

氏名	モハマド ルトゥファイ フィルダウス Mochamad Lutfi Firdaus
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第3203号
学位授与の日付	平成19年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Determination of Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W in seawater and its oceanic distribution (海水中 Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W の定量及び海洋における分布)
論文調査委員	(主査) 教授 宗林由樹 教授 中原勝 教授 磯田正二

### 論文内容の要旨

周期表上で隣接する元素である Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W は, high field strength elements (HFSE) として知られており, 固体地球化学において多くの研究者の注目を集めてきた。海洋において, 4 価の Zr, Hf と 5 価の Nb, Ta はヒドロキソ錯体を形成する不溶性元素である。一方, 6 価の Mo, W はオキソ酸イオンとして存在する。申請者は, 海水中のこれら 6 元素を同時に分析できる方法を開発し, 西部北太平洋における分布を明らかにした。

開発した方法は, キレート吸着剤カラム濃縮-ICP 質量分析法である。申請者は, 8-ヒドロキシキノリンを官能基とするキレート吸着剤 TSK-8HQ に着目した。このキレート吸着剤をカラムに詰め, 閉鎖式濃縮系を構築した。pH5.2 に調整した試料溶液をカラムに通すと, 6 元素を定量的に捕集できた。捕集された元素は, 5MHF によって定量的に溶離された。この操作により, 目的元素を海水主要成分から効果的に分離できた。HF を除去し, さらに濃縮倍率を高めるために, 閉鎖式乾固系を用いて溶出液を蒸発乾固した。残渣を 0.5M HNO<sub>3</sub> に溶解し, この溶液を ICP 質量分析装置に導入して Zr, Hf, Nb, Ta, W を定量した。比較的濃度の高い Mo は, ICP 発光分析法によって定量した。目的元素を試料 250 mL から 50 倍濃縮することで, 海水濃度の測定が可能となった。操作ブランクは 0.35 pmol/kg Zr, 0.009 pmol/kg Hf, 0.19 pmol/kg Nb, 0.005 pmol/kg Ta, 0.92 nmol/kg Mo, 0.37 pmol/kg W であり, 精度は 2-4% であった。本法により, 海水中 Nb, Ta の分析法が初めて確立された。また, 本法は従来報告された Zr, Hf, W の分析法に比べて, 検出限界や精度の点で優れていた。

西部北太平洋で採水した海水試料に本法を適用した。海水試料の一部は, 孔径 0.2 mm のフィルターでろ過した後, HCl, HF を加えて保存し, 溶存態 (D) 金属の分析に用いた。海水試料の別の一部は, 未ろ過のまま HCl, HF を加えて保存し, 酸可溶態 (AD) 金属の分析に用いた。置換活性粒子態 (LP) は, AD と D の差として求めた。D-Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W は, K1 (51°N, 165°E), K2 (47°N, 160°E), KNOT (44°N, 155°E), 35N (35°N, 160°E) の 4 測点で測定した。LP-Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W は, K1, K2, 35N の 3 測点で測定した。

D-Zr, Hf, Ta 濃度は, 海水深度とともに増加した。D-Nb は, 表層海水でわずかに減少した。一方, D-Mo, W は, 鉛直的にほぼ一様に分布していた。D-Zr, Hf, Nb, Ta, W の濃度範囲は, それぞれ 31-275, 0.14-0.95, 4.0-7.2, 0.08-0.29, 40-51 pmol/kg であり, D-Mo の濃度範囲は 97-105 nmol/kg であった。LP-Zr, Hf, Nb, Ta は, おおむね AD の 10% ほどであり, 海底直上で 25% まで増加した。LP-Nb は表層でも極大を示した。一方, Mo, W では, LP は無視できる濃度であった。

申請者は, 海水に加えて雨水, 温泉水, 河川水などについても溶存濃度を測定した。その結果, Zr/Hf, Nb/Ta, Mo/W 比は, 多くの岩石・鉱物中で比較的狭い範囲にあるが, 水圏では大きく変動することを見出した。一般に, これらの比は, 地殻 < 河川水 < 沿岸海水 < 外洋海水の順に増加した。

申請者は, 以上の結果をもとに, 各溶存元素の海洋平均滞留時間 ( $\tau$ ) を推定した。 $\tau$  は, Zr では 4,700 y, Hf では 2,200 y, Nb では 5,100 y, Ta では 3,900 y, Mo では 735,000 y, W では 14,000 y であった。

## 論文審査の結果の要旨

4族のジルコニウム、ハフニウムと5族のニオブ、タンタルは、海水中でヒドロキソ錯体を形成する。これらは粒子に吸着されやすく、溶存濃度はpmol/kgレベル以下である。分析においても、これらの元素は容器等に吸着しやすく、取り扱いが難しい。特にニオブ、タンタルについては、信頼できる分析法は報告されていなかった。申請者は、上記4元素と6族のモリブデン、タングステンの同時濃縮に、8-ヒドロキシキノリンを官能基とするキレート吸着剤を用いるカラム濃縮法が有効であることを見出した。6元素をpH5.2に調整した海水試料から捕集し、5MHFで溶離することで、定量的な回収を可能にした。また、徹底的なクリーン技術により、前処理から定量までにおける目的元素の汚染混入（コンタミネーション）を排除した。その結果、検出限界は海水試料250 mLを用いるときハフニウム、タンタルに対して0.009 pmol/kg、精度はすべての元素に対して2-4%という、最先端の超微量分析法を確立した。

申請者は、開発した分析法を用いて、西部北太平洋における6元素の溶存態、酸可溶態、および置換活性粒子態の鉛直分布を明らかにした。ニオブ、タンタルの精密な分布と6元素の置換活性粒子態の分布は、本研究によって初めて明らかにされた。溶存態ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、タングステンの分布は従来の報告と調和的であり、本研究のデータは信頼性が高い。これらは、海洋地球化学にとって貴重な基礎データである。

さらに、申請者は雨水、温泉水、河川水などについても6元素の溶存濃度を測定した。その結果、ジルコニウム/ハフニウム、ニオブ/タンタル、モリブデン/タングステン比は、多くの岩石・鉱物中で比較的狭い範囲にあるが、水圏では大きく変動することを見出した。一般に、これらの比は、地殻<河川水<沿岸海水<外洋海水の順に増加した。申請者は、以上の結果をもとに、各溶存元素の海洋平均滞留時間( $\tau$ )を推定した。 $\tau$ は、ジルコニウムでは4,700 y、ハフニウムでは2,200 y、ニオブでは5,100 y、タンタルでは3,900 y、モリブデンでは735,000 y、タングステンでは14,000 yであった。

本研究は、4族のジルコニウム、ハフニウムから6族のモリブデン、タングステンへと化学的な性質が変化するのに対応して、海洋における分布や平均滞留時間が系統的に変化することを示している。これは海洋における物質循環を解明する上で重要な成果である。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。