

## 理学博士菅原健君の「水による物質移動循環機構の地球化学的研究」に対する授賞審査要旨

地球上に於ける物質の移動循環は主として水を媒体として行われるが、この機構の研究は一つの複雑な自然現象の解明と、この現象が生物の生活に及ぼす影響の頗る大なる点とから極めて重要なものである。菅原健君は三十余年前から一貫してこの問題の研究に入り、広範囲な研究材料と独創的な研究手法とによりこの問題の解明に大いに貢献する処があつた。

菅原君の研究方法の特徴を先ず要約すれば、

- (一) この種の研究に必要な多数の化学分析法を確立して元素分析法に貢献した。
- (二) この研究の目的とする特定元素を測定するに止まらず、常に関連元素の分析的研究をも行い、併せて目的の現象に関連の深い物理学的並びに生物学的諸要素の測定をも行つた。
- (三) 関連元素相互の比率の変動を解析する独自の方式を用い、幾多の新事実を発見した。
- (四) 研究の主眼たる特定の水圏のみを対象とせず、雨、雪、河川、地下水、湖沼、海洋水を相関連せしめて考察することにつとめ、次の諸事実を殊に攻究した。
  - (a) 雨、雪水の化学成分が如何に海洋によつて影響せられるか、
  - (b) 雨、雪水が地表に下つて如何にその性質を

変化するか、殊に地下への滲透の過程に於けるその場所の地質の影響、(c)湖沼河川として滞留又は流下する間に於ける成分の変化、(d)人類の活動が自然界の水による物質移動に如何なる影響を与えるか、(e)生物の生活と水による物質移動循環の關係、(f)海洋水成分中の特殊元素の行動、

以上諸点の研究は菅原君が特に力を用いてこれ等現象の闡明に寄与する処の大きかつたものである。

以下項を追つて菅原君の研究の内容を略記する。

#### (一) 湖沼水中に於ける物質代謝の研究

菅原君は三十余年前東京高等学校の化学教官として赴任したる当時、即ち大正の末期頃、埼玉県幸手町に近い高須賀沼と称する小沼(東西約一〇〇米、南北約三〇〇米)の岸に自費を以て小実験室を設け、ここに湖沼測定用及び化学分析用の一応の実験器具を整備し、休日を利用してはこの小実験室に籠り、実に十年の長きに亙つてこの沼水中に起る物質代謝の研究を行い、本邦に於ける湖沼化学の基礎を築いた。この研究には幾多の新事実が含まれているが、今その一例を示せば、菅原君はその研究方法として従来の採水器を改善しサイフォン装置を用いて微小水層(約5cm 間隔)の水を採取し、この微小水層のpH値、酸素、炭酸量等の測定を行いその結果夏期に於て表面1mより1.5mの間にpH及び酸素の減少する逆転小成層が昼間に発生し、夜間に消失する現象を発見しその原因に就て攻究論証する処があつた。かくて菅原君は長期に及ぶ季節的並びに昼夜の測定研究を実施して沼水中の物質と生物(プランクトン)の生活との関連を考察し、沼という一つの孤立した物質系内に於ける規則正しい代謝作用の全貌を示すことに成功した。菅原君は以上の結果を一九三九年に *Chemical Studies in Lake Metabolism*

と題する七十六頁に及ぶ論文に纏め、これを日本化学会発行の *Bulletin of the Chemical Society* 誌上に発表した。当時未だこの方面の専攻学徒が本邦には乏しかったので、却てアメリカ、スウェーデン等の湖沼学者の間にこの研究が高く評価せられ、エール大学の Hutchinson 教授の如きは「この研究が当時まだ若冠の一化学者によつて行われたことを知らずに菅原君を one of the greatest limnologists in the world」として紹介している。

## (二) 地下水、河川水の研究

菅原君は一九三九年以後は研究の主力を地下水、河川水の地球化学的研究に向け、殊に一九四二年名古屋大学理学部教授に就任後は多くの共同研究者、学生等を指導し、広く自然水の化学を發展せしめた。そしてこれ等各種の自然水の性質がその源である雨、雪水の性質を基本として如何に変化するかを追及した。即ち先ず地下水が地表に於て最初大氣と接触し平衡状態を保ち、大氣中のガス成分を飽和したものが、地下に滲透し行く際、又は河川を流下する際如何にその溶解成分に変化を及ぼすか、又この変化に伴つて起る Fe Mn Ca Mg 等の溶出現象の変化、又例えば地下の還元環境にある地下水に於ける酸素の消失或は窒素の放出等に対して殊に精確な測定を行った。菅原君はこの種の自然水が遭遇する境遇による酸素両素の消長を知るため、空气中にこれ等両ガス元素と常に共存し、しかも化学変化を行わない稀ガス元素であるアルゴンを基準とし、分析によつて得られた水中に於けるその濃度と酸素或は窒素の濃度との比率を算出し、当初即ち地下滲透前と現状とに於ける酸素両素の増減の様相を正確に把握する方法を創案して頗る好結果を収めた。又この際採られたアルゴンの分析方法も菅原君の考案によるもの

で、この点分析化学上に寄与する処、甚だ大であり、更にこれを応用した研究として大氣中の一成分としてのアルゴン値の修正、又或る湖水表面層に於て活潑に起る脱窒作用の発見等が数えられる。

### (三) 降水の研究

前記の地下水、河川水の研究と平行して降水の研究が行われた。降水の化学は一般に最も研究の後れた地球化学の部門であるが、菅原君は戦時中既にこの研究に着手し一度戦争苛烈の際にその進行を阻まれたが、終戦後多数の共同研究者を指導して本格的の研究に入つた。欧米の地球化学者がこの問題の研究に指を染め始めたのは菅原君に後れること実に約五年であつたがため、菅原君の降水に関する研究結果は欧米の地球化学者の争い引用參考する処となつた。

(例えばスウェーデンの Ericksson 教授は學術雜誌 Tellus に、英の E. Gorham, 米の Kniper 共編の The Solar System 第二卷 The Earth as Planet の一章に、又米の Hutchinson 教授は彼の著 The Biochemistry of the Terrestrial Atmosphere 中等に菅原君の降水研究が引用記載せられてゐる)

菅原君は降水並に降下物(空中塵)の広汎な化学分析を行つてこれ等を含む元素として Na · K · Mg · Ca · Sr · Fe · Al · Si · Cu · Zn · V · Cl · SO<sub>4</sub> · CO<sub>3</sub> · B · I 等を検出し、その量を測定しこれ等元素間の相互比率例えは Mg/Cl の如き値が降雨の高さ、場所、又その降り初めと降り終りの時期に於て如何に変化するかを研究し、その結果例えは海岸より奥地に向つて、又同一場所ならば濃厚な雨と稀薄な雨とに於て、更に高さを異にする場所に降る雨に於て、それぞれ成分が如何に変化するかを仔細に研究し、菅原君は成分変化の原因を海塩の空氣中に

於ける結晶分別分離と雨雪等による選択溶出に帰する考えによつてその結果を説明した。即ち(一)海波の飛沫 (二) 地表よりの土壤芥塵の吹き上げ (三)工場からの煤煙、廃ガス (四)火山噴気等の諸原因によつて空中に飛散上騰した上記諸元素を含む物質は空气中に於て結晶分別を起し遠く或は高く運ばれる内に次第に分布差を示すものと考えた。即ち最も安定で且つ最も溶解度の小さい塩を生ずるイオンが最も遠く或は最も高く運ばれることが分析的に実証せられた。そして最も濃縮の著しいイオンは  $Mg \cdot Ca \cdot Sr \cdot SO_4 \cdot CO_3 \cdot B \cdot I$  等であることが見出された。

これ等研究の実験材料としては海洋からの遠近に就ては三重県菅島(名大臨海実験所)、名古屋東山(名大理学部)及び長野県松本の降雨が、又高度の差に就ては富士山頂の霧氷、宇都宮附近の雷雨等が用いられた。

#### 四 海洋水の研究

上記諸陸水の研究に關連して菅原君は海洋水分析の再検討を行つた。即ち種々の機会を利用して太平洋に於て北は北緯 $60^\circ$ を超える地点より南は赤道に及ぶ四十に近い海域の海水を入手し分析を行つた。得られた結果の主なものを挙げると海洋水中に存在する  $Cu \cdot Zn \cdot V \cdot As \cdot Sr \cdot I$  等諸元素に關し従来一般に知られていた含有量の更新を行つた。又海水中に存在する沃素に關しては従来主として  $I^-$ として存在するものと考えられていたが、菅原君は上記海域から採取された三〇〇に及ぶ海水標品の分析によつて沃素のかなりの量が沃素酸イオン  $IO_3^-$ としても存在することを見出し、且つその分布が一般に北より南に向うに従つて濃度を減少する傾向にあることが確かめられた。この事實は海洋に於ける代謝作用闡明の端緒となると思われる。

#### 五 湖底及び海底堆積物とその間隙水の研究

湖及び海洋の底部に於ける堆積物は注入水が湖、海に運び込む種々の浮游物と湖海水中に溶存する物質とから生産せられて沈澱堆積して生ずるものであるが、この種の堆積物の研究は湖海水中に於ける物質代謝を明かにする上から必要であり又一方堆石岩生成機構研究の上からも価値あるものである。菅原君は殊にこれ等堆積物の含むいわゆる間隙水の成分と堆積基質につき対比の研究法を用いて多くの興味ある結果を得た。その内主な一二を挙げれば、(一)硫酸イオン、沃素イオン、燐酸イオンの共同沈澱現象の観察、(二)硫化物、燐酸塩の堆積物中に於ける代謝作用機構の考察等であるが、殊に後者に於て各態の硫黄化合物分布の研究によつて硫化鉄の生成機構を察知し、或は硫酸塩の還元細菌作用に対するマンガンイオンの抑制作用及び二価鉄イオンの促進作用を観察して、硫黄化合物各態生成の機構を明かにした。

又湖底層水及び堆積物間隙水に沃素が著しく濃縮せられる事実を発見し、その機構を放射性沃素<sup>131</sup>I<sub>2</sub>をトレーサーとして用いる実験によつて明かにした。

#### 六 岩漿水の研究

従来循環水というものが実証的概念であるに対し、岩漿水或は処女水といわれるものは幾分観念的の感があり、温泉水の起原に就ても以前から循環水説と岩漿水説との両説が屢々論議の種となつていた。偶々一九四三年に坪井誠太郎博士は、島根県長浜海岸に産する霞石玄武岩が晶洞を有し、この晶洞内に岩漿分別の残留水と推定せられる水を含むもののあることを発見した。菅原君及び共同研究者は現地に出張して多数の標品を採取しこの晶洞内の稀少な水を注意して集め特殊な微量分析法を創案しつこの水の含む固体並びにガス体の分析を実施し

た。これは岩漿水と思われる水の化学分析結果として世界で認められた唯一のものとして海外学者も大に興味を寄せた研究である。

菅原君の研究は以上のように高等学校教官の時代から三十余年に亘り初めは前人の指を染めなかつた湖沼化学の基礎を築き、後に広く地球化学の研究に進んで、一貫して水による物質の移動循環の機構を攻究して幾多の分析法の創案と共に大いに斯学に貢献し海外の同業者間にも高く評価されるに至つた。

尚菅原君には各種論文が約百篇に及ぶものがあるが主要なもの二十三篇を左に添える。

#### Bibliography

1. Ken Sugawara: Chemical studies in lake metabolism, Bull. Chem. Soc. Japan, 14 Suppl., 1-77 (1939).
2. K. Sugawara and Ichiro Tochikubo: The determination of argon in natural waters with special reference to the metabolisms of oxygen and nitrogen, J. Earth Sci., Nagoya Univ., 3, 77-84 (1955).
3. K. Sugawara, Sinya Oana, and Tadasirō Koyama: Chemistry of aqueous inclusion in nepheline-basalt from Nagahama, Hamada-si, Simane prefecture. (I), Proc. Imp. Acad., 20, 721-724 (1944).
4. K. Sugawara, S. Oana, and T. Koyama: Chemistry of the aqueous inclusion in nepheline-basalt

- from Nagahama, Hamada-si, Simane prefecture. (II), Proc. Japan Acad., 25, 103-105 (1949).
5. K. Sugawara, S. Oana, and T. Koyama: Separation of the components of atmospheric salts and their distribution, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 47-52 (1949).
  6. K. Sugawara and T. Koyama: Separation of the components of atmospheric salts and their distribution (continued), Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 125-128 (1952).
  7. K. Sugawara, M. Tanaka, and H. Naito: Colorimetric micro-determination of vanadium in natural waters, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 417-420 (1953).
  8. Y. Morita: Distribution of copper and zinc in various phases of the earth materials, J. Earth Sci., Nagoya Univ., 3, 33-57 (1955).
  9. K. Sugawara, T. Koyama, and K. Terada: A new method of spectrometric determination of iodine in natural waters, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 494-497 (1955).
  10. K. Sugawara, M. Tanaka, and S. Kanamori: Spectrometric micro-determination of arsenic in natural waters and its application to silicate and biological materials, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 670-673 (1956).
  11. K. Sugawara, T. Koyama, and N. Kawasaki: Flame photometric determination of alkali and alkaline earth elements in waters. I. Sodium and potassium, Bull. Chem. Soc. Japan, 29,



679-683 (1956).

12. K. Sugawara, T. Koyama, and N. Kawasaki: Flame photometric determination of alkali and alkaline earth elements in waters. II. Calcium and strontium, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 83-685 (1956).
13. K. Sugawara, H. Naito, and S. Yamada: Geochemistry of vanadium in natural waters, J. Earth Sci., Nagoya Univ., 4, 44-61 (1956).
14. K. Sugawara: Distribution of minor bioelements in the western Pacific waters, UNESCO Symposium on Physical Oceanography, Oct. 1955, Tokyo.
15. K. Sugawara and K. Terada: Iodine distribution in the western Pacific Ocean, J. Earth Sci., Nagoya Univ., 2, 81-102 (1957).
16. K. Sugawara: Oceanographical data (iodine, iodates, strontium, and total phosphorus) of the Equapac Program 1956 on samples collected by surveying ships "Satsuma" and "Shun-Kotsu Maru".
17. K. Sugawara, T. Koyama, and A. Kozawa: Distribution of various forms of sulphur in lake-, river-, and sea-muds, J. Earth Sci., Nagoya Univ., 1, 17-23 (1955).
18. K. Sugawara, T. Koyama, and A. Kozawa: Distribution of various forms of sulphur in lake-,

- river-, and sea-muds. II, *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, 2, 1-4 (1954).
19. T. Koyama and K. Sugawara: Sulphur metabolism in bottom muds and related problems (I), *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, 1, 24-34 (1953).
20. K. Sugawara, T. Koyama, and Bun Noda: A radiometric investigation on sulphate Co-precipitation in lake waters, *Ann. Rep. Res. Com. Appl. Artif. Radioact. Isotopes in Japan*, 2, part 1 (1952).
21. K. Sugawara and K. Terada: Co-precipitation of iodide ions by some metallic hydrated oxides with special reference to iodide accumulation in bottom water layers and interstitial water of muds in some Japanese lakes, *International Congress of Theor. and Appl. Limnology, Helsinki, Finland*, in 1956.
22. K. Sugawara, T. Koyama, and Eisiro Kamata: Recovery of precipitated phosphate from lake muds related to sulphate reduction, *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, 5, 60-67 (1957).
23. 菅原健, 小山忠四郎, 寺田喜久雄:  $I^{131}$  を用いたの湖水に於けるヨウ素の行動に関する研究, 第一回日本アイソトープ会議, アイソトープ研究利用総覧別刷 (1956).