

海水中における石灰質膜の電着機構

Mechanism of Electrodeposition in Seawater

赤 嶺 健 一 技術開発本部生産技術センター生産技術開発部 課長
櫻 木 勇 北海道大学水産学部水産海洋科学科海洋化学分野 助教授 博士（水産学）

海水中で陰極防食した鋼板への石灰質電着物の生成機構を解明することを試みた。通電量を一定にして、陰極電流密度を増加させると、鋼板上に電着する炭酸カルシウムおよび水酸化マグネシウムの量は、所定の電流密度で最大値となりその後減少する。この現象を説明するために海水中に懸濁する CaCO_3 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子のゼータ電位を pH の関数として測定した。pH の増加に伴い固体粒子は増加したが、各固体のゼータ電位は減少した。この相反する要因が石灰質電着量と電流密度の曲線中で極大の生起に関係しているとの結論を得た。

The mechanism of calcareous deposition on steel plates cathodically protected in seawater was investigated. When the cathodic current density was increased with constant total electric quantity passed, the amounts of both CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ deposited reached maximum values. To account for this phenomenon, the ζ -potentials of colloidal particles of CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ suspended in seawater were measured as a function of pH. With increasing pH, the amount of formed solids increased, but the ζ -potential decreased. These two mutually conflicting factors are closely related to the occurrence of the maxima in the above calcareous deposit amount vs. current density curve.

1. 緒 言

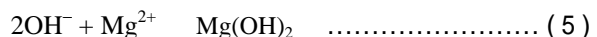
カソード防食は海洋鋼構造物の有力な維持・管理法の一つである。その方法におけるカソード電流は、カソード（海洋鋼構造物）表面に隣接する溶液の pH を上昇させる。この pH 上昇によって、海水中の Ca^{2+} または Mg^{2+} は、次式に従って、炭酸カルシウムまたは水酸化マグネシウムの形で沈殿し、海洋鋼構造物表面上に石灰質膜を形成する^{(1),(2)}。



または



および



このようにして形成される石灰質電着物が海洋鋼構造物の防食にとって重要な役割を果たすことは広く知られている。例えば、カソード防食を止めた後でも石灰質電着物が海水に暴露された海洋鋼構造物を十数年間以上防食できたとの報告がされている⁽³⁾。これまで、この電着物については、多くの研究者がさまざまな観点から研究してきた。そのなかには、電流密度と化学組成^{(2),(4),(5)}、電着物の

形態学^{(6),(7)}、温度と組成^{(8),(9)}、防食に要する電流値⁽¹⁰⁾、防食性能にかかわる諸因子に関する研究⁽¹¹⁾、防食性能の評価⁽¹²⁾およびカソード防食に関するプロセス設計^{(13),(14)}などが含まれる。

これらの数多い応用的な研究に比べて、電着物生成の基礎的な機構に関する研究はほとんど行われていない。一見、前述の五つの化学式（(1)～(5)式）は電着物生成を完全に説明しているように見える。しかし、これらの式は、 CaCO_3 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈殿生成のみにかかわるもので、沈殿粒子の構造物表面への電着については何も言及するものではない。すなわち、(1)～(5)式からは、沈殿粒子がいかにして構造物表面に近づき、いかにして電着物を形成するかということは何も分らない。石灰質膜が構造物の防食に果たす役割の重要性を考えると、この電着物の生成機構を解明することは、より有効な石灰質膜の生成法を効率的に見いだすための必須課題である。

2. 実験方法

2.1 材 料

使用した海水は東京都八丈島の沖合と北海道噴火湾から採取した。それらの塩分濃度は、約 3.2 ～ 3.4%であった。懸濁粒子の沈降実験に用いた人工海水は McClendon, Gault および Mulholland⁽¹⁵⁾ の調製法によって作製した。

ただし、その際 CaSO_4 と MgSO_4 は添加しなかった。懸濁粒子の沈降速度測定のために CaCO_3 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の固体粒子を用いた。2 種類の固体粒子は市販の各試薬をボールミルで粉碎し調製した。空気透過法で測定した CaCO_3 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の固体粒子の平均直径は、各々 $2.34, 2.67 \mu\text{m}$ であった。海水の pH は $1\text{N-Na}_2\text{CO}_3$ または 1N-NaOH 溶液を添加し調整した。

海水中でのカソード防食実験に使用した試験片は SM-400 (JIS G 3015) の鋼材で、第 1 図にその試験片の模式図を示す。試験片は縦、横、厚さが、75, 40, 2.6 mm でサンドブラストによって研掃 (Sa 2 1/2) した鋼板である。上部に銅製リード線をはんだ付けし、その下部 20 mm 幅をエポキシ系塗料で被覆した。試験片の有効電極面積は 48 cm^2 である。陽極には棒状金属マグネシウム (MAGNAP-2, 株式会社ナカボーテック製) を用いた。形状は長さが 150 mm, 直径が 20 mm である。そのほかの化学試薬は、純度特級を用いた。

2.2 CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の等電点の測定

海水中に懸濁された CaCO_3 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の等電点を測定するために、電気泳動法および沈降法の二つの方法を用いた。電気泳動の測定はレーザ分光電気泳動計 (ELS-800, 大塚電子株式会社製) を用いて実施した。その手順は次のとおりである。まず、天然海水中的の粒状物を $0.45 \mu\text{m}$ 穴径のミリポアフィルタでろ過して除去した。ろ液の適当量を取り、 $1\text{N-Na}_2\text{CO}_3$ を用いてその溶液の pH を 8 から 9 の間で変化させ CaCO_3 粒子を生成した。添加するアルカリ溶液の濃度が高いので pH 調整による海水試料液の塩濃度変化は無視できる程度であった。海水中での CaCO_3 生成は比較的遅い反応であることが知られて

おり⁽¹⁶⁾、これを考慮して $1\text{N-Na}_2\text{CO}_3$ 溶液添加後、海水試料液を十分な時間そのまま放置して、 CaCO_3 の沈殿生成を完結させた。生成した粒子のゼータ電位を pH の関数として電気泳動速度の測定から求めた。その後、pH = 9 で試料液中の粒状物質をろ過で除去し、 1N-NaOH を用いて pH をさらに増加させて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を生成した。

懸濁粒子の沈降速度の測定は榎木ら⁽¹⁷⁾の方法に従って実施した。その概略は以下のとおりである。固体粒子表面を完全に海水でぬらすため、1 g の所定の粉体 (CaCO_3 または $\text{Mg}(\text{OH})_2$) を 99 g の人工海水中で煮沸した。同時に 1N-NaOH 溶液と適当量の水を添加して所定 pH 値にした 100 g の懸濁液を得た。懸濁液をよく攪拌した後、100 ml メスシリンダに注ぎ入れ、生成した凝結物を沈降させるため 5 分間静置した。引き続きいて、液面下 1.6 mm に針先を固定した注射針を通じて一定量の上澄液を採取した。この上澄液に対し、分光光度計を用いた濁度測定から固体粒子濃度 T を決定した。相対濁度 T/T_0 で沈降速度を評価した。ここで T_0 は pH 調整試薬を全く添加しなかった場合の T である。

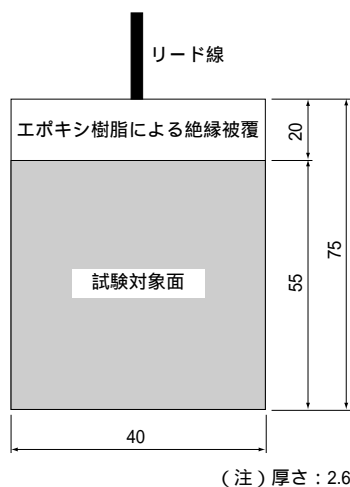
2.3 石灰質電着物の生成

試験片上への石灰質電着物の生成は主として閉鎖系で行った。2 400 ml の海水を 3 000 ml の直方体のプラスチック容器に採取し、試験片とマグネシウムアノードを各 1 個ずつ、電極間距離が 80 mm になるように垂直に設置した。試験片は全電極面が十分に液面下になるように、またリード線は液面上になるように固定した。電極間の電流は定電流装置で調節し、すべての実験は液温 25 の静置海水中で実施した。実験終了後、試験片を脱イオン水で洗って、100 ml の 2N-HCl 溶液中に 5 分間浸せきし、電着膜を溶解した。浸せき液中のマグネシウムとカルシウム濃度をキレート滴定⁽¹⁸⁾で決定した。電着量は、すべてのマグネシウムおよびカルシウムが各々、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の化学形で存在していたと仮定して算出した。

3. 結果と考察

3.1 問題提起

全通電量 Q を $60 \text{ A}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ に一定とした電着実験を実施した。第 2 図に全電着量 W_T (白丸) の陰極電流密度 D_K への依存を示す。 D_K を増加させていくと W_T は最初、急激に増加し $D_K = 7 \text{ A}/\text{m}^2$ で最大値に達しその後、徐々に減っていく。併せて第 2 図に黒丸で示されているのは、カソードの電解効率 $C.E.$ である。 $C.E.$ は全通電量のうち、カソー



第 1 図 試験片形状 (単位 : mm)
Fig. 1 Drawing of used steel specimen (unit : mm)

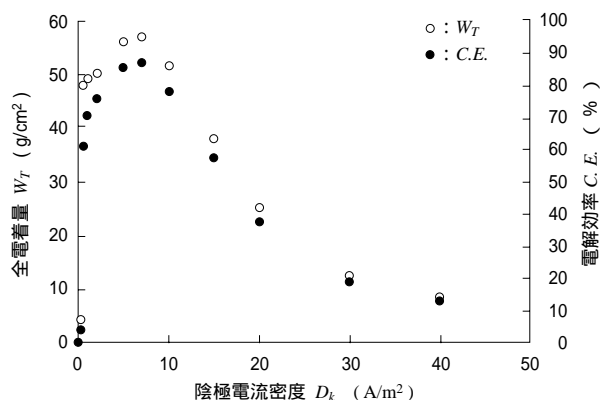
ド上への電着膜の生成に使用された割合 (%) を意味する .

C.E. は電着量と全く同様に D_K に依存し , $D_K = 7 \text{ A/m}^2$ で 88% に達する . 第 3 図および第 4 図は第 2 図を詳細に示したものである . 第 3 図は電着膜中の CaCO_3 の量 W_{Ca} を示し , 第 4 図は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の量 W_{Mg} を示す . D_K を増加させていくと W_{Ca} および W_{Mg} は , 両者とも最大値に達するが , 前者 ($D_K = 0.5 \text{ A/m}^2$) は後者 ($D_K = 7 \text{ A/m}^2$) より , はるかに早く最大値に到達する .

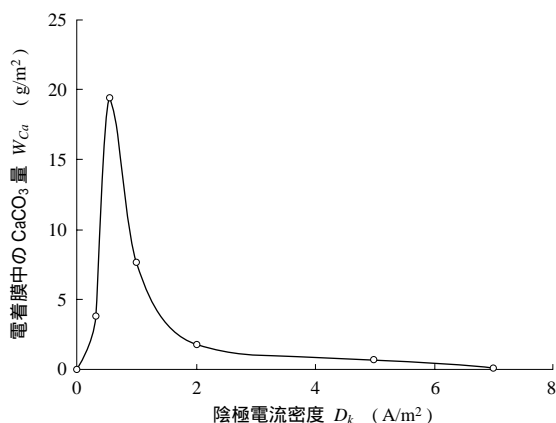
全通電量は一定に保持されているにもかかわらず , なぜ , これらの最大値が現れるのか . また , CaCO_3 の最大値の方が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のそれより , はるかに早く現れるのか . これらが本稿で主として取り扱う問題である .

3.2 CaCO_3 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の等電点

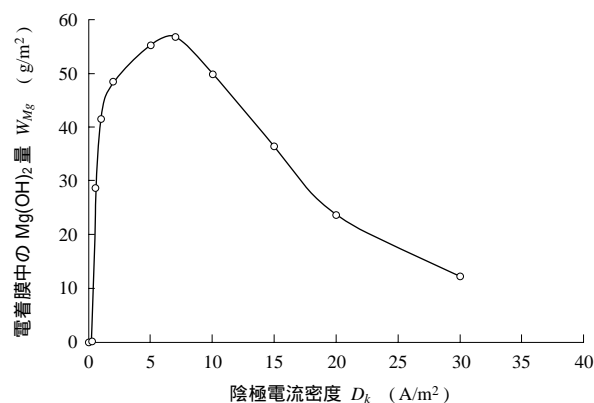
塩濃度が 3.48% の閉鎖系の海水について , CaCO_3 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の熱力学的な相平衡計算の結果を第 5 図に示す . ここで , 海水は 350 ppm の CO_2 を含む大気と気体吸収平



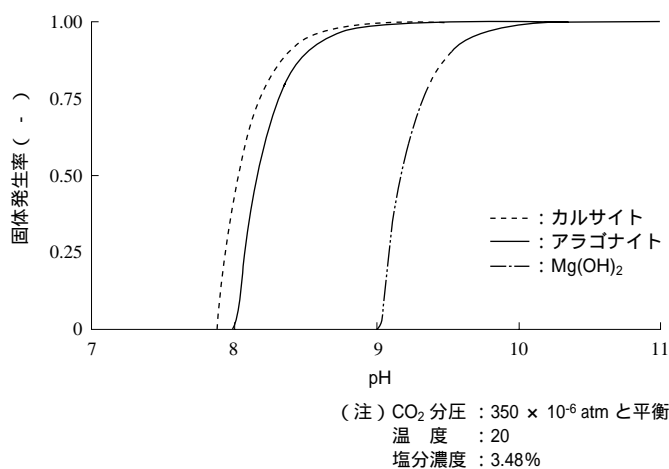
第 2 図 全電着量および電解効率の陰極電流密度への依存性
Fig. 2 Dependence of the total amount of electrodeposition (W_T) on the current density, D_K . The relationship between the current efficiency (C.E.) and D_K is also shown



第 3 図 電着膜中の CaCO_3 量の陰極電流密度への依存性
Fig. 3 Dependence of the CaCO_3 amount, W_{Ca} , in the electrodeposition on D_K

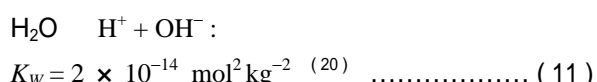
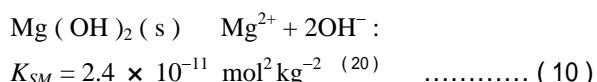
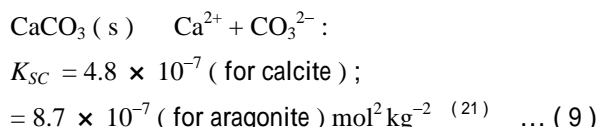
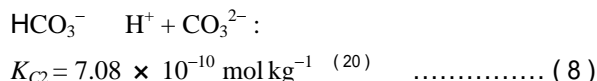
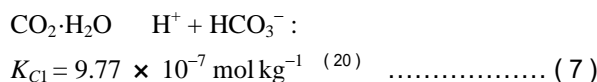
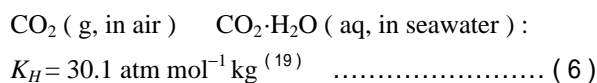


第 4 図 電着膜中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 量の陰極電流密度への依存性
Fig. 4 Dependence of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ amount, W_{Mg} , in the electrodeposition on D_K



第 5 図 海水中閉鎖系におけるアラゴナイト , カルサイトおよび $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 量の固体発生率の計算結果
Fig. 5 Calculation of the solid fractions of aragonite, calcite and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in seawater in a closed system

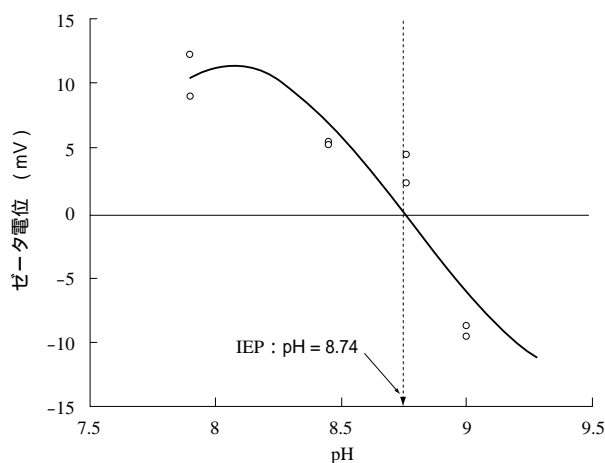
衡にあるものとした . 計算に用いた諸平衡定数 (いずれも活量ではなく , 濃度基準) は以下のとおりである .



これらの計算結果から , CaCO_3 の固相は $\text{pH} = 7.9$ (カ

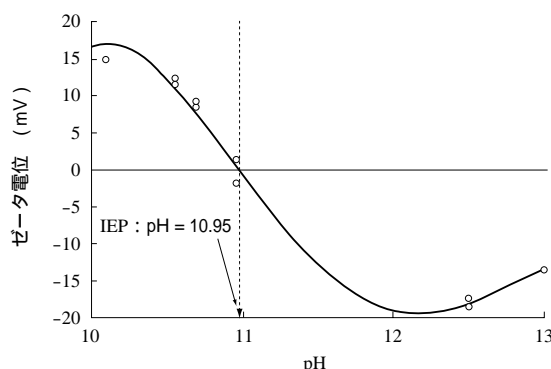
ルサイト)または pH = 8.0 (アラゴナイト)から現れ始め, 約 pH = 9.0 付近で固相形成は完了する. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成は pH = 9.0 から始まり pH = 10.5 で終了する.

CaCO_3 粒子の電気泳動の測定は, 上記の計算に基づいて確実に当該固相が実存する pH 範囲で実施した. 海水 pH は Na_2CO_3 溶液を用いて変化させた. pH = 9.0 で生成した CaCO_3 粒子を, ろ過・除去した後, ろ液の pH を NaOH 溶液で変化させ, 生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の電気泳動速度を pH の関数として求めた. ゼータ電位は Smoluchowski の式を用いて泳動速度データから算出した. 第 6 図および第 7 図に各々, CaCO_3 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子のゼータ電位の pH 依存性を示す. 海水中での粒子の電気泳動の測定は, 一般に媒体自体の高い電気伝導度のために非常に困難であり,



第 6 図 自然海水中における CaCO_3 コロイドのゼータ電位と pH の関係

Fig. 6 Plot of ζ -potential vs. pH for colloidal CaCO_3 in natural seawater. The value of pH at ζ -potential = 0 indicated by the arrow is the isoelectric point (IEP) for solid CaCO_3 (pH = 8.74)

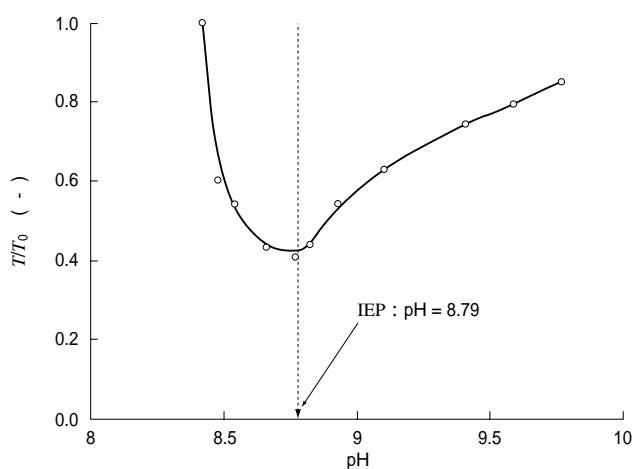


第 7 図 Ca^{2+} を除いた自然海水中における $\text{Mg}(\text{OH})_2$ コロイドのゼータ電位と pH の関係

Fig. 7 Plot of ζ -potential vs. pH for colloidal $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in natural seawater in the absence of Ca^{2+} . The value of pH at ζ -potential = 0 indicated by the arrow is the isoelectric point (IEP) for solid $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (pH = 10.95)

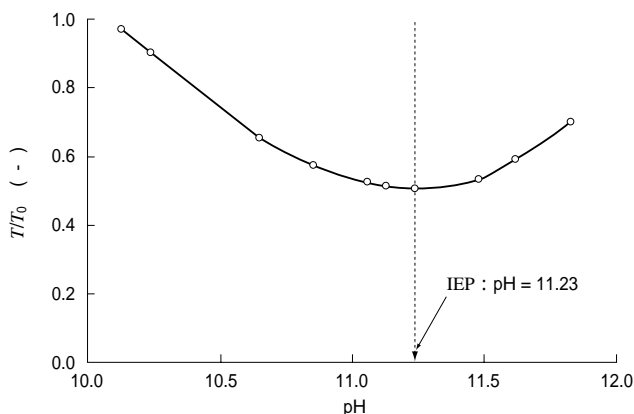
その結果に多少のばらつきが生じることは避けられない. しかし, 各データ群を通る滑らかな曲線を描くことによって, CaCO_3 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の等電点 (IEP) は各々, pH = 8.74 および 10.95 と求められる. これらの結果をさらに別の IEP の決定法である沈降法で確認した. 第 8 図 (CaCO_3) および第 9 図 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) に示した結果から, CaCO_3 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の等電点は各々, pH = 8.79 および 11.23 となる. 二つの方法で求めた等電点の間には, 多少の相違が見られるが, これは以下の理由から容認できる.

(1) 等電点の決定に用いた媒体が相互に異なっている.



第 8 図 Ca^{2+} , Mg^{2+} を除いた人工海水中での沈降法による CaCO_3 粒子の等電点

Fig. 8 Isoelectric point for CaCO_3 particles measured by the settling rate method in artificial seawater in the absence of Ca^{2+} and Mg^{2+} . The pH for the maximum settling rate (i.e., the minimum in the T/T_0 vs. pH curve) is the IEP for the solid (pH = 8.79)



第 9 図 Ca^{2+} , Mg^{2+} を除いた人工海水中での沈降法による $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の等電点

Fig. 9 Isoelectric point for $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles measured by the settling rate method in artificial seawater in the absence of Ca^{2+} and Mg^{2+} . The pH for the maximum settling rate (i.e., the minimum in the T/T_0 vs. pH curve) is the IEP for the solid (pH = 11.23)

すなわち，一方は実海水を用い，他方は Ca^{2+} と Mg^{2+} の存在しない人工海水を用いた．

- (2) 等電点を決定したデータ群にかなりのばらつきがあり，これが等電点の値自体に多少のあいまいさを残した．

上記の結果から，以下の結論を導いた．

- (1) 海水中的の CaCO_3 粒子は， $\text{pH} < 9$ で正に， $\text{pH} > 9$ で負に帯電する．
 (2) 海水中的の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子は， $\text{pH} < 11$ で正に， $\text{pH} > 11$ で負に帯電する．

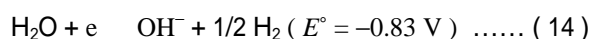
3.3 電着膜生成の機構

本稿で取り扱う電着の電気化学反応は次の二つの電極反応から成っている．

- (1) アノード反応



- (2) カソード反応

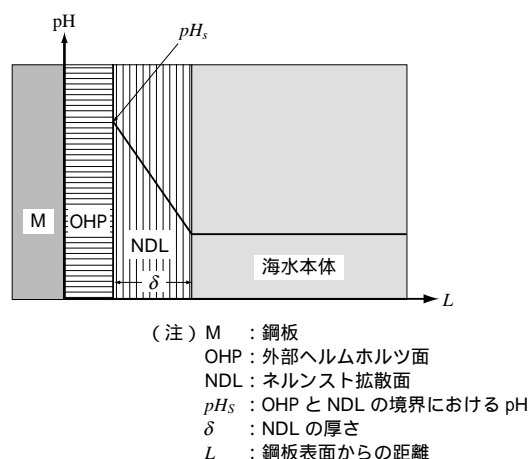


または



ここで， E° は標準水素電極 (NHE) を基準にした標準還元電位である．三つのカソード反応のうち，反応 (13) が大気 (酸素分圧 0.2 atm) と平衡にある場合は支配的である．酸素が消費され，その補給が枯渇する場合は，反応 (14) (アルカリ性溶液の場合) または反応 (15) (中性または酸性溶液の場合) が作動し始める．しかし，いずれの反応が作動した場合でも鋼板表面に近接する溶液の pH が上昇する現象は同じである．定電流密度で定常状態に達すると第 10 図の模式図に示すようにカソード (鋼板) 周辺に pH 勾配の場が形成される．第 10 図で M, OHP および NDL は鋼板，外部ヘルムホルツ面およびネルンストの拡散相を表す⁽²²⁾．NDL の厚み δ は一般に電極近傍の流れの状態に依存する．しかし，いったんその条件が固定されると (例えば本稿の場合は攪拌なし)， δ は定常状態である固定的な値になると推測できる．OHP と NDL の境界面での pH を pH_S とすると pH_S は D_K の増大とともに上昇するため，その結果，前述の pH 勾配も増大する．

海水の pH が少しでも上昇すれば，直ちに CaCO_3 粒子が析出してくる．なぜなら実海水は CaCO_3 でほぼ飽和している (あるいは過飽和になっている⁽²³⁾) ためである．前述したように生成する粒子の表面電荷の符号とその大きさは，粒子の懸濁している媒体の pH によって規定される．



第 10 図 鋼板近傍における pH 分布の概念図
 Fig. 10 Schematic representation of the pH distribution around steel

pH が CaCO_3 粒子の等電点より低い場合 ($8 < \text{pH}_S < 9$)， CaCO_3 粒子の表面荷電の符号は正になっており，粒子は負に帯電した鋼板表面に向かって電気泳動的に移動していく．その結果，比較的低電流密度でカソードが CaCO_3 の膜で覆われることとなる． D_K をさらに上げていくと pH_S は増加し， CaCO_3 粒子の等電点 ($\text{pH} \approx 9$) に到達する．この pH 付近で CaCO_3 粒子の表面電荷符号の正から負への逆転が起こりカソード方向に移動する CaCO_3 粒子の量を劇的に減少させる．さらなる D_K の増加で， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の析出が始まる ($\text{pH} \approx 9$)．pH を増加させると $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の生成量は増えるが，一方，粒子のゼータ電位は減少し，正から負へ荷電符号の逆転が $\text{pH} \approx 11$ 付近で起きる．したがって， $\text{pH} \approx 9$ と 11 の間で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の電着量は最大値を取ることになる．これらのすべては，第 2 図，第 3 図および第 4 図に示された結果と合致する．

第 2 図の結果に関しては，もう一つ指摘する必要がある．電解効率 $C.E.$ が全電着量 W_T の最大となる $D_K = 7 \text{ A/m}^2$ 付近よりもかなり低い D_K と，かなり高い D_K で減少することである．電解効率のこの二つの減少は全く異なった原因から由来する． D_K が非常に低い場合， pH_S はあまり高くないので電着のために十分な石灰質粒子が生成されない．したがって，電流は電着させるためだけではなく，カソード周辺の海水の pH を上げるためにも消費する必要がある．これに対して D_K が非常に高い場合は pH_S が高くなり，いくつかの固体粒子の正から負へ荷電符号の逆転が起これば，これらの粒子は鋼板表面に向かって近づくことができない．また， D_K の増加によってカソード電位はより負に分極する．この電位が -1100 mV (SCE (飽和甘こう電極) 基準) より負に分極すると反応 (14) による水素発生のカソ

ード反応がある程度起こり始める．この水素発生は電着物のカソード表面からのはく離を引き起こす．実際に高い D_K における電着実験では，カソード近くの電解槽の底面に沈積した白色の凝結物が観察された．この電着物のはく離は，電解効率を減少させる原因となる．

4. 結 言

海水中で陰極分極された鋼板表面への石灰質電着物の生成機構に関するコロイド化学的研究を行った．結果は，以下のとおりである．

- (1) CaCO_3 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を鋼板表面へ電着させる基本的駆動力は，固体粒子と鋼板表面に働く静電氣的引力である．
- (2) CaCO_3 または $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の表面電荷の符号はその粒子が懸濁する媒体の pH に依存する．すなわち，水素イオンがそれらの粒子の電位決定イオンである．
- (3) 海水中の CaCO_3 粒子の表面電荷は，およそ $\text{pH} < 9$ で正に， $\text{pH} > 9$ で負に帯電している． $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は $\text{pH} < 11$ で正に， $\text{pH} > 11$ で負に帯電している．
- (4) 正に帯電した粒子はカソードに近づいて，その表面に電着できるが，負に帯電した粒子はできない．
- (5) pH を変化した場合の CaCO_3 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子のコロイド化学特性と両固層の固・液平衡に関する熱力学特性の結果として，各固体粒子について W_{Ca} ， W_{Mg} - D_K の曲線に極大値が生じた．

参 考 文 献

- (1) G. C. Cox : Anticorrosive and Antifouling Coating and Method of Application U.S. Patents No.2 200 (1940)
- (2) R. A. Humble : Cathodic Protection of Steel in Sea Water with Magnesium Anodes Corrosion 4 (1948) pp.358 - 370
- (3) F. L. Laque : Marine Corrosion John Wiley and Sons (1975) p.104
- (4) C. H. Culberson : Aspects of Seawater Chemistry on the Formation of Calcareous Deposits CORROSION/83 Paper No. 61 (1983) pp.1 - 14
- (5) J. E. Finnegan and K. P. Fischer : Calcareous Deposit CORROSION/89 Paper No. 581 (1989) pp.1 - 14
- (6) J. S. Luo, R. U. Lee, T. Y. Chen, W. H. Hartt and

- S. W. Smith : Formation of Calcareous Deposits under Different Modes of Cathodic Polarization Corrosion 47 (1991) pp.189 - 196
- (7) K. E. Mantel, W. H. Hartt and T. Y. Chen : Substrate, Surface Finish, and Flow Rate Influence on Calcareous Deposit Structure Corrosion 48 (1992) pp.489 - 500
- (8) M. M. Kunjapur, W. H. Hartt and S. W. Smith : Corrosion 43 (1987) p.674
- (9) S.-H. Lin and S. C. Dexter : Effects of Temperature and Magnesium Ions on Calcareous Deposition Corrosion 44 (1988) pp.615 - 622
- (10) R. Johnsen and E. Bardal : Cathodic Properties of Different Stainless Steels in Natural Seawater Corrosion 41 (1985) pp.296 - 302
- (11) K. P. Fischer and J. E. Finnegan : Cathodic Polarization Behaviour of Steel in Seawater and the Protective Properties of the Calcareous Deposits CORROSION/89 Paper No. 582 (1989) pp.1 - 19
- (12) G. Salvago and G. Bollini : Localized Corrosion Probability in Stainless Steels after Cathodic Protection in Seawater Corrosion 55 (1999) pp.397 - 404
- (13) W. Wang, W. H. Hartt and S. Chen : Sacrificial Anode Cathodic Polarization of Steel in Seawater, Part 1-A Novel Experimental and Analysis Methodology Corrosion 52 (1996) pp.419 - 426
- (14) W. H. Hartt, S. Chen and D. W. Townley : Sacrificial Anode Cathodic Polarization of Steel in Sea Water CORROSION/97 Paper No. 474 (1989) pp.1 - 14
- (15) R. A. Horne : Marine Chemistry John Wiley & Sons Chap. 4 (1969)
- (16) J. L. Bischoff : Kinetics of Calcite Nucleation, Magnesium Ion Inhibition and Ionic Strength Catalysis J. Geophys. Res. 73 (1968) pp.3 315 - 3 321
- (17) I. Kashiki and A. Suzuki : On a New Type of Flocculant I & EC Fundam. 25 (1986) pp.120 - 125
- (18) S. Tsunogai, M. Nishimura and S. Nakaya : Calcium and Magnesium in Sea Water and the Ratio of Calcium to Chlorinity as a Tracer of Water-masses

- J. Oceanogr. Soc. Japan 24 (1968) pp.153 - 159
- (19) R. F. Weiss : Carbon Dioxide in Water and Sea Water, The Solubility of Non-ideal Gas Mar. Chem. 2 (1974.3) pp.203 - 215
- (20) F. G. W. Smith ed. : Handbook of Marine Chemistry CRC Press Vol. 1 Sect.1 (1974)
- (21) W. S. Broecker and T. Takahashi : The relationship between Lysocline Depth and in situ Carbonate Ion Concentration Deep Sea Research 25 (1978) pp.65 - 95
- (22) D. R. Crow : Principles and Application of Electrochemistry, 3rd ed. London Blackie Academic & Professional Chap. 8 (1988)
- (23) W. S. Broecker and T.-H. Peng : Tracers in the Sea The Lamont-Doherty Geological Observatory Columbia University New York (1982) p.74