

多成分濃度相関による南極水系の解析

綿 拔 邦 彦*

Analysis of Antarctic Water Systems by Concentration Correlation Matrix

Kunihiko WATANUKI*

Abstract: Correlation among the water systems in Antarctica is analyzed by the correlation concentration matrix method. The method is a technique of matching the ratios of the elemental concentration of the sample with the equivalent ratios of other samples. The concentration ratios $\{x_{ij}\}$ for the sample are formed by dividing the concentration of each element by that of the other element.

$\{y_{ij}(kl)\}$ is obtained by dividing each element of the concentration matrix for sample k by corresponding element of sample l . z_{kl} is a correlation number, that is a proportion of the matrix element $\{y_{ij}(kl)\}$ that meets the matching criterion. z_{kl} has a value between 0 and 1.

Using correlation numbers we can find generic relationship among Antarctic water systems. Some of examples are shown as follows.

High correlation number is obtained between the water of Lake Nurume and the sea water. It suggests that the water of Lake Nurume was originated from sea water and has not been much changed. Also high correlation number is obtained between the Onyx Pond water and the inflow water of Lake Vanda. It means that the water of Onyx Pond is supplied from the melt water of glacier of the area.

The data of correlation revealed that the water of the east lobe of Lake Bonney is different in origin from the water of the west lobe of the lake.

要旨: 南極湖沼水の相互関係およびその起源を解析するために、多成分濃度相関マトリックス法を適用した。この方法は成分相互間の相対比を用いてマトリックスを作る方法で、相互関係を強調して取り扱える点に特色がある。

その結果、昭和オアシスのぬるめ池は、海水がとりこまれて比較的变化の少ない湖沼であること、舟底池は硫酸塩の生成のため、海水からの進化の多少あること、マクマード・オアシスのバンダ湖の湖底水は、著しく進化した湖沼水であることが推定された。また、ボニー湖の東西の部分は表層水では相互の関係が深い、湖底水では相互関係があまり認められず、もし海水が起源とすれば、西側が源であり東側はこれから派生したものと推定される。このほか昭和オアシスの淡水湖は、ほぼ同じような過程で生成したとみるべきこと、マクマード・オアシスのオニックス池は、氷河融氷水で函養されていることなどが明らかとなった。

* 東京大学教養学部化学教室. Department of Chemistry, College of General Education, University of Tokyo, 8-1, Komaba 3-chome, Meguro-ku, Tokyo 153.

1. はじめに

南極大陸のほとんどは厚い氷で覆われているが、露岩地帯の一部、あるいは氷河谷の一部にオアシスと呼ばれる無氷雪地帯があり、この地域には多くの湖沼が見出されている。

昭和基地周辺では、オングル島、ラングホブデ、スカーレン、スカルブスネスの諸地域に淡水湖および塩湖が存在している。

またマクマード・オアシスのドライバレーには多くの塩湖が存在し、それぞれの谷の特色を示している (YAMAGATA *et al.*, 1967 a, b). オアシスの湖沼にはマイヤーズ湖のように淡水性のものである一方、ドンファン池のように著しく塩分量の多いものもある。マクマード・オアシスは、わが国の科学者により広く調査研究が進められてきた (TORII *et al.*, 1967). またベストフォールド、バンガー、シルマッヘルなどの各オアシスは、外国隊により調査されている。今回はこれらの報告を総合的に検討することを目的とし、多成分相関濃度マトリックスによる解析を試みた。

2. 多成分相関濃度マトリックス

多成分相関濃度マトリックスは、天然試料の相互関係を明らかにするために用いられるが、単独成分では見出せない相互関係を明らかにすることが可能である場合が多い。ANDERS (1972) はこれを用いて河川の堆積物を解析し、木羽他 (1975) は環境試料にこの方法を適用した。綿抜・高野 (1974) は酸性熱水系の解析にこの方法を利用し、熱水系の相互関係を論じた。次にその方法の概要を記す。

一般に試料 A, B, C, D, E... があり、その中のそれぞれの化学成分濃度を $c_1, c_2, c_3, c_4 \dots$ とする。

このときまず最初に濃度比マトリックス $\{x_{ij}\}$ を作る。対角線は 1 となり、半分は逆数となるから、三角形に分布したマトリックスがえられる。ここに示した例によると、試料 A の中の化学成分の相対比が求められたことになる。

$$\{x_{ij}\} = \begin{pmatrix} \left(\frac{c_1}{c_1}\right)_A & & & \\ \left(\frac{c_2}{c_1}\right)_A & \left(\frac{c_2}{c_2}\right)_A & & \\ \left(\frac{c_3}{c_1}\right)_A & \left(\frac{c_3}{c_2}\right)_A & \left(\frac{c_3}{c_3}\right)_A & \\ & & & \end{pmatrix}$$

$$\left(\begin{array}{ccccc} \left(\frac{C_4}{C_1}\right)_A & \left(\frac{C_4}{C_2}\right)_A & \left(\frac{C_4}{C_3}\right)_A & \left(\frac{C_4}{C_4}\right)_A & \\ \left(\frac{C_5}{C_1}\right)_A & \left(\frac{C_5}{C_2}\right)_A & \left(\frac{C_5}{C_3}\right)_A & \left(\frac{C_5}{C_4}\right)_A & \left(\frac{C_5}{C_5}\right)_A \end{array} \right)$$

つぎに2種の試料, たとえば A, B について比マトリックスを作る. これを $\{y_{ij}\}_{AB}$ とすると, このマトリックスは $\{x_{ij}\}$ でえられた各成分の比の比が求められることになる. 試料 A, B の関係が強調されることになる. 5成分ならここに示すように10の比が, 6成分なら15の比の値がえられることになる.

もし, この比がすべて1であるならば, 試料 A, B の間には濃度は異なっても相対比が一定であることになり, 同一組成のものが単純に濃縮されたか, 希釈されたかになり, その起源は全く同一であると考えることができる. 実際には単純混合のみではない場合が多く, 多少の変動が考えられる.

$$\{y_{ij}\}_{AB} = \left(\begin{array}{c} \frac{\left(\frac{C_1}{C_1}\right)_A}{\left(\frac{C_1}{C_1}\right)_B} \\ \frac{\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_A}{\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_B} \cdot \frac{\left(\frac{C_2}{C_2}\right)_A}{\left(\frac{C_2}{C_2}\right)_B} \\ \frac{\left(\frac{C_3}{C_1}\right)_A}{\left(\frac{C_3}{C_1}\right)_B} \cdot \frac{\left(\frac{C_3}{C_2}\right)_A}{\left(\frac{C_3}{C_2}\right)_B} \cdot \frac{\left(\frac{C_3}{C_3}\right)_A}{\left(\frac{C_3}{C_3}\right)_B} \\ \frac{\left(\frac{C_4}{C_1}\right)_A}{\left(\frac{C_4}{C_1}\right)_B} \cdot \frac{\left(\frac{C_4}{C_2}\right)_A}{\left(\frac{C_4}{C_2}\right)_B} \cdot \frac{\left(\frac{C_4}{C_3}\right)_A}{\left(\frac{C_4}{C_3}\right)_B} \cdot \frac{\left(\frac{C_4}{C_4}\right)_A}{\left(\frac{C_4}{C_4}\right)_B} \\ \frac{\left(\frac{C_5}{C_1}\right)_A}{\left(\frac{C_5}{C_1}\right)_B} \cdot \frac{\left(\frac{C_5}{C_2}\right)_A}{\left(\frac{C_5}{C_2}\right)_B} \cdot \frac{\left(\frac{C_5}{C_3}\right)_A}{\left(\frac{C_5}{C_3}\right)_B} \cdot \frac{\left(\frac{C_5}{C_4}\right)_A}{\left(\frac{C_5}{C_4}\right)_B} \cdot \frac{\left(\frac{C_5}{C_5}\right)_A}{\left(\frac{C_5}{C_5}\right)_B} \end{array} \right)$$

そこで, この比マトリックスにおいて, 統計的に有意の関係にあると考えられる値の範囲を定め, この条件に合う濃度成分の比の比が, 全体の中にどの位あるかを求める. すなわち M を定め

$$\frac{1}{M} \leq y_{ij}(kl) \leq M$$

なる $y_{ij}(kl)$ のフラクションを求め, これを z_{kl} とし, これを相関数として, $\{z_{kl}\}$ なる相

関マトリックスを作る。 z_{kl} は 0 と 1 との間の値をとり、この数の大小関係から k と l の相関性を検討することが可能である。

$$\{z_{kl}\} = \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ z_{AB} & 1 & & & & \\ z_{AC} & z_{BC} & 1 & & & \\ z_{AD} & z_{BD} & z_{CD} & 1 & & \\ z_{AE} & z_{BE} & z_{CE} & z_{DE} & 1 & \end{pmatrix}$$

勿論 z_{kl} が 1 に近い組合せほど相関性の高いことはいうまでもない。

3. 試料に関する記載

南極大陸の湖沼水を通じて得られているデータは、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} であるので、今回はこの 6 成分についてマトリックスを作ってみることにした。なお参考のために世界の平均河川水、海水、日本の平均雨水の化学組成をとりあげた。表 1 にこれらのデータをあげる。表 2 には比較的低濃度の湖沼水の化学組成を、表 3 には高塩分濃度を示すいわゆる塩湖の化学組成を示す。

表 1 河川水および雨水、雪の化学組成

Table 1. Chemical composition of rain, snow and river water. (mg/l)

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
雨 水 ¹⁾	1.1	0.26	0.97	0.36	1.1	1.5
雪 ²⁾ ppb	2.2	2.7	2.1	8.7	51	—
河 川 水 ³⁾	6.3	1.5	15.0	4.1	7.8	11.2

¹⁾ 日本の雨水の平均値

²⁾ Vostok I の雪、雪の値は ppb

³⁾ 世界の河川水の平均値

表 2 湖沼水の化学成分 (I)

Table 2. Chemical composition of lake water (I). (mg/l)

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
Lake Miers	3	2.5	16.6	2.3	5.6	3.1
Lake Marshall	24	4.2	13.2	1.6	14.4	39.5
Onyx Pond	9	3.3	14.4	3.8	21.6	9.7
Lake Vanda inflow	9	2.9	13.3	3.2	19.6	9.1
West Ongul (Lake Ô-ike)	51	2.6	5.6	7.1	99.8	13.1
East Ongul (No. 15)	26	12	17.8	30.4	464	72.2

表3 湖沼水の化学成分 (II)
Table 3. Chemical composition of lake water (II). (g/kg)

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Lake Hunazoko	58.2	2.40	2.22	7.87	116.6	2.47
Lake Nurume	10.4	0.46	0.41	1.15	17.14	2.34
Lake Vanda (63 m)	6.5	0.73	22.7	7.17	72.2	0.64
Lake Vanda (5 m)*	35.0	10.5	49.4	12.0	166	13
Lake Bonney west (5 m)	0.38	0.014	0.056	0.068	0.733	0.114
Lake Bonney east (5 m)	0.29	0.018	0.012	0.067	0.769	0.111
Lake Bonney west (29.5 m)	32.1	1.47	1.48	8.34	78.12	4.45
Lake Bonney east (29.5 m)	43.5	2.69	1.11	23.70	141.3	2.85
Sea water	10.8	0.39	0.41	1.29	19.4	2.7

* mg/l, () 深さ

4. 結果と考察

多成分相関の相関数を求めるために, ANDERS (1972) と同じく 0.67~1.5 の範囲を有意とした。その結果の一部をマトリックスではなく対照表として表4に示す。

これから明らかなように, ぬるめ池は海水組成とほとんど同じ相対濃度を持ち, 沈殿生成などの化学的変化の少ない, いわば進化の程度が進んでいない塩湖であるといえる。同様に舟底池も海水と高い相関を示すが, ぬるめ池より低い。ところが SO₄²⁻ の関係する比の項を除くと, 相関数は 1.0 となる。このことは硫酸塩についての変化が特に著しいことを示すもので, 事実舟底池においては, ミラビライト (Na₂SO₄·10H₂O) が湖底に生成している。海水から低温において, まず析出するのはミラビライトであるから, 舟底池はぬるめ池よりある意味で進化した湖沼水であることを示している。

バンダ湖の流入水とオニックス池は非常に高い相関性を示し, このような池の水が氷河の融氷水により函養されていることを示すものである。

ボニー湖の東西の表面水は 0.60 と比較的高い相関数を示すが, 東西の湖底に近い 29.5 m の深さの水は 0.20 と低い相関数しか示さない。このことはボニー湖において東西の湖底水がその起源を異にするか, 進化の程度が著しく異なるかのいずれかであることを示している。ところが西の湖底水の方は海水と 0.40 という相関数を示すが, 東の湖底水は 0.13 という低い値しか示さない。このことはもしボニー湖のものと水が海水であるとする, 西の方がみなもとであって, 東の方がこれに何らかの変化が加わって生成したとみることが出来る。このことは東湖が西湖よりあとでできたという推定を支持するものといえよう。このこ

表 4 相関数による水系間の相互関係
 Table 4. Correlation among the water system shown by correlation numbers.

Water system	Correlation number
Rain water-River water	0.53
Sea water-Lake Nurume	1.00
Sea water-Lake Hunazoko	0.67
Lake Vanda inflow-Onyx Pond	1.00
Sea water-Snow	0.80
Lake Bonney west 5 m-Lake Bonney east 5 m	0.60
Lake Bonney west 29.5 m-Lake Bonney east 29.5 m	0.20
West Ongul (Lake Ô-ike)-East Ongul No. 15	0.87
Rain water-Sea water	0.07
Lake Bonney west 29.5 m-Sea water	0.40
Lake Bonney east 29.5 m-Sea water	0.13

とは -26°C 前後で生成する海水濃縮水とボニー湖西湖底水が、0.40 という相関数を示すのに、東湖底水が 0.13 とやや低い値を示すこともこれを示唆するように思われる。

なおバンダ湖の 63 m の湖底水と海水との相関数は 0 である。このことはこの湖底水が海水と関係がないということの意味するのではなく、海水の組成から大きくはなれるような進化の過程を経た事示すものであって、単なる海水の濃縮のみではないことを示しているものと思われる。

西オングル大池と東オングル No. 15 の両淡水湖は相関数 0.87 と高い値を示し、この地域の淡水湖が同様の過程で生成していることを示している。

以上相関解析の結果を述べてきたが、この方法によってすべての関係が明らかになるわけではないが、このような方法がいくつかの湖沼水を比較検討する場合の有力な指針を与えるものと思われる。今後これらの相互関係をさらに詳細に解析していけば、湖沼の相互の発展の過程をある程度推定することが可能であろう。

本研究を行うにあたり鳥居鉄也博士をはじめ南極観測に参加した諸兄から、フィールドの状況について種々ご教示をいただいた。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- ANDERS, O. U. (1972): A statistical aid for discovering generic relationship among samples. *Anal. Chem.*, **44**, 1930-1933.
- 木羽敏泰・寺田喜久雄・本浄高治・松本 健・鈴野 清 (1975): 濃度相関マトリックスによる河底泥試料の相関性の検討. *分析化学*, **24**, 18-25.

- TORII, T., YAMAGATA, N. and CHO, T. (1967): Report of the Japanese summer parties in Dry Valleys, Victoria Land 1963-1965. II. General description and water temperature data for the lakes. *Nankyoku Shiryo (Antarct. Rec.)*, **28**, 1-13.
- YAMAGATA, N., TORII, T. and MURATA, S. (1967a): Report of the Japanese summer parties in Dry Valleys, Victoria Land 1963-1965. V. Chemical composition of lake waters. *Nankyoku Shiryo (Antarct. Rec.)*, **29**, 53-75.
- YAMAGATA, N., TORII, T., MURATA, S. and WATANUKI, K. (1967b): Report of the Japanese summer parties in Dry Valleys, Victoria Land 1963-1965. VIII. Chemical composition of pond water in Ross Island with reference to those in Ongul Island. *Nankyoku Shiryo (Antarct. Rec.)*, **29**, 82-89.
- 綿拔邦彦・高野穆一郎 (1974): 多成分相関マトリックスを用いる温泉水の相互関係の解析. *温泉科学*, **25**, 26-31,