

学位論文の要約

題目 亜寒帯北太平洋とインド洋におけるジルコニウム、ニオブ、ハフニウム、タンタルの海洋地球化学

氏名 植木 隆太

序論

ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta) は、価数が高いイオンとなるため造岩鉱物の結晶に入り込みにくく、不適合元素と呼ばれる。海水中の濃度比 Zr/Hf と Nb/Ta は水塊によって大きく変動することから、海洋循環の新しい水塊トレーサーとして有用と考えられている。しかし、これら 4 元素の海水中濃度は pmol/kg レベルと極めて低く、その定量は分析化学において困難な課題である。そのため、海洋における 4 元素の濃度分布に関するデータは少なく、循環の詳細はよく分かっていない。

本研究室では、海水中 Zr, Nb, Hf, Ta の濃縮分離法として、8-ヒドロキシノリン基を有するキレート樹脂 TSK-8HQ やエチレンジアミン三酢酸基とイミノ二酢酸基を有するキレート樹脂 NOBIAS Chelate-PA1 による固相抽出を報告した。

本研究の目的は、海水中 Zr, Nb, Hf, Ta の高精度で簡便な分析法を確立し、北太平洋およびインド洋における 4 元素の分布を明らかにし、その分布を支配するメカニズムを考察することである。

第一章 海水中ジルコニウム、ニオブ、ハフニウム、タンタル分析法の再検討

キレート樹脂の選定、蒸発乾固・再溶解の条件を検討した。NOBIAS Chelate-PA1 を用いる固相抽出は溶離液が 60 mL 必要であったが、TSK-8HQ を用いる固相抽出は溶離液が 15 mL で済むことがわかった。試薬の量、溶離時間、蒸発乾固時間を節約するため、TSK-8HQ を用いる固相抽出を採用した。混合海水を用いた添加回収実験では、Zr, Nb, Hf, Ta の回収率はそれぞれ $100 \pm 4\%$, $101 \pm 3\%$, $100 \pm 4\%$, $103 \pm 6\%$ ($n=10$) であった。海水と河川水の標準試料における溶存態 dZr, dNb, dHf, dTa の濃度は先行文献による確からしい報告値とほぼ等しかった。よって、再検討により、先行研究よりも精度が高くかつ簡便な分析法を確立することができた。

第二章 亜寒帯北太平洋におけるジルコニウム、ニオブ、ハフニウム、タンタルの東西断面分布

亜寒帯北太平洋 (47°N , 160°E – 51°N , 160°W) における Zr, Nb, Hf, Ta の東西断面分布を明

らかにした。dZr, dNb, dHf, dTa の濃度範囲はそれぞれ 30–276 pmol/kg, 1.0–2.6 pmol/kg, 0.09–0.78 pmol/kg, 0.006–0.026 pmol/kg だった。95%の試料において 4 元素の全可溶態 tdM と dM の濃度に有意な差がなく、置換活性粒子態 lpM 濃度は検出されなかった。dZr と dHf の濃度は表層から深層にかけて増加したが、dNb と dTa の濃度は表層と深層でほとんど差が見られなかった。dZr, dNb, dHf の濃度は北太平洋における先行研究の結果とほぼ一致した。しかし、dTa 濃度は先行研究の結果よりも 5 分の 1 程度低い値であり、先行研究は系統誤差の影響を受けていたと考えられる。先行研究は標準試料のボトルの壁に Ta が吸着したため、検量線法で系統誤差を生じた可能性がある。

第三章 インド洋におけるジルコニウム、ニオブ、ハフニウム、タンタルの南北断面分布：

不適合元素に及ぼす大陸風化の影響

インド洋 (62°S, 40°E – 17°N, 69°E) の Zr, Nb, Hf, Ta の南北断面分布を明らかにした。インド洋の海水試料は保存期間が約 12 年間あり、海水試料ボトルの壁に Ta の約 40 %が吸着していた。Zr, Nb, Hf の吸着率は 10 %以内であった。そのため、本研究におけるインド洋の Ta 濃度は実際の濃度よりも低い可能性がある。インド洋における dZr, dNb, dHf, dTa の濃度範囲はそれぞれ 8–348 pmol/kg, 1.3–4.3 pmol/kg, 0.06–1.06 pmol/kg, 0.006–0.028 pmol/kg だった。インド洋の dZr と dHf は亜寒帯北太平洋の結果と同じく表層から深層にかけて増加しており、Si のような栄養塩元素と似ていた。主要栄養塩元素は深層水の濃度が大西洋、インド洋、太平洋の順で増加することが知られている。これは主要栄養塩元素が生物起源沈降粒子から溶解し、深層水の年齢とともに蓄積されるためと説明されている。しかし、インド洋の深層水の dZr と dHf の濃度は亜寒帯北太平洋の深層水の濃度よりも高かった。そこで、陸源物質のトレーサーである Al との相関を調べたところ、インド洋と亜寒帯北太平洋において dZr と dHf の濃度は dAl 濃度と相関があった (dZr: $r = 0.55$; dHf: $r = 0.77$)。よって、インド洋の dZr と dHf は亜寒帯北太平洋よりも大陸起源物質供給の影響を強く受けている可能性がある。一方、深層水の dZr/dHf 比は北大西洋、インド洋、北太平洋の順で増加しており、海洋大循環の間に Hf が Zr よりも除去されやすいことが示唆された。

結論

本研究では、Zr, Nb, Hf, Ta の亜寒帯北太平洋東西断面分布とインド洋南北断面分布を初めて報告した。海水中の dZr と dHf の鉛直分布は栄養塩型の鉛直分布であり、dZr および dHf と Si(OH)₄ との間に強い相関があることから、これまで海洋における Zr と Hf の分布は Si と同様な生物地球化学的循環によって制御されると考えられていた。しかし、本研究は、海水中の Zr と Hf が大陸起源物質供給の影響を強く受けていることを明らかにした。また、Zr/Hf 比は大陸地殻、河川水、沿岸海水、大西洋、インド洋、太平洋の順で増加しており、Zr に比べて Hf が海水から除去されやすいことを明らかにした。