

# 論文審査の結果の要旨

氏名 吉村寿紘

本論文は7章からなる。第1章は研究の背景と目的であり、マグネシウム (Mg) 同位体比を用いた海洋環境の復元と、生物源炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) ならびに堆積物の間隙水における Mg 同位体分別の重要性について述べられている。Mg は様々な地質・環境・生物プロセスで中心的な役割を担っているため、化学反応に伴う Mg 同位体分別を把握することで自然界で起こる地球化学・生化学反応のさらなる理解と、地質時代の環境変動の復元に貢献することが期待される。第2章以下では環境物質中で起こるわずかな Mg 同位体分別を議論するために新しい測定手法の開発を行ったうえで、下記の結果を得ている。

第2章では陽イオン交換樹脂を用いた炭酸塩試料からの Mg 分離手法ならびに高質量分解能 MC-ICP-MS による高精度同位体測定手法の開発を行ったうえで、深海サンゴにおける Mg 同位体分別係数が  $2.5\sim 19.5^\circ\text{C}$  の水温範囲で  $-2.61\sim -2.28\text{‰}$  の値を取り、 $0.0138\text{‰}/^\circ\text{C}$  の温度相関を示すことを見いだした。また、高 Mg 方解石をもつ深海サンゴの Mg 同位体分別係数は無機沈殿した方解石とほぼ同じで、結晶系が同位体分別係数に強く影響していると考えられる。以上から方解石を用いた海水温や Mg 同位体組成の復元が示唆される。

第3章では五段階の温度区 ( $20, 23, 25, 27, 29^\circ\text{C}$ ) を設定した室内の恒温水槽で飼育した塊状造礁サンゴであるハマサンゴのアラレ石骨格において Mg 同位体分別の温度依存性の検証を行っている。Mg 同位体比は  $-1.13\sim -0.87\text{‰}$  の値を取るが、温度依存性に関しては第2章で報告した深海サンゴとは異なる挙動を示し、 $27^\circ\text{C}$  以上では  $25^\circ\text{C}$  以下と比べて約  $0.1\text{‰}$  低い値を示した。X線吸収微細構造分析によって生物源  $\text{CaCO}_3$  に含まれる Mg の化学形態を測定したところ、深海サンゴの Mg は結晶中の Ca を置換していたのに対して、造礁サンゴ骨格中の Mg が結晶中の Ca を置換しておらず、有機物やナノ粒子、アモルファスとして取り込まれていた。造礁サンゴにおける Mg 同位体分別では深海サンゴとは異なり生物による強い選択性が働く。

第4章ではニュージーランド沖の陸棚・陸棚斜面の堆積物間隙水の Mg 除去反応に伴う Mg 同位体分別を報告した。Mg 同位体分別係数から陸棚斜面堆積物の上部 200m ではドロマイトの沈殿が卓越しているが、200-350m では粘土鉱物による Mg 除去に転じることを示した。陸棚などの有機物含有量の高い堆積物ではドロマイトによる除去が優先することが報告されているが、コア深度の増加に伴う過飽和度の減少などが原因で除去源が変化した可能性がある。Mg 同位体比によって海洋の Mg 収支に新たな制約条件を加える成果である。

ニュージーランド沖の陸棚から採取された 3 本の堆積物コアのうち、もっとも陸に近い掘削サイト U1353 の間隙水のみで淡水レンズが観測され、さらに他の掘削サイトでは多量に存在するメタンが全く認められない。第 5 章では間隙水の Sr 同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) を測定し、過去の海水準変動に伴って、低海水準期には天水、高海水準期には海水の流入が繰り返されたことによって淡水レンズが形成されたことを明らかにした。

第 6 章ではケイ素同位体比 ( $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ ) による Mg 同位体比の高精度外部補正手法の開発を行った。MC-ICP-MS による同位体測定では、質量数が近い元素によってマスバイアスの相互補正が可能であるが、ケイ素とマグネシウムの化学的特性が大きくことなるため、これまで適用することが難しかった。そのため Mg 同位体比の測定では標準-試料の相互測定によるマスバイアスの補正が一般的である。本研究では  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  緩衝液に両元素を安定して溶存させ、アルゴンガス流量などの測定条件を最適化することで、従来の手法よりも高精度・高確度の Mg 同位体測定を達成した。

第 7 章では環境物質中に含まれる Mg の化学形態を明らかにするために、X線吸収分光法を用いて各種岩石・鉱物・生物起源炭酸カルシウム・化学試薬の XANES スペクトルを得ている。これまでに様々な元素が環境プロキシとして提唱されているが、試料と標準物質のスペクトルを対比することで微量元素取り込み機構に関してより直接的な証拠を示すことが可能となる。

本論文は提出者が主に検証・解析を行ったもので提出者の寄与は十分であると判断する。

以上の理由により、審査委員会は本論文を提出した吉村寿紘氏に博士（環境学）の学位を授与できると認めた。