

# 論文審査の結果の要旨

氏名 宮田佳樹

本論文は全5章からなり、第1章は序論で研究の目的、その背景と意義が述べられている。とくに最近開発された負イオン質量分析法が地球化学の分野に新たな視野を開きつつあることが白金族元素とホウ素を例にして述べられている。第2章では、負イオン質量分析法の原理、その発展の歴史が詳しくレビューされていて、本論文の基礎をなしている。とくに実際に用いた四重極質量分析計の技術的な改良、操作の利点と欠点が書かれていてこの分野での今後の研究者に指針を与えている。

第3章では、海洋試料中のルテニウム（白金族元素の一つ）の測定法の開発について詳しい実験が記されている。とくに負イオン質量分析の諸条件の検討では、微妙なフィラメント上への試料のローディングについてイオン化促進剤の選択を含めて詳しく記述されている他、負イオンのスペクトルがイリジウムやオスミウムとは異なり、頂点が平坦ではない場合が多いことを実例をもって示した。また、ルテニウムの分離・精製に関しては、ニクロム酸カリウムを用いた酸化と蒸留法を用いているが、その際クロムの混入が問題となった。これについての対策の指針も示されている。また、大西洋と太平洋のマンガン団塊13試料のルテニウム濃度の測定では、平均値として12 ng/gの値を得ている。海水のルテニウムの分析は、世界でまだ誰も成功していないが、検出感度から考えて負イオン質量分析法が現在のところ最も有力な方法であり、本論文の記述は今後の展開にとって重要なマイルストーンとなることが期待される。

第4章では、軽元素のホウ素同位体比に関する分析法と、大気試料の分析結果およびその考察について記述されている。負イオン質量分析法にり、従来の陽イオン表面電離質量分析法より感度が2～3桁上昇し、極く微量のホウ素からでも同位体比の測定が可能となった。しかし一方、質量差別効果、ブランクの問題、ビームの検出方法など多くの技術的問題が隠されているが、それらについて詳しく記述されている。とくにピーク・ジャンピングの測定モードがFinnigan MAT THQの四重極質量分析法では容易に使えるため、標準試料との繰り返し測定により質量差別効果の問題は克服できること、同位体希釈分析によって超微量のホウ素定量を可能にしたことなど、分析法に関するいくつかの重要な進展がなされた。この方法に基づいて、これまで論争されてきた大気中のホウ素の起源と循環に関して、同位体手法の立場から初めてアプローチした。とくに白鳳丸航海で集めた洋上大気の $\delta^{11}\text{B}$ 値が $-12.8\%$ ～ $+5.1\%$ の範囲で大きく変わることを明らかにした。これらの値は火山ガスよりも低く、その他の供給源を考える必要があることを意味する。平衡実験では海水からの蒸発は困難とする論文があるが、レイリー蒸留式を用いて計算すると、動的過程で海水からホウ素が蒸発する際の質量差別効果が十分大きければ説明可能であることを示した。これは大気中ホウ素の同位体比を測定した初めての研究であり、レビュアーからも高い評価を受け、現在国際学術誌に印刷中である。

第5章は、まとめと将来展望が記述されている。

以上、本論文は、重元素のルテニウムと軽元素のホウ素を対象として、最近進展の著しい負イオン質量分析法を開発・検討し、地球化学の問題に適用した意欲的研究であり、今後の展開に重要なインパクトを与えることが期待される。

なお、本論文第4章は、指導教官ほか3名との共同研究であるが、論文提出者が主体となって試料を採取し、分析と結果の考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。