

# 鉛の地球化学

## —ウラン系列核種<sup>210</sup>Pbの堆積学的応用法を中心として—

金井 豊<sup>1)</sup>

### 1. はじめに

ウラン系列はウラン-238を親核種とする天然の放射壊変系列であるが、最終壊変核種の鉛-206まで14回の壊変を通じて9元素に姿を変える(わずかなバイパスを含めると10元素)。今までそれに属するウラン(U)・ラジウム(Ra)・ラドン(Rn)等についての話題を拙文にまとめてきた(金井, 1990; 1991; 1996; 2000a等を参照)。今回は鉛(Pb)についての話題, 特に鉛-210を利用した堆積学的応用に関する解説ならびに話題を提供しようと思う。

元素一般としての鉛は、古代からよく知られていた。元素記号はPbであるが、これはラテン語の「plumbum」に由来している。英語では「lead」、ドイツ語では「Blei(中性名詞)」、ロシア語では「С в и н е ц」、フランス語では「plomb(男性名詞)」、イタリア語では「piombo(男性名詞)」と呼ばれている。原子番号は82で、同位体には安定同位体とし

て4種、主な放射性同位体が8種ある。これを第1表に示した。安定同位体のうち、質量数206・207・208は天然の放射壊変系列に対応しており、それぞれウラン系列・アクチニウム系列・トリウム系列の最終壊変核種である。消滅核種のネプツニウム系列では、最終壊変核種は鉛ではなく<sup>209</sup>Pbであるのが他と違っており、系列に属する鉛は放射性の<sup>209</sup>Pbである。また、質量数204の鉛はいずれの放射壊変系列にも属しておらず、宇宙誕生時の元素生成過程における中性子捕獲反応の最終生成物であろうか。質量数208の鉛は存在比が最大でその中性子数は126であるが、この126というのは安定度が高いということで、2・8・20・28・50・82等と並んで原子核のマジックナンバーとなっている。

鉛は親銅元素に属するため主な鉱物は硫化物が多く、方鉛鉱PbS(galena; ガレナ; 硫化鉛)が有名である。他の鉱物としては、白鉛鉱PbCO<sub>3</sub>・硫酸鉛PbSO<sub>4</sub>・紅鉛鉱PbCrO<sub>4</sub>等がある。鉛床は亜鉛鉛床と共存していることが多い。工業的には自動車用蓄電池の電極に多用される。金属鉛は鉛管・放射線遮蔽材・活字やハンダ・真鍮等の合金などに、化合物では塩化ビニール安定剤・塗料・ガラス・陶磁器・顔料等にPbOが、ガラス・塗料・顔料・農薬等にPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(鉛丹)が、また、釉薬・塩化ビニール安定剤・ゴム等に2PbCO<sub>3</sub>・Pb(OH)<sub>2</sub>(鉛白)が使用されている。金属鉛を水道管として使用していた時代もあった。

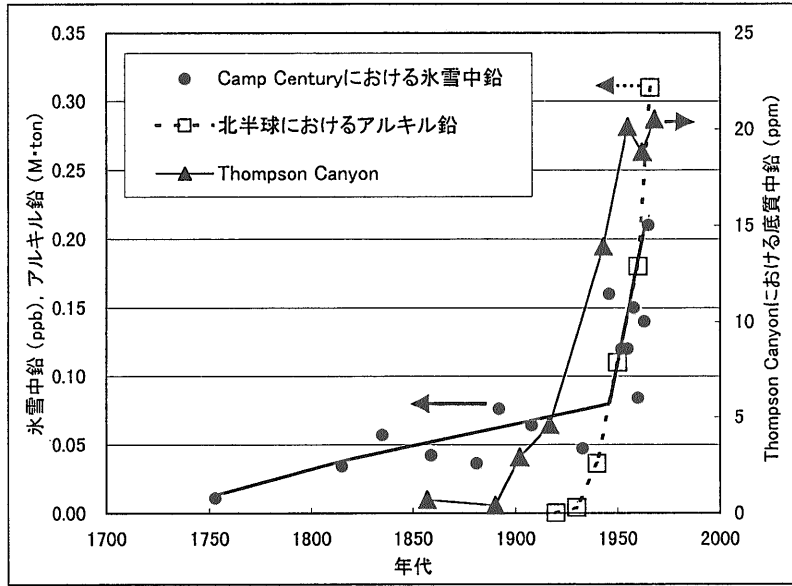
第1表 鉛の同位体一覧。

質量数	半減期	主な壊変形式	同位体組成(%)
202	~3×10 <sup>5</sup> y	EC	
203	52.0 h	EC	
204	安定		1.4±0.1
205	1.4×10 <sup>7</sup> y	EC	
206	U-series RaG	安定	24.1±0.1
207	Ac-series AcD	安定	22.1±0.1
208	Th-series ThD	安定	52.4±0.1
209	Np-series	β	
210	U-series RaE	β, γ	
211	Ac-series AcB	β, γ	
212	Th-series ThB	β, γ	
214	U-series RaB	β, γ	

原子量 207.2 (1), 比重 11.34, 融点 327.5°C, 沸点 1,750°C

1) 地質調査所 地殻化学部

キーワード: 鉛-210, 地球化学, 堆積モデル, 堆積学



第1図  
底質や氷雪に記録された環境における鉛の増加。20世紀半ばから急激に多量の鉛が環境に放出されたことが分かる。

鉛というと、化学的にはあまりよいイメージがなく、有害金属元素の一つとなっている。第IV族に属しており、炭素やケイ素と類似している。原子の最外殻電子構造は $6s^26p^2$ で、鉛イオンには2価と4価とが存在するが、4価は不安定である。アルミニウム・亜鉛・スズと同様に、酸と過剰なアルカリの両方に可溶となる両性元素である。

環境中での鉛濃度は、約4,500年前頃から硫化鉛鉱の精錬や灰吹き法による試金技術が開発されて環境への放出が始まり、次第に増加するようになった。約2,600年前頃に銀貨の鑄造が盛んになると、それまで年間200トン程度であったのが数万トンにまで増加し、古代ローマ人は年間80,000トンもの鉛の生産をしていたという。中世では減少したが、産業革命が始まる頃から再度増加し、その後2世紀にわたり環境中濃度はそれまでの自然レベルの10-5倍となった。近年では1940年頃から自動車による有鉛ガソリンの使用により急激に増加した。環境中鉛濃度が急増した様子は、第1図に示されるように湖底堆積物や南極の氷雪に克明に記録されている(Murozumi *et al.*, 1969; Shirahata *et al.*, 1980)。

水質汚濁防止のための環境基準では $0.01\text{mg/l}$ 、排水基準が $0.1\text{mg/l}$ と、以前よりも人の健康に与える有害性が明らかになったためレベルが引き下げられた。大気中の濃度は都市部で $0.1\text{--}1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$

程度であり、交通の要所では $40\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ にもなるという。有鉛ガソリン使用の自動車排ガスが主原因と考えられている。食品中にも $0.01\text{--}1.5\text{mg}/\text{kg}$  (平均で $0.2\text{mg}/\text{kg}$ ) 含まれており、一般人で一日当たり約 $0.3\text{g}$ を摂取しているという。

元素としての鉛の発見は古く(紀元前4000年頃)、古代から使用されていた。そのため、有害性についてもローマ時代ヒポクラテスによって記載されていたという(山県, 1977)。我が国では江戸時代に白粉として鉛白を使用していたため、役者に鉛中毒患者が多かったが、その後は使用禁止となったため、むしろ鉛を扱う鉱工業者に職業病として多くなったという。急性中毒は痲痛・貧血・神経病・脳疾患等の症状が現れる。

## 2. 鉛同位体を用いる地球化学的研究例

鉛には、先に述べたようにそれぞれの系列から生ずる安定同位体が存在しており、それらを用いて岩石・隕石の固化年代や宇宙・太陽系の年代等が研究されている。U-Pb法・Th-Pb法と呼ばれる年代測定法は、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ・ $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ・ $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 等の同位体比を用いている。前2者を用いるPb-Pb法もある(詳細は兼岡(1978)等を参照)。これらの年代測定法は、それらの親核種の半減期に応じて数億年という年代が対象となっている。

これに対し、鉛-210は半減期が22.3年で、 $^{238}\text{U}$ に比べると遙かに小さいが、系列における前後の核種 ( $^{222}\text{Rn}=3.8\text{d}$ ;  $^{218}\text{Po}=3.05\text{m}$ ;  $^{214}\text{Pb}=26.8\text{m}$ ;  $^{214}\text{Bi}=19.7\text{m}$ ;  $^{214}\text{Po}=0.00016\text{m}$ ;  $^{210}\text{Bi}=5.01\text{d}$ ;  $^{210}\text{Po}=138\text{d}$ )に比べると年オーダーで比較的長い核種である。このため、トレーサーとしても取り扱いやすい放射性核種の一つとなっている。鉛-210を用いる年代測定法は、その5倍程度の約百年前後までの比較的若い堆積物を測定対象試料としている。他の若い年代測定法としてはイオニウム法や炭素-14法等があるが、本法は炭素-14法やカリウム-アルゴン法等のように任意の一試料の分析から絶対年代が求まるというのではなく、堆積速度という変化率の計算によって現在から遡って年代を出している。このことは鉱物分離して多測定点からアイソクロンを引くイオニウム法や類似する年代測定法と同様で、むしろ、堆積年代測定法と限定して呼んだほうがよいのかも知れない。その詳細については、後ほど述べることにする。

一方、鉛同位体はトレーサーとしても有用で、例えば工業的な鉛の $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比は土壌の母岩の $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 比と異なることから、Erel *et al.* (1990)はThompson溪谷における土壌表層2cm程は母岩からと大気降下物からそれぞれ20%と80%の割合で混合していることを明らかにしている。また、コア試料中の鉛同位体比の変化を調べて、鉱山の採掘や精錬についての3,500年間の歴史をひもとくにも利用された(Monna *et al.*, 2000)。Erie湖の底質コアでも、川と岸辺の侵食という2つの天然起源と石炭燃焼・ガソリン添加物・市街地排水という3つの人工起源の寄与を、鉛同位体を用いて解析している(Ritson *et al.*, 1994)。Tommasini *et al.* (2000)はイタリアにおける木の年輪と大気中粒子の $^{204}\text{Pb}$ ・ $^{206}\text{Pb}$ ・ $^{207}\text{Pb}$ ・ $^{208}\text{Pb}$ 等の同位体トレーサーとして、環境中重金属汚染の検討をしている。第1図の例の他にも、グリーンランドでの氷コアの測定結果なども報告されている(Boutron *et al.*, 1994; Boyle *et al.*, 1994; Rosman *et al.*, 1994)。このような環境中の鉛同位体に関する研究には汚染を排除するためのクリーンラボが必要で、カリフォルニア工科大学のPattersonらのグループは半世紀も前に高精度な先駆的な研究を成し遂げた。

放射性の鉛-210については、Rama *et al.*

(1961)は天然水中の鉛-210濃度が物質循環のトレーサーになることを初めて示し、我が国でも角皆や野崎らにより海洋における物質循環のトレーサーとして利用・研究が盛んになされてきた(例えば、野崎, 1977; Nozaki and Tsunogai, 1976; Nozaki *et al.*, 1981; 1987; 角皆, 1991; 原田ほか, 1986; 原田, 1989等)。海洋中においては微細懸濁物質が沈降して堆積物として固定されるのであるが、その際のスカベンジングメカニズムに関する研究は、鉛-210をはじめとするウラン・トリウム系列核種のトレーサー利用に負うところが大きい。半減期の大小によって、モデルの時間スケールも広範にわたって研究することが可能である。それらの核種利用研究によって海洋物質のスカベンジングモデルが幾つか提案されている(角皆, 1991)。河川における鉛-210のトレーサー的な利用に関してLewis (1977)の研究等がある。

### 3. 鉛-210の分析法

通常の鉛(安定な鉛同位体204・206・207・208)の定量は、溶液状であれば原子吸光分析法やICP分析法等で分析可能であり、ICP-質量分析法や同位体希釈質量分析法等の質量分析法(MS)ではさらに同位体比を求めることができる。一方、鉛-210の存在量は安定同位体と比べると非常に量が少ない。仮に地殻の平均存在量をウラン2.7ppm、鉛12.5ppmとして原子数で比べてみると、安定鉛:鉛-210の比は約11億:1である。このように原子数で9桁も異なるため、原子の数で分析することは困難である。そこで、鉛-210の分析には放射能を使用する。

鉛-210の定量法には大きく分けて3方法がある(第2図)。その一つは $\beta$ 線計測法である。すなわち、鉛-210は $\beta$ 壊変核種であるので $\beta$ 線を測定すればよいのであるが、その $\beta$ 線のエネルギー(エネルギー:16.5keV, 63.0keV)が低いため、その娘核種のビスマス-210の $\beta$ 線(エネルギー:1.16MeV, 半減期は5日なので1ヶ月ほどして放射平衡になってから)を測定する。鉛-210フリーの硝酸鉛をキャリアーとして加え、硫酸鉛またはクロム酸鉛として沈殿分離し、放射平衡後に低バックグラウンドのガスフローカウンターで $\beta$ 線を測定する。もう一つは

→ <sup>210</sup> Pb	$\beta, \gamma$	→ <sup>210</sup> Bi	$\beta$	→ <sup>210</sup> Po	$\alpha$	→ <sup>206</sup> Pb(stable)
22.3y	5.01d	138.38d				
16.5, 63.0 keV $\beta$ 46.5 keV $\gamma$	1.16 MeV $\beta$	5.305 MeV $\alpha$				
(1) $\beta$ 線計測	---	<sup>210</sup> Bi				
(2) $\alpha$ 線計測	---	<sup>210</sup> Po				
(3) $\gamma$ 線計測	---	<sup>210</sup> Pb				

第2図 鉛-210の測定法.

$\alpha$ 線計測法で、鉛-210の孫娘のポロニウム-210(半減期138日)の $\alpha$ 線(エネルギー:5.305MeV)を計測する。スパイクとして既知量の<sup>208</sup>Po(半減期:2.9年, エネルギー:5.11MeV)を添加し、銀ディスク上に電着して放射平衡になった後にその $\alpha$ 線をガスフローカウンターもしくはシリコン表面障壁型半導体検出器等で測定する。 $\beta$ 線・ $\alpha$ 線を液体シンチレーションカウンターで計測する研究例もある(To, 1993; Monna *et al.*, 1996)。 $\beta$ 線、 $\alpha$ 線とくれば、残りの測定法は $\gamma$ 線計測法である。鉛-210は $\beta$ 壊変核種であるが、微弱ながら $\gamma$ 線を放出する(46.5keV:放出割合4%)。この $\gamma$ 線を測定するわけであるが、化学的な前処理が不要ということで最近では主流になりつつある。 $\gamma$ 線はゲルマニウム半導体検出器で計測する。当所でも主として $\gamma$ 線測定であり、検出効率の高い井戸型検出器を使用している(金井, 1993)。

#### 4. 鉛-210堆積年代測定法の概要

今から30数年前に、Goldberg and Koide (1962)が鉛-210を用いる年代測定法の可能性を報告している。その後、Crozas *et al.* (1964)やWindom (1969)はこれを氷雪の堆積速度に適用したが、1970年代初頭にKrishnaswami *et al.* (1971)やKoide *et al.* (1972; 1973)が初めて湖底堆積物や海底堆積物に適用してその有効性を明らかにすると、堆積物の年代測定法として急速に広まった。我が国でも松本らによって多くの研究が報告されている(松本, 1975; 1983; Matsumoto, 1975; 1987; Matsumoto and Wang, 1977; 松本・横田, 1977)。なお、堆積物ではないが、考古試料に使われた鉛顔料の鉛-210測定で、その真偽を解明した変わった

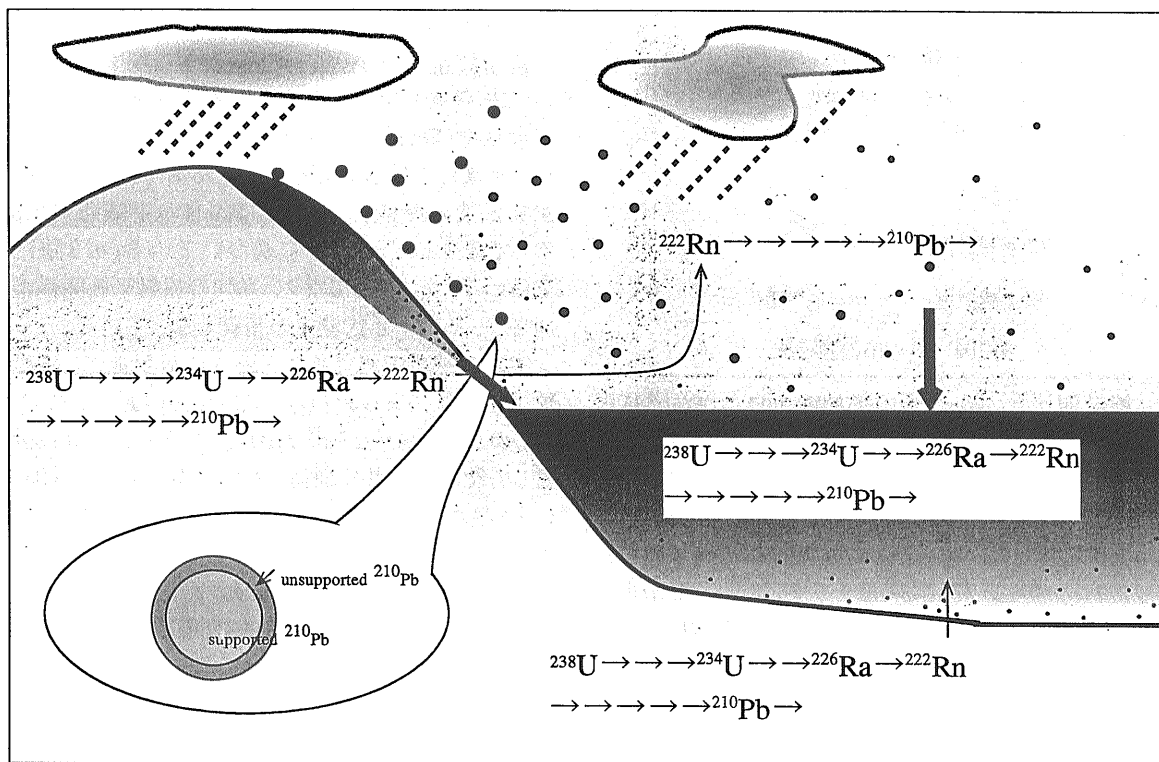
た応用例もある(Keisch, 1968)。

鉛-210法というのは、ウラン系列に属するラジウム-226の壊変で生じたラドン-222が気体であるため大気中に拡散し、それから生じた鉛-210がエアロゾルなどに付着して降下して湖水や海水中で懸濁物と共に埋積し、その後は固有の半減期(22.3年)で減少していくことに基づいている(第3図)。気体のラドンによってウラン系列の放射平衡関係が崩され、それが年代測定の基礎となっている。

実際の試料で測定される鉛-210放射能は、堆積粒子中に既にあるラジウム-226起源の鉛-210によるもの(supported Pb-210)と、エアロゾル等に付着して懸濁物と共に埋積した鉛-210(後から付加)によるものとの合計である。そこで、後者の鉛-210を求めるために前者の鉛-210量がラジウム-226と放射平衡であると仮定し、全鉛-210放射能濃度およびラジウム-226放射能濃度の測定を行い、その値から過剰鉛-210濃度(unsupported Pb-210, excess Pb-210, Pb-210ex; Pb-210ex=全[鉛-210]-[ラジウム-226])を算出する。そして、過剰鉛-210濃度と深度との関係から平均堆積速度を求める。

年代測定を考える上で基本的モデルは、上述したように幾つかの仮定が置かれている。それを列挙すると、

- ① 堆積後の圧密効果が無視できるほど小さく、相対的の深度が変化しない。
- ② 堆積速度(w)は常に一定である。
- ③ 鉛-210の水圏における滞留時間は堆積年代と比べて小さく、直ちに堆積物に取り込まれる。
- ④ 堆積後に物質移動や流入が無く、堆積物中では鉛-210に関して閉じた系である。
- ⑤ 堆積粒子中のラジウム-226起源の鉛-210(supported Pb-210)はラジウム-226と放射平衡である。
- ⑥ 過去の堆積物表層における鉛-210濃度は現在の表層濃度と同じである。すなわち、 $A_0=A(0)$ 。この場合、フラックス(F)は一定である。等である。これを式で表すと、壊変定数 $\lambda$ (=0.0311)の放射性核種がt年前に堆積物-水境界面において放射能濃度 $A_0$ で堆積し、堆積速度wで堆積が継続して現在深さxにある堆積物の放射能濃度をA(x)とすると、



第3図 鉛-210法の概念図.

$$A(x) = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot x/w), A_0 = A(0) = F/w,$$

$$t = x/w = 1/\lambda \cdot \ln[A(0)/A(x)] \quad (1)$$

$$\ln(A(x)) = -(\lambda/w) \cdot x + \ln(F/w)$$

という関係式になる。

実際の堆積物中における放射性核種の濃度変化パターンを第4図に示した。(a)は直線的に減少する典型的な例,(b)は途中で堆積速度が変化して傾きが変わる例,(c)は表層部が平らである例,(d)は途中で濃度の様々な変化のある例を示している。このように実際の自然界においては様々に変動する環境下で堆積が起こっており、理想状態ではない場合も多いためその解析には頭を悩ませることが多い。しかし、このような放射能濃度の変化からその堆積速度・堆積環境を解明するため様々な仮定とそれに基づくモデルや計算方法が研究されている。それについての詳細は金井(2000b)に譲るとして、ここでは簡単に触れるにとどめる。

### 5. さまざまな堆積モデルと鉛-210核種の分布

堆積モデルを検討する前に、仮定①の「圧密」について触れておく。堆積物は堆積後の続成過程で重力の効果により堆積粒子間の空隙を減らし、その体積を減少させる圧密作用を受ける。このため堆積時の深さ座標と現在の測定試料の深さ座標とに違いが生じ、堆積時の厚みと現在観測される厚みとが異なっている。このような圧密効果を補正するため、Matsumoto(1975)やRobbins and Edgington(1975)は間隙率 $\phi$ を使って深さを補正する式を考案して堆積速度を求めた。

しかし圧密の効果を考慮する場合、長さのディメンションではなく全く別の視点から座標軸を作ることができる。それには圧密作用によって変わらないものを基準にすればよく、堆積粒子の重量による座標が検討された。すなわち、単位面積当たりの粒子の質量に換算して求める積算質量 $x$  (g/cm<sup>2</sup>)を深度 $z$  (cm)の代わりに用いると、一般的な解析法が適用できるのである。

$$x = \int_0^z \rho_s \cdot (1 - \phi) dz \quad (2)$$

ここで  $\rho_s$  は固相密度で、実測値以外に 2.45 (Hermanson, 1990) とか 2.5 (Carpenter *et al.*, 1982) の値が便宜的に使用されることもある。  $\phi$  は間隙率で、 $V$ ,  $V_s$  を堆積物、堆積物固相の体積とすると、

$$\phi = (V - V_s) / V \quad (3)$$

である。これは含水率から求めることができる。さらに泥質堆積物では一般に間隙率が指数関数的に減少することが知られているので、

$$\phi = (\phi_0 - \phi_\infty) \exp(-\alpha \cdot z) + \phi_\infty \quad (4)$$

として近似する事も可能である (Athy, 1930)。 (4) 式の変換によって (1) 式はそのまま使用でき、堆積速度  $w$  は (g/cm<sup>2</sup>/y) を単位として求められる。

### CICモデルとCRSモデル

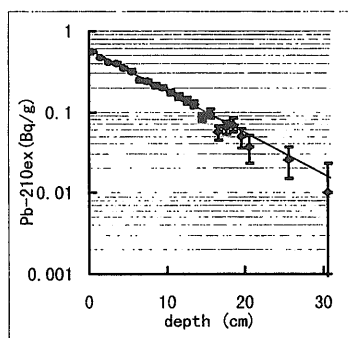
最初に述べたモデルのように、堆積物の供給速度 ( $w$ ) が常に一定で表層での堆積物中鉛-210濃度は常に一定に保たれているというモデルを CIC (Constant Initial Concentration) モデル、または CA (Constant Activity) モデルと呼んでいる。

(1) 式から示されるように深度毎の放射能強度

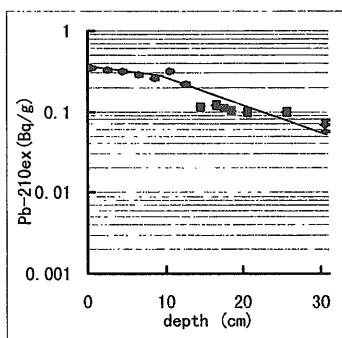
の対数を深度に対してプロットし、最小自乗法で直線近似して得た傾き  $m = -(\lambda/w)$  から平均堆積速度  $w$  を、また、片対数プロットの  $y$  切片 (=  $F/w$ ) から鉛-210のフラックス ( $F$ ) を算出する。傾き  $m$  が大きいと堆積速度は小さい。

このモデルでは堆積物中鉛-210濃度が常に一定であることを仮定しているので、堆積速度が途中で変わって堆積量が変わった場合、鉛-210のフラックスも変わることを意味する。供給時の堆積物中濃度が一定となるように堆積が継続しているのであるならば、途中で堆積速度の変動があった場合にもこのモデルは適応可能である。これは鉛-210の供給が広大な後背地からの堆積物の供給に負っているような堆積場が当てはまるであろう。このモデルでは、堆積物中鉛-210濃度は深度とともに減少する。

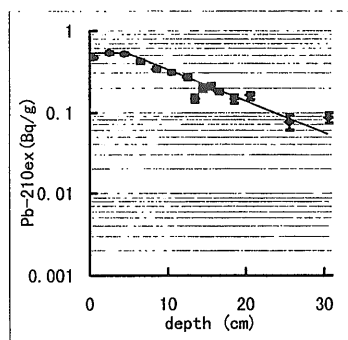
これに対して、鉛-210のフラックス ( $F$ ) が常に一定であるという仮定をおいたモデルを CRS (Constant Rate of Supply) モデル、または CF (Constant Flux) モデルとも呼んでいる (Appleby and Oldfield, 1987; Cochran *et al.*, 1998)。フラックスが



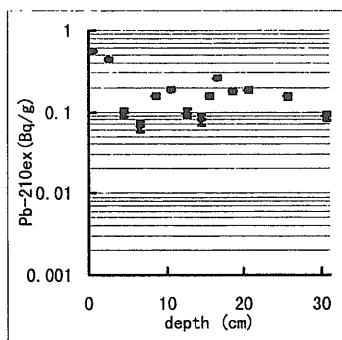
(a) 直線的に減少



(b) 途中で傾きが変化



(c) 表層部が平ら



(d) 様々に変化

第4図 堆積物コアにおける過剰鉛-210 (Pb-210ex) の模式分布図の一例。

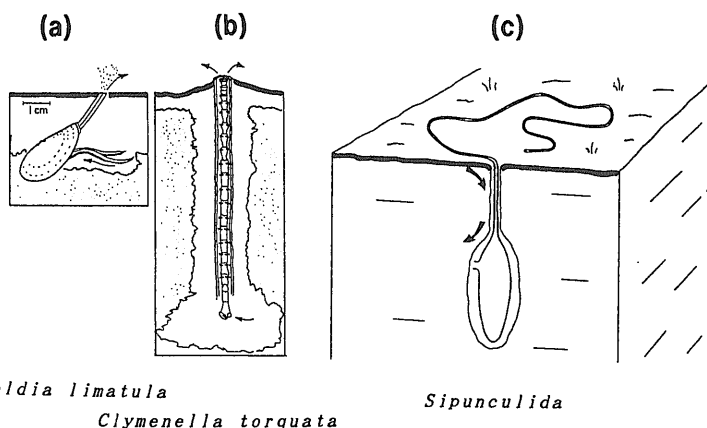
一定であるから、供給される堆積量が増加すると堆積物中の放射能濃度は低濃度に、減少すると高濃度となる。これは、一定もしくは変動する堆積速度の堆積物に、大気からの鉛-210の有効な供給がある場合に相当するのであろう。CICモデルでは堆積物中の鉛-210放射能は常に深度とともに減少しなければならないが、より深い試料の放射能強度が逆転して高くなっている場合でも CRSモデルでは堆積速度が算出できる。(詳細は、金井ほか, 1995; Turner and Delorme, 1996 を参照)。

### 拡散・混合モデル

実際の試料では、上述したようなきれいな直線関係にはならないことが多い。その主な原因として考えられるのは、堆積層の混合や鉛-210の拡散移動である。実際、堆積物の

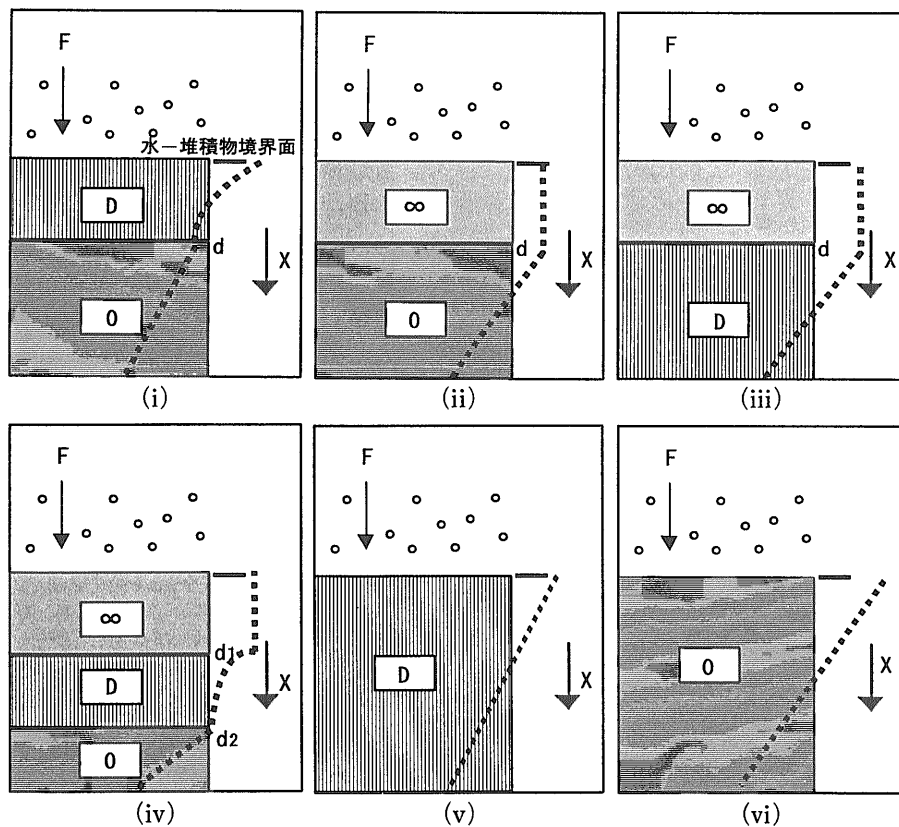
表層には種々の底棲生物が生息しており、その活動によって上下の物理的混合が起こり得る。例えば、第5図に生物活動の模式的スケッチを示したが、底棲生物は堆積物を取り込み吐き出す活動をしている。深海における穴掘り虫などによる物質移動速度は 堆積物3ml/虫/年、乾燥堆積物1.4g/虫 等の値が知られている (Davis, 1974)。また、堆積物0.13-0.45ml/個体/年 (Robbins et al., 1977) という値もあり、生物の種類や環境によってかなり異なっている。堆積物の運搬に伴う浸食や再堆積における混合のような物理的過程もある。さらに、化学的な溶液反応として拡散による移動も考えられ、その様態は複雑である。

生物の活動に関しては比較的ローカルなものともみせるが、物理的過程でも移動距離が短くその移動方向での物質の特徴があまり変わらなければ



第5図 堆積物表層における生物活動を示すスケッチ。底棲生物によって、底質の混合・移動が起きる。(a) *Yoldia limatula*。(b) *Clymenella torquata*。(c) *Sipunculida*。

ローカルな混合と考えると差し支えない。一般に短い時間だと底棲動物の活動は輸送過程として、長い時間でみると拡散過程の混合と見なすことができる (Boudreau, 1986a)。こうしたことから Goldberg and Koide (1962) や Guinasso and Schink



第6図 様々な混合拡散モデルの概念図。堆積層の拡散係数Dによって、点線で示されるような鉛-210分布となる。

(1975)らは、拡散型の2層モデルを提唱した。Officerらは同じ手法で放射壊変の項を入れてモデル化した(Officer, 1982; Officer and Lynch, 1982; 1989)。また, Lerman and Lietzke (1975)は、湖水と堆積物における物質収支を考え、堆積と拡散を考慮したモデルを検討している。

混合過程を拡散のメカニズムで起こるとする拡散混合モデルを、拡散係数Dの取り扱いでまとめてみる。すなわち、拡散がない場合には $D=0$ 、完全混合である場合には $D=\infty$ と扱えばよい。これまでに提案されている混合モデル例を第6図に示し、簡単にその概要を紹介する。なお、海洋底質における拡散係数Dの報告値の一例を第2表に示した。

(i)  $D_1=D, D_2=0$

これはGoldberg and Koide (1962)やChristensen (1982)で提案された2層混合モデルで、表層dまでが係数Dで拡散・混合の影響を受け、それ以下は拡散がないモデルである。(5)、(6)式で表される。

堆積速度 $v$ 及びフラックスが一定と仮定するとその放射能濃度Cは、

$$z < d \quad C = C_2 [K \cdot \exp(a_1 z) + \exp(a_2 z)] \quad (5)$$

$$z > d \quad C = C_3 \exp(-\lambda / v \cdot z) \quad (6)$$

で与えられる(Goldberg and Koide, 1962; Christensen, 1982)。ここで $K \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot C_2 \cdot C_3$ はDによって決まる定数である。しかし、このモデルでは $z=d$ でのフラックスが連続しないという不都合がある(Christensen, 1982)。そこで、野崎(1977)やChristensen (1982)は深度とともに拡散係数が減少するモデルを構築している。

(ii)  $D_1=\infty, D_2=0$

生物による混合(bioturbation)が定常的に堆積物の表層で起こっており、その混合が完全であるような混合モデルは、Berger and Heath (1968)によって提案されている。混合の速さが堆積速度と比べて十分に速い完全混合で、フラックスや堆積速度が一定であると仮定するならば、混合された表層部分は混合のない場合に比べ放射能濃度は低く一定となるが、d以下ではCICモデルと同様に放射能の対数は深度に対して直線的に減少し、しかもその

第2表 海洋底質における拡散係数Dの一例。

拡散混合係数 ( $\text{cm}^2/\text{y}$ )	調査地域	文献
47-140	Washington shelf	Nittrouer <i>et al.</i> (1983/84)
9-44, 24-40	Washington shelf	Carpenter <i>et al.</i> (1982)
10-20	New York Bight	Cochran and Aller (1979)
30	Amazon shelf	DeMaster <i>et al.</i> (1980)
25-35	East China Sea	McKee <i>et al.</i> (1982)
30-60	Valencia shelf	Nittrouer <i>et al.</i> (1982)

傾きの大きさは混合のない場合と同じため、その傾きから堆積速度を算出することができる。しかし、フラックスが一定でない場合にはその扱いは一層複雑となる(Edgington and Robbins, 1976; Robbins *et al.*, 1977)。

(iii)  $D_1=\infty, D_2=D$

ここでは表層dまでが完全混合で、その下が拡散係数Dで混合されるモデルである。(i)と(ii)とを組み合わせた解が得られる。

(iv)  $D_1=\infty, D_2=D, D_3=0$

これは3層のモデルで、表層 $d_1$ までが完全混合で、その下 $d_2$ までが拡散係数Dで混合され、更にその下は混合のないモデルである。(iii)と(i)の組み合わせとして解を求めることができる。

(v)  $D_1=D_2=D$

これは下部まで一様に混合が行われるモデルである。モデル(i)でのフラックスが連続しないという不都合(Christensen, 1982)を改善するため、Nozaki *et al.* (1977)は深部で放射能強度が0となる境界条件の定常的次元方程式を考え、

$$A = A_0 \exp(v / (2D)) [1 - (1 + 4 \lambda D / v^2)^{1/2}] \cdot z \quad (7)$$

を用い、拡散の係数を求めている。

また、同じ解決法の一つとしてChristensen (1982)はDがガウス型に連続的に減少するモデルを提案している。

(vi)  $D=0$

これは混合が全くないモデルで、今までの理想的な堆積過程である。

このように拡散を考慮した場合にも、放射能の対数変化は(7)式のように深度に対して直線的になるので、放射能の対数が深度に対して直線にな



ったからといって直ぐにその傾きを真の堆積速度と決められない。更に、混合効果も圧密効果もどちらも放射能濃度の分布を上部で平らな変化になるようにはたらくので、圧密を考慮しない場合には拡散の効果を過大評価してしまう危険性があり、圧密を考慮した式を用いたり質量換算深度で解析する必要がある (Robbins and Edgington, 1975; Officer and Lynch, 1982; Christensen and Bhunia, 1986)。すなわち、圧密効果を考慮して以下のように積算質量深度座標系に変換すると輸送拡散方程式等は同じ形となり、この解は今までと同様に扱えることになる (Officer and Lynch, 1982)。

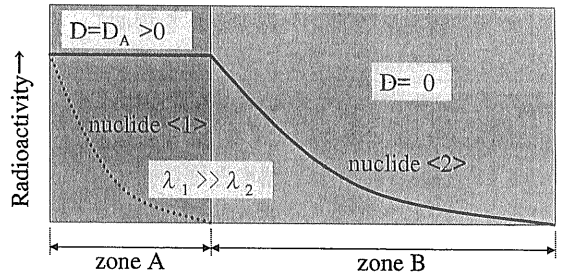
$$x = \int_0^z \rho_s \cdot (1 - \phi) dz' \quad (8)$$

$$w = \rho_s \cdot (1 - \phi) v \quad (9)$$

$$E = [\rho_s \cdot (1 - \phi)]^2 D \quad (10)$$

混合拡散を受けた堆積物中の放射性核種の分布

環境中には鉛-210を初めとして様々な核種が存在している。混合作用は、その程度によってこうした放射性核種の分布に様々な影響を与える。すなわち、堆積速度と注目している放射性核種の半減期によって様々な濃度プロファイルを形成する。例えば、堆積物の混合速度が大きいと半減期の長い核種では混合拡散によって濃度が均一化されてしまう。逆に、半減期の短い核種だと混合する前に深部での減衰が起こるため、濃度の変化が保存されている。第7図はそうした概念図である。ここでは半減期の異なる2種の核種 ( $\lambda_1 \gg \lambda_2$ ) の例を示したが、拡散係数Dが  $D_A \gg 0$  だとすると、混合と壊変との競争になって半減期の短い<1>の核種は



傾き  $m_1 = \sqrt{(\lambda_1/D)}$                        $m_2 = \lambda_2/v$

$$A = A_0 \exp(-v/(2D) [(1 + \lambda D/v^2)^{1/2} - 1] \cdot z)$$

第7図 混合拡散のある堆積物中における放射性核種の濃度プロファイルの概念図。半減期の長い核種は、拡散係数の大きな層では見かけ上濃度一定となってしまう。

表層で減衰が認められる。しかし、半減期の長い<2>の核種はA層で混合拡散の影響を受けるため濃度は一定で変化が見られず、深部でしか減衰する様子は観測されない。

このような特性を逆に利用して、半減期の異なる種々の核種を用いて混合速度が解明される。半減期が24.1日の<sup>234</sup>Thは、親核種の<sup>238</sup>U濃度が湖沼と比べて海洋では高いので、沿岸堆積物に適用されている (Aller and Cochran, 1976)。深海の堆積物には<sup>210</sup>Pbや<sup>137</sup>CsやPu等の人工放射性核種が (Nozaki et al., 1977)、また、沿岸や湖沼では<sup>7</sup>Beの利用もある (Krishnaswami et al., 1980)。一方、湖沼では<sup>137</sup>Csなどの核実験のトレーサーを併用することが多い。第3表に示した核種も半減期の長短によって利用可能であろう。

第3表 トレーサー研究に使用される放射性核種のペア。

ペア核種 radionuclides	娘核種の半減期 half-life of daughter	1日	1月	100年	1万年	100万年
<sup>238</sup> U — <sup>234</sup> Th	24.1 d	■	■			
<sup>210</sup> Pb — <sup>210</sup> Po	138 d	■	■			
<sup>228</sup> Ra — <sup>228</sup> Th	1.9 y		■	■		
<sup>226</sup> Ra — <sup>210</sup> Pb	22.3 y			■	■	
<sup>235</sup> U — <sup>231</sup> Pa	32800 y				■	■
<sup>234</sup> U — <sup>230</sup> Th	75200 y					■

## 極大を持つ変動

一般に生物による混合は表層で起こると考えられるが、深部に極大を持って変化する例も幾つか報告されている (Benninger *et al.*, 1979; Smith and Schafer, 1984; Swinbanks and Shirayama, 1986). Benninger *et al.* (1979) はロングアイランド海峡を調査し、15cm以深では拡散で近似することはできず、そこでの深い穴は核種の分布を変え不連続な分布とすることを初めて明らかにした。彼らは、大きな穴はカニ・エビなどの甲殻類が穴を掘り捨てた跡で、そこに新たに表層の物質が深部にもたらされたのであろうと考えた。このように、ある大きさを有する堆積物が離れた距離に運ばれるというような“non-local exchange”は、Boudreauらによって数学的に扱われている (Boudreau, 1986b; Boudreau and Imboden, 1987)。

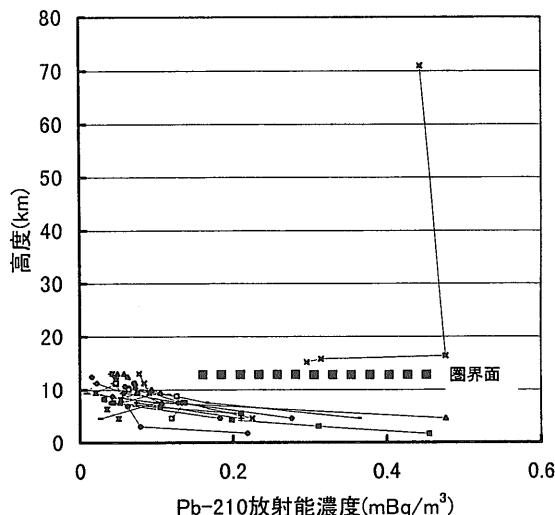
Smith *et al.* (1986/87) も、北東大西洋の深海底質で通常の拡散モデルでは説明できない極大値を持つ変化を見いだしており、*Sipunculida* が表層の有機質の多い堆積物を取り込み深部の肛門から排泄するという、「逆コンベアーベルト」モデルともいえる排泄モデルを提唱した。その後の観測では *Sipunculida* が激減しているのが確認されており、その作用は最近のものに限られ、しかも生物学的な拡散ではないことがわかった。また、内生動物の *foraminifera* によると考えられる下方輸送に起因する極大変化を太平洋堆積物で確認している (Swinbanks and Shirayama, 1986)。

一方、生物活動でなく鉛直方向の運搬による不整合やタービダイトによって下部のピークが形成される可能性もある。これらは大規模なイベントであるので、その近傍からのコアやインベントリーのチェックによって区別することができる (Smith *et al.*, 1986/87)。

## 6. 鉛-210のフラックス

### 6.1 大気中の鉛-210

鉛-210はラドン-222から5回の崩壊 ( $3\alpha + 2\beta$ ) を経てから生ずるが、そのラドンはラジウム-226から生じている。ラドンは気体であるから、大気中に一様に分布していると期待されるが、実際は種々の分布と変動をしている。平面的にもまた鉛直方



第8図 大気中における鉛-210濃度の鉛直分布の一例。圏界面までは減少していき、成層圏では再び高くなっている (Moore *et al.*, 1973)。

向にも濃度分布を持っている。大気中でのラドン濃度は、高濃度ラドンが肺ガンを引き起こす可能性が高いということもあり (例えば、金井 (1991) を参照)、近年多くの測定がなされている。

鉛-210濃度については、西部北太平洋 (Tsunogai *et al.*, 1988) や北太平洋 (横田・角皆, 1991)、中国大陸内部 (土井・佐藤, 1995)、東部-中西部北アメリカ (Graustein and Turekian, 1986)、西部北大西洋・中部グリーンランド (Boyle *et al.*, 1994)、ニューハーベンコネチカット州・バーミューダ諸島 (Turekian *et al.*, 1983) 等での報告があるが、いずれも  $0.1 \text{ mBq/m}^3$  のレベルである。一方、陸上である東部-中西部北アメリカでは、 $1-0.5 \text{ mBq/m}^3$  という。このように海洋上における大気中の鉛-210フラックスは、陸上と比べラドンの供給がほとんどないため、外洋ほど減少する (Nozaki *et al.*, 1976)。北太平洋では約  $10-30 \text{ mBq/cm}^2/\text{y}$  程度のフラックスと見積もられている。

大気中における鉛直方向の鉛-210の分布は、北米大陸中西部におけるプロファイル (Poet *et al.*, 1972; Moore *et al.*, 1973) やポーランドにおけるプロファイルなどが報告されている (土井・佐藤, 1992)。その一例を第8図に示した。前者では高度とともに指数関数的に大きく減少しているが、後者ではその変化は小さい。成層圏下部で再度極大と

なった後、成層圏内では高度とともに減少するという。大気中では鉛-210やその短寿命の前駆核種はエアロゾルに付着し、降水やドライフォールアウトとして大気から除去されるが、大気中での滞留時間は1週間以内とみられている(Poet *et al.*, 1972)。また、土壌への沈降速度と大気表層濃度との比は、東部-中西部北アメリカで $0.62 \pm 0.03 \text{ cm/s}$ という値が報告され、そこでの対流圏エアロゾルの滞留時間は4.8日と推定されている(Graustein and Turekian, 1986)。

石川県金沢大学にて浮遊塵中の鉛-210の月別変動を測定したところ、3-5月の春にピークがあり、降雨量変動との逆相関性が認められ、降雨による洗浄効果が推定されている。鉛-210濃度の変動は3-5倍にも及び、気圧配置や気団による影響が大きい。平均としては $0.6 \text{ Bq/m}^3$ である。南極では土壌が氷雪に覆われているためラドンの放出も少なく鉛-210は半分程度であったという(多田ほか, 1986)。

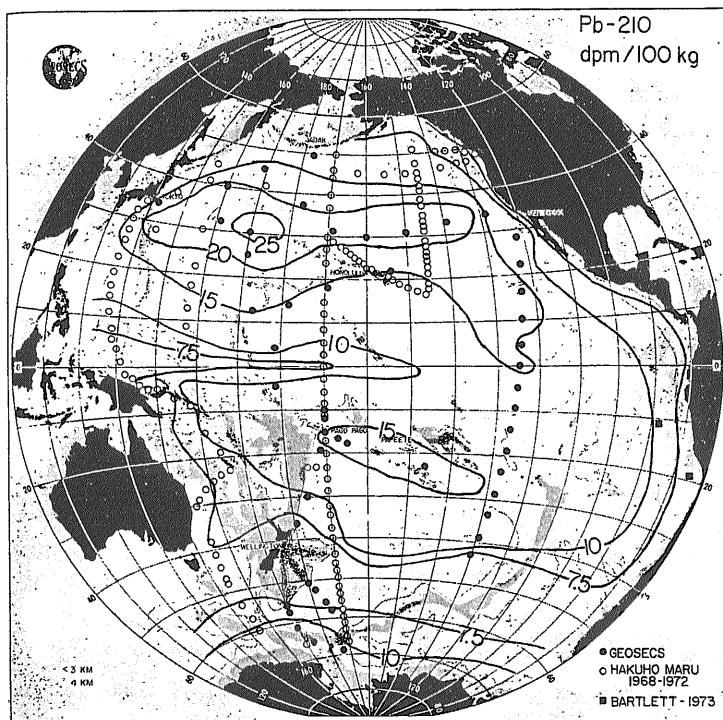
## 6.2 湖水・海水中の鉛-210

大気中の鉛-210は、雨水やドライフォールアウトとして地表面に落ちる。水中の滞留時間に関しては、3.の堆積年代測定法の仮定③に関係して重要である。湖沼は水深がそれほどないため、湖面から比較的早く湖底にまで到達すると考えられる。しかし、湖内では上下層の混合や湖水の動きなどに予想外なものがあるので、注意が必要である。特に特定の場所に堆積物が集まるフォーカシングには、湖水の動きに注目する必要がある。Lerman and Lietzke (1975)は、湖水と堆積物における物質収支を考え、堆積と拡散を考慮したモデルを検討している。

一方、太平洋の海水表面における鉛-210濃度分布はNozaki *et al.* (1976)によって報告されている(第9図)。それによると、沿岸域よりも外洋の方が高めとなっており、大気中の鉛-210フラックスが外洋で低下するのに対して興味深い結果である。海洋では水深が数千メートルということも多く、海水面に落ちた鉛-210は堆積するまでに種々の過程

を経て、マリンスノーと呼ばれるくらい大きな粒子となって深海底に堆積する。海洋から海底への物質の除去過程は物質循環において大きな作用をしている。その挙動については、角皆や野崎らのグループが精力的な解明をしている。この場合にも鉛-210をはじめとする放射性核種は、物質輸送のトレーサーとして有用な役割を果たしており、海水中でのスカベンジングモデルが幾つか提案されている(角皆, 1991)。

また、海水中における沈降粒子の一つとして、プランクトンがある。バルクのプランクトンは $0.02-0.08 \text{ Bq/g}$  (dry)程度の鉛-210濃度を有するが(Bennet and Carpenter, 1979)、動物プランクトンの糞粒はそれよりも幾分高いという(Beasley *et al.*, 1978)。このような違いは、堆積物に対するフラックスの不均質性をもたらす可能性がある。



第9図 太平洋の海水表面における鉛-210濃度分布 (Nozaki *et al.*, 1976)による: Elsevier Scienceの許可を得て転載)。外洋で高くなっている領域がある。

### 6.3 堆積物中の鉛-210と鉛-210フラックスの起源

堆積年代を求めるモデルでは、堆積物表層の鉛-210のフラックスが一定であるかどうかは仮定⑥と絡んでモデル設定の上で一つの大きな鍵となっている。実際、測定法の概要で述べたようにフラックスは大気から堆積物に一定の速度で供給されているとは限らない。

大気から除去された鉛-210は、大気からの直接的フォールアウトとして堆積するのと同様に、いったん地表の集水域に落ちた後に運搬されて堆積物に付加される場合との二つの道筋をたどる。どちらの場合もセシウム-137と同様に細粒の堆積物によく吸着する (Francis and Brinkley, 1976; Nitrouer *et al.*, 1979; Evans *et al.*, 1983; Cremers *et al.*, 1988; Comans *et al.*, 1991; Bacon *et al.*, 1994)。例えば、ベンガル盆地の堆積物では鉛-210は2 μm以下、セシウム-137は10 μm以下の部分によく見いだされる (Goodbred and Kuehl, 1998)。このように堆積物の性状の相違によって放射能濃度に違いが生じる可能性があり、同様な環境下で吸着が起こったとしても濃度は変化する。このため、堆積相の変化するコアで放射能変化をみる場合には注意が必要であり、特に河口域の堆積物や季節変動や洪水のような不定期な出来事によってフラックスが大きく変動するケースでは一層複雑である。Goodbred and Kuehl (1998)はガンジス-ブラマプトラ川の氾濫原やデルタ地域でのPb-210, Cs-137の分布を調べ、生データを直径<4 μmのフラクションで規格化して堆積環境の検討をしており、こうしたデータ処理も場合によっては必要であろう。

問題となるのは堆積物の粒度だけではなく、堆積物の化学組成も関与する。アメリカ北東部のサスケハナ川周辺では、大気からの鉛-210が有機質の多い土壤に効率的に捕らえられ、土壤浸食によって運搬されるという (Lewis, 1977)。一方、土壤のみならず鉄・マンガン水酸化物にも捕捉されるため、これらの影響が大きいことをMegumi (1978)は指摘している。Bacon *et al.* (1976)も水和鉄・マンガン酸化物が鉛-210のスカベンジング除去に効果的であるとしている。Carpenter *et al.* (1981)は、ワシントン海岸の海底溪谷から得た試料に選択的

化学溶出法を用い、水和鉄・マンガン酸化物をよく溶かす塩酸ヒドロキシルアミンでは(92±3)%, 結晶質鉄酸化物をよく溶かすクエン酸/ニチオン酸では(27±1)%の鉛-210が溶出することを示し、水和鉄・マンガン酸化物が鉛-210のスカベンジング除去に大きく寄与していることを示した。事実、マンガン団塊やマンガンクラストのような海底堆積物中における安定鉛の存在形態に関しても、水和鉄・マンガン酸化物との共存が認められている。このように、フラックスは堆積物の化学組成によっても変動する可能性がある。

この他にも、鉛-210のフラックスは混合作用によっても増大する。それは表層の堆積物が再懸濁によって溶存物質との接触時間が増大し、その結果粒子のスカベンジング効率も上昇するからである。また、底棲動物の活動によって表面下のMn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>が堆積物-水境界にまで移動してそこに沈殿し、鉛-210等を吸着することも一因である (Aller, 1978)。

## 7. 浸食・運搬される堆積物と鉛-210

このように、トレーサーとしての放射性核種は大気からのフォールアウトと集水域からの付加との二つの大きな起源を有するため、全インベントリーからフォールアウト起源のインベントリーを差し引いて集水域からの付加を見積もることが可能である。これらは堆積物と結合しており、インベントリーは平均した付加量となる。鉛-210とセシウム-137の両方を使用することで、複雑な環境下での堆積過程や移動・運搬メカニズムの解明が試みられている (He and Walling, 1996; Wallbrink and Murray, 1996; Goodbred and Kuehl, 1998)。

湖では河川から運ばれる懸濁物と湖面での降下物の区別が必要である。大きな湖では流域の影響は少ないが、集水域/湖面比の大きな湖や滞留時間の小さな集水域のようなどころでは流域の影響が大きく、フラックスとしてはその集水域に降下した量の含量となるからである。この過程を滞留時間T<sub>D</sub>をパラメータとして、流域面積A<sub>D</sub>、流域におけるフラックスをΦ、流域での量をLとすると (McCall *et al.*, 1984),

$$dL/dt = A_D \cdot \Phi - (\lambda + 1/T_D) \cdot L \quad (11)$$

$$L = 1/\beta \cdot \exp(-\beta t) \cdot \int_0^t A_D \cdot \Phi \cdot \exp(\beta t) dt$$

$$\beta = \lambda + 1/T_D \quad (12)$$

ある深さ  $x_k$  での放射能  $A_k$  は、堆積速度  $w$  とすると、  
 $A_k = (\text{const.}) / (t_{k+1} - t_k) \int_{t_k}^{t_{k+1}} L(t) \exp(-\lambda t) dt$   
 $t_k = x_k/w \quad (13)$

この解は、実測値をコンピュータを用いて解析し、最適にフィットする  $T_D$  と  $w$  を求める。

また、Smith and Ellis (1982) は、カナダのサゲネ・フィヨルドの堆積物を調査し、Pb-210, Cs-137, Pu 等の運搬・移動過程を検討している。細粒の粘土堆積物だが河川流量の増加する時期に特異的な粗粒シルト・砂質堆積物が堆積しており、鉛-210濃度は河川流量の変化と逆相関を示した。堆積速度 ( $w$ ) が懸濁物質量に直接的に関係するとすれば、懸濁物負荷量  $Q$  は  $K$  を定数とすると川の流量速度  $D$  と以下の関係になる。

$$w \doteq Q = K \cdot D^{-s} \quad (14)$$

このような季節毎の変動にも係わらず、鉛-210のフラックスが一定と仮定して規格化することでCs-137, Pu等のフラックスの推定が可能である。彼らは土壤浸食による粒子に由来する核種と大気由来のものに分けて考える運搬モデルで、セシウムやプルトニウムのフラックス変化をモデル化した。Cs-137を例にして、水域の面積を  $A_w$ 、流域盆地の面積を  $A_{DB}$ 、降下フラックスを  $I_{Cs-137}(t)$ 、土壤インベントリーを  $[A_{Cs-137}]_{soil}(t)$ 、浸食・移動の一次速度定数を  $\lambda_{DB}$  とすると、水系での単位面積当たりのフラックス  $S_{Cs-137}(t)$  は、

$$S_{Cs-137}(t) = I_{Cs-137}(t) + \lambda_{DB} A_{DB} [A_{Cs-137}]_{soil}(t) / A_w \quad (15)$$

フラックス = 降下フラックス + 盆地から水系に移行したフラックス  
 $\lambda_w$  を水柱 (water column) での移流・堆積等の幅広い物理化学過程による除去の速度定数とすると、

$$d[A_{Cs-137}]_w(t)/dt = S_{Cs-137}(t) - (\lambda_w + \lambda_{Cs-137}) [A_{Cs-137}]_w(t) \quad (16)$$

水柱でのインベントリー変化 = フラックス - 除去・壊変の变量  
これを解くと

$$[A_{Cs-137}]_w(t) = \exp(-(\lambda_w + \lambda_{Cs-137})t) \cdot \int_0^t \{I_{Cs-137}(t) + \lambda_{DB} A_{DB} [A_{Cs-137}]_{soil}(t) / A_w\} \exp((\lambda_w + \lambda_{Cs-137})t) dt \quad (17)$$

この積分は時間を少しずつ変化させて積算計算を行い、最終的な堆積物へのフラックスは、

$$F_{Cs-137}(t) = \lambda_s [A_{Cs-137}]_w(t) \quad (18)$$

となる。ここで、 $\lambda_s$  は堆積物でのセシウム-137堆積の一次速度定数である。鉛-210についてもフラックスの変化は、

$$F_{Pb-210ex}(t) = [\lambda_s / (\lambda_w + \lambda_{Pb-210})] (I_{Pb-210ex}(t) + \lambda_{DB} A_{DB} [A_{Pb-210ex}]_{soil}(t) / A_w) \quad (19)$$

になるという。彼らはこのような計算式を用いて、調査地域におけるセシウム-137の水柱での滞留時間を1年、流域の土壌での滞留時間を1,500年と見積もっている。また、 $f = \lambda_s / \lambda_w$  を水柱から堆積物に移動する間における核種の分別を示すものとしてフォーカシングファクターと名付け、フィヨルドで14.4という値を得ている。

Wallbrink and Murray (1996) も降下履歴の異なる鉛-210とセシウム-137との鉛直分布を用い、インベントリー比から土壤流失を検討している。

## 8. 終わりに

本稿では、鉛の地球化学、特にウラン系列に属する鉛-210に焦点を当て、その主たる応用である堆積年代測定法について紹介をし、更に鉛-210を物質循環のトレーサーとして利用する方法や土壤浸食のトレーサーとして利用する方法があることを示してきた。何れも明らかにする現象のタイムスケールと、鉛-210の半減期(22.3年)とがうまくマッチしているからである。ウラン系列核種には鉛-210以外にも様々な半減期を持つ核種が存在しており、これらの半減期と化学特性をうまく利用して、地質現象を解明するためのトレーサーとして幅広く応用が広まることを今後期待したい。

また、鉛-210は本文中でも述べたように大気浮遊塵とともに地表にもたらされている。日本列島では、春期に中国大陸内部から黄砂が飛んできており、その影響が日々の生活にも影響を及ぼしている。今年(2000年)は中国において例年以上に黄砂の発生が多く、日本でも中国からの黄砂で空が薄曇ったりする日が多かった。鉛-210も黄砂の挙動を解明するトレーサーとして有効な働きをなすであろう。このような大陸起源の風送ダストについての系統的研究はまだ始められたばかりであり、それについてはまた別の機会に紹介したいと思う。

最後に、本拙文に対し当所佐藤岱生氏から貴重

なご意見をいただいた。ここに記して感謝申し上げます。

### 文 献

- Aller, R. C. (1978) : *Amer. J. Sci.*, 278, p.1,185-1,234.
- Aller, R. C. and Cochran, J. K. (1976) : *Earth Planet. Sci. Lett.*, 29, p.37-50.
- Appleby, P. G. and Oldfield, F. (1987) : *Catena*, 5, p.1-8.
- Athy, L. F. (1930) : *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 14, p.1-24.
- Bacon, M. P., Spencer, D. W. and Brewer, P. G. (1976) : *Earth Planet. Sci. Lett.*, 32, p.277-296.
- Bacon, M. P., Belostock, R. A. and Bothner, M. H. (1994) : *Deep-Sea Res.*, 41, p.511-535.
- Beasley, T. M., Heyraud, M., Higgs, J.J.W., Cherry, R. D. and Fowler, S. W. (1978) : *Mar. Biol.*, 44, p.325-338.
- Bennet, J. T. and Carpenter, R. (1979) : *Coastal Mar. Sci.*, 8, p.127-140.
- Benninger, L. K., Aller, R. C., Cochran, J. K. and Turekian, K. K. (1979) : *Earth Planet. Sci. Lett.*, 43, p.241-259.
- Berger, W. H. and Heath, G. R. (1968) : *J. Mar. Res.*, 26, p.134-143.
- Boudreau, B. P. (1986a) : *Amer. J. Sci.*, 286, p.161-198.
- Boudreau, B. P. (1986b) : *Amer. J. Sci.*, 286, p.199-238.
- Boudreau, B. P. and Imboden, D.M. (1987) : *Amer. J. Sci.*, 287, p.693-719.
- Boutron, C. F., Candelone, J.P. and Hong, S. (1994) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, p.3,217-3,225.
- Boyle, E. A., Sherrill, R.M. and Bacon, M.P. (1994) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, p.3,227-3,238.
- Carpenter, R., Peterson, M. L. and Bennett, J. T. (1981) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, p.1,155-1,172.
- Carpenter, R., Peterson, M. L. and Bennett, J. T. (1982) : *Mar. Geol.*, 48, p.135-164.
- Christensen, E. R. (1982) : *J. Geophys. Res.*, 87, p.566-572.
- Christensen, E. R. and Bhunia, P.K. (1986) : *J. Geophys. Res.*, 91, p.8,559-8,571.
- Cochran, J. K., Frignani, M., Salamanca, M., Bellucci, L. G. and Guerzoni, S. (1998) : *Mar. Chem.*, 62, p.15-29.
- Comans, R.N.J., Haller, M. and DePreter, P. (1991) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, p.433-440.
- Cremers, A., Elsen, A., DePreter, P. and Maes, A. (1988) : *Nature*, 335, p.247-249.
- Crozaz, G., Picciotto, E. and DeBrueck, W. (1964) : *J. Geophys. Res.*, 69, p.2,597-5,604.
- Davis, R. B. (1974) : *Limnol. Oceanogr.*, 19, p.466-488.
- 土井妙子・佐藤 純 (1992) : *Radioisotopes*, 41, p.59-60.
- 土井妙子・佐藤 純 (1995) : *Radioisotopes*, 44, p.701-709.
- Edgington, D. N. and Robbins, J. A. (1976) : *Environ. Sci. Technol.*, 10, p.266-274.
- Erel, Y., Patterson, C. C., Scott, M. J. and Morgan, J. J. (1990) : *Chem. Geol.*, 85, p.383-392.
- Evans, D. W., Alberts, J. J. and Clark, R. J. (1983) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, p.1,041-1,049.
- Francis, C. W. and Brinkley, F. S. (1976) : *Nature*, 260, p.511-513.
- Goldberg, E. D. and Koide, M. (1962) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, p.417-445.
- Goodbred, S. L. Jr. and Kuehl, S. A. (1998) : *Sed. Geol.*, 121, p.239-258.
- Graustein, W. C. and Turekian, K. K. (1986) : *J. Geophys. Res.*, 91, p.14,355-14,366.
- Guinasso, M. L. Jr. and Schink, D. (1975) : *J. Geophys. Res.*, 80, p.3,032-3,043.
- 原田 晃・田口和典・角皆静男 (1986) : *地球化学*, 20, p.103-105.
- 原田 晃 (1989) : *地球化学*, 23, p.1-12.
- He, Q. and Walling, D. E. (1996) : *J. Environ. Radioactivity*, 30, p.117-137.
- Hermanson, M. H. (1990) : *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, p.1,443-1,451.
- 金井 豊 (1990) : *地質ニュース*, no.426, p.34-41.
- 金井 豊 (1991) : *地質ニュース*, no.446, p.33-46.
- 金井 豊 (1993) : *地質ニュース*, no.469, p.49-55.
- 金井 豊 (1996) : *地質ニュース*, no.508, p.48-61.
- 金井 豊 (2000a) : *地質ニュース*, no.554, p.17-29.
- 金井 豊 (2000b) : *地球化学*, 34, p.23-39.
- 金井 豊・井内美郎・片山 肇・斎藤文紀 (1995) : *地調月報*, 46, p.225-238.
- 兼岡一郎 (1978) : *地球年代学的手法*. 地球年代学 (小嶋 稔・斎藤常正編). 岩波講座 地球科学6, 岩波書店.
- Keisch, B. (1968) : *Science*, 160, p.413-415.
- Koide, M., Soutar, A. and Goldberg, E. D. (1972) : *Earth Planet. Sci. Lett.*, 14, p.442-446.
- Koide, M., Bruland, K. and Goldberg, E. D. (1973) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, p.1,171-1,187.
- Krishnaswami, S., Lal, D., Martin, J. M. and Mrybeck, M. (1971) : *Earth Planet. Sci. Lett.*, 11, p.407-414.
- Krishnaswami, S., Benninger, L. K., Aller, R. C. and VonDamm, K. L. (1980) : *Earth Planet. Sci. Lett.*, 47, p.307-318.
- Lerman, A. and Lietzke, T. A. (1975) : *Limnol. Oceanogr.*, 20, p.497-510.
- Lewis, D. M. (1977) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, p.1,557-1,564.
- 松本英二 (1975) : *地質学雑誌*, 81, p.301-305.
- Matsumoto, E. (1975) : *Geochem. J.*, 9, p.167-172.
- 松本英二 (1983) : *地球化学*, 17, p.27-32.
- Matsumoto, E. (1987) : *山陰地域研究*, 3, p.187-194.
- Matsumoto, E. and Wang, C.S. (1977) : *J. Geophys. Res.*, 82, p.5,477-5,482.
- 松本英二・横田節哉 (1977) : *地球化学*, 11, p.51-57.
- McCall, P. L., Robbins, J. A. and Matisoff, G. (1984) : *Chem. Geol.*, 44, p.33-65.
- Megumi, K. (1978) : *Nature*, 274, p.885-887.
- Monna, F., Mathieu, D., Marques, A. N. Jr., Lancelot, J. and Bernat, M. (1996) : *Anal. Chim. Acta*, 330, p.107-115.
- Monna, F., Hamer, K., Leveque, J. and Sauer, M. (2000) : *J. Geochem. Explor.*, 68, p.201-210.
- Moore, H. E., Poet, S. E. and Martell, E.A. (1973) : *J. Geophys. Res.*, 78, p.7,065-7,075.
- Murozumi, M., Chow, T. J. and Patterson, C.C. (1969) : *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, p.1,247-1,294.
- Nittrouer, C. A., Sternberg, R. W., Carpenter, R. and Bennet, J. T. (1979) : *Mar. Geol.*, 31, p.297-316.
- 野崎義行 (1977) : *地質学雑誌*, 83, p.699-706.
- Nozaki, Y. and Tsunogai, S. (1976) : *Earth Planet. Sci. Lett.*, 32, p.313-321.
- Nozaki, Y., Thomson, J. and Turekian, K. K. (1976) : *Earth Planet.*

- Sci. Lett., 32, p.304-312.
- Nozaki, Y., Cochran, J. K., Turekian, K. K. and Keller, G. (1977) : Earth Planet. Sci. Lett., 34, p.167-173.
- Nozaki, Y., Horibe, Y. and Tsubota, H. (1981) : Earth Planet. Sci. Lett., 54, p.203-216.
- Nozaki, Y., Yang, H. S. and Yamada, M. (1987) : J. Geophys. Res., 92, p.772-778.
- Officer, C. B. (1982) : Mar. Geol., 46, p.261-278.
- Officer, C. B. and Lynch, D. R. (1982) : Earth Planet. Sci. Lett., 61, p.55-62.
- Officer, C. B. and Lynch, D. R. (1989) : Estuarine Coastal Shelf Sci., 28, p.1-12.
- Poet, S. E., Moore, H. E. and Martell, E. A. (1972) : J. Geophys. Res., 77, p.6,515-6,527.
- Rama, Koide, M. and Goldberg, E. D. (1961) : Science, 134, p.98-99.
- Ritson, P. I., Esser, B. K., Niemeyer, S. and Flegal, A. R. (1994) : Geochim. Cosmochim. Acta, 58, p.3,297-3,305.
- Robbins, J. A. and Edgington, D. N. (1975) : Geochim. Cosmochim. Acta, 39, p.285-304.
- Robbins, J. A., Krezoski, J. R. and Mozley, S. C. (1977) : Earth Planet. Sci. Lett., 36, p.325-333.
- Rosman, K. J. R., Chisholm, W., Boutron, C. F., Candelone, J. P. and Hong, S. (1994) : Geochim. Cosmochim. Acta, 58, p.3,265-3,269.
- Shirahata, H., Elias, R. W. and Patterson, C. C. (1980) : Geochim. Cosmochim. Acta, 44, p.149-162.
- Smith, J. N. and Ellis, K. M. (1982) : Geochim. Cosmochim. Acta, 46, p.941-954.
- Smith, J. N., and Schafer, C. T. (1984) : J. Mar. Res., 42, p.1,117-1,145.
- Smith, J. N., Boudreau, B. P. and Noskin, V. (1986/87) : Earth Planet. Sci. Lett., 81, p.15-28.
- Swinbanks, D. D. and Shirayama, Y. (1986) : Nature, 320, p.354-358.
- 多田哲郎・趙蘭才・小林和久・坂上正信 (1986) : 地球化学, 20, p.98-102.
- To, D. (1993) : Anal. Chem., 65, p.2,701-2,703.
- Tommasini, S., Davies, G. R. and Elliott, T. (2000) : Appl. Geochem. 15, p.891-900.
- 角皆静男 (1991) : 地球化学, 25, p.1-16.
- Tsunogai, S., Kurata, T., Suzuki, T. and Yokota, K. (1988) : J. Atmos. Chem., 7, p.389-407.
- Turekian, K. K., Benninger, L. K. and Dion, E. P. (1983) : J. Geophys. Res., 88, p.5,411-5,415.
- Turner, L. J. and Delorme, L. D. (1996) : Environ. Geol., 28, p.78-86.
- Wallbrink, P. J. and Murray, A. S. (1996) : Soil Sci. Soc. Amer. J., 60, p.1,201-1,208.
- Windom, H. L. (1969) : Geol. Soc. Amer. Bull., 80, p.761-782.
- 山根登 (1977) : 微量元素-環境科学特論- 産業図書.
- 横田喜一郎・角皆静男 (1991) : 地球化学, 25, p.59-68.

---

KANAI Yutaka (2000) : Geochemistry of lead, especially sedimentological application of lead-210.

---

< 受付 : 2000年6月13日 >