

論文審査の結果の要旨

氏名 渡辺 勇輔

本論文は、モリブデンとタングステンの海洋における物質循環で重要な海水と表層堆積物間の分配について、現在の酸化的な海洋と大気酸素分圧上昇前の還元的な海洋でどのように異なるかを明らかにすることを目的とした。これらの元素は、これまで天然試料中の濃度が低いためその化学状態が不明であったが、X線吸収微細構造(XAFS)解析の手法について改良を行い、フィールドから採取した現在と古生代の還元的な堆積物に海洋から分配したモリブデンとタングステンの化学状態を明らかにすることに成功した。また室内での天然模擬実験により、天然における固液分配の素過程とその定量的な理解に資する分配係数の測定を行い、固液分配の初期段階を数値解析するのに必要なデータを提供した。

全4章からなる本論文の第1章は、まず前半部で地球史を通じた表層環境の変遷を海洋中の微量元素の挙動の違いから評価する上で、モリブデンとタングステンの挙動解析が持つ重要性について、地球化学的な性質の類似性や違いの観点から総括された。後半部では、天然試料中の濃度が低い場合でも、化学状態を解明することが可能なXAFS解析の原理と共に、モリブデンよりさらに濃度が低いタングステンの化学状態を解明するために必要な装置改良の詳細が記載された。

第2章では、熱水噴出の影響により、酸化的から還元的な条件への明瞭な鉛直方向への遷移が確認された海底堆積物のコア試料を用いて、堆積物中の間隙水と固相間のモリブデンとタングステンの分配挙動を調査した結果が示された。深度が増すにつれて、間隙水中の硫化水素濃度が上昇し、モリブデンの分

配係数も増加することが明示された。また、固相中のモリブデンの化学状態もオキソアニオンから硫化物に変化し、分配係数の増加と整合的であった。タングステンに関しては、還元的な条件でも化学状態はオキソアニオン維持しており、化学的性質が類似していると想定されたモリブデンとタングステンは、還元的条件では分配挙動が大きく異なることが、室内での模擬実験でも支持されたため、古海洋の酸化還元条件を制約する上で貴重な情報を提供し得ることが提示された。

第3章では、古生代の硫化水素に富む強還元的な海洋から形成した黒色頁岩中のモリブデンとタングステンの固相中のマイクロスケールでの化学状態について、XAFS法を用いて解析した。通常のXAFS解析では、共存するニッケルの干渉によりタングステンの良質なスペクトルが得られない問題を、ラウエ型分光結晶(BCLA)の導入により解決し、世界で初めて天然堆積物試料中でのタングステンの化学状態の解明に成功した。第2章で明らかにしたモリブデンの硫化物の固相への吸着と異なり、黒色頁岩中ではモリブデンはモリブデナイト(MoS_2)として濃集していることも明らかにした。タングステンも硫化物で固相に分配していることを明らかにし、また同時にオキソアニオンとして炭酸塩鉱物へ分配していることも明らかとなった。室内の天然模擬実験によって、高硫化水素濃度の影響によりモリブデンの分配係数が増加すること、およびタングステンは炭酸カルシウムとシーライト(CaWO_4)が異なる鉱物相として沈殿することも明らかにした。以上の固相のタングステンの化学状態の解明により、黒色頁岩を形成した際の海洋の酸化還元状態に制約を与えうる可能性を提示した。

第4章では、上記の成果に基づき海水中のモリブデンとタングステンの濃度比が、酸化的から還元的な環境になるにつれて小さくなり、生命活動に多大な影響を及ぼす可能性や、地質学的過去における海洋の酸化還元状態の復元の有力な指標になることも言及された。

本論文は、論文提出者が天然試料と室内実験試料の分析を主体的に行った研究の成果であり、本人の寄与が十分にあったと判断される。

以上の理由により、博士(理学)の学位に十分に値すると認める。