Form 3

論 文 要 旨

Abstract

論文題目

Title

Geochemical studies on uranium incorporation into marine carbonates for oceanic proxies

The trace elements incorporated into coral skeletons are affected by several parameters of seawater (such as temperature, carbonate activity, pH and salinity) as corals grow and provide links to the historical changes and future predictions of those parameters. The present work explores the potential use of U/Ca ratios as paleo-oceanic proxies for carbonate system and temperature. Study of carbonate system proxy was conducted by culture experiments of the coral *Goniastrea aspera* and temperature proxy was investigated by culturing the coral *Porites cylindrica*. Additionally, the development of a simple method for the determination of uranium in pore water and seawater sample was carried out.

Uranium was determined by standard addition ICP-MS method. 100 folds dilution with 1% HNO_3 of ~0.2 ml sample solution was required. The analytical precision and the detection limit of the method were found to be 1% and 0.02 μg/kg, respectively. This method is applicable to analyse small volumes of oceanic pore water and seawater samples.

The results of 8 hours of *G. aspera* culture study indicate that the apparent distribution coefficient of uranium during incorporation (λUO_2), which was calculated by the Doerner-Hoskins' equation; decreased from 2.7 to 0.7 once the carbonate ion activity (aCO_3^{2-}) declined from 5 to 4.4 μmol/l. Such correlation is evidence that the carbonate ion activity controls the distribution coefficient of uranium and has implication for the potential use of coral U/Ca ratio as a proxy of carbonate system of seawater.

A 1-month culture experiment of coral *P. cylindrica* under three temperatures (22°C, 26°C, and 30°C) was performed to observe the temperature dependency of U/Ca ratios. Other element/Ca ratios (i.e., Sr/Ca and Mg/Ca) were also investigated. The results show that the growth rate of coral has no clear effect on the skeletal element/Ca ratios. The seawater temperature proxies based on D calibrations of *P. cylindrica* established in this study are generally similar to those of massive *Porites* corals. The sensitivity of D_{Sr}, D_{Mg} and D_U calibration were 0.64, 1.93 and 1.97%/°C, respectively. The results imply that the skeletal U/Ca and Sr/Ca (and/or possibly Mg/Ca) ratios of the branching coral *P. cylindrica* can be utilized as potential paleotemperature proxies.

Name : Armid

（様式第５－２号）課程博士

平成２３年８月１０日

琉球大学大学院
理工学研究科長　殿

論文審査委員
主査　氏　名　　新城　竜一
副査　氏　名　　大森　保
副査　氏　名　　大出　茂

学位（博士）論文審査及び最終試験の終了報告書

学位（博士）の申請に対し，学位論文の審査及び最終試験を終了したので，下記のとおり報告します。

記

申　請　者	専攻名　海洋環境学　氏名　Armid　　学籍番号 [redacted]	
指　導　教　員　名	新城　竜一	
成　績　評　価	学位論文　合格　不合格	最終試験　合格　不合格
論　文　題　目	Geochemical studies on uranium incorporation into marine carbonates for oceanic proxies （海成炭酸塩へのウラン取り込みと海洋環境指標に関する研究）	

審査要旨（２０００字以内）

申請された学位論文について，論文審査委員による熟読と検討および最終試験（口頭発表）による審査を行ったので、その結果を報告する。

１．学位論文内容

産業革命以降，化石燃料起源の大気中CO_2濃度の急激な増加によって，地球温暖化が生じており地球環境問題への早急な取り組みが必要となっている。地球表面の7割を占める海洋の物理・化学的性質も変化してきた（例えば，海洋酸性化）。過去の地球および海洋環境を精密に復元し，自然の変動とその仕組みを解明することは，将来の変化を予測（モデル化）する上で重要である。特に、海水からサンゴ骨格への微量元素の取り込みは，

海洋環境（海水温，pHなど）を反映する場合が多いため，サンゴ骨格中のSrやMgなどの少量元素含有量の解析から，過去数百年にわたる海洋環境の復元がなされてきた。

本研究では，サンゴ骨格中に含有される微量ウラン含有量に着目し，海水の炭酸イオン濃度や海水温を推定する指標としての有効性について追究した。

1）標準添加法ICP-MSによる沿岸堆積物間隙水のウラン濃度の定量

海水からサンゴへのU取り込みに関連して，海水のU濃度を正確に定量する必要がある。本研究では，少量のサンプル（<1mL）で海水や間隙水中のU濃度を，精度良く簡便に定量できる方法を開発した。これを用いて那覇港湾の堆積物柱状コア（約50cm）中の間隙水のU濃度を定量した。海水のU濃度と比較すると，深さ約20cmを境として，上位の間隙水は濃度が低く，下位の間隙水では濃度が高い。これは堆積物中の酸化還元状態と連動したウランイオンの溶存形態の違いで説明可能であると考察した。

2）サンゴ礁炭酸塩系の炭酸イオン濃度の指標としてのサンゴ骨格U/Ca比の有効性

塊状サンゴ（*Goniastrea aspera*）を用いて飼育実験（8時間）を行い，サンゴ骨格と海水間のウラン<U>分配係数（λUO_2）を測定し、海水中炭酸イオン活量（aCO_3^{2-}）との間に負の相関を見出し、海水中の炭酸イオン濃度変動の指標としての可能性を提示した。実験結果について、溶液化学的な理論計算を行い，サンゴ骨格中に取り込まれるウランイオンの化学種は，ウラニルイオンUO_2^{2+}（陽イオン説）とウラニル炭酸錯体$UO_2(CO_3)_2^{2-}$（陰イオン説）の両方の可能性があることが示されたが、確定的な結論は得られなかった。今後の検討が必要である。

3）枝状サンゴと海水間のSr，Mg，U分配係数に基づく海水温指標の有効性

古海水温の推定には，これまで塊状サンゴが広く使用されており，枝状サンゴでの研究は少ない。枝状サンゴの生息域は広範囲にわたるため，枝状サンゴを環境指標として用いることができれば，古環境解析の可能性が広がることが期待される。本研究では３つの異なる温度条件下で枝状サンゴ（*Porites cylindrica*）を1ヶ月間飼育し，成長した骨格部分のSr，Mg，U元素含有量を求め，これらの元素の海水との分配係数の温度依存性の検討から，枝状サンゴも塊状サンゴと同様に古海水温を推定できる有効な材料となることを示した。

2．論文審査概要

1）提出された学位論文の研究成果は、サンゴ等の海成炭酸塩を用いた海洋古環境の復元や海洋地球化学の分野において重要な知見を与えるものである。また内容には新規性があり学術的にも高く評価される。本論文の内容は，査読付き国際専門学術誌（2編）および国際会議プロシーディング（1編）に発表され，内容についての評価を既に受けている。

2）平成23年8月8日14時00分から，理系複合棟102教室にて学位論文の内容についての最終試験を行った。試験は約40分間の口頭発表を課し，その後，学位論文の内容および専門的知識についての質疑応答を論文審査委員を含めて約20分間行った。申請者の質問に対する適切な回答状況から，審査委員会は申請者が専門的および関連分野の充分な知識を有していることを確認した。

3）申請者は，「琉球大学大学院理工学研究科博士後期課程の学位授与に関する申合せ第２号」の規定と，「海洋環境学専攻における学位授与に関する申合せ」地学分野の規定（筆頭著者として，英語か日本語の査読付き論文２編以上）を満たしている。以上により、論文審査委員会は，全会一致で本申請学位（博士）論文を「合格」と判定した。