

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏 名	松岡 航平
論文題目	安定同位体分析による海洋中Mo, Wの供給および除去プロセスの解明		
(論文内容の要旨)			
Mo, Wは酸化還元状態によってその化学種が変化し、濃度や同位体比が変動する。堆積物中のMo, Wは古海洋研究のプロキシとして注目されている。しかし、これまでのところMo, Wの濃度および同位体比のデータは乏しく、おもな供給源である河川水や海底熱水の影響についてもよくわかっていない。松岡氏は、太平洋、インド洋、縁辺海である東シナ海や日本海、宇治川-淀川-大阪湾水系など広範な測点から採取された海水・河川水試料を用いて、Mo, Wの濃度および同位体比の分析をおこなった。さらに、沈み込み帯の背弧海盆である沖縄トラフの9箇所の熱水活動域から採取された熱水試料を用いて、Mo, Wの分析をおこなった。 太平洋とインド洋では11測点の各深度から採水した海水109個を分析した。W濃度は48.2 ± 6.2 pmol/kg (ave $\pm$ 2sd), W同位体比は$\delta^{186/184}\text{W} = 0.52 \pm 0.06\text{‰}$, Mo濃度は$105.1 \pm 8.0$ nmol/kg, Mo同位体比は$\delta^{98/95}\text{Mo} = 2.40 \pm 0.06\text{‰}$であった。本研究によって、Moと同様に、Wの濃度・同位体比は現代外洋においてほぼ一定であることがわかった。 東シナ海と日本海では、1000 m以浅において、W濃度が有意に高く、W同位体比が有意に低いことがわかった。さらに、宇治川-淀川-大阪湾水系では、W濃度は1074 pmol/kg, W同位体比は$\delta^{186/184}\text{W} = 0.20\text{‰}$に達した。松岡氏はこれらの異常の原因が人為起源汚染であると推定した。Moについても、宇治川-淀川-大阪湾水系において、河川水と海水の単純混合では説明できない濃度・同位体比異常が認められ、人為起源汚染の影響が示唆された。 沖縄トラフの熱水試料では、W濃度は1.7~238 nmol/kg, W同位体比は$\delta^{186/184}\text{W} = -0.03 \sim 1.08\text{‰}$, Mo濃度は4.2~411 nmol/kg, Mo同位体比は$\delta^{98/95}\text{Mo} = -0.17 \sim 3.92\text{‰}$であった。熱水循環でWとMoが岩石や堆積物から溶解するとき、$\delta^{186/184}\text{W}$と$\delta^{98/95}\text{Mo}$はゼロに近いと考えられた。堆積物は低温熱水循環においてもMoとWの起源となった。高温熱水流体が噴出されるとき、Moは硫化鉄によってスキヤベンジされ、濃度が低下し、同位体比が増加した。しかし、高温熱水で硫化物によるWの除去は起こらなかった。この差の原因は、硫化物イオン存在下で生成するチオモリブデン酸イオンは吸着除去されやすいが、チオタングステン酸イオンは吸着除去されにくいためである。きわめて鉄濃度の高い低温熱水では、Wが鉄水酸化物によってスキヤベンジされ、濃度が低下し、同位体比が増加した。しかし、鉄水酸化物によるMoの除去は起こらなかった。この差の原因は、タングステン酸イオンとモリブデン酸イオンの反応性の違いにある。以上の結果により、MoとWのデータは熱水循環のあいだに起こるさまざまな過程をしらべるうえで有用であることがわかった。			

(論文審査の結果の要旨)

重金属の安定同位体比は、近年の分析法の進歩により精確な測定が可能となり、海洋化学にも導入が進んでいる。濃度と同位体比を同時に測定すれば、同位体比についても質量保存則を適用できるので、物質収支の議論を精密化できる。さらに、同位体比はさまざまな化学反応や生物過程のあいだに変動するので、それらの過程をしらべるうえで有用である。第6族元素のモリブデン (Mo) とタングステン (W) は酸化還元状態の変化にともなって反応性がおおきく変化する。堆積物中のMoとWは、古海洋学において過去の酸化還元環境を推定するうえで有力な手がかり (プロクシ) として注目されている。しかし、現代海洋におけるMoとWのデータはまだ乏しく、プロクシを正しく解釈するうえでおおきな障害となっていた。特に、Wは海水中濃度が低いため (約50 pmol/kg), 同位体比の精確な分析はむずかしかった。松岡氏は、みずから改良した分析法を用いて、広範な測点からの数多くの海水・河川水試料を分析した。さらに、沖縄トラフの海底熱水試料を多数分析した。松岡氏のデータはMoとWの海洋学と古海洋学の基盤となる重要な成果である。特に、W同位体比は世界初の成果である。

さらに、松岡氏は彼のデータを解析して、いくつかの重要な知見を得た。ひとつは、沿岸域および縁辺海における人為起源W汚染の発見である。人為起源W汚染のエンドメンバーは海水にくらべて20倍以上高濃度であり、軽い同位体比で特徴づけられる。そのエンドメンバーは大阪湾でも長江沿岸でも同じ特徴をしめした。

次に、松岡氏はMoとWが海底熱水循環過程をしらべるうえできわめて有用であることをあきらかにした。高温熱水は地下深くで海水と岩石が高温・高圧で反応することによって生じ、その後、堆積物との反応、噴出時の硫化物の沈殿、海水と混合する過程での酸化および水酸化鉄や酸化マンガンの沈殿などのさまざまな過程に影響される。また、低温熱水はより浅い地下で生成する。MoとWは、これらの条件下で異なる反応性をしめし、濃度・同位体比が変化することを見いだした。

本研究のデータによれば、海底熱水中のW濃度は海水や河川水よりも4桁も高くなる。従来の古海洋学研究では、Wのデータは還元的海域の拡大・縮小のみで説明されていた。しかし、今後は熱水活動の盛衰も考慮しなければならない。また、地球生命の起源である最終一般共通祖先に近いと推定されている超好熱古細菌は、Wを必須とするものが多い。おそらく、始生代の熱水噴出孔も高濃度のWを供給したであろう。よって、本研究の結果は、始生代の熱水噴出孔が地球生命の起源に深く関わっていたという学説を強力に支持するものである。本研究で提案された説明の多くは今のところ作業仮説であるが、説得力、新規性、および独創性に富み、海洋学と古海洋学の発展に大きく貢献すると考えられる。

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8年1月13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。