

理学博士石橋雅義君の「海洋化学に関する研究」に対する授賞審査要旨

石橋雅義君は故松井元興博士の京都大学における分析化学講座のもとにおいて、及び、やがてそのあとをついで昭和三十四年彼が京都大学を定年退官するに至るまで三十五年間に亘り分析化学の研究並びに教育指導にあたったのであつて、その期間彼自身並びに共著による論文は実に三三〇編の多きに及んでいる。その他彼の指導になる第三者の論文も数多く世に出ている。その分析化学の業績は広く世界の斯学界をリードし、分析化学の進歩に寄与したことは多大である。

石橋君の「海洋化学に関する研究」は、同君がその豊富なる分析化学の研究成果を海洋化学に応用し、学問としてやや進歩の遅れていた海洋化学に最近の著大な前進をあたえたものである。上述三三〇編の論文中、海洋化学に関する論文は八四編である。

近年長足の進歩をとげた海洋化学は、研究の対象を海水、海洋生物及び海底物質の三種に大別して研究が進められているが、石橋君の研究もこの三大部門に亘っている。これ等基礎的研究の応用に関しては、海洋資源の開発というわが国にとって将来極めて重要な問題に関連しているので博士も大なる関心を有し、応用について重要な研究もあるが、ここには主として基礎的な研究について述べようと思う。

一 海水の化学的研究

海洋は地球上四分の三を占める巨大なものであって、悠久幾十億年に亘る存在であり、海域によってわずかに濃淡の差こそあれ、その化学的組成はほぼ一定している。恰も大気の組成が一定しているが如きである。よって大洋の海水を採取して詳細に分析すればその化学組成が解明される筈である。現在地球上に発見された九〇種の元素のうち、世界の海洋学者は今日までに五〇余種の元素を海水中に確認しているが、石橋君はそのうち二七種の特微量元素の定量分析を完遂し、その業績は国際的に高く評価されている。石橋君の意図はまず化学元素を対象にして海水の微細構成を解明するにあるのであるが、この目的は完成に近づきつつあるといふことができる。

A 海水分析法の確立

海水の分析にあたっては、現代の進歩した分析化学の粋を自由自在に駆使して、海水中の微量ないし痕跡元素の分析に適用できる方法を確立することが必要である。この分析法の確立は分析化学それ自体の上より見ても貴重な業績として残る。今一例をPbの分析について説明する。

海水中には既にCaやBaが発見され、且つ定量されているのだから（ほぼ放射平衡の関係にある）、その放射崩壊の最後の生成物のPb(PaG)も当然発見されるべきであったが、当時かかる文献はみあたらなかった。石橋君は、まず銅塩との共沈法によって定性的にこれを発見し、ついで定量した。即ち海水に銅塩を加え H_2O によってCuSを沈澱せしめ、痕跡溶存の Pb^{++} を PbS としてCuSと共同沈澱せしめて、その混合硫化物の中のPbをスペクトル法で定性的にも且つ定量的にも分析し得たのである。

しかし、これだけでは海水中のPbが果して100% CuSの中に吸着捕集せられたか疑わしい。そこでPbと

Radioactive Isotope β 放射 Thorium B (ThB) を α ナーサーとして用いることに由りて Pb の共沈率を約 60% として決定し、海水中の Pb の量 $2\mu\text{g/L}$ を得たのである。石橋君は昭和九年(一九三四)本邦において最初にラジオアクチブアイソトープをトレーサーとして化学の研究に用いたのであるが、この海水の Pb の定量の成功もその一環の仕事のなかで得られたのである。この海水中の Pb の定量によって海洋の年齢算定に一新方法を提唱するところであったのである(後述)。

その他 Au, U, Th, V, Mo, W 等々各種の微量金属元素の海水よりの定性、定量等はすべて海水分析法として特記されるべきものであるが、ここに説明をばさぶ。

B 海水中における微量元素分析数値の提供

石橋君並びにその協力者の定量分析した海水中の微、痕跡元素の数値は次に示す表の如くである。これは実に練達せる分析化学者によって始めて得られた結果であり、国際的に高く評価されている貴重な数値である。

石橋研究室で求め得た海水微量元素の分析数値 ($\mu\text{g} = 0.001 \text{ mg}$)

元素	$\mu\text{g/L}$	処 理 法	定 量 法	試料採取の海域と年代
Al	295 ~ 370	Fe(OH) ₃ 共沈法 同 上 還元濃縮透析法	タルミノン比色法 ポーラログラフ法 Gutzzeit 比色法 試 金 法 容量分析法	日 須 磨、白 浜 沖 (1952)
As	9 ~ 288			本 須 磨、白 浜 沖 (1952)
Au	3 ~ 6			日 須 磨、白 浜 沖 (1951)
B	0.00 % 4060			日 須 磨、白 浜 沖 (1938)
				日 須 磨、白 浜 沖 (1947)

Ba	10 ~ 100		ポーラログラフ法	白浜沖、須磨沖	(1950)
Be	0.03 ~ 0.38	Fe(OH) ₃ 共沈法	モーリソシ螢光法	白浜沖、宇部沖	(1956)
Cd	0.08 ~ 0.17	CuS 共沈法	PAN 比色法	浜 寺	(1960)
Cu	30		発光分光分析法	新 和 歌 浦 沖	(1940)
	3		ルベテソ酸比色法	同	(1950)
Cs	{ 0.01 ~ 4.3	(苦汁分析からの推算値)	KBrI ₄ 比色法	赤 穂 塩 田	(1944)
Co	0.5	K ₂ Co(NO ₂) ₆ 共沈法	ロダノ酸塩比色法	白 浜	(1955)
Cr	0.05	Fe(OH) ₃ 共沈法	ゾフエニルカーバジツト比色法	白 浜	(1951)
Fe	5 ~ 10	Al(OH) ₃ 共沈法	ロダノ酸塩比色法	白 浜	(1950)
Ga	0.02	Al(OH) ₃ 共沈法	2-メチルオキシソシノ螢光法	白浜、舞子、潮岬沖	(1949)
Ge	0.05 ~ 0.06	Fe(OH) ₃ 共沈法	フェニルフォルオロン比色法	白 浜	(1959)
Li	200	蒸発、アミルアルコール抽出法	LiSO ₄ 重量法	魚 崎、和歌浦沖	(1940)
Mn	3	Al(OH) ₃ 共沈法	KIO ₄ 比色法	白 浜、和歌浦沖	(1952)
Mo	10 ~ 15	Fe(OH) ₃ 共沈法	ロダノ酸塩比色法	白 須磨、白浜、宇野浜	(1954)
Ni	0.7	Fe(OH) ₃ 共沈法	デメチルオキシム比色法	白 須磨、白浜	(1951)
Pb	2	CuS 共沈法	発光分光分析法	白 須磨、白浜	(1938 ~ 1942)
Rb	{ 35 ~ 400	K ₂ Co(NO ₂) ₆ 共沈法	Rb ₄ P ₂ O ₇ ・24WO ₃ 重量法	新 和 歌 浦 沖	(1942)
Se	4 ~ 6	Fe(OH) ₃ 共沈法	チオウワリテ比色法	白 須磨、白浜	(1955)
Th	0.1		発光分光分析法、比色法	白 須磨、白浜	(1953)
Tl	{ 0.4 ~ 15	Al(OH) ₃ 共沈法	H ₂ O ₂ 比色法	白 須磨、白浜	(1949)
	1 ~ 2	同	発光分光分析法	白 須磨、白浜	(1951)
		Fe(OH) ₃ 共沈法	チロソ比色法	白 須磨、白浜	(1950)

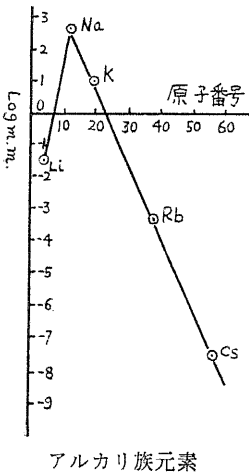
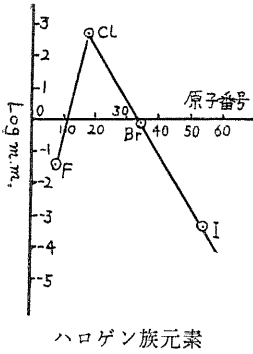
元素	μg/L	処 理 法	定 量 法	資料採取の海域と年代
U	1.5 ~ 1.7	Fe(OH) ₃ 共沈法	ポラログラフ法	浜 沖 (1959~1960)
V	3 ~ 5	Fe, クロムン法	比 色 法	浜 沖 (1951)
W	0.1 ~ 0.15	Fe(OH) ₃ 共沈法	ジチオソル比色法	浜 沖 (1954)
Zn	5	Al(OH) ₃ 共沈法	ジチオソル比色法	浜 沖 (1949)
			ジニコソル比色法	浜 沖 (1960)

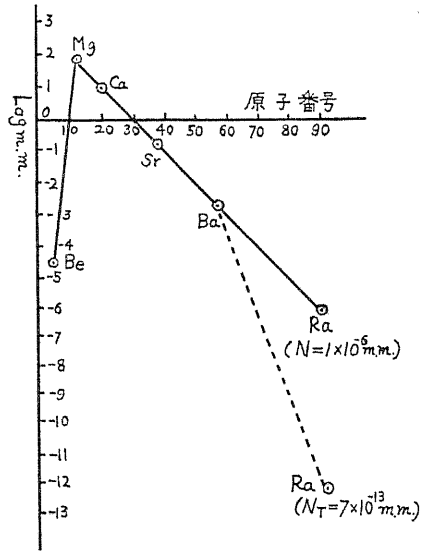
C 分析数値の基礎海洋化学開拓への活用

石橋君は、自ら分析した並びに在来より知られた海水中に溶存する元素五〇余種の数値より海水賦存元素量に関する二つの規則性を発見した。

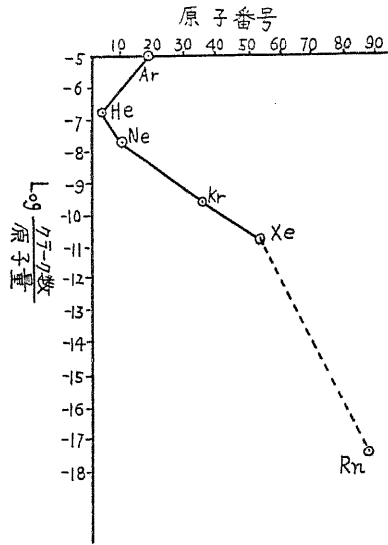
(a) 規則性(その一)

海水中のハロゲン族、アルカリ族、アルカリ土族元素の賦存量を图示すれば次のようになる。





アルカリ土族元素



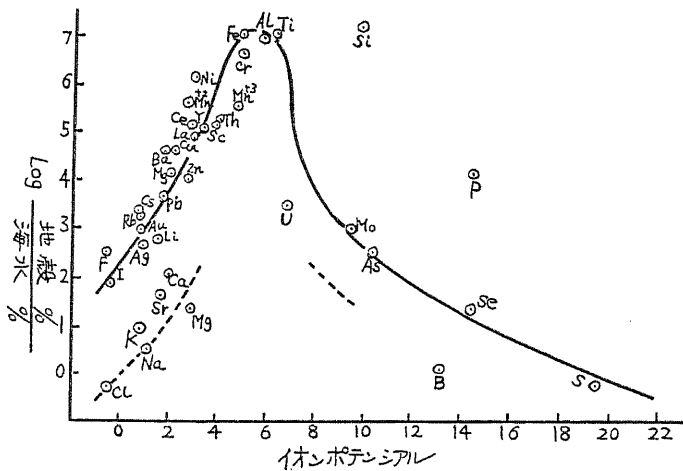
稀有ガス元素

本図は元素の賦存量のミリモルの対数と各元素の原子番号との関係を直角座標にて図示したもので、元素各族の最上位のものを除いて明らかに殆ど直線関係を示している。なお Cu—Ag—Au も同様にほぼ直線となる(図省略)。ここに面白いことはアルカリ土族において Ra だけが大きい偏差を示している。これは明らかに Ra の崩壊のための減少である。この事実は石橋君の海洋年齢の新算出法(その二)において重要な役割を演ずるものである(後述)。

石橋君は大気中の稀有ガス元素においても同様の関係のあることを認めた。Rn の偏差はその崩壊による。

(b) 規則性(その二)

地殻に存在する元素の量とその元素の海水溶存量との比の対数をとり、それとその元素のイオンポテンシャルとの関係を坐標において求めると次図に示すような曲線が得られる。石橋君はこれを賦存量比曲線と名付けてい



る。図において点線で示した曲線上にある元素 Cl, Na, K, Mg, Ca, Si 等は陸水により海水中に搬入される量と、沈澱して海水から析出する量との間に平衡関係が無く、現在なお海水中にわずかに濃縮されつつあるものと考えられる。

この関係曲線(賦存量比曲線)から海水中溶存の元素の大略の量を算出することが可能である。賦存量比曲線における計算値と実験値(分析値)の対比表の掲載を省略する。

(c) 海洋年令の新算法(その一)

在来の海洋年令の算法は、海水における逐年の塩分濃度の増加に基づき、その数値は、7~16億年の間であろうとされている。

石橋君は既に述べた如く海水中の U 並びに Pb の量

を決定している。即ち $U = 1.6 \mu\text{g/L}$, $P_b = 2 \mu\text{g/L}$ である。

今、仮にこの P_b が全部 U の崩壊最終物質であるとすれば、岩石年令の算出の例にならない。

$$\text{海洋の年令} = \frac{RaG}{U + 0.58 RaG} \times 7,400 \times 10^6 = \frac{2}{1.6 + 0.58 \times 2} \times 7,400 \times 10^6 = 53.6 \times 10^8 \text{年}$$

しかし海洋中の P_b が全部 RaG とは考えられない。この P_b の中に RaG がどれだけ含まれているか、今なお決定が困難で出ていないので、仮に地上の P_b の中に含有される RaG の量と同様の比率(陸地では 23.5%)であるとすれば、

$$\text{海洋の年令} = \frac{2 \times 0.235}{1.6 + 0.58 \times 2 \times 0.235} \times 7,400 \times 10^6 = 18.6 \times 10^8 \text{年}$$

則ち海洋の年令は大約して 18.6 ~ 53.6 億年の間にあつたことになる。

今、 U の量に關して Wattenberg (1938) の数値 $2 \mu\text{g/L}$ を用いる時は前述の計算により 15.1 ~ 46.8 億年の間になる。

(d) 海洋年令の新算法(その二)

今、一年間に海以外の地域より海水一リットル中に搬入せられる Ra の量を N_0 ミリモルとし、海水一リットル中の Ra の現存量を N_1 ミリモル、海洋の年令を T 年とする。なお海洋の誕生以来、 T 年間に海水中に搬入された Ra の全量を N ミリモルとすれば、

$$N = N_0 T$$

N_0 と N_1 との間には計算によって(計算省略)

$$N_r = 2.27 \times 10^3 N_0$$

なる関係式が成立する。従って

$$T = \frac{N}{N_0} = \frac{N}{\frac{2.27 \times 10^3 N}{N_r}} = \frac{2.27 \times 10^3 N}{N_r}$$

次に海水中の Ra の現存量 N_r の数値として、石橋君は、原子核実験による汚染の全くなかった、そして国際的に最も信頼されている Evans, Kip, Moberg (1938) 等の共同測定値をとって用いた。それによれば

$$N_r = 7 \times 10^{-13} \text{mm}$$

N は石橋君によれば Ra が崩壊しない安定元素であると仮定した場合に現在あるべき Ra の濃度であつて、石橋君の見出した規則性その一(アルカリ土族元素)における図上から求められる。即ち

$$N = 1 \times 10^{-6} \text{mm}$$

従って

$$T = 32.4 \times 10^3 \text{年}$$

即ち 32 億 4000 万年と算出せられてゐる。

現在地球の年齢は約 35 ～ 45 億年と考えられている。よつて石橋君の与えた海洋の年齢は最もプロバブルな値である。なお算出の経緯は極めて示唆に富み且つ合理的であり独創的である。

二 深海底土、汀土の化学的研究

石橋君による深海底土の研究は、測量艦「満洲」により採取された南太平洋の深海底土について昭和九年より行なわれた。これは南太平洋深海底土の研究の世界最初のものである。

同君の研究はやがて深海底土の研究から波打際の汀土(浅海底土ないし干潟土)の研究に移った。これは Ra をはじめとして、海水中的のある種の微量乃至稀有元素が興味ある機作にて汀土に吸着乃至化合しているのであらうといふことを予想し、もし然りとすればそれらの生蝕媒的の機作による汀土の肥効性が推想し得られるからである。よって当時朝鮮の東西及び南部の汀土三〇種について完全分析を行なった。この汀土の肥効性は見事に予想が適中して、西鮮並びに鉄原農場において不二興業株式会社(三井社長)の行なった大規模の稲作実験において穀の増収約 8%, 藁の増収約 20% という優秀なる結果を得た。これらの汀土は Ra の含量が一般土壤に比して多いばかりでなく K₂O の含量も約 3% に及んでゐる。

戦後、今日までに日本内地の一〇個所に及ぶ汀土の完全分析が行なわれた。普通元素として Fe, Al, Ti, Mn, Ca, Mg, K, Na, Si, S, Cl, P, CO₂, N 等、その他 Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Mo, V, Cr, Ra 等の定量分析に及んでいる。まさしく稀に見る労作であり、なおこの研究は継続されて日本全域の海の汀土の化学組成図が完成されるはずである。石橋君の見解によれば、日本の田畑の地力は汀土の添加によって最も自然に合理的に改善強化せられるであらうといふことである。

なお、同君による海水より礮石の生成における海水中の諸元素の濃縮析出作用、海洋生物即ち海藻、貝類における諸元素の選択摂取等に関する重要な開拓研究があるがここには省略する。

以上、石橋君の海洋化学に関する研究を通覧するに、雄大な構想と精緻な実験とがよく調和融合しつつ海洋に就ての化学的基礎研究が遂行されている。即ち、同君は、(一)海水の化学的微細組成を決定し、(二)海水に溶存する諸元素の量の規則性を見出し、(三)新しい原理と方法に基づいて海洋の年令を算出し、更に、四種類多き汀土の全く未知であった化学組成を明らかにする等、海洋化学の進歩に重要な貢献をしたものである。なお、これらの研究の成果は将来海洋資源の開発に極めて必要な資料を提供したものであるといえる。