

第8次南極観測（1966～1967）のとき採集された
表面海水中の浮遊懸濁物の鉄およびマンガン含有量

兼 島 清*・与那原 峯 子**

IRON AND MANGANESE CONTENTS IN PARTICULATE MATTER
IN SURFACE WATER COLLECTED IN THE 8TH JAPANESE
ANTARCTIC RESEARCH EXPEDITION 1966-1967

Kiyoshi KANESHIMA* and Mineko YONAHARA**

Abstract

The contents of iron and manganese in particulate matter separated with millipore filter from surface waters sampled in 1966-1967 during the cruise of research vessel FUJI to Antarctica have been analyzed.

Iron was determined by absorption spectrophotometric measurement of the complexes formed in the presence of bathophenanthroline. Oxidation of leucomalachite green with periodate in the presence of manganese has been used for the quantification of submicrogram amounts of manganese.

The results indicated that the horizontal distribution of iron and manganese contents was low in the western Pacific and in the northern part of the Indian Ocean, and high in the southern part of the Indian Ocean and in the Antarctic Ocean.

The concentration of iron in particulate matter from surface water of all oceans and seas ranged from 0.003 to 0.140 $\mu\text{g-at/l}$ with an average value of 0.038 $\mu\text{g-at/l}$, and concentration of manganese ranged from 0.0005 to 0.0098 $\mu\text{g-at/l}$ with an average value of 0.0031 $\mu\text{g-at/l}$.

A positive correlation was ascertained between the amount of iron and that of manganese contained in the particulate matter. Since the horizontal distribution of chlorophyll-a generally agreed with the distribution of iron and manganese in the particulate matter collected in these oceans, and since the iron contents increased almost linearly with an increase in the manganese contents in the plankton, it is suggested that contents of iron and manganese in the particulate matter are affected by the plankton.

* 琉球大学理工学部. Faculty of Science, University of the Ryukyus, Naha, Okinawa.

** 八重山高等学校. Yaeyama High School, Ishigaki Is., Okinawa.

1. ま え が き

鉄やマンガンは生物の生活と密接な関連をもつ元素であり、そのため海洋においてもプランクトンの繁殖と深い関連があり、その海洋における分布を知ることは、海洋における生産因子をさぐる手がかりとなりうるし、また海底沈澱物中にところによってマンガンジュールの産出するのが見られるが、このノジュールの成因についてはいまだに地球化学の上で解決しなければならない多くの問題もあり、この興味ある問題の考察のためにも、これら元素の存在状態の研究とあわせて大切なことと考える。

海水中の鉄やマンガンの存在状態には色々であろうが、それは大別してイオン状、コロイド状および微粒子状の三つの形態に分けられ、そのうちでも微粒子状としての存在が大きいと考えられている。最近ミリポアフィルターの開発によって、海水中の浮遊懸濁物の採集が容易になり、このような微粒子状で存在する物質の研究にはつごうが良く、この方面の研究は行なわれやすくなった。

海水浮遊懸濁物中の鉄やマンガンの研究はこれまでも色々行なわれており、豊田と岡部(1967)らは鉄、アルミニウム、ケイ素およびリン含有量について報告し、北西太平洋、インド洋および南極洋において、その鉛直分布や相互の関係について述べ、これら元素の含有量はこの地域の海洋で陸地の影響のないところでは $0.5\mu\text{g-at/l}$ 以下であると報告している。また JOYNER (1964) もアメリカ北西太平洋岸でミリポアフィルターを用い浮遊懸濁物を集め、鉄およびアルミニウムを分析し、アルミニウムの多い粒子に鉄が多く含まれていることを報告している。

マンガンについては THOMPSON や WILSON (1935) らが海水やプランクトンのマンガン含有量をしらべ、太平洋の海水中に $1\sim 10\text{mg/m}^3$ のマンガンを、またプランクトン灰中に 0.07% のマンガンを含まれていることを報告している。また HARVEY (1949, 1955) はロイコ塩とヨース酸カリを用いてマンガンの分析法を検討して、海水中のマンガンの分析を行ない、 $0.7\sim 1.0\text{mg/m}^3$ や $2.0\sim 2.6\text{mg/m}^3$ のマンガン含有量のあることを報告し、マンガンの大部分は酸化物の粒子状で存在しているであろうと考えている。さらに、森田(1966)は南極洋の表層浮遊懸濁物について、鉄およびマンガン含有量を検討し、生産制限因子について報告している。最近では岡部(1968, 1969)らが海水をミリポアフィルターでろ過して浮遊懸濁物を分離採集し、ベンジジンで着色させ、顕微鏡下で検鏡して二酸化マンガンの存在を確認しており、駿河湾におけるマンガン粒子の分布について興味ある報告をしている。

著者は第8次南極観測(1966—1967)に際し、東京から南極昭和基地まで往復の間、この広い海域にわたって主として表面海水を、ときには500mの深さの海水を採水し、ミリポアフィルターでろ過して、採集した浮遊懸濁物について、著者らの検討したマンガンの分析法を用い、マンガンおよび鉄の分析を行ない、鉄やマンガン含有量および海洋における分布、鉄とマンガンの相互の関連について興味あることを見つけ、これがプランクトンの分布と深い関連のあることを明らかにしたのでその結果をここに報告する。

2. 方 法

ポリエチレン製のバケツを用い、海水2~13lを採水し、あるいは合成樹脂製のポンプを用い、ビニール製のホースを海中に入れてポンプで大量に吸いあげた海水から10l程度とり、直ちにHA形0.45 μ のミリポアフィルターでろ過してカプセルにつめて持ち帰った。

ミリポアフィルターは98%の濃硫酸で炭化し、30%の過酸化水素水で灰化し、完全に乾固せしめ、冷却後1/15規定の硫酸5mlを加えて水で溶解し、不溶性残留物をろ過して除去し、ろ液を50mlのメスフラスコに入れ定容にする。これから25mlをとり、鉄は塩酸ヒドロキシルアミンで還元した後、バソフェナンスロリンを加え、発色せしめ光電光度計で吸光度を測定する。この液の一定量にイソアミルアルコールを加え、鉄を抽出除去し、STRICKLAND(1965)らの方法を著者(1970)らが検討した、ロイコマラカイトグリーンを用いる接触分析法で測定した。すなわち鉄を除去した後、一定容を蒸発乾固して濃硫酸2mlを加えて加熱蒸発乾固して塩酸ヒドロキシルアミンを分解除去し、蒸留水に溶解しマンガンの発色誘導剤に一定微量(0.0015 μ g)のマンガン標準液を加え、緩衝溶液(PH 4.1)20mlを加え、過ヨウ素酸カリウム溶液(1g/500ml)5mlを加えふりませ、10~15分間静置し(25°C)、2mlのロイコマラカイトグリーン試薬(0.1g/250mlアセトン液)を加え、全量を100mlとして恒温槽に25°Cに1時間保って発色せしめ、610 μ mの波長の吸光度を測定した。

3. 結 果 お よ び 考 察

図1に東京から西オーストラリア、またケープタウンからセイロン島を経て東京までの採水点を、図2に西オーストラリアから南極昭和基地まで、さらに昭和基地からケープタウンまでのそれぞれの採水点を示す。

表1にこれら海域での主として表面海水、ときには100m~500mの深さの海水の採水点の位置、時刻および浮遊懸濁物中の鉄とマンガンの分析結果を示す。

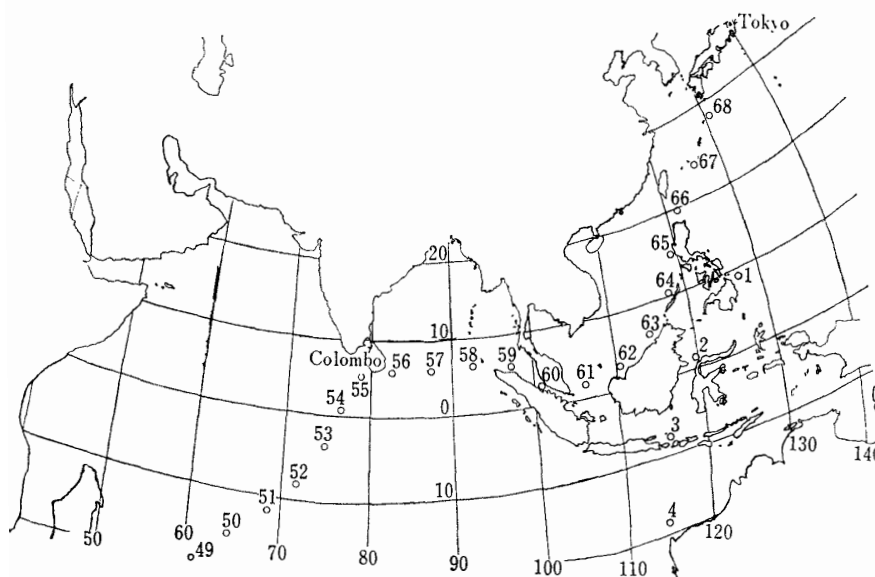


図 1 西南太平洋およびインド洋の採水場所

Fig. 1. Sampling stations in western South Pacific Ocean and Indian Ocean.

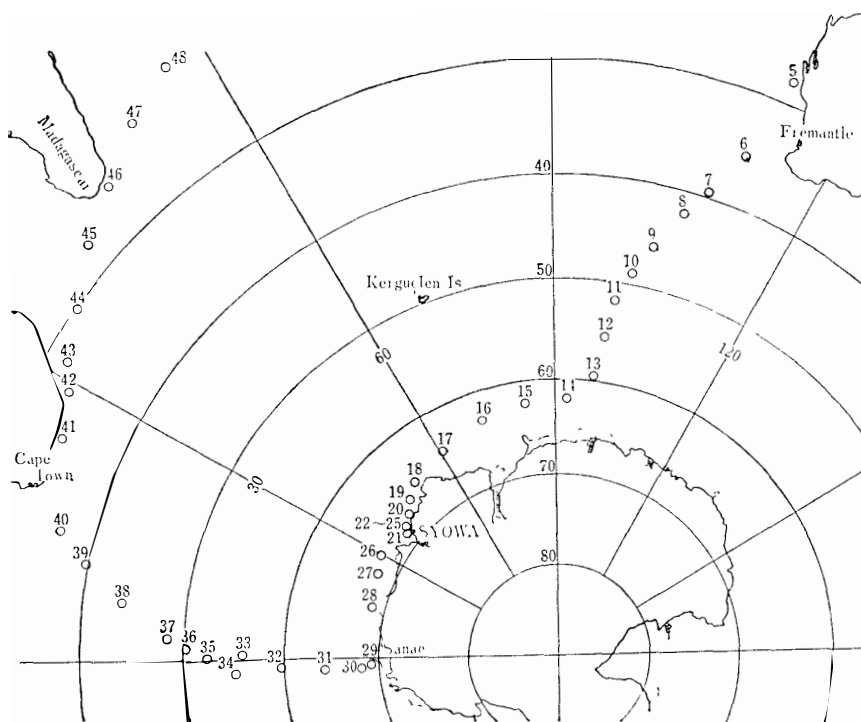


図 2 南極洋およびインド洋の採水場所

Fig. 2. Sampling stations in Indian Ocean and Antarctic Ocean.

3.1. 各海洋における浮遊懸濁物中の鉄およびマンガンの分布

表 1 に示すように、表面海水中の浮遊懸濁物中の鉄およびマンガンの水平分布は、西南太平洋 (2N-28N) において、鉄は $0.008 \sim 0.059 \mu\text{g-at/l}$ で、マンガンは $0.0008 \sim 0.0055 \mu\text{g-at/l}$ を示す。また北部インド洋 (2N-34S) においては、鉄は $0.003 \sim 0.030 \mu\text{g-at/l}$ でいずれの海

表1 第8次南極観測(1966-1967)で採集された海水浮遊懸濁物中の鉄およびマンガン含有量

Table 1. Concentration of Fe and Mn in particulate matters collected in the 8th JARE 1966-1967.

Values given in $\mu\text{g-at/l}$.

Date	Time LMT	Position		Sample No.	Fe	Mn	Fe / Mn	Remarks
		Lat.	Long.					
1966 Dec. 7	0900	9-26.0 N	127-40.0 E	1	0.059	0.0050	11.8	Surface water
9	0900	1-19.5	120-16.2	2	0.056	0.0048	11.7	Surface water
11	0900	7-57.4 S	116-07.6	3	0.051	0.0035	14.2	Surface water
13	0900	17-40.0	113-59.0	4	0.050	0.0027	18.5	Surface water
15	0900	27-54.5	113-02.4	5	0.047	0.0015	31.3	Surface water
23	1500	35-15.0	111-35.0	6	0.044	0.0019	23.1	Surface water
24	1500	39-12.8	108-40.0	7	0.030	0.0028	32.1	Surface water
25	0800	41-51.4	106-46.1	8	0.030	0.0090	8.9	Surface water
26	1400	45-33.0	103-51.9	9	0.098	0.0028	35.0	Surface water
27	0800	48-24.2	101-36.3	10	0.045	0.0015	30.0	Surface water
28	1500	51-25.0	99-21.9	11	0.046	0.0043	10.7	Surface water
29	1330	55-19.4	98-49.8	12	0.033	0.0013	25.4	Surface water
30	1300	59-22.9	98-33.0	13	0.063	0.0044	14.1	Surface water
31	0800	61-52.2	92-12.1	14	0.050	0.0045	13.3	Surface water
1967 Jan. 1	0800	62-10.7	83-04.0	15	0.048	0.0031	15.5	Surface water
2	0800	63-05.0	72-22.4	16	0.032	0.0021	15.2	Surface water
3	0800	64-01.0	60-40.0	17	0.048	0.0025	19.2	Surface water
4	0800	65-18.7	50-04.7	18	0.032	0.0039	8.2	Surface water
5	0800	66-21.9	46-10.0	19	0.052	0.0036	17.2	Surface water
6	0900	67-26.2	43-47.0	20-1	0.075	0.0065	11.5	Surface water
6	1010	67-26.2	43-47.0	20-2	0.140	0.0076	18.4	50m
6	1020	67-26.2	43-47.0	20-3	0.041	0.0026	15.8	100m
12	1720	68-43.4	38-45.9	21	0.072	0.0046	15.6	Surface water
Feb. 11	1030	68-18.6	39-20.0	22	0.059	0.0032	18.4	Surface water
12	1730	68-02.2	41-12.1	23	0.030	0.0035	22.9	Surface water
13	1400	67-59.0	40-44.9	24	0.042	0.0026	16.1	Surface water
14	1100	67-38.9	40-21.0	25	0.034	0.0028	12.1	Surface water
15	1830	67-44.2	29-33.0	26	0.037	0.0020	18.5	Surface water
16	1100	68-02.7	24-39.5	27-1	0.031	0.0023	13.5	Surface water
16	1100	68-02.7	24-39.5	27-2	0.034	0.0020	17.0	100m
17	0900	68-42.2	15-00.0	28-1	0.027	0.0018	15.0	Surface water
17	1000	68-41.7	14-58.9	28-2	0.018	0.0014	12.9	100m
20	1500	69-08.2	2-16.0W	29	0.028	0.0017	16.5	Surface water
23	0800	68-05.9	3-12.8	30-1	0.059	0.0049	14.1	Surface water
23	0800	68-05.9	3-12.8	30-2	0.016	0.0005	32.0	500m
24	0700	64-05.3	3-04.0	31	0.055	0.0021	26.2	Surface water
25	0700	59-36.1	2-50.5	32	0.034	0.0016	21.3	Surface water
26	1930	55-56.3	0-32.0 E	33-1	0.022	0.0022	10.0	Surface water
26	1930	55-56.3	0-32.0	33-2	0.052	0.0034	18.2	75m

西太平洋
↓
フリーマントル
↑
南極
洋
↓
↑南
極
洋↓
↑

Date	Time LMT	Position		Sample No.	Fe	Mn	Fe / Mn	Remarks
		Lat.	Long.					
1967 Feb. 26	2300	55—53.5	0—34.0	33—3	0.023	0.0015	15.3	500m
28	0800	55—05.3	2—34.2W	34	0.022	0.0020	11.0	Surface water
Mar. 2	0800	52—02.9	0—00.0	35	0.021	0.0027	7.8	Surface water
2	1900	50—14.2	1—42.2 E	36—1	0.020	0.0017	11.8	Surface water
2	1900	50—14.2	1—42.2	36—2	0.014	0.0012	11.7	500m
3	1000	48—20.9	3—05.0	37	0.011	0.0018	6.1	Surface water
4	1800	43—36.8	7—25.2	38	0.030	0.0041	7.3	Surface water
5	1800	40—05.0	11—38.0	39—1	0.105	0.0076	13.8	Surface water
5	2200	39—59.8	11—43.9	39—2	0.040	0.0039	10.3	500m
6	1600	37—02.8	14—29.5	40—1	0.042	0.0039	10.8	Surface water
6	1600	37—02.8	14—29.5	40—2	0.021	0.0022	9.5	500m
15	1800	34—37.6	24—01.7	41	0.017	0.0035	4.9	Surface water
16	1800	33—11.5	28—41.6	42	0.003	0.0017	3.9	Surface water
17	0300	31—54.5	31—19.6	43	0.008	0.0020	9.0	Surface water
18	0800	30—03.2	36—23.6	44	0.003	0.0017	5.3	Surface water
19	0800	27—38.2	41—33.0	45	0.003	0.0028	3.2	Surface water
20	0300	25—33.5	46—32.0	46	0.019	0.0020	9.5	Surface water
21	0300	23—12.0	51—33.1	47	0.007	0.0012	5.8	Surface water
22	0800	21—18.0	56—22.0	48	0.018	0.0005	36.0	Surface water
23	0800	18—12.0	60—37.9	49	0.011	0.0019	5.8	Surface water
24	0800	14—53.5	64—34.2	50	0.003	0.0011	7.3	Surface water
25	0800	11—36.5	68—11.6	51	0.003	0.0010	3.0	Surface water
26	0800	8—26.8	71—56.0	52	0.017	0.0014	12.1	Surface water
27	0300	4—00.0	74—47.6	53	0.011	0.0019	5.8	Surface water
28	0300	0—41.0 N	76—31.0	54	0.020	0.0033	6.1	Surface water
29	0300	5—05.8	79—02.3	55	0.022	0.0036	6.1	Surface water
Apr. 4	0300	5—56.8	82—43.2	56	0.023	0.0044	5.2	Surface water
5	0300	6—03.5	87—34.3	57	0.019	0.0035	5.4	Surface water
6	0300	6—14.0	92—49.1	58	0.021	0.0034	6.2	Surface water
7	0300	5—38.5	97—22.1	59	0.030	0.0042	7.1	Surface water
8	0300	2—27.4	101—34.4	60	0.027	0.0038	2.8	Surface water
9	0300	2—04.5	105—58.0	61	0.054	0.0055	9.8	Surface water
10	0300	3—41.1	110—47.4	62	0.021	0.0044	4.8	Surface water
11	0300	6—21.8	114—57.4	63	0.052	0.0040	13.0	Surface water
12	0300	10—17.3	117—48.0	64	0.008	0.0010	8.0	Surface water
13	0800	15—16.1	119—45.3	65	0.015	0.0017	8.8	Surface water
14	0800	19—57.4	121—38.9	66	0.013	0.0010	13.0	Surface water
15	0300	24—04.0	125—57.0	67	0.010	0.0003	12.5	Surface water
16	0300	28—12.5	130—22.2	68	0.018	0.0015	12.0	Surface water

南
極
洋
↑
↓
ケ
ー
ブ
タ
ウ
ン
↓
↑

イ
ン

ド

洋

↓
↑

西
南
太
平
洋

域よりも少なく、マンガンは $0.0005\sim 0.0044 \mu\text{g-at/l}$ であるが、マラッカ海峡では特別に多く、 $0.0098 \mu\text{g-at/l}$ を示している。これは陸地が近いこと、陸地からの色々な浮遊物などの影響も大きいこととも考える。このマラッカ海峡の1例を除くと、マンガンも鉄と同様に他の海域に比較して少ない。オーストラリアから南極海の間 ($17\text{S}\sim 63\text{S}$) では、鉄は $0.032\sim 0.098 \mu\text{g-at/l}$ と割合に高い値を示し、マンガンも $0.0013\sim 0.009 \mu\text{g-at/l}$ と高い値であり、特に $39\text{S}\sim 48\text{S}$ の海域においては鉄もマンガンもいずれの海域より高い値を示している。南極洋 (64S 以南) においては、鉄は $0.027\sim 0.140 \mu\text{g-at/l}$ で、マンガンは $0.0017\sim 0.0076 \mu\text{g-at/l}$ で、いずれも平均的に高い値を示している。南極洋からケープタウンの間 ($59\text{S}\sim 37\text{S}$) では、鉄は $0.011\sim 0.105 \mu\text{g-at/l}$ で、マンガンは $0.0016\sim 0.0076 \mu\text{g-at/l}$ を示し、ここでもやはり 40S 付近の海域で鉄やマンガンの最高値を示すところがある。このように、これらの分布を緯度を主眼にまとめてみると、南極洋が鉄の平均 $0.056 \mu\text{g-at/l}$ にマンガンの平均 $0.0035 \mu\text{g-at/l}$ と共に最も多く、次にインド洋の 37S 以南において、鉄の平均 $0.047 \mu\text{g-at/l}$ にマンガンの平均 $0.0032 \mu\text{g-at/l}$ を示し、つづいて西南太平洋の鉄の平均 $0.032 \mu\text{g-at/l}$ にマンガンの平均 $0.0030 \mu\text{g-at/l}$ と順に少なくなり、インド洋北部において鉄の平均 $0.016 \mu\text{g-at/l}$ にマンガンの平均 $0.0024 \mu\text{g-at/l}$ と最も少なくなっている。

このことは星合 (1968) や高橋 (1969) らの測定した第7次および第9次における「ふじ」航路の表面水中のクロロフィル-a量の分布と非常によく似ており、このことから、表面海水中の浮遊懸濁物中の鉄やマンガンは、これらクロロフィル-aを含むプランクトンからの影響によるものであろうことを物語っている。

3.2. 浮遊懸濁物中の鉄およびマンガンの含有量とその頻度分布

これらの海域での表面海水中 (0—50m) の浮遊懸濁物中の鉄およびマンガンの含有量は、

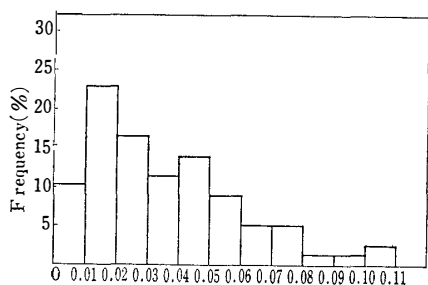


図3 海水浮遊懸濁物中の鉄の頻度分布
Fig. 3. Frequency distribution of Fe content in particulate matter in sea-water.

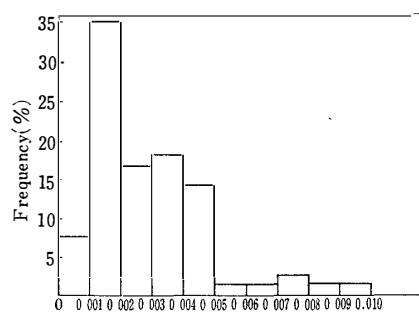


図4 海水浮遊懸濁物中のマンガンの頻度分布
Fig. 4. Frequency distribution of Mn content in particulate matter in sea-water.

鉄が $0.003\sim 0.140\mu\text{g-at/l}$ の範囲で平均 $0.038\mu\text{g-at/l}$ の値を示し、その含有量の頻度分布は図3に示すように対数正規分布に近似する。

またマンガンは $0.0005\sim 0.0098\mu\text{g-at/l}$ の範囲で、平均 $0.0031\mu\text{g-at/l}$ を示し、含有量の頻度分布は図4に示すように対数正規分布に近似している。そして鉄とマンガンの原子比 Fe/Mn の値は平均12.2を示す。

3.3. 鉄とマンガンの関係

これら海域で採集された浮遊懸濁物中の鉄とマンガン含有量の間には、図5に示すように明瞭な正の相関が認められる。そしてその相関係数 $r=+0.62$ を示し、有意な値である。

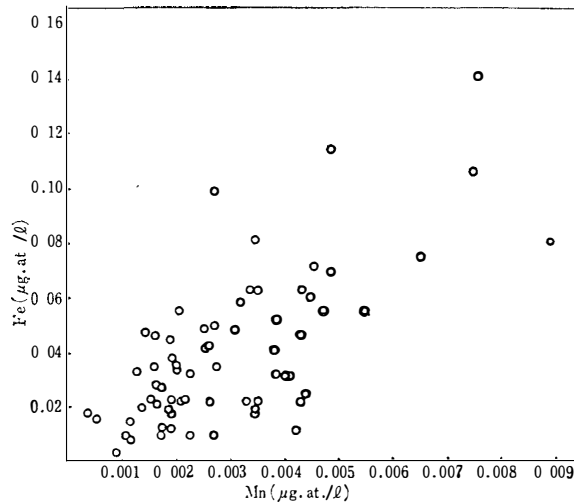


図5 海水浮遊懸濁物中の鉄とマンガンの関係

Fig. 5. Relationship between iron and manganese contents in particulate matter in sea-water.

これはすなわち鉄の多い浮遊懸濁物中には、マンガンも多く含有されていることである。

山本(1965, 1960, 1958)らは海藻中の鉄やマンガン含有量をしらべ、鉄の多い海藻は一般にマンガンも多く、その Fe/Mn の原子比は 3~7 を示すと報告しており、また海洋プランクトンについては、藤田や山本(1969)らがやはり鉄の多いものにマンガンが多く含有されていることを報告し、その Fe/Mn の原子比は海藻よりも大きく、平均 35.2 の値を示すと述べている。

このようなことから、これら海域の表面海水中の浮遊懸濁物は、鉄とマンガンが正相関があるということが、プランクトン中のそれと一致することや、さらに前に述べたクロロフィル-a 量の分布と鉄やマンガンの分布が一致するという 2 つの理由で、その主体をなすものは海洋プランクトンで占められていることが明らかに推定される。しかし、Fe/Mn の原子比

が山本らの示した、海藻の3~7より大きく、海洋プランクトンの35よりも小さく、一致しないことはプランクトンのみによるものでなく、その他粘土鉱物粒子のような色々な粒子の混入による影響も考えられる。

500mなどの深層水については、数個試料を得たが試料の数が少なく、はっきりとした結果を得ることができなかった。

謝 辞

本研究にあたり、色々ご助言、ご援助、ご協力を賜った、東京教育大学の三宅泰雄教授、気象研究所の猿橋勝子博士、杉村行勇博士ほか職員の皆様に厚くお礼を申し上げます。また試料採集にご支援とご協力をいただいた第8次日本南極観測隊の鳥居鉄也隊長をはじめ海洋観測班の皆様に厚くお礼を申し上げます。またマンガンの分析法の検討に協力してもらった前原高等学校の当真当美氏に感謝致します。

文 献

- 藤田哲雄・山本俊夫・山路勇・重松恒信 (1969): 各種海洋プランクトンの灰分、鉄およびマンガン含有量. 日化, **90**, 680-586.
- HARVEY, H.W. (1949): On manganese in sea and fresh waters. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **28**, 155-164.
- HARVEY, H.W. (1955): *The Chemistry and Fertility of Sea Water*, Cambridge University Press.
- HOSHIAI, T. (1968): Chlorophyll-a contents in the surface water observed during the cruise of FUJI to the Antarctic in 1965-1966. *Antarctic Rec.*, **32**, 55-62.
- 石橋雅義・山本俊夫 (1958): 海藻中のマンガンの定量分析. 日化, **79**, 1187-1190.
- JOYNER, T. (1964): The determination and distribution of particulate aluminum and iron in the coastal waters of the Pacific Northwest. *J. Mar. Res.*, **22**, 259-268.
- 兼島清・当真当美・与那原峯子 (1970): ロイコマラカイトグリーンを用いて海水浮遊物中の微量マンガンの定量法. 琉球大学理工学部紀要, **3**, 17-26.
- 森田良美 (1966): 南極海における生産制限因子について. (日本海洋学会春季大会).
- 岡部史郎・松本勝時 (1968): 海水中のマンガンの分布. 地球化学討論会講演要旨集.
- 岡部史郎・松本勝時・水口美恵子 (1969): 海水および陸水中のマンガン. 地球化学討論会講演要旨集.
- STRICKLAND, J.D.H. *et al.* (1965): *A manual of Sea Water Analysis*, 107-112.
- TAKAHASHI, E. (1969): Chlorophyll-a content in the surface water observed in 1968-1969 during the cruise of FUJI to Antarctica. *Antarctic Rec.*, **36**, 65-72.
- THOMPSON, T.G. and T.L. WILSON (1935): The occurrence and determination of manganese in sea water. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 233-236.
- 豊田恵聖・岡部史郎 (1967): 北西太平洋、インド洋および南極洋における浮遊懸濁物中のアルミニウム、鉄、ケイ素およびリン含有量の鉛直分布. 日海洋誌, **23**, 1-9.
- 山本俊夫 (1960): 海藻中の鉄含有量について. 日化, **81**, 334-338.
- 山本俊夫・藤田哲雄・石橋雅義 (1965): 海藻中の無機成分主としてコバルトの定量. 日化, **86**, 49-53.

(1970年4月1日受理)