

海水中の微量元素 (1956~1966)

森井 ふじ*

標記の1956~1966年は、海水中微量元素に関わる賦存則の全貌がほぼ明らかになった時期と言えましょう。賦存則を基にしますと、観測値の妥当性を討議するための一つの科学的な基軸が得られることに留まらず、その元素濃度の推定値(たいていの場合、極めて低濃度である)に見合った分析法を選択し、その感度や精度を的確に向上させるための工夫を具体的に描くことが可能になります。この意味で、微量元素の自然濃度の間に見られる法則性

は、海洋の本性に迫るための神秘的な入り口を示唆すると同時に、分析化学をして、高感度分析法の誕生を急がせたものであります。今日の痕跡分析法あるいは環境分析法の原点が、この時期に見いだされるのはこの為でありましょう。

以下に、微量元素の研究例を表にして紹介し、併せて賦存則から予想される濃度 [予想値] [文献11]に挑戦した海洋化学者と分析化学者の情熱を偲びたいと思います。

表. 海水中の微量元素研究史

元素名[予想値ppb]	分析値 ppb	試料海水	分析法	研究者	年代 [文献]
Al [8]	600~2400			Thompson	1932 [17]
	500			Wattenberg	1938 [18]
	100			Wattenberg	1943 [4]
	106~1800		アルミニウム比色法	Haendler et al	1939 [37]
	295~325	明石沖500m		石橋研究室	1952 [28]
	300~370		アルミニウム比色法	〃	1952 [29]
	9	白浜沖	ホーラウグラー法	〃	1952 [31]
	288	須磨沖	〃	〃	1952 [31]
As [16]	10	Britany Sea		Gautier	1903 [30]
	6~28			Rakestraw	1927
	9~22			Rakestraw & Lutz	1933 [38]
	15			Wattenberg	1943 [4]
	3~4		Gutzeit法	Sverdrup	1946
	3~6	太平洋・日本海		石橋研究室	1951 [25]

*岡山大学名誉教授

元素名[予想値ppb]	分析値 ppb	試料海水	分析法	研究者	年代 [文献]	
Ag[0.1]	0.3			Haber	1928 [6]	
	0.15~0.3			Sverdrup	1946	
Au[0.006]	0.004			Haber	1928 [6]	
	0.001		試金法	石橋研究室	1939 [8]	
	0.004~0.008			Sverdrup	1943	
	0.015~0.4	Portland Plymouth	中性子 活性化法	Hummel	1957	
B	9300		分光分析法	Goldschmidt	1932	
	4330~5560	黒潮系	滴定法	三宅	1939	
	4060	須磨沖	〃	石橋研究室	1947	
Ba[80]	200			Orton	1924 [14]	
	50 >			Thompson	1932 [21]	
	50			& Robinson		
	50			Goldschmidt	1937 [32]	
	10~100			Wattenberg	1943	
			ホーラウラフ法	石橋研究室	1949	
Be	0.03~0.3	白浜沖, 宇野沖	蛍光法	石橋研究室	1956	
Br	65000			Sverdrup	1946	
Bi	0.2			Sverdrup	1946	
Cu[8]	100~200			Dieulafait	1880	
	140	焼海湾		Bodansky	1920	
	200			Orton	1924	
	10			Atkins	1932	
	1~10			Marks	1938 [13]	
	1~10			Wattenberg	1938 [18]	
	6~26			ジエチルジチオ カルバミン酸法	Meyer	1938
	3~12	大西洋			Kalle & Wattenberg	1938
	30 <	黒潮系			三宅	1939 [9]
	30	新和歌浦沖	分光分析法		石橋研究室	1940 [10]
	24		ジチオン法		森田	1950
	3		ルチオン酸比色法		石橋研究室	1950
	27	Irish Sea	2,2'-diquinolyl		Riley &	1958
19	English Channel	in 2-hexanol法		Sinhaseni		
Cs[9.8]	2			Wattenberg	1938 [18]	

元素名[予想値ppb]	分析値 ppb	試料海水	分析法	研究者	年代 [文献]
	0.01			石橋研究室	1944
	3.4~4.3	白浜, こが浦		〃	1955 [5]
	0.46~0.57	49°02'N・15°19'W	中性子 活性化法	Smales & Salmon	1955
Ce[0.8]	0.4			Goldschmidt	1937 [32]
Co	0.1			Buljan	1947
	0.38~0.67	白浜沖	ロタン酸塩比色法	石橋研究室	1951
Cr[0.025]	0.05	白浜沖	ジフェニル カルバジト法	石橋研究室	1950 [33]
F	1400		Zr-アリザリン法	Thompson & Tayler	1933 [24]
	1300			三宅	1939
Fe[8.5]	2~20			Sverdrup	1946
	2 >		ロタン酸塩比色法	Cooper	1937 [15]
	30~85	太平洋岸	〃	ワシントン大学	
	60			Wattenberg	1938
	2			〃	1939
	5~10	白浜, 舞子, 潮岬沖	ロタン酸塩 比色法	石橋研究室	1949
Ga	0.5	スウェーデン	分光分析法	Noddack	1940
	0.03	Irish Sea	ロタミンB蛍光法	Culkin & Riley	1958
	0.02	白浜沖	2-メチルオキシ 蛍光法	石橋研究室	1959
Ge	0.1 <		分光分析法	Noddack	1940
	73			Buljan	1949
	0.01~0.07	Irish Sea	フェニルチオロン比色法	Burtan & Riley	1958
Hg[0.03~ 0.06]	0.03			Goldschmidt	1937 [32]
	0.3			Sverdrup	1946
I	50			Sverdrup	1946
Li [19]	430			Marchand	1879
	200		分光分析法	Thomas	1933 [1]
	170			Bardet	1937 [2]
	200	魚崎, 新和歌浦沖	Li ₂ SO ₄ 重量法	石橋研究室	1939 [3]

元素名 [予想値ppb]	分析値 ppb	試料海水	分析法	研究者	年代 [文献]
	70			Wattenberg	1943 [4]
La[0.3]	0.3			Goldschmidt	1937 [32]
	0.3			Sverdrup	1946
Mn[0.25~28.8]	1~10			Thompson & Wilson	1935 [12]
	4			Goldschmidt	1937 [32]
	5			Wattenberg	1943 [4]
	3	白浜, 須磨沖	KIO ₄ 比色法	石橋研究室	1952
Mo[14]	0.5~1		分光分析法	Ernst & Horman	1936 [26]
	2~3			Bardet & Tchakirian	1938
	10~15	須磨, 白浜, 潮岬, 舞子	ロタン酸塩比色法, H ₂ S法, ジチオール法	石橋研究室	1949
	13	垂水沖	ロタン酸塩比色法	〃	1959
N-NO ₂	0.1~50			Wattenberg	1937 [20]
				Sverdrup	1942 [19]
-NO ₃	1~600			〃	〃
-Am	5~50			〃	〃
-Org	30~200			〃	〃
Ni[1.5]	0.1		分光分析法	Ernst & Horman	1936 [26]
	0.1~0.5			Sverdrup	1946
	0.7~0.8	白浜沖	ジメチルグ*リオキシム比色法	石橋研究室	1951 [27]
P-Tot [5.3x10 ⁴]	40~55		アトキンス比色法	Thompson	1930
	50			Wattenberg	1943 [4]
P-Org	0~16			Sverdrup	1946
-PO ₄	1~100			〃	〃
Pb[3.2]	n			石橋研究室	1938
	4			Boury	1938 [22]
	0.5~2		分光分析法	石橋研究室	1939

元素名[予想値ppb]	分析値 ppb	試料海水	分析法	研究者	年代 [文献]
	1~4			黒田	1940
	2			石橋研究室	1942
	4~5			Sverdrup	1946
Rb[378]	200			Goldschmidt	1937 [32]
	35	新和歌浦沖	$Rb_4P_2O_7 \cdot 24WO_3$ 重量法	石橋研究室	1942
	200			Wattenberg	1943 [4]
	102~136		中性子 活性化法	Smales	1955
	260~400			石橋研究室	1955 [5]
	209~304	須磨沖, 白浜沖		〃	1959
Ra [2.2×10^{-7}]	0.04~ 0.15×10^{-7}	黄海, 東西支那海		合田	1932
	$0.2 \sim 3 \times 10^{-7}$	大西洋		Evans, Kip, & Moberg	1938 [23]
	0.7×10^{-7}			Wattenberg	1943
Rn	0.0~0.3	Mache		Knoche	1909
Sr	13000 14400 8000~8110		分光分析法 重量分析法 Isotope dilution法	Thompson 三宅 Smales	1932 1939 1956
Si [2.9×10^5]	20~4000 130~2280 2000			Wattenberg 三宅 Wattenberg	1938 [18] 1939 [9] 1943 [4]
Se[7]	4 4~6	白浜沖	フオウレ比色法	Goldschmidt & Strock 石橋研究室	1935 [34] 1953 [35]
Sn	3			Sverdrup	1946
Sc	0.04			Goldschmidt	1937
Th[0.04]	0.5 2 0.1			Foyn Wattenberg 石橋研究室	1939 [7] 1943 1950
Ti[0.65]	0.5~1.5 0.4	白浜沖	分光分析法 H_2O_2 比色法	石橋研究室 〃	1950 1951

元素名[予想値ppb]	分析値 ppb	試料海水	分析法	研究者	年代 [文献]
U[0.002]	0.36~2.31	スウェーデン西海岸	蛍光法	Hernegger	1935 [36]
	1.5			Foyn	1939 [7]
	0.15~1.6			Sverdrup	1942 [19]
	2			Wattenberg	1943 [18]
	0.4	日本海, 黒海	メチルハイドロレット	Kuznetsov	1950
	1.18~2.8	伊豆東海岸	蛍光法 共沈法	中西	1952
	2.49			Stewart	1954
V [0.3~10]	0.3		分光分析法	Ernst & Horman	1936 [26]
	0.5			Wattenberg	1943
	3~4	白浜沖	燐バナド タンクステン酸法	石橋研究室	1951 [25]
W	0.1~0.15	白浜沖	ジチオール法	石橋研究室	1954
Y[0.3]	0.3			Goldschmidt	1937 [32]
Zn[1.2]	5			Atkins	1936 [16]
	7			黒田	1940
	5			Wattenberg	1943
	5			石橋研究室	1949
	5.6		ジチオン法	森田	1950

文 献

- [1] B. D. Thomas and T. G. Thompson: Science, 77 (1933) 547.
- [2] M. J. Bardet: Compt. Rend., 204 (1937) 443.
- [3] 石橋雅義、倉田耕造: 日化誌, 60 (1939).
- [4] H. Wattenberg: Z. anorg. Chem., 251 (1943) 86.
- [5] M. Ishibashi and T. Hara: Records Oceanogr. Works Jpn., 2 (1955) 45.
- [6] F. Harber: Z. Gesellsch. Erdkunde, Suppl. 3 (1928) 3.
- [7] E. Foyn, B. Carik, H. Petterson, and E. Rona: Nature, 143 (1939) 275.
- [8] 石橋雅義、品川睦明: 日化誌, 60 (1939) 1265.
- [9] Y. Miyake: Bull. Chem. Soc. Jpn., 14 (1939) 467.
- [10] 石橋雅義、倉田耕造、廣部次夫: 日化誌, 61 (1940) 726.
- [11] M. Ishibashi and T. Shigematsu: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 24. (1951) 42 .
- [12] T. G. Thompson and T. L. Wilson: J. Am. Chem. soc., 57

- (1935) 233.
- [13] G. Marks: *Biol. Bull.*, 75 (1938) 224.
- [14] J.H. Orton: *Fish. Invest. London*, (3), (1924) 6.
- [15] L. H. N. Cooper: *Proc. Roy. Soc., London*, B124 (1937) 299.
- [16] W. R. G. Atkins: *Marine Biol. Assn. U.K.*, 20 (1936) 625.
- [17] T. G. Thompson: *Bull. Natl. Res. Council, U.S. Oceanogr.*, 5 (1932) 113.
- [18] H. Wattenberg: *Z. anorg. Chem.*, 236 (1938) 339
- [19] H. U. Sverdrup, M. W. Johnson, and R. H. Fleming: "The Oceans - Their Physics, Chemistry, and General Biology" (1942) Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ.
- [20] H. Wattenberg: *Conseil Perm. Int. p. l'Explor. de la Mer, Rapp. et Proc.- Verb.*, vol. 103, pt. 1, pp. 1-26 (1937).
- [21] T. G. Thompson and R. J. Robinson: *Physics of the earth*, vol. 5, *Oceanography, Nat. Res. Council Bull.*, no. 85 pp. 95-203 (1932). Washington DC.
- [22] M. Boury: *Rev. Travaux Sci.*, Paris, 11 (1938) 157.
- [23] R. D. Evans, A. F. Kipp, and E. G. Moberg: *Am. J. Soc.*, 36 (1938) 241.
- [24] T. G. Thompson and H. J. Taylor: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5 (1933) 87.
- [25] M. Ishibashi, T. Shigematsu, and Y. Nakagawa: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 24 (1951) 69.
- [26] T. Ernst and Horman: *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, Math.-Physik., Klasse, Fachgruppe, Geol. Mineral.*, 1 (1936) 205.
- [27] M. Ishibashi, T. Shigematsu, and Y. Nakagawa: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 24 (1951) 68.
- [28] 石橋雅義、河合保: *日化誌*, 73 (1952) 380.
- [29] 石橋雅義、本島健次: *日化誌*, 73 (1952) 491.
- [30] M. A. Gautir: *Compt. Rend.*, 137 (1903) 232.
- [31] 石橋雅義、藤永太一郎: *日化誌*, 73 (1952) 783.
- [32] V. M. Goldschmidt: *Chem. Soc. J., London*, (1937) 655.
- [33] M. Ishibashi and T. Shigematsu: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 23 (1950) 59.
- [34] V. M. Goldschmit and L. W. Strock: *Nachr. Ges. Wiss., Gottingen*, 1 (1935) 123.
- [35] M. Ishibashi, T. Shigematsu, and Y. Nakagawa: *Records Oceanogr. Works Jpn.*, 1 (1953) 44.
- [36] F. Hernegger: *Sitzber. Akad. Wiss., Wien, Math.-Naturw. Klasse. Abt.* 144 (1953) 44.
- [37] H. F. Haendler and T. G. Thompson: *J. Marine Res.*, 2 (1939) 12.
- [38] N. W. Rakestraw and F. B. Lutz: *Biol. Bull.*, 65, (1933) 397.