

氏 名 (本籍)	いし だ なお や 石 田 直 哉 (茨 城 県)		
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)		
学 位 記 番 号	博 甲 第 5357 号		
学位授与年月日	平成 22 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審 査 研 究 科	生命環境科学研究科		
学 位 論 文 題 目	Rolymorphic Relation between Cavansite and Pentagonite: Genetic Implications of Hydronium Ion in Cavansite (カバンシ石とペンタゴン石における多形関係：カバンシ石中のヒドロニウムイオンによる生成条件の示唆)		
主 査	筑波大学教授	理学博士	木 股 三 善
副 査	筑波大学教授	理学博士	荒 川 洋 二
副 査	筑波大学教授	理学博士	林 謙一郎
副 査	筑波大学講師	博士 (理学)	黒 澤 正 紀
副 査	(独) 産業技術総合研究所研究員	博士 (理学)	星 野 美保子

論 文 の 内 容 の 要 旨

カバンシ石とペンタゴン石は、両者とも $\text{Ca}(\text{V}^{4+}\text{O})(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の化学組成で、多形とされる鉱物である (Staples et al., 1973)。両者に対するバナジウムの価数と含水量を含めた正確な化学組成は、未だ報告されておらず、両者の相関係は解明されていない。分析試料に、Wagholi (インド) 産のカバンシ石とペンタゴン石を用いて、化学組成は EPMA で決定し、バナジウムの価数は電子スピン共鳴 (ESR) を用いて決定した。含水量は、示差熱重量分析 (TG-DTA) を用いて測定した。TG-DTA は、脱水過程の温度を決定するためにも使用し、またそれらの各温度に対応した結晶構造の変化を解明するために、高温粉末 X 線回折 (HT-XRD) を測定した。ヒドロニウムイオンが存在する可能性を検討するために、顕微赤外線分光分析 (FTIR) を実施した。最終的に、水素の存在状態は、四軸単結晶 X 線構造解析を実施して、Bond-Valence を計算することで確かめた。

その結果、EPMA と TG の脱水量、ESR によるバナジウムの価数の決定から、カバンシ石とペンタゴン石の化学組成は等しく、両者は多形であることが確認された。FTIR の結果では、カバンシ石はペンタゴン石では検出されない 3653 cm^{-1} と 3186 cm^{-1} のピークを持ち、水の構造状態がカバンシ石と類似している HZSM-5 ゼオライト (Marinkovic et al., 2004) と比較すると、 3653 cm^{-1} は OH^- 、 3186 cm^{-1} は H_3O^+ に起因すると推定され、単結晶 X 線構造解析の結果を用いた Valence-Matching Principle の観点から立証された。さらに、TG-DTA の脱水挙動から、カバンシ石の H_2O の 1 分子だけがゼオライト水ではない： $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{H}_3\text{O}^+ + 1/2\text{OH}^-$ で存在し、カバンシ石に対して、新しい構造式 $\text{Ca}(\text{VO})\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{O})_{0.5}(\text{OH})_{0.5}$ が導かれた。従って、 H_3O^+ の生成条件から、カバンシ石は 300°C より低温の条件、ペンタゴン石は 300°C より高温の条件で生成したと解釈され、結晶構造の視点からも、相対的に複雑な構造をしたカバンシ石が低温型、単純な構造をしたペンタゴン石が高温型と結論づけられた。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、含水ケイ酸塩鉱物中の多分子の水が、すべて H_2O ではなく、一部は（ヒドロニウム $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ）の構造状態にあることを初めて立証した研究で、鉱物界に潜在したヒドロニウム問題が、カリウムの置換だけではなく、水分子の一部置換として結晶構造上の役割を果たすブレイクスルーの顕在となった。しかも玄武岩の最終生成物としてのカバンシ石がヒドロニウムを含むことから、島弧鉱物学を誕生させた日本列島に産出する多種類の含水鉱物が、多分子の水の一部をゼオライト水としてではなく、ヒドロニウム問題として再検討を示唆することになり、画期的かつ新たな「島弧鉱物学」を創成する中核となる。さらに鉱物中の水の構造状態を解明することで、鉱物の生成温度や多形関係までも明らかにしたことは、特筆に値する。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。