

主論文審査の要旨

この学位論文研究では、金などの微量元素の資源としての濃集過程や、隕石衝突などの極限環境を伴うような地球科学現象で起こるアンチモンのような元素の異常濃集や特定の微量指標元素の原子レベル構造・化学状態を高い精度観測している。最先端の技術を用いて主要元素や微量に含まれる元素の局所構造・電子状態の観測・解析に成功している。共存元素種や温度圧力、酸化還元状態などに依存し、多様な短距離秩序構造や様々な電子状態や価数を持ったものが観測されている。最新の成果から判明した隕石衝突等の過去の地球科学的な履歴解読など、主要・微量元素の挙動、存在状態の分析・解析から、ミクロな情報からマクロ・汎地球的な活動の科学的理解・進展に貢献していると評価できる。

第1章では、金の産出を伴う熱水鉱床や隕石衝突時に発生する特殊環境下で生成した特異な堆積物における主要・微量元素の存在状態と原子レベル構造や化学状態・電子状態・水素結合等の解析の必要性を述べ、最新の手法を導入することで新しい切り口を開く意義を説明している。

第2章では、熱水鉱床に産する、フッ素と水酸基を含む *prosoelite* の結晶構造精密化と化学式の決定に成功している。走査電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分光分析 (SEM/EDS) 法を用いて化学組成を決定し、単結晶 X 線回折法を用いて詳細に水素原子位置を含む *prosoelite* の精密結晶構造解析を行い、差フーリエ法を用いて残差電子密度ピークが現れる位置に水素原子位置を決定している。その結果、*prosoelite* 中の F と O²⁻ はそれぞれ F 席と O 席に規則分布している。(OH)席への F-の置換はわずかに起こるが、F 席への(OH)-の固溶は生じないことを明らかにし、*prosoelite* の化学構造式は、 $\text{CaAl}_2\text{F}_4[(\text{OH})_{4-x}\text{F}_x]$ ($x = 0.0\text{--}1.0$)として表されることを提案している。

第3章 熱水鉱床に産する金・銀化合物である *petzite* の結晶構造解析と XAFS 分析により精密構造解析に成功している。*petzite* Ag_3AuTe_2 は、*calaverite* AuTe_2 や *sylvanite* $(\text{Ag,Au})_2\text{Te}_4$ とは異なり、3次元の周期性、non-modulated (非変調)構造を有している珍しい金鉱物である。*petzite* 中の Au と Ag の order-disorder の関係のような構造の詳細と各元素の各々のサイトにおける席選択性、結合状態の特徴を明らかにしている。Au L_{III}-edge XANES スペクトル解析より、熱電特性の高い *petzite* の Au の化学結合は他の金鉱物のそれよりも明白にメタリックな特徴を持っていることが判明した。また、Te L_{III}-edge XANES スペクトル解析より、*petzite* の Te の化学結合は部分的にイオニック特徴を示し、その原子価はメタリックと陰イオンの中間である。*petzite* の Debye 温度 θ_D を観測し、*petzite* の硬さと脆弱さの関係を解明している。

第4章では、隕石衝突時の特殊環境下で生成した堆積物として白亜紀-第三紀境界堆積物をえらび、堆積物中の濃集元素、特に Sb と As の XAFS 解析と濃集過程の解明に貢献している。白亜紀-第三紀地質年代境界の堆積物中には多様な元素が濃集している。As や Sb の起源や濃集の過程に関しては不明な点が多く、最新の分析法や XAFS (X 線吸収微細構造)法を用いて、Sb や As 等の局所構造解析を行い、それらの化学的状態や配位環境に関する情報を得て、K-T 境界堆積物層中における Sb, As の形態および濃集鉱物相、また、濃集過程

を提案している。Sb K-edge XANES (X線吸収端近傍構造) スペクトルの形状とケミカルシフト (threshold energy の比較)、また、同様に As K-edge XANES スペクトルの形状とケミカルシフトから、Sb, As とともに+5 価で酸化物を形成している。両元素とも ferrihydrite 中の Sb と As と同様の局所構造を示している。K-T 境界堆積物の Sb と As は、沈殿作用と堆積作用を通して低結晶性の ferrihydrite (schwertmannite)に取り込まれていることを解明している。世界各地に広く分布している K-T 境界堆積物のような通常でない環境下では、Sb⁵⁺と As⁵⁺の異常濃集が隕石衝突噴出物由来の塵や灰の降下によって広く汚染された地球環境の指標の一つになり得ると結論している。

本研究では、主要・微量元素の定性、定量分析から始まり、結晶質相の精密構造解析、主に非晶質・低結晶質相に対する局所構造解析と、含有元素に構造情報を与えることによって地球科学的な新たな重要知見を数多く得ており、これまでよりもさらに詳細に濃集過程・履歴の解読に成功している。

本宮氏は結晶学、鉱物学、惑星地球科学等の国際的に通用する基礎的研究能力を有すると認められる。国際会議での口頭発表経験も多く、十分の語学力を有している。博士論文以外にも多くの成果を公表し研究者としてすでに評価を得ており、優れた分析・解析・評価力を持ち、自然科学分野の研究者として総合的に優れた力量を有すると判定できる。客観的評価として、本博士論文研究の成果は Journal of Mineralogical and Petrological Sciences 誌や Acta Crystallography 誌等の国際誌 3 編に掲載されている。その他の成果を含めた業績としては、国際学術論文 4 編、国際会議論文 1 編であり、本専攻講座における学位授与基準 (筆頭著者論文 2 編以上) を満足している。

最終試験の結果の要旨

学位審査として、成果報告・口頭試問・最終試験を行った。剽窃チェックをソフトにより行い、問題なく独自性が確認された。結晶学、鉱物学、物性物理学の総合的な理解力を認め、客観的に博士・研究者として評価に値すると認められる。学位に関する成果は国際誌 3 編に掲載されている。その他の成果を含めた業績としては、国際学術論文 4 編、国際会議論文 1 編であり、本専攻講座における学位授与基準 (筆頭著者論文 2 編以上) を満足している。国際学会においての研究成果発表も行っている。新たな共同研究の成果を国際誌に投稿中であり研究の深化を図っている。学位連分がすでにすべて国際学術雑誌に公表されており、学位論文の「全文」をインターネットで公表する。

審査委員	理学専攻地球環境科学コース	教授	吉朝 朗
審査委員	理学専攻地球環境科学コース	教授	西山 忠男
審査委員	理学専攻地球環境科学コース	教授	磯部 博志
審査委員	理学専攻地球環境科学コース	教授	渋谷 秀敏
審査委員	理学専攻物理科学コース	教授	安仁屋 勝