

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	植木 隆太
論文題目	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		
(論文内容の要旨)			
<p>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、海洋循環の新しいトレーサーとして有望である。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、循環の詳細はよくわかっていない。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元素の分布をあきらかにし、その分布を支配するメカニズムを考察することである。</p> <p>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，先行研究よりも精度が高くかつ簡便な分析法を確立した。</p> <p>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。95%の試料において4元素の全可溶態 (tdM) 濃度と溶存態 (dM) の濃度に有意な差がなく，置換活性粒子態 (lpM) は検出されなかった。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の約5分の1であった。先行研究は系統誤差の影響を受けたと考えられる。先行研究では標準試料の器壁に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。</p> <p>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12年以上であり，Taの約40%が器壁に吸着していた。Zr, Nb, Hfの吸着率は10%以下であった。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。インド洋のdZrとdHfは亜寒帯北太平洋と同じく表層から深層にかけて増加し，鉛直分布はケイ素 (Si) のような主要栄養塩元素と似ていた。主要栄養塩元素の深層水濃度は大西洋，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。インド洋と亜寒帯北太平洋の深層水においてdZrとdHfの濃度はdAl濃度と相関があった。また表面水中のdZrとdHfの水平分布は，dAlと似ていた。亜寒帯北太平洋と比べてインド洋では，dZrとdHfは花崗岩質大陸起源物質の影響をより強く受けていると考えられる。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よりも海水から除去されやすいことを見いだした。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

海水中の微量元素は海洋循環のトレーサーおよび海洋生物の微量栄養塩として注目され、現在、国際共同観測計画GEOTRACESなどを通して活発に研究されている。Zr, Nb, Hf, Taは価数の高いイオンとなり、花崗岩質大陸地殻に濃縮される傾向があるため、特徴的なトレーサーとなる可能性がある。しかし、海水中Zr, Nb, Hf, Taは分析が難しく、それらの海洋における分布についての知見はごく限られていた。

植木氏はまず海水中Zr, Nb, Hf, Taの分析法を再検討し、高精度で簡便な分析法を確立した。その過程で、特にTaはフッ化水素酸を含む酸性溶液から低密度ポリエチレン容器の壁に吸着しやすいことを見いだした。

植木氏は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あきらかにした。北太平洋海水中の溶存態Ta (dTa) の濃度は先行研究の報告値の約5分の1であり、先行研究ではTaの器壁吸着のために系統誤差があったと結論づけた。また、4元素の置換活性粒子態濃度は先行研究の報告値より有意に低いことを見いだした。従来、dZrとdHfは表層で濃度が低く深層で濃度が高いリサイクル型の鉛直分布をとり、 $\text{Si(OH)}_4$ と強い相関を示すことから、海洋におけるZrとHfの分布はSiと同様に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、植木氏はdZrとdHfがdAlとも相関を示し、インド洋では花崗岩質大陸起源物質の影響を強く受けていることをあきらかにした。

インド洋と北太平洋はどちらも海洋大循環の終点に位置している。これまでの海洋化学では海水循環に要する時間を除き、インド洋と北太平洋の特徴はあまり明確に区別されていなかった。植木氏の成果は海洋化学の理解を革新するものである。本成果は国際共同観測計画GEOTRACESに対するわが国の大きな貢献の一つになると期待される。

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、令和6年1月16日、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。

なお、本論文は京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降