

# 琉球大学学術リポジトリ

## 尖閣列島の水質

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2012-02-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 兼島, 清, 渡久山, 章, Kaneshima, Kiyoshi, Tokuyama, Akira メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/23451">http://hdl.handle.net/20.500.12000/23451</a>

## 尖閣列島の水質

兼島<sup>\*</sup> 清 渡久山<sup>\*\*</sup> 章

## Geochemical Investigation of Waters on SENKAKU RETTO

Kiyoshi KANESHIMA\* and AKira TOKUYAMA\*\*

## Summary

K. KANESHIMA (1969) reported on chemical analyses of waters on the SENKAKU RETTO. The present authors made calculations based on his data and discussed behaviors of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{HCO}_3^-$  in hydrosphere, atmosphere, and lithosphere. As a result, they obtained new informations about water's history on the SENKAKU RETTO which may be summarized as follows:

(1) All seven samples were supposed to be made of land waters being mixed with sea water by some means on the each islands. The mixing rate of sea water for 1 liter of land waters is 1/140 liter for sample No. 1, 1/100 liter for No.2, 1/100 liter for No.3, 1/130 liter for No. 4, 1/70 liter for No. 5, 1/80 liter for No.6 and 1/60 liter for No. 7.

(2) Although four samples (No.1~No.4) on the UOTSURI JIMA were collected from almost same locality, the water's history was different.

(3) For two samples (No. 6 and No. 7) on the KITA KOJIMA, the composition of land water which was mixed with sea water was almost the same. Therefore, the history of No. 6 and No. 7 was alike.

(4) Although sample No. 5 on MINAMI KOJIMA was collected from a large of guano, like No. 6 and No. 7, the composition of land water which was mixed with sea water for making up No. 5 was different from the composition of land waters for No. 6 and No. 7. Therefore, the history of No. 5 was different from No. 6 and No. 7.

(5) In sample No. 1 and No. 5, the results of balance calculation of cations and anions which came from land waters point out that quantity of cation is excess over anion. The reason why pH of No.1 and No. 5 was acidic can not be explained.

(6) Enrichment coefficient of  $\text{Na}^+$  in a sea water spray is 1.0 or larger than it.

## 1. 緒 言

尖閣列島の水質については著者の一人兼島(1969)が1968年7月7日より9日までの間に、魚釣島で4個、南小島で1個、北小島で2個、合計7個の水の採集を行い、その分析結果を報告し、水質について考察を行っている。尖閣列島は大洋の中に孤立して、面積が小さく、人間の活動がほとんど無視できて、天然における元素のふるまいを見るのに、恵まれた条件をそなえている場所である。今回は先の報告をさらに検討し、尖閣列島の水の生いたちはどのようなものか、

受付：1970年12月15日

\* 理工学部化学科

\*\* 教養部

分析結果をさらに計算して考察を行った。その結果を報告する。表1に尖閣列島の水質の分析結果を示す。

Table 1 Chemical composition of water from SENKAKU RETTO

Sample No. Location	1 UOTSURI JIMA	2 UOTSURI JIMA	3 UOTSURI JIMA	4 UOTSURI JIMA	5 MINAMI KOJIMA	6 KITA KOJIMA	7 KITA KOJIMA
pH	4.4	4.0	7.0	3.5	3.3	2.8	2.9
4.3 Ax(meq/l)	0.04	0.12	—	0.65	0.79	2.75	2.12
8.4 Ax(meq/l)	0.16	0.54	0.08	1.31	1.29	3.41	2.75
4.3 Bx(meq/l)	0.02	—	1.15	—	—	—	—
T--Re (mg/l)	317	396	468	371	729	687	750
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	2.7	7.1	26.2	3.3	36.9	26.0	24.6
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	10.0	14.2	17.6	11.0	22.2	18.6	24.3
Na <sup>+</sup> (mg/l)	109	116	127	92.0	173	155	195
K <sup>+</sup> (mg/l)	2.6	4.0	3.8	2.0	8.3	12.0	8.0
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	132.6	189.7	191.8	143.2	276.2	242.2	313.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	27.9	47.8	29.6	71.7	65.3	78.1	79.1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	0.00	0.00	0.02	0.00	30.66	41.69	36.79
SiO <sub>2</sub> (mg/l)	4.0	8.0	3.0	5.5	9.0	6.0	15.5
Total-Fe (mg/l)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
COD (meq/l)	0.30	0.14	0.06	0.07	1.02	1.76	1.81

2. 計算結果および考察

(A) Cl<sup>-</sup>濃度

表2にいろいろな河川水と海水のCl<sup>-</sup>濃度を示す。

Table 2 Concentration of Cl in various kinds of natural water

Kind	Sea	River <sup>1)</sup>	River <sup>2)</sup>	River <sup>2)</sup>	River <sup>*</sup>	River and pool <sup>**</sup>
Location		World	OKINAWA NANBU	OKINAWA HOKUBU	UOTSURI JIMA	KITA and MINAMI KOJIMA
Cl (mg/l)	19000	7.9	50	30	130--190	240--310
		1) KANAMORI (1968)		*area 1,037 acre		
		2) KANESHIMA (1965)		**area KITA KOJIMA 259 acre		
				MINAMI KOJIMA 309 acre		

表2から、河川水におけるCl<sup>-</sup>濃度は、その河川水の存在する陸地の面積の大きさと関係することがわかる。すなわち小さな島ほどCl<sup>-</sup>濃度が高く、海水の影響を受けやすい。このことは海水がしぶきとなって風によって運ばれ河川水に影響をおよぼしていることを示している。尖閣列島の水は海水の影響を大きく受けていることは先に兼島(1969)も報告しているが、各々の試料はどれほど影響を受けているか計算を行ってみた。それには各々の試料のCl<sup>-</sup>濃度で海水のCl<sup>-</sup>濃度(19000mg/l)を除すれば良い。その結果表1のNo.1の試料は大まかには海水1ℓ中に海水以外の水が140ℓ混入してできたと考えられる。同じようにして、No.2の試料では海水1ℓに、

100 l, No. 3 の試料では, 100 l, No. 4 では 130 l, No. 5 では 70 l, No. 6 では 80 l, No. 7 では 60 l, の海水以外の水が混入した計算になる。

(B) 濃縮係数\*

各試料中で各元素の Cl<sup>-</sup> に対する割合は, 海水中でのそれらの元素の Cl<sup>-</sup> に対する割合と, どちらがうかをみるために, 各元素について濃縮係数を求めた。その結果を表 3 に示す。これらの

Table 3 Enrichment coefficient of ions and concentration of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> in the water from SENKAKU RETTO

Sample No. / Ion	1	2	3	4	5	6	7
Na <sup>+</sup>	1.46	1.1	1.2	1.1	1.1	1.14	1.1
K <sup>+</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	2.5	1.27
Mg <sup>2+</sup>	1.1	1.1	1.36	1.1	1.2	1.15	1.15
Ca <sup>2+</sup>	1.0	1.8	6.67	1.1	6.5	5.0	3.8
Cl <sup>-</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.5	1.8	1.1	3.5	1.66	2.27	1.8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	0.00	0.00	0.02	0.00	30.66	41.69	36.79

濃縮係数の値を用いて各々の水の由来について考察することができる。

No. 1 から No. 4 までの魚釣島の試料における各元素の濃縮係数をみると, 地理的にはとても近い所にありながら 4 つの試料の生いたちは全く違っている。すなわち, No. 1 では Na<sup>+</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃縮係数が大きいのに, No. 2 では Ca<sup>2+</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃縮係数が大きく, No. 3 では Ca<sup>2+</sup> の濃縮係数が大きく, No. 4 では SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃縮係数が大きいからである。共通な点は, No. 1, No. 2, No. 4 の 3 つの試料で, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃縮係数が共に大きく, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> については同じ生いたちであるのかと思わせるが, 後述するように, これら 3 つの試料については, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> でさえも異った経路をへているといわざるをえない。No. 3 の試料では, pH は 7.0 と他の 3 つの試料に比べ高く, しかも Ca<sup>2+</sup> が多く溶けているから, 初め酸性だった水が, 石灰岩と接することによって, (No. 3 は石灰岩上の水) Ca<sup>2+</sup> がとけてきて中和され, pH があがったものと推定されるが, No. 3 での SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃縮係数は他の 3 つの試料の場合に比べ, 小さく, しかも石膏 (CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) として沈殿するほどには濃度は高くないので, 石膏として沈殿したとも考えられず, そのため溶存する SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は最初の溶液から除去されたとも考えられないので, No. 4 の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の濃縮係数よりいちぢるしく低いことなどから, pH はもともと No. 4 より高いものであったことは十分考えられる。

No. 6 と No. 7 の濃縮係数と PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> の濃度を見ると, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンについて濃縮係数は No. 6 が大きく, しかも PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 濃度も高く, 海水以外の水の混入した量も No. 7 より多い。これらのことは, 上にのべた No. 1 ~ No. 4 の場合に比べ, No. 6 と No. 7 の水の生いたちはかなり似ているのではないかということをおもわせる。

また No. 5 の濃縮係数は No. 6 や No. 7 に比べ Ca<sup>2+</sup> については大きいのに SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> では小さく,

\* 濃縮係数

$$= \frac{(\text{試料中のある成分(M)の濃度}) / (\text{試料中の Cl 濃度})}{(\text{海水中のある成分(M)の濃度}) / (\text{海水中の Cl 濃度})}$$

グアノ層を通過して  $\text{PO}_4^{3-}$  が多い共通点をもつにかかわらず No.6 や No.7 とは異質な点を示している。

(c) 海水以外の物に起源をもつ成分の量——過剰量※

まず No.5, No.6, No.7 の試料について各成分の過剰量を表4に示す。表4から過剰量の中では三つの試料について  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  が主成分であるといえる。

Table 4 Excess quantity (mg/l) in No. 5, No. 6, and No. 7

Ion \ Sample No.	5	6	7
$\text{Na}^+$	22	23	19
$\text{K}^+$	2.9	7.2	1.7
$\text{Mg}^{2+}$	4.2	2.6	3.3
$\text{Ca}^{2+}$	31	21	18
$\text{SO}_4^{2-}$	27	44	34
$\text{PO}_4^{3-}$	31	42	37

最初に、No.6 と No.7 における過剰量の比較を行う。主成分である4つのイオンについては、どのイオンについても No.6 の方が No.7 よりも多いといえる。すでにB項で濃縮係数の値を比較することによって No.6 と No.7 の水の生いたちは、かなり近いのではないかと述べた。そこで、ここでも表4を基にして No.6 と No.7 の水の生いたちについて考えてみる。A項で求めたことから No.6 の水 1 ℓ は海水 0.013 ℓ に陸水 0.987 ℓ が混入してできたものであり、No.7 の水 1 ℓ は海水 0.017 ℓ に陸水 0.983 ℓ が混入してできたものである。従って表4の過剰量は No.6 については陸水 0.987 ℓ 中に含まれる mg 数、No.7 については陸水 0.983 ℓ 中に含まれる mg 数となる。従って No.6, No.7 の水をつくるために海水に混入した陸水の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  各々の濃度は表5のように求められ、表5の値は表4の値とほとんど同じであることがわかる。それは陸水の量に比べて混入した海水の量が少なかったことによる。

Table 5 Calculated concentration (mg/l) and ratio of the concentration in land water which were considered making up No. 6 and No. 7

Ion \ Sample No.	6	7	No.6/No.7
$\text{Na}^+$	23.2	19.4	1.20
$\text{Ca}^{2+}$	21.2	18.4	1.15
$\text{SO}_4^{2-}$	44.4	34.7	1.25
$\text{PO}_4^{3-}$	42.4	37.4	1.13

表5から4つのイオンについては No.6 の水をつくったと思われる陸水の方が No.7 の水をつくったと思われる陸水よりも濃度が高かったといえる。表5の4列目には、2列目と3列目の値の比の値を示してある。この比の値は No.6 と No.7 の水の生いたちを考えると、重要であ

※例えば、試料 No.6 における過剰な Na 量は、

試料中の実測された Na 量 (155mg/ℓ) — 海水から試料に入った Na 量 (10560mg/ℓ/80) = 23mg/ℓ, ここで、10560mg/ℓ は海水における Na 量、80 は海水が 80 倍うすめられていることを示す。

る。この比の値をみると、4つのイオンについて1.1<sub>s</sub>~1.2<sub>s</sub>の間にあり、各々かなり近い値である。1)、No.6、No.7の水をつくった陸水の主成分と考えられる4つのイオンについては、どのイオンについても濃度はNo.6をつくったと思われる陸水の方がたかく、2)、No.6、No.7をつくったと思われる陸水における4つのイオンの濃度比はかなり近い値でしかも1.0に近い値になる。ということはNo.6、No.7の水の生いたちについて次のようなことを考えさせる。

(1)、No.6とNo.7の水をつくったと思われる陸水は4つの主成分イオンについては各々同じ時間に同じ量ずつとかしこんだものとすれば、No.6の方がNo.7よりもより長く岩石と接していたことになる。

(2)、岩石と接していた時間は各々同じだったとすれば、No.6をつくったと考えられる陸水の方が、No.7をつくったと考えられる陸水よりも岩石との反応速度が大きかったことになる。

しかし、いずれの場合にしても、No.6とNo.7の水の生いたちは、これからのべる二つの例と比べてかなり似ていたと推定される。

過剰量の中では比較的少ないK<sup>+</sup>のNo.6とNo.7におけるちがいは興味ある問題である。

次にNo.5とNo.7を比較してみると、過剰に存在する陽イオンはどちらもNo.5が多いのに、過剰に存在する陰イオンはどちらもNo.5が少ない。これから、No.5の水は、No.6、No.7の水とは全くちがう生いたちをしてきた水であることがわかる。次にNo.1からNo.4までの試料について過剰量を計算した。結果を表6に示す。

Table 6 Excess quantity (mg/l) in No. 1, No. 2, No. 3, and No. 4

Ion \ Sample No.	1	2	3	4
Na <sup>+</sup>	35	3.0	21	11
Mg <sup>2+</sup>	1.0	1.5	5.0	13
Ca <sup>2+</sup>		3.0	22	0.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.0	21	2.5	51

表6からこれら4個の魚釣島の水における過剰量の間には規則的な変化がみられないことがわかる。従ってこれらの水は全くちがう生いたちをしてきたことが示される。No.1、No.2、No.4のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>について共通して濃縮係数が大きいことから、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に関してはこれら三つの水は同じ生いたちをしてきたのかということをもB項でのべた。このことについて考察してみる。No.1、No.2、No.4の水をつくったと思われる陸水の量とその陸水に混入したと思われる海水の量に比べて、はるかに多いことから表6に示した過剰量は各々の水をつくるために海水に混入したと思われる陸水の濃度(mg/l)としてみるができる。つまりNo.1、No.2、No.4の水をつくったと考えられる陸水中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は各々8.0mg/l、21mg/l、51mg/lである。従って次の二つの場合が考えられる。

(1) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンを生ずる機構が異っていたなら、No.4、No.2、No.1の順にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンを生じにくかった。この場合、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を生ずる場所と水との接触時間は同じだったと考えており各々の間における濃度のちがいが、前にのべたNo.6とNo.7におけるちがいよりも大きいことはNo.1、No.2、No.4の場合にはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に関してもNo.6、No.7の場合に比べ、生いたちはかなり異なるといえる。

(2) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンを生ずる機構が全く同じだったなら、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンを生ずる場所と接触して

いた時間が問題になり、No.1<No.2<No.4の順で、長い間  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンを生ずる場所に接していたことになる。この場合もNo.6, No.7の場合に比べ、 $\text{SO}_4^{2-}$  イオンを生ずる場所と水との接触時間は各試料ごとにより大きく異なるといえる。

なお表4と表6をみると、表6には  $\text{K}^+$  と  $\text{PO}_4^{3-}$  があらわれてない。グアノ層が存在するか、しないかによると思われる。

#### (D) 過剰量の陽イオンと陰イオンの収支計算 1. No.4の試料について

No.4の各イオンの過剰量については表6に示してある。まず過剰に存在する  $\text{Na}^+$  11mg/l が  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  として、どれだけの量の  $\text{SO}_4^{2-}$  に対応するかを計算すると、23.1mg/l の  $\text{SO}_4^{2-}$  に相当することになり、過剰の  $\text{Ca}^{2+}$  0.2mg/l は  $\text{CaSO}_4$  として4.8mg/l の  $\text{SO}_4^{2-}$  と当量で、過剰の  $\text{Mg}^{2+}$  1.3mg/l は  $\text{MgSO}_4$  として5.5mg/l の  $\text{SO}_4^{2-}$  と当量である。

従ってこれら、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  と対応してもなお余る  $\text{SO}_4^{2-}$  の量は過剰の  $\text{SO}_4^{2-}$  (50.7mg/l) から  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  に当量の  $\text{SO}_4^{2-}$  (33.4mg/l) を差引いたものであり17mg/l となる。

大まかに、No.4のpHを支配しているものはこの余った  $\text{SO}_4^{2-}$  であるとして、 $\text{SO}_4^{2-}$  17mg/l の溶液のpHを求めると、3.4となり、この値は実測されたpHの値3.5とよく一致している。このことはNo.4の水の酸性の原因が  $\text{SO}_4^{2-}$  の存在によるものであることが明らかに示される。

No.2の水についても同じように計算を行うと、陽イオンに対応して余分に  $\text{SO}_4^{2-}$  があり、実測されたpH4.0を十分に説明しうる。

結局尖閣列島の水質を理解するには、 $\text{SO}_4^{2-}$  発生のメカニズムをもっとくわしく調査する必要がある。

#### 2 No.6の試料について

No.6の過剰量は表4に示してある。過剰に存在するイオンの中  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{PO}_4^{3-}$  が多く、この水はグアノ層を通過していることから  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{PO}_4^{3-}$  の存在状態をどう考えるのかが、大切なことである。以下の計算は一応、リン酸はすべて  $\text{PO}_4^{3-}$  として存在するとした場合である。

(a) グアノの無機成分の組成を  $\text{CaF}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  として、陽イオンと陰イオンとの収支計算を行った後、余る陰イオンとしては  $\text{SO}_4^{2-}$  よりも  $\text{PO}_4^{3-}$  を残すように計算を行う。

まず  $\text{CaF}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  として過剰の  $\text{Ca}^{2+}$  21mg/l と当量の  $\text{PO}_4^{3-}$  は25mg/l である。 $\text{Na}^+$  は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  として計算すると過剰の  $\text{SO}_4^{2-}$  は44mg/l でこれに対応する  $\text{Na}^+$  は21mg/l である。従って残っている過剰のイオン量は  $\text{Na}^+$  2mg/l、 $\text{K}^+$  7.2mg/l、 $\text{Mg}^{2+}$  2.6mg/l、 $\text{PO}_4^{3-}$  17mg/l である。過剰の  $\text{Na}^+$  2mg/l に相等する  $\text{PO}_4^{3-}$  は  $\text{NaFNa}_3\text{PO}_4$  として2mg/l であり、過剰の  $\text{K}^+$  7.2mg/l に匹敵する  $\text{PO}_4^{3-}$  は、 $\text{KFK}_3\text{PO}_4$  としても6mg/l であり、過剰  $\text{Mg}^{2+}$  2.6mg/l と当量の  $\text{PO}_4^{3-}$  は  $\text{MgF}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  として5mg/l である。従って陽イオンと反応しても未だ残っている  $\text{PO}_4^{3-}$  量は4mg/l である。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  4mg/l の溶液のpHは3.7で実測された値2.8より高い。pHに関して残っているのはグアノから生じた有機酸の存在量である。

(b) グアノの無機組成を(a)の場合と同じように  $\text{CaF}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  として収支計算の結果、 $\text{PO}_4^{3-}$  よりも  $\text{SO}_4^{2-}$  を残すように計算を行うと、 $\text{CaF}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  として、過剰の  $\text{Ca}^{2+}$  21mg/l に匹敵してなお余る  $\text{PO}_4^{3-}$  量は17mg/l であり、この17mg/l がまず  $\text{NaFNa}_3\text{PO}_4$  の形で  $\text{Na}^+$  を消費するとすると  $\text{PO}_4^{3-}$  17mg/l に匹敵する  $\text{Na}^+$  量は17mg/l であり残るイオンの量は  $\text{Na}^+$  6mg/l、 $\text{K}^+$  7.2mg/l、 $\text{Mg}^{2+}$  2.6mg/l、 $\text{SO}_4^{2-}$  44mg/l である。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  として  $\text{Na}^+$  と

当量の $\text{SO}_4^{2-}$ は $12.6 \text{ mg/l}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ として $\text{K}^+$ と当量の $\text{SO}_4^{2-}$ は $8.8 \text{ mg/l}$ 、 $\text{MgSO}_4$ として $\text{Mg}^{2+}$ と当量の $\text{SO}_4^{2-}$ は $11 \text{ mg/l}$ で未だ残っている $\text{SO}_4^{2-}$ の量は $11 \text{ mg/l}$ であり、 $\text{H}_2\text{SO}_4$   $11 \text{ mg/l}$ の溶液のpHは3.7となり、(a)の場合と同様に実測されたpHを説明するには余った $\text{SO}_4^{2-}$ のみでは不十分のようである。

(C) グアノの無機組成を(a),(b)の場合と異なった $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として考えると、過剰の $\text{Ca}^{2+}$   $21 \text{ mg/l}$ と当量の $\text{PO}_4^{3-}$ 量は $33.6 \text{ mg/l}$ であり、残る $\text{PO}_4^{3-}$ 量は $8 \text{ mg/l}$ であり、これでは陽イオンが余り、pHはアルカリ性にならなければならない。従ってグアノの組成は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ よりもむしろ $\text{CaF}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ とした方が理に合っている。No.7についても、No.6と同じような計算を行うと、最後に余分に残るのは $\text{PO}_4^{3-}$   $4 \text{ mg/l}$ である。従って実測されたpH 2.9は残った $\text{PO}_4^{3-}$   $4 \text{ mg/l}$ では十分には説明し得ない。なお、No.6とNo.7の場合収支計算の結果、残るのはいずれの場合も $\text{PO}_4^{3-}$   $4 \text{ mg/l}$ で同じ値が得られ、実測されたpHも2.8、2.9とほとんど同じ値が得られている。これはNo.6とNo.7の水の生いたちがかなり似ていることを示している。

### (3) No.1の試料について

No.1の過剰量は表6に示してある。

まず過剰の $\text{SO}_4^{2-}$   $8.0 \text{ mg/l}$ が $\text{Na}_2\text{SO}_4$ として存在すると、この過剰の $\text{SO}_4^{2-}$ に匹敵する $\text{Na}^+$ 量は $4.0 \text{ mg/l}$ であり、残るイオン量は $\text{Na}^+$   $30 \text{ mg/l}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$   $1 \text{ mg/l}$ である。従って過剰に存在する陽イオンと陰イオンの収支計算からは、No.1のpHはアルカリ性とならねばならず実測されたpHは4.4で何故に酸性を呈するかさらに探求を要する興味のある水である。

### (4) No.5の試料について

No.5の過剰に存在する量は表4に示してある。まず、 $\text{CaF}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ としてグアノの無機組成を考え、過剰の $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{PO}_4^{3-}$ を考えると、 $\text{Ca}^{2+}$ は上の式以外の $\text{Ca}^{2+}$ が他からなくてはならない。それで過剰の $\text{PO}_4^{3-}$   $30.7 \text{ mg/l}$ と当量の $\text{Ca}^{2+}$ は $25.8 \text{ mg/l}$ であり、 $\text{SO}_4^{2-}$ は $\text{Na}^+$ と $\text{Na}_2\text{SO}_4$ として存在すると考え、過剰の $\text{SO}_4^{2-}$   $26.6 \text{ mg/l}$ と当量の $\text{Na}^+$ は $12.7 \text{ mg/l}$ である。従って残るのは陽イオンだけであり、それらは $\text{Na}^+$   $9 \text{ mg/l}$ 、 $\text{K}^+$   $2.9 \text{ mg/l}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$   $5.4 \text{ mg/l}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$   $4.2 \text{ mg/l}$ であり、過剰に存在する陽イオンと陰イオンの収支計算からはNo.5の水のpHはアルカリ性でなくてはならず、実測された値pH 3.3の説明はしにくい、この水もさらに探求を要する興味のある水である。

### (5) No.3の水について

No.3の水について過剰に存在する各種イオンの量は表6に示してある。

過剰に存在する $\text{SO}_4^{2-}$   $2.5 \text{ mg/l}$ と当量の $\text{Na}^+$ は $\text{Na}_2\text{SO}_4$ として存在すると考えると、 $\text{Na}^+$   $1 \text{ mg/l}$ であり、残るイオン量は、 $\text{Na}^+$   $20 \text{ mg/l}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$   $5 \text{ mg/l}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$   $22 \text{ mg/l}$ になる。いまこれらのイオンの当量濃度を求め、あわせると、 $2.4 \text{ meq/l}$ であり実測されたアルカリ度は $1.15 \text{ meq/l}$ であり、収支計算の結果はpHはもっと高くなければならぬ。何故pHが7.0と低いかさらに検討を要する水である。

### (E). 海水が飛沫あるいは風送塩となつてはこばれるときの $\text{Na}^+$ の濃縮係数について

菅原によれば実験室での実験結果から海水飛沫中の $\text{Na}^+$ の濃縮係数は0.56~0.97であり1.0より小さい値であると報告されている(金森 1968)。No.1~No.7までの7つの試料について $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の量を $\text{meq/l}$ 単位で示すと図1を得る。図1にはさらに海水をただ、蒸留水でうすめた場合の $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の関係と、 $\text{NaCl}$ 溶液における、 $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の関係が図示されている。



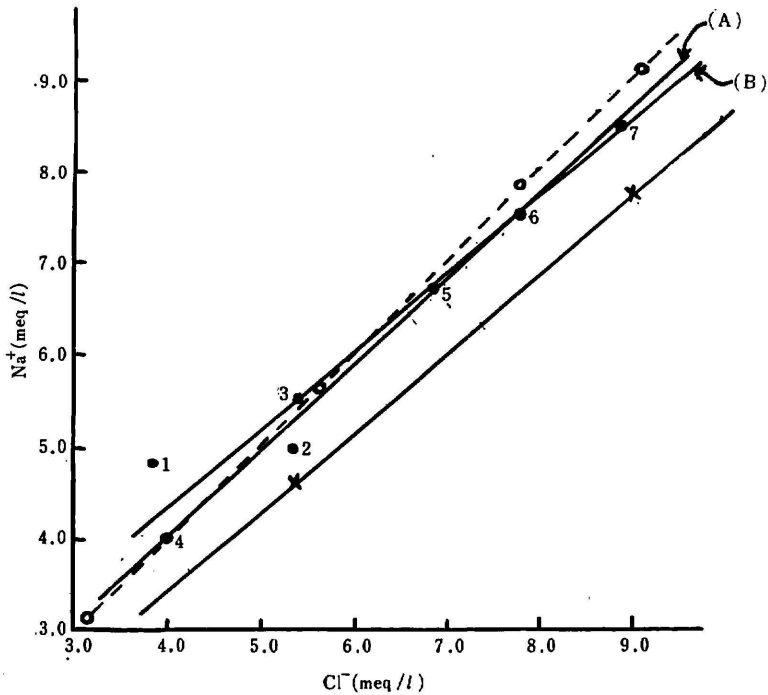


Fig. 1 Relation between sodium and chlorine in various kinds of solution (number shows sample's number)

●—●— Water from SENKAKU RETTO

(A) The line point out that enrichment coefficient of  $\text{Na}^+$  is 1.1.  $\text{Na}^+ = 0.946 \text{Cl}^-$

(B)  $\text{Na}^+ = 0.872 \text{Cl}^- + 0.810$

○····○···· NaCl solution

—x—x— Sea water dilluted with distilled water  $\text{Na}^+ = 0.863 \text{Cl}^- - 0.007$

図1から、どの水も海水を蒸留水だけでうすめた場合よりは  $\text{Cl}^-$  に対して  $\text{Na}^+$  が多く、NaClの組成に近くなっており、 $\text{Na}^+$  が  $\text{Cl}^-$  よりも海水に比べて濃縮されていることがわかる。

ここで7つの試料中の  $\text{Na}^+$  は海水だけに起源をもつものか、海水以外にも  $\text{Na}^+$  の起源があるかどうかという問題がある。

(1) 海水のみに起源をもつ場合

図1において、まず7つの試料中、No.2, No.4, No.5, No.6, No.7に注目すると、これら5つの試料の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の関係は直線(A)で示され、しかも  $\text{Na}^+$  の濃縮係数はすべて1.1である。即ちこれらの試料の場合は海水から1.1の濃縮係数をもつものが、ただ蒸留水でうすめられたものと等しいことを示し、 $\text{Na}^+$  の海水飛沫中の濃縮係数は1.1ということになる。

(2) 海水以外にも  $\text{Na}^+$  の起源がある場合

図1において、No.3, No.6, No.5, No.7を結び直線(B)に注目すると直線(B)をあらわす式は  $\text{Na}^+ = 0.872 \text{Cl}^- + 0.810$  であり切片が大きく、直線(B)によって表わされる水は海水以外に起源がなくてはならないが、この場合海水飛沫中の  $\text{Na}^+$  の濃縮係数は、 $\text{Cl}^-$  の海水における濃度 (535meq/l) を直線(B)をあらわす式に代入して  $\text{Na}^+$  濃度がいくらになるか計算すれば、 $\text{Na}^+$  466 meq/lとなる。海水飛沫中の  $\text{Cl}^-$  濃度は19‰以上にはならないとすれば、海水飛沫中の

Na<sup>+</sup> の濃縮係数として、(466/535) / (461/535) = 1 を得る。ここで 461 は海水中の Na<sup>+</sup> のミリ当量濃度を示す。従って Na<sup>+</sup> の海水飛沫中の濃縮係数は試料中の Na<sup>+</sup> が、海水のみからきたと考えても、海水以外の物からきたと考えられる場合でも 1.0 以上であり、1.0 よりは小さくないということになる。

## 結 言

先に著者の一人兼島 (1969年) によって報告された尖閣列島の水質分析結果に、さらに計算を加え、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、H<sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> の水圏、岩石圏、大気圏における行動を考察した結果、尖閣列島における水の生いたちは次に示すようなものである。

(1) 尖閣列島で採集された 7 個の水の試料はすべて海水の影響を大きく受けており、No. 1 から No. 7 まで各々の水は海水 1 ℓ に海水以外の水が各々 140 ℓ、100 ℓ、100 ℓ、130 ℓ、70 ℓ、80 ℓ、60 ℓ、加わってできたものである。

(2) 魚釣島の No. 1 から No. 4 までの 4 個の試料は地理的に近接したところのものであるが、これらの水の生いたちは各々全く異なっている。

(3) 海水にまじって北小島の No. 6、No. 7 の試料をつくったと思われる陸水各々における溶存しているイオンの濃度の関係から、No. 6 と No. 7 の水の生いたちはかなり似ているといえる。

(4) 南小島の No. 5 の水は No. 6、No. 7 と同様、Ca<sup>2+</sup> と PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> が多いのにもかかわらず、生いたちは No. 6、No. 7 とは全く異なっている。

(5) No. 1 と No. 5 の pH は各々 4.4 と 3.3 で酸性を示すが、海水以外の起源からきた陽イオンと陰イオンの収支計算結果は陽イオンが多く余り、pH が酸性を呈する原因はさらに探求を要する興味ある試料である。

(6) 海水がしぶきになって陸にあがるとき、即ち海水飛沫中の Na<sup>+</sup> の濃縮係数は 1.0 か又はそれ以上である。

## 参 考 文 献

- 金森 悟 (1968) 元素の動き、水の動き：科学の実験 18 (70—79)。  
 兼島 清 (1965) 沖縄の河川および地下水の水質：工業用水 No. 18 (30—37)。  
 兼島 清 (1969) 尖閣列島の水質：工業用水 No. 128 (42—45)。