瀝青炭→無煙炭と石炭に変わってゆく。石炭は、陸域に植物が繁茂し始めた石炭紀以降の地層中に多く見いだされる。

石油に関しては、無機成因論もあるが、一般的には、ケロジェン (Kerogen) と呼ばれる生物体を起源とした複雑な有機高分子化合物の熱分解により、生成したものと考えられている。天然ガスは、油田、炭田あるいはこれらと関係ないガス田より生産されるが、これにも論争はあるものの、生物体を起源とした有機物の熟成によるものと考えられている。主要成分は、通常 90%以上がメタンで、副成分としてエタン、微量成分としてプロパン、ブタンなどを含む。地球温暖化に関係した観点からは、カロリー当たりで比べると、これらの化石燃料の燃焼後の二酸化炭素排出量は、天然ガスで最も小さく、次に石油、そして、石炭となる。よって、低炭素社会に移行するには、石炭消費は石油消費に、石油消費は天然ガス消費に移行していくのが望ましいとの考えもある。一方で、天然ガスにはメタンが含まれるが、温室効果係数は、メタンは二酸化炭素の 21 倍程度であるので、メタンの空気中への放出は地球温暖化を招くことに通じる。

9. 人間圏と都市鉱山

レアメタルが、コンピューターなど IT (情報技術) 機器あるいはハイテク製品に使用するために必要だということは前に述べた。一方で、これらの製品は、都市でゴミとして大量に処理されている。そこで、使用済みの機器や製品を回収してこれらのメタルを回収すればよい、というのが、「都市鉱山」の基本的概念である。

物質材料機構 (2009) <http://www.nims.go.jp/news/press/2008/01/p200801110.html> の試算によると、これまでわが国内に蓄積されリサイクルの対象となる金属の量は、金では約 6,800 t と世界の現有埋蔵量 42,000 t の約 16%、銀では 60,000 t と 22% におよび、インジウム 61%、錫 11%、タンタル 10% と世界埋蔵量の一割を超える金属が多数あることが分かった。他の金属でも、国別埋蔵量保有量と比較すると白金などベスト 5 に入る金属も多数あった。このように、わが国の都市鉱山は世界有数の資源国に匹敵する規模となっている。

都市鉱山が注目されるには、もう一つ理由がある。それは、品位が意外と高いことである。携帯電話の心臓部分である電子制御基板部分単体の貴金属含有成分は 1 t あたり、金 (Au) 1,430 g、銀 (Ag) 5,700 g、パラジウム (Pd) 430 g、銅 (Cu) 310 kg である。この値は、携帯電話全体の重さを考慮した場合には、外枠のプラスチックなどにはこれらの金属は含まれていないので、だいたい 1/5 位になってしまうがそれでも高い値である。これは、高品位で有名な菱刈鉱山の鉱石 1 t 中に含まれる平均金量とされる 40 g (世界の主要金鉱山の平均品位は約 5 g) と比べても非常に大きな数字である。

このように「都市鉱山」は、潜在的な資源価値は高いものの、まだまだあまり利用されていない。その理由は、廃棄物として出される部品の回収に多大なコストがかかってしまい、結果として利潤を得ることが難しいからである。一方で、(1) レアメタルの重要な生産国である中国などが近年輸出制限に動いていること、(2) 世界的な経済危機が克服できてレアメタルの価格上昇し、(3) 廃棄物の回収方法などで改善策が見いだされれば、「都市鉱山」は非常に価値あるものとして日の目をみると考えら

れる。環境との関連では、(4) 鉱山の開発では、有用金属以外のものは捨てられ、周辺地域に環境破壊をもたらすことが問題となっている。「都市鉱山」の開発は、従来型の鉱山周辺の環境を保持するという点でも非常に魅力的なものとなるであろう。

註釈 1. 難破した時など、雨水で薄めて塩分を低くした場合にはその限りではないと言われている。

註釈 2. 水深3,000 mでは圧力が300気圧かかるので、300°Cの熱水であっても沸騰しない。

謝辞

本稿を準備するにあたって、22224009 科学研究費補助金基盤研究 (S) 地球表層システムにおける海洋酸性化と生物大量絶滅および東京大学交付金を使用した。査読者および村山雅史博士、山本正伸博士にコメントいただき、原稿が改良された。感謝します。

引用文献

- 浅海輝男・萱野充男, 1984. 環境無機化学—元素の循環と生化学. H.J.M.Bowen[著], 博友社, 369p.
- Chester, R., 2003) Marine Chemistry. Blackwell Science Ltd., UK.
- Cronan, D.S. (1980) Underwater Minerals, p.362, Academic Press.
- 海老原充, 1998. クラーク数—消えゆく数値? 化学と教育 46, 428-431.
- Francheteau, J., other 14 scientific members, 1979. Massive deep-sea sulfide ore deposits discovered on the East Pacific Rise. *Nature* 277, 523-528.
- Halbach, P., Manhheim, F.T., 1984. Potential of cobalt and other metals in ferromanganese crusts on seamounts of the central Pacific Basin. *Marine Mining* 4, 319-336.
- Haymon, R.M., Kastner, M., 1981. Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N - preliminary description of mineralogy and genesis -. *Earth Planet. Sci. Lett.* 53, 363-381.
- Iizasa, K., Fiske, R.S., Ishizuka, O., Yuasa, M., Hashimoto, J., Ishibashi, J., Naka, J., Horii, Y., Fujiwara, Y., Imai, A., Koyama, S., 1999. A Kuroko-type polymetallic sulfide deposit in a submarine silicic caldera. *Science* 283, 975-977.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., Ando, A., 1995. 1994 compilation of analytical data for minor and trace-elements in 17 GSJ geochemical reference samples, igneous rock series. *Geostandards Newsletter* 19, 135-213.
- 川幡穂高, 2008. 海洋地球環境学 -生物地球化学循環からよむ-. 東京大学出版会, 280p.
- 川幡穂高, 2011. 地球表層環境の進化 -先カンブリア時代から近未来まで-. 東京大学出版会, 292p.
- Kashiyama, Y., Ogawa, N. O., Kuroda, J., Shiro, M., Nomoto, S., Tada, R., Kitazato, H., Ohkouchi, N., 2008. *Organic Geochemistry* 39, 532-549.
- Kishida, K., Sohrin, Y., Okamura, K., Ishibashi, J., 2004. Tungsten enriched in submarine hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* 222, 819-827.
- Li, Y.H.A., 2000. A compendium of Geochemistry, Princeton University Press, USA.
- Navrot, J., Singer, A., 1976. Geochemical changes accompanying basic igneous rocks-clay transition in a humid Mediterranean climate. *Soil Science* 121, 337- 345.
- 日本地球化学会編, 2007. 実験化学講座 20-2, 環境化学. 丸善出版, 536p.
- 野崎義行, 1995. 現代海洋化学の展望, 月刊海洋 号外 8, 5-12.
- 物質材料機構, 2009. わが国の都市鉱山は世界有数の資源国に匹敵

<http://www.nims.go.jp/news/press/2008/01/p200801110.htm>.

- 飯山敏道, 1998. 地球鉱物資源入門. 東京大学出版会, 195p.
- 島崎英彦・新藤静夫・吉田鎮男, 1996. 放射性廃棄物と地質科学－地層処分の現状と課題－. 408p.
- Sundquist, E.T., 1985. Geological perspective on carbon dioxide and the carbon cycle. In Natural Variation in Carbon Dioxide and the Carbon Cycle, Archean to Present, Geophys. Monogr. Ser., 32, eds. Sundquist, E.T., and Broecker, W.S., 5-59, AGU, Washington, D.C.
- Taylor, S. R., 1964. Abundance of elements in the continental crust : a new table. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1273-1285
- 浦辺徹郎, 2007. 地球科学者としてレアメタル資源を考える. Japan Geoscience Letter 4, 6-7.
- 臼井朗, 1995. 深海マンガングル床の研究-その現状と展望. 地質ニュース 493, 30-41.
- 臼井朗, 1998. マングングラスト, マングング団塊に海洋環境の変遷が記録されているか? 地質ニュース 529, 21-30.
- Usui, A., Nishimura, A., Mita, N., 1993. Composition and growth history of surficial and buried manganese nodules in the Penrhyn Basin, Southwestern Pacific. Marine Geology 114, 133-153.
- Usui, A., 1979. Nickel and copper accumulation as essential elements in 10A manganite of deep sea manganese nodules. Nature 279, 411-413.
- Usui, A., 1979. Minerals, metal contents, and mechanism of formation of manganese nodules from the central Pacific Basin (GH76-1 and GH77-1 Areas). In J.L. Bischoff and D.Z. Piper (eds.) Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province. Plenum Press, New York, p.651-679.