

## 海洋に関する化学的研究 (第14報)

### 海水中の極微量鉛と其の地球化学的意義

石橋雅義 田中正雄 早川久雄

海水中に痕跡的に存在する諸元素に就て 1938 年 H. Wattenberg<sup>1)</sup> によつて發表せられた綜報的文獻中にも U, Th, Ra 等の記載はあつたが Pb については無く、夫れ以前の文獻にも著者等は寡聞にして海水中の Pb に関して知るところがなかつた。恰も當時著者等の教室に於ては田中正雄が卒業論文として海水中の Pb に就ての分析を遂行中であつた。蓋し海水中に U, Th, Ra 等が存在する以上、Pb も當然存在すべき事を豫期したるが爲に本研究を企圖したのであつた。

其の結果石橋、田中は<sup>2)</sup>  $n \times 10^{-3}$  mg Pb/L なるを認めた。次で黒田和夫氏<sup>3)</sup> は温泉中の微量元素研究の際、Dithizone 法を海水に適用して  $2.4 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  mg Pb/L なる分析結果を報告せられて居る。石橋、早川は更に石橋、田中の實驗を検討しつゝ詳細に行ひたる結果沿岸海水に於て  $2 \sim 3 \times 10^{-3}$  mg 及び大洋海水(採水位置:  $25^{\circ} 00' N$ ,  $143^{\circ} 40' E$ ) に於て約  $1 \times 10^{-3}$  mg Pb/L なる分析數値を得た。

本實驗に於て石橋等は  $Cu_2S$  と  $PbS$  との同時沈澱法を行ひ之にスペクトル分析法を併用した。沈澱の程度を確める爲には  $ThB$  を放射指示體に用ひて  $PbS$  の沈澱率を決定した。更に海水中の Pb が主として U, Ra より海洋に於て自然崩壊によつて生成せるものならんとの假定の許に海水中に溶存する極微量の U 及び Pb を基にして海洋の年齢を算定するところがあつた。尙石橋、原田<sup>4)</sup> は海水中の Ra のみを基礎にして別に海洋の年齢を算出する方法を提唱したが斯様にして石橋等は海洋の年齢算定に就て従來とは異なる 2 つの新方法を提出した次第である。

### 實 験 I

微量 Pb を分析するには従來種々なる方法が提案せられて居る。即ち、重クロム酸法、硫化水素法、沃度カリ法、重碳酸鹽法、種々なる有機試薬法、電解分析法、物理的乃至物理化学的分析法等がある。

而して此等の方法を直接海水に適用しても目的を達し難かるべきを豫想したる石橋、田中は Hevesy, Hobbie<sup>5)</sup> の及び Ingleson<sup>6)</sup> の報文を參考して此等の方法を海水に適應する様に試みた。

1) H. Wattenberg: Z. anorg. allgem. Chem., **236** (1938), 339.

2) 石橋、田中: 日化, **60** (1939), 646. 昭和 14 年 6 月 17 日日本化学會近畿支部第 21 回常會にて報告した。

3) 黒田氏: Bull. Chem. Soc. Japan, **15** (1940), 153, 439.

4) 石橋、原田: 日化., **62** (1941), 685. 近く本誌に報告する豫定。

5) G. v. Hevesy, K. Hobbie: Z. anal. Chem., **88** (1932) 1.

6) H. Ingleson: Analyst **63** (1938), 546.

1932 年 Hevesy, Hobbie は岩石中の微量 Pb を定量する爲に其の岩石を炭酸アルカリ熔融したる後に酸處理を致し、酸に可溶性部分 (Pb を含む) に Cu 又は Ag 鹽を添加し、之に  $H_2S$  を飽和せしめて  $Cu_2S$  又は  $Ag_2S$  の沈澱を生成せしめると同時に  $PbS$  をも同時沈澱せしめる事により岩石より Pb を  $(Cu_2S+PbS)$  又は  $(Ag_2S+PbS)$  の形にして濃縮したる後更めて Pb の定量を行つて居る。又 1938 年 Ingleson は微量の Pb を含む飲料水を  $(MgCO_3+CaO)$  の濾過屑を通過せしめたるに Pb は完全に此の混合物中に捕捉せられし事を報告して居る。試みに此等の沈澱鹽の室温に於ける溶解積をあげる。

$$L_{PbS} = 3.2 \times 10^{-28}$$

$$L_{CuS} = 8.5 \times 10^{-45}$$

$$L_{Cu_2S} = 2 \times 10^{-47}$$

$$L_{PbCO_3} = 1.7 \times 10^{-11}$$

$$L_{CaCO_3} = 1.7 \times 10^{-8}$$

$$L_{MgCO_3} = 2.6 \times 10^{-5}$$

仍つて石橋、田中は Hevesy, Hobbie の方法及び Ingleson の方法を海水中の Pb の分析に適用したのであるが前者の方法が一層有效なるべきは豫見し得るところである。海水中には多量の  $Cl^-$  が存在し、Ag 鹽を使用すれば  $H_2S$  通入前に直ちに沈澱すべく且つ頗る不經濟なるを以て Cu 鹽を使用することにした。即ち海水に  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  を加へ  $H_2S$  を十分に飽和せしめて得たる其の硫化物沈澱に就きスペクトル分析を適用して Pb の存否乃至は之を定量した。又濾過屑  $(MgCO_3+CaO)$  の粹りに海水中に此等の混合物を添加し懸濁せしめつゝよく混和し一夜放置後濾過する。而して此の混合物にスペクトル分析を適用した。尙別に海水に  $Ca(CH_3COO)_2$  を加へ更に  $Na_2CO_3$  を添加しよく混和して  $(CaCO_3+MgCO_3)$  の沈澱を作り、一夜放置し濾過する。而して此の混合物にスペクトル分析を行つた。

此等 2 方法の實驗に使用した  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Ca(CH_3COO)_2$ 、 $Na_2CO_3$  等に Pb の不含な事は豫めスペクトル法によつて確かめた。特に  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (再結晶法により精製) を使用した場合にはこのものを直接に試験し及び其の水溶液に  $H_2S$  を飽和し  $Cu_2S$  を作り、之をスペクトル分析にかけて Pb の不含を確めたのである。

**海水** 石橋、田中は和歌山縣瀬戸京都帝大臨海實驗所沖の海水並びに兵庫縣明石沖の海水を採取し樽に入れ京都に運び實驗に供した。但し樽には豫め該海水を入れ時々振盪しつゝ二日間放置したる後更に新鮮なる海水を以て入れ換えを行ひ同様の操作を繰り返す事數回に及んだものである。

斯様にして採取せる海水 22 L を蒸發濃縮して 5 L となし、其の 1 L を採り之に  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  約 1 g を加へ溶解せしめ殆ど沸騰迄加熱し數時間  $H_2S$  を通じ飽和せしめたる後 1 夜放置し濾過す

る。得たる硫化物沈澱を約 110°C に乾燥せしめ瑪瑙乳鉢にて粉碎し、其の一部分に就てスペクトル寫眞を撮るに微かに Pb の存在を證する線を得た。スペクトル分析に就ては重複を避けて此處には記さず詳しくは後記した。

尙 ThB を放射指示體に使用することにより此の時 PbS の沈澱率を決定して蒸溜水及び人工海水何れにあつても殆ど大差なく約 50~60% なるを得た。之に就ても重複を避けて詳細は後記した。又本分析法に於て幾何量の Pb が檢出せらるゝものなるやを確かめる爲に空試験を行つた。それによれば  $10^{-4}$  mg Pb/100 ml 以上の濃度より沈澱せしめられたる硫化物中には Pb を檢出し得たるが  $10^{-5}$  mg Pb/100 ml 以下の濃度よりの夫れには最早檢出不能であつた。即ち硫化銅法による Pb に對する檢出感度は約  $10^{-4}$  mg Pb/100 ml なるを示し、之は後年の石橋、早川の實驗結果に殆ど一致して居る。叙上の實驗に基き當時石橋、田中<sup>2)</sup> は海水中の Pb は  $n \times 10^{-3}$  mg/L 程度の濃度でありと報告したのである。

著者等は尙炭酸鹽法による海水中の Pb 分析を試みた。即ち前述の如く濃縮せる海水に  $\text{Ca}^{++}$  及び  $\text{CO}_3^{--}$  を加へた。この時海水中に多量の  $\text{Mg}^{++}$  が存在する故に  $\text{MgCO}_3$  の沈澱生成を抑制する程度に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を加へ、然る後  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  及び  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を各 1g 宛添加し一夜放置し、濾別せる沈澱  $\text{CaCO}_3$  に就て前同様にスペクトル分析を適用せるも全く Pb の線を與へなかつた。仍つて著者等は炭酸鹽法に於ける Pb 檢出の空試験を行つたのであるが、それによれば  $10^{-3}$  mg Pb/100 ml 以上の濃度よりの沈澱體には Pb を檢出し得たるも  $10^{-4}$  mg Pb/100 ml 以下の濃度よりの夫れには檢出されなかつた。

斯くして Pb 分析に對する硫化銅法と炭酸鹽法との檢出限度を比較するに前者は後者よりも一桁優るものであり、従つて海水中の Pb が前者によつて檢出せられしに反して後者によつて檢出し得なかつた理も自ら明かである。

**苦汁** 山口縣福川産の苦汁約 1L を採り之に約 1g の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を加へ溶解せしめたる後海水に對すると同様に處理して得られし硫化物沈澱に對してスペクトルに分析を行つた。然し此の際は全く Pb の線を認め得なかつた故に普通鹽田法の製鹽操作にあつて Pb は析出鹽の部分に移行して苦汁中に入り來らぬ事を知つたのである。

## 實 験 II

石橋、早川等は概して實驗 I (石橋、田中) の分析法<sup>2)</sup> に準據しつゝ再び本問題の研究を更に詳細に繰返した。

**蒸溜水** 普通の蒸溜水には本法によつて痕跡の Pb の含有せられるを認めたるを以て T. M. 式改良蒸溜器及びテレットス蒸溜受器を用ひて再蒸溜を行つた。即ち此の時テレットスフラスコの頸部を細くしてそこにテレットス冷却器の先端を直接につけたのである。斯くして得たる再蒸溜水は

Pb を含むことなく、其の 4 L をテラックスビーカー内にて蒸發して 2 ml (pH = 6.2) にしたるものは Mag. Uranyl Acetate によつて微かに濁るに過ぎなかつた。

**濾過海水** 今回の實驗にありても  $\text{Cu}_2\text{S}$  と共に沈澱する  $\text{PbS}$  の沈澱率を決定する爲に放射性指示作用に  $\text{ThB}$  を用ひつゝ溶媒として蒸溜水を使用せる時に對して海水中に溶存する種々の鹽類の鹽類効果を豫期して其の影響を檢討した。この際人工海水を特に調製して使用するよりも寧ろ直接に濾過海水を使用する事の適切なるを知つた。

即ち海水 1 L に 1 g の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を添加し  $\text{H}_2\text{S}$  を飽和せしめ一夜放置し  $\text{Cu}_2\text{S}$  の沈澱を濾過したるものを著者等は濾過海水と命名した。このものは空試験の結果全く Pb 不含であつた。この濾過海水を加熱蒸發して過剰の  $\text{H}_2\text{S}$  を驅除したる後再び元の容積に迄再蒸溜にて稀釋した。而して後記する如く再蒸溜水、濾過海水何れを溶媒として用ひたる場合と雖も  $\text{PbS}$  の沈澱率は殆ど等しい結果を與へたのであつて此の點前實驗結果と相似て居る。但し沈澱率それ自體は前實驗と今實驗と少しく其の數値を異にする。然し要するに  $\text{Cu}_2\text{S}$  と共に  $\text{PbS}$  が沈澱する時には海水特有の鹽類効果は殆ど認め得なかつたのである。

**既知量鉛試料溶液の調製** Schering-Kahlbaum 製の  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  を用ひた。クロム酸鉛法及び硫酸鉛法により Pb の定量を行ひ正しく  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  に一致するを認めた。更に弧光スペクトル法によつて他の金屬元素不含なることを確めた。この  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  を 0.1599 g 採り再蒸溜水及び濾過海水に溶かして各 1 L ならしめ、この各 10 ml を更に各 1 L に稀釋する 0.1 mg Pb/100 ml 濃度の溶液が得られる。必要に應じて尙適當に稀釋して使用した。

**硝子容器** 硝子容器はすべてテラックス品のものを使用した。但し  $\text{H}_2\text{S}$  導入管のみは普通硝子を用ひた。器具はすべて濃硝酸及び再蒸溜水で洗滌した。 $\text{H}_2\text{S}$  は Kipp 氏装置により硫化鐵に稀鹽酸を注いで發生せしめ、再蒸溜水の洗滌槽を 2 個用ひて之を洗つた。

**硫酸銅** 市販の硫酸銅を 3 回再結晶し其のものにつき電解分析法を行つて正しく  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  なるを確め、且つスペクトル分析法によつて Pb 不含なるを認めた。再蒸溜水、濾過海水各 100 ml に 0.1 g の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を加へて自試験を行ひ其の硫化物沈澱にスペクトル分析をなすも全く Pb の線を検出せず。故に溶媒、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  は勿論のこと實驗操作も亦完全なるを知り得た。

**實驗操作** 溶液は 100 ml 宛用ひて實驗した。即ち先きに調製した既知量鉛試料溶液を稀めて 100 ml 中に夫々  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  mg の Pb を含む溶液を作り、之に  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の 0.1 g を加へ煮沸し  $\text{H}_2\text{S}$  を充分飽和せしめ一夜放置後濾過し飽和  $\text{H}_2\text{S}$  水にて沈澱を洗滌する。之を  $105 \sim 110^\circ\text{C}$  に乾かし炭素電極を使用して弧光スペクトル寫眞を撮つた。この際スペクトル線として  $2614.20\text{\AA}$ 、 $2833.07\text{\AA}$ 、 $3639.58\text{\AA}$ 、 $3683.47\text{\AA}$ 、 $4057.83\text{\AA}$  等が有效であるが就中前 2 線が觀察に便利であつた。又 Pb の量の減少に従つて鐵の線  $2613.84\text{\AA}$  に近す接る  $2614.20\text{\AA}$  は判別が困難になり、

従つて此の際 Pb の決定には 2833.07Å 線を用ふるが最も適切なるを知り主として此の線を用ひた

Pb の濃度	Pb 線の検出
$10^{-3}$ mg Pb/100 ml	明かに確認
$5 \times 10^{-4}$ mg Pb/100 ml	確認
$10^{-4}$ mg Pb/100 ml	微かに認め得
$5 \times 10^{-5}$ mg Pb/100 ml	認め得ず
$10^{-5}$ mg Pb/100 ml	認め得ず

スペクトル寫眞の掲載を省略した。而して溶媒として再蒸溜水、濾過海水何れを用ひても結果は殆ど等しくして差異を認めなかつた。但し同じ試料に就ては少なくとも 3 回の實驗を繰返して誤まりなきを期したのである。故に叙上の實驗結果より  $10^{-4}$  mg Pb/100 ml あたりが本分析法の検出感度なりと認められた。

分光寫眞器はアダムヒルガー社製石英レンズ、石英プリズムの裝備せるを使用した。電源としては直流 110 ボルトを用ひ電流の強さは抵抗を加減して 6~7 アンペアとした。炭素電極は日本カーボン會社製及びジューメンス社製品を使つた。試料を陽極にのせ 30 秒宛 3 回弧光を飛ばして出来るだけ全部の試料を使用する様にした。弧光をとばす場合に始め小電流にて放電せしめ徐々に電流を強むれば試料の飛散を最小に止め得る。電極の精製は濃鹽酸と數日間煮沸し次に再蒸溜水にて加熱処理した。電極用炭素中の不純物は日本カーボン會社製品にあつては Fe, Mg, Al, Si, Ti, B 等にしてジューメンス社製品に於ては Mg, Si, B 等であつた。寫眞用乾板は富士パナクロを現像にはイソクロム指定液を使用した。

**海水及び苦汁** 海水は實驗 I の場合と同位地の二個所の試料を採取し、直ちに濾紙を用ひて濾過し、之を現地海水にて充分洗滌した硬質硝子壺に入れて京都に持參した。其の 100 ml を用ひ豫備實驗と同様に之に硫酸銅 0.1 g を加へ煮沸せしめ硫化水素を飽和せしめる。放置後濾過し、洗滌、乾燥して分光寫眞に撮る。鉛の線を明確に得た。仍つて此の海水を再蒸溜水又は濾過海水にて 2 倍、5 倍、10 倍に稀釋して各 100 ml につき逐次同様にしてスペクトルを検するに、2 倍稀釋せる試料に就ては Pb 線を微かに認め得られしが 5 倍、10 倍に稀釋せる場合には最早見出し得なかつた。和歌山縣瀬戸臨海實驗所沖並びに兵庫縣明石沖の海水何れに於ても同様であつた。又大洋海水は昭和 16 年 5 月 18 日父島東南方の位置 (25°00'N, 143°40'E) にて採水せる本邦の標準海水にして同様の處理によつて其のまゝのもの 100 ml については Pl 線をうすく認め得たが 2 倍に稀釋したものに於ては認められなかつた。次に苦汁試料に實驗 I の時の如く山口縣福川産のものに就て海水と同様に處理して其の硫化物沈澱に對して Pb のスペクトル線を検せるも認め得なかつた事は實驗 I の場合と同様であつた。

放射性指示作用による硫化物沈澱率の測定 放射性指示體には ThB を用ひ、ThB は Radiothorium 製劑より白金板上に採取した。<sup>7)</sup> ThB を醋酸溶液となし (Pb の混入を避ける爲め硝酸を使用しない。近來の硝酸中には僅かに Pb が混在する) 其の 5 ml を磁製皿にとり蒸發乾涸して之を標準體とした。放射能測定又は理研製 Radioscope を使用し、標準體と試料との放射能を殆ど同時に測定するところの所謂同時測定法によつた。ThB より生ずる ThC は Bi の同位元系であり、従つて硫化物として同時に沈澱する。

放射能測定用試料としては硫化物を濾過し去つた 濾液を乾涸して使用する方が沈澱の乾燥體を用ゆるよりも正確な値を與へるやに豫想せられると雖も海水中の鹽類析出の爲に吸藏掩蔽の結果放射能が著しく弱まり正確な値を與へない。然し溶媒に再蒸溜水を用ひた時即ち空試験の一部に於ては此の方法によつて測定し其の有効なることを認めたのである (第 2 表)。

沈澱に就て測定するには濾紙を直徑 4.5 cm 程に圓く切り、硫化物を全部濾級上に移し飽和硫化水素水にてよく洗滌し、空氣浴内にて 105°~110°C に於て乾かし乾燥器中で放冷したものに就て放射能を測定した。其の結果を第 1 表に示す。放射能は目盛數/分にて示し、實測値より自然放電値を差し引きたる差額なるは云ふ迄もない。

第 1 表

實驗番號 試料	1		2		3		4		5	
	放射能	沈澱率 (%)	放射能	沈澱率 (%)	放射能	沈澱率 (%)	放射能	沈澱率 (%)	放射能	沈澱率 (%)
標準體	118.9		197.6		113.6		79.2		64.2	
10 <sup>-3</sup> mg Pb/100ml	51.3	43.1	61.2	31.0	26.5	23.3				
5 × 10 <sup>-4</sup> >	48.0	40.4	65.3	33.1	33.5	29.5	19.1	24.1		
10 <sup>-4</sup> >	52.7	44.3	88.1	44.6	36.7	32.3				
5 × 10 <sup>-5</sup> >					28.4	25.0				
海水そのまま	46.0	38.7	79.4	40.2	21.3	18.8			26.8	41.7
>									33.0	51.4
海水を 2 倍に稀釋	47.4	39.9	90.2	45.6					27.3	42.5
>									21.5	33.5
海水を 5 倍に稀釋							29.9	37.8	26.2	41.3
>							19.0	24.0	26.5	40.8
海水を 10 倍に稀釋							25.4	32.1		
>							27.0	34.1		

7) 石橋, 岸: 日化, 55 (1934), 1070.

第 2 表

試料	1		2		3		4	
	放射能	濾過率 (%)						
標準體	118.9		197.6		113.6		85.8※	
10 <sup>-3</sup> mg Pb/100 ml	35.3	29.7	56.8	28.4	35.4	31.2		
5 × 10 <sup>-5</sup> >	37.8	31.8	63.8	31.9	41.6	36.0	24.8	28.9
10 <sup>-4</sup> >	37.3	31.4	67.9	34.4	42.2	36.5	27.0	31.5
5 × 10 <sup>-5</sup> >					38.4	32.9	28.4	33.1

上表より明かなる如く沈澱に就て放射能を測定せる場合には一定値を與へず且つ正確なる値の得らるゝとも考へられない。仍つて沈澱を濾紙と共に濃硝酸に溶かし蒸發乾涸してより 6N 硝酸に再び溶解せしめて濾紙を用ひて濾過し、ビーカー及び濾紙を稀硝酸にて洗ひ其の濾液及び洗液を磁製皿にて蒸發乾涸したるものを試料とした。濾紙に就ては第 3 表實驗番號 5 の時の 3 つに就て測定した結果 2.0, 1.8, 1.7 目盛/分を與へて(標準體は 41.5 目盛/分) 3 者とも大約等しかりしを以て次の實驗よりは 1 つに就て測定したる値を各に加へたるものを全放射能の値とした。第 3 表に示したるはこれである

第 3 表

試料	5		6		7		8	
	放射能	沈澱率 (%)	放射能	沈澱率 (%)	放射能	沈澱率 (%)	放射能	沈澱率 (%)
標準體	41.5		112.9		85.8※		60.2※	
5 × 10 <sup>-4</sup> mg Pb/100 ml					55.8	65.0	38.2	63.5
10 <sup>-4</sup> >			76.7	67.9	51.2	59.7	39.5	65.6
10 <sup>-4</sup> >							42.2	70.1
5 × 10 <sup>-5</sup> >			71.5	63.3	54.2	63.2	40.2	66.8
海水そのまま	25.3	61.0						
>	27.4	66.0						
海水を 2 倍に稀釋	27.8	67.0	76.0	67.3	58.8	68.5	34.6	57.5
>	24.1	58.1						
海水を 5 倍に稀釋	26.6	64.1	69.1	61.2	54.1	63.1	38.9	64.6
>	26.8	64.6	69.6	61.2				

※この際は 0.1g の硝酸銅を ThB 溶液 5 ml に加へたるものを標準にした。

實驗番號 4 と 8 とに於ては溶媒に濾過海水を用ひた。鹽類效果に就ては殆ど指摘するを得ない。第 3 表よりして沈澱率は大体 57~70% の間にあり、第 2 表に於ける濾過率を 100% より差引きたる沈澱率 63~72% と殆どよく一致するを見るのである。

彼上の實驗 II の結果を總括するに沿岸海水を 2 倍に稀釋したる場合 Pb を檢出し得たるに對して 5 倍に稀釋した際には認め得なかつた。而して大洋海水はそのまゝの場合には檢出し得たるに對して 2 倍に稀釋した際には認め得なかつた。又豫め空試験の結果、本法による Pb の檢出感度は  $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$  mg/100 ml にして Pb 硫化物の沈澱率は 60~70% であつた。此等を考へ合せて海水中の Pb の含有量は沿岸海水にありては  $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$  mg/100 ml 即ち 1~5 $\gamma$ /L 及び大洋海水に於ては  $0.5 \sim 2 \times 10^{-4}$  mg/100 ml 即ち 0.5~2 $\gamma$ /L とみて宜しいであらう。著者等はスペクトル寫眞よりして前者にありては 2~3 $\gamma$  Pb/L、後者に於ては約 1 $\gamma$  Pb/L なりと判斷したのである。此の數値は石橋、田中の分析値及び黒田氏の夫等と大体一致して居る。即ち

海水 1/L 中の鉛含有量	海水の採取位置
2~3 $\gamma$	和歌山縣瀬戸臨海實驗所沖
2~3 $\gamma$	兵庫縣明石沖
約 1 $\gamma$	北緯 25°00' 東經 143°40'

### 海 洋 の 年 齡

彼上の如くにして著者等は海水中に Pb の存在することを檢出し且つ其の平均含有概量を約 2 $\gamma$ /L なりと決定し得た。然らば海水中に如何にして Pb が存在するに至りしやと云ふに著者等は其の原因を主として U, Ra (及び Th) 等の存在に歸せしめ度いと思ふものであり、而かく歸してもさまで無理なかるべしと考へられる。

獨逸の Steinsalz 及び Sylvin 中に Pb の存在することは既に Otto Hahn の許に於て Paneth, Peters 等 (1929) によつて檢出せられて居り、又それに先だち Strutt (1908) は等しく Steinsalz 及び Sylvin 中に He 瓦斯の存するを認めなければ其當時其の原因に就ては説明し得なかつた。之に就て O. Hahn は海水中に U, Ra が存在して居り夫れが海水の蒸發して此等の鑛床が生成すると共に其の中に入り込みやがて長年月の間に自然崩壞物質たる He, Pb の生成を來せるものならんと申して居るが尤もな意見である。

現今海洋に於ける U と Ra との存在量が大体放射平衡の關係にあることより Pb が其の最後崩壞物質たるべしとは容易に考へ得るであらう。仍つて海水中に存在する Pb の原因に就て次の様に假定してもあまり無理は生じない。1) この Pb (206) は主として海水中の U, Ra より産れたも

8) G. Hevesy, F. A. Paneth: "A Manual of Radioactivity" (1938), 264.

のであらう。2) 陸地或は海底より海水中に移入せられる Pb ありとするも其の中の Pb (RaG = 206) に随伴して母體の U, Ra も殆ど同時に移入したことであらう

然らば岩石、地層等の年齢算定に關する方法、公式<sup>8)</sup>を海洋に適用し、海水中の U 及び Pb (RaG = 206) の現存量より海洋の年齢を次の様に算定するを得る。U の量は Wattenberg の表より採用した。

$$\frac{\text{RaG}}{\text{U} + 0.58\text{RaG}} \times 7,400 \text{ 億年}$$

$$\frac{2}{2 + 0.58 \times 2} \times 7,400 \times 10^8 = 46.8 \times 10^8 \text{ 年}$$

この大約 50 億年なる數値は從來算出せられた海洋の年齢に比して頗る大である。海洋の年齢に就ては J. Joly (1899) が  $0.976 \times 10^8$  年と算出し以來、それよりも大なる數値が人々によりとられ野滿博士著“海洋學”にあつては  $7 \sim 16 \times 10^8$  年の間なるべしと記載せられて居る。著者等の計算に用ひた U の量は Wattenberg の表より採つたのであるが、この  $2\gamma/\text{L}$  なる數値は修正せらるべきものかも知れない。又著者等は海水中の Pb を全部 RaG (206) より成るものと假定して計算したが之は實際に即さない事明かである。RaG 即ち原子量 206 の Pb は其の一部をなすに過ぎないかも知れない(陸地にては 23.5%)。従つて上の計算に用ふべき Pb の量を正確に求めるには海水中の Pb を分離してそのものの原子量を測定し、その結果より原子量 206 の Pb の含有量を決定するを要する次第であり著者等は之を今後に期して居る。海水中の U の量がかかりに Wattenberg の表の如くなりとするか又はそれより小ならずとするならば 206 の Pb の量を考慮して海洋の年齢は約 50 億年より小さく約 10 億 ( $46.8 \times 0.235 = 11$ ) より大なる數となるべきである。著者等は本報文に於て海洋の精確なる年齢を提唱せんとするよりも寧ろ適正さに富む海洋年齢の新算定法を提案せる次第である。

## 要 旨

- 1) 海水中の Pb に就て密精なる微量分析を行ひ、其の平均含有量は約  $2\gamma/\text{L}$  なるを知つた。
- 2) ThB を放射指示體に用ひて本分析に於ける Pb 鹽の沈澱率を決定して分析數値の正確を期し且つ海水の呈する鹽類効果を吟味した。
- 3) 苦汁中には Pb が含有せられなかつた事からして製鹽作業にあつて Pb は析出固形物中に移行し苦汁中に入らなかつたことは恰も Au, Ra の場合に類似するを知つた。
- 4) 種々の假定の許に海水中の U 及び Pb (206) の量より海洋年齢に對する新算定法を提唱した。

本研究にあつて其の費用の一部を文部省科學研究費に仰いだ。茲に記して深厚なる謝意を表する。