

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	なかがわ ゆうすけ 中川 裕介
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学 位 授 与 の 日 付	平成 年 月 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) モリブデンおよびタングステンの 安定同位体海洋地球化学に関する研究	
論 文 調 査 委 員	(主査) 宗林由樹 教授 磯田正二 教授 佐藤直樹 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博士（理学）	氏名	中川 裕介
論文題目	モリブデンおよびタングステンの安定同位体海洋地球化学に関する研究		
（論文内容の要旨） 重元素同位体比は水圏環境研究において有力な指標になる。本研究では Mo と W に着目した。同位体比を用いることで、濃度のみでは分からなかった元素の起源を明確にし、物質収支や物質フラックスをより正確かつ精密に評価できる。また、火成岩、堆積物中などの Mo、W 同位体比と組み合わせることで、海洋と固体地球の間の物質移動、古海洋環境、海洋の誕生と進化の解明が期待される。また、生物活動は同位体組成を大きく変動させるため、同位体比を用いることで、生物による重元素の取り込みや代謝過程、およびその環境への影響を詳しく調べることができる。本研究では、地球表層の循環に大きな役割を果たす海水中ならびに陸水中の Mo、W 精密同位体分析法の開発と採水試料への適用を行い、各元素の同位体組成の分布や挙動を明らかにした。 まず、TSK-8HQ キレート樹脂カラム予備濃縮と MC-ICP-MS を組み合わせ、従来法よりも精度、確度がともに高い海水中 Mo 精密同位体比分析法を開発した。質量差別効果の補正に Sr を用いた外部補正法を適用したことにより、全ての Mo 同位体比の組み合わせによる同位体比データを得ることができるようになった。 開発した分析法を、太平洋、大西洋、南極海にわたる 9 測点で得られた鉛直採水試料に適用し、海洋内の Mo 同位体組成分布を明らかにした。海水中 Mo 同位体組成は、観測点、深度、水塊によらず海洋内で均一であることが示された。また、海水中の Mo が質量に依存した同位体分別を受けていることが明らかとなった。 また、海水中 Mo 同位体分析法を改良した陸水中 Mo 同位体分析法を開発し、雨水、河川水、湖水（琵琶湖）、汽水（淀川河口）、さらに、強還元的環境下の湖水（Lake Cadagno, Switzerland）に適用した。雨水から河川源流域の間と、河川中・下流域や湖水では Mo 濃度と同位体比の相関に違いが見られた。汽水域では、濃度と同位体比データの両方から河川水と海水の単純混合が示された。また、強還元的環境中の Mo 同位体分別は有酸素水圏環境のそれと大きく異なることが明らかとなった。 さらに、TSK-8HQ キレート樹脂カラムを用いた大量濃縮、陰イオン交換樹脂カラムクロマトグラフィー精密分離、MC-ICP-MS を組み合わせ、海水中 W 精密同位体分析法を開発した。開発した分析法を駿河湾深層水に適用し、世界で初めて海水中 W 同位体組成を明らかにした。その結果、海水中の W が質量依存同位体分別を受けていることが明らかとなった。先行研究の結果と比較すると、海水は火成岩、堆積岩、マンガンノジュール、温泉堆積物のいずれよりも重い W 同位体組成を持つことが示された。 本研究により、現在の Mo 同位体海洋地球化学において研究が及んでいない部分、あるいはまだデータが少なく信頼性の低い部分を補うことができた。この成果は、より詳細な、現在ならびに過去の地球表層における Mo 循環の見積もりや、古海洋の酸化還元状態および地球の酸素化の推定に利用できる。また、海水中 W 同位体組成を初めて明らかにした。地球表層物質循環の要である海洋のデータを提供したことにより、W 同位体海洋地球化学が大きく進化することが期待される。			

(論文審査の結果の要旨)

近年、マルチコレクター型 ICP 質量分析装置 (MC-ICP-MS) の発展により、クロム、鉄、銅、亜鉛、セレン、モリブデン、タングステンなどの重元素が自然界で同位体分別を生じることが発見され、宇宙・地球化学において革新的な知見が得られている。重元素の安定同位体は、海洋環境の研究においても新しい強力な武器になると期待されるが、重元素濃度がきわめて低い海水試料に適用するためには、目的元素の分離・濃縮と装置の高感度化が不可欠である。

中川氏は、6 族元素であるモリブデンとタングステンに注目した。モリブデンは酸化還元状態の指標として、タングステンは海底熱水活動の指標として、大きな可能性を秘めている。同氏のおもな成果は以下のようである。(1) 海水中モリブデンおよびタングステン同位体比の精密分析法を開発した。これらは新しい固相抽出法と質量差別効果補正法に基づいており、従来法より簡便、迅速、高精度である。同法は、陸水や堆積物溶解試料にも適用可能であり、今後広範な応用が期待される。(2) 太平洋、南極海、大西洋から得られた 170 以上の海水試料を分析し、モリブデン同位体比が世界海洋で均一であることを示した。このデータは、モリブデン同位体の地球上での循環を考察する上で必須のものである。(3) 日本の雨水、湖水、河川水におけるモリブデン同位体比の変動を初めて測定した。また、スイスの湖の酸化還元境界におけるモリブデン同位体比の変動を明らかにした。(4) 日本沿岸海水を用いて、海水中タングステン同位体比を世界で初めて明らかにした。海水は岩石や堆積物に比べて、重いタングステン同位体に富むことが分かった。

以上は、分析化学、地球化学、海洋学、および陸水学の学際領域における優れた成果であり、重元素安定同位体海洋化学の創成に大きく貢献した。

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、平成 22 年 1 月 19 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。