

氏名(本籍) ^{えち}越 ^ご後 ^{たく}拓 ^や也(石川県)
 学位の種類 博士(理学)
 学位記番号 博甲第4663号
 学位授与年月日 平成20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 **Crystallographic and Geochemical Study of Organic Minerals**
 (有機鉱物の結晶地球化学的研究)

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	理学博士	興野純
副査	国際農林水産業研究センター 主任研究員	理学博士	八田珠郎

論文の内容の要旨

代表的有機鉱物である、シュウ酸塩鉱物と多環芳香族炭化水素鉱物について一連の研究を行った。前者は、結晶構造解析により電荷を持たない水分子の役割を結合原子価理論から考察し、後者は、代表的例としてのカーパタイト ($C_{24}H_{12}$) について、結晶化学的特徴と組織及び炭素同位体組成から生成過程を考察した。

一価金属シュウ酸塩化合物 $[M_2(C_2O_4) \cdot n H_2O; M = Li^+ \cdot Na^+ \cdot K^+ \cdot Rb^+ \cdot NH_4^+ \cdot Cs^+ \cdot Tl^+; n = 0, 1, 2]$ の結晶構造を比較した結果、水分子の数と陽イオン-陰イオンのルイス酸-塩基強度の差による強い相関から、水分子は 0.039vu の結合原子価を補償する能力を持つことが推定された。その能力は、水分子は電気的に中性であるにもかかわらず、水の孤立電子対が誘引する双極子性によってルイス酸-塩基の強度差を補償することができることが証明された。一方、シュウ酸タリウム $[Ti_2(C_2O_4)]$ はシュウ酸ルビジウム 1 水和物と同じく層状構造を持っており、前者の層間は不活性電子対が占有し、後者の層間は水分子とその孤立電子対が占有している。両者の間に同形電子対置換が成立し、各非結合電子対が結晶構造中で等価な役割を果たすことが証明された。

含水シュウ酸カルシウム鉱物には、フーウェル石 $[Ca(C_2O_4) \cdot H_2O]$ ・ウェッデル石 $[Ca(C_2O_4) \cdot 2H_2O]$ ・カオクス石 $[Ca(C_2O_4) \cdot 3H_2O]$ の3種があり、水和水の違いが結晶構造に果たす役割と天然環境での安定性について研究した。熱分析の結果、カオクス石は2水和物であるウェッデル石を経由せず、直接1水和物であるフーウェル石に変化した。結晶構造の高い安定性の原因を探るため、フーウェル石の結晶構造を低温単結晶X線回折法によって、全ての水素位置を特定し、結晶構造の安定性は全ての水分子の水素結合に起因することが証明された。また、カオクス石とフーウェル石には共通したシート構造があり、それがフーウェル石に直接転移する原因であることが明らかになった。

カーパタイト ($C_{24}H_{12}$) について、熱分析、分光分析、単結晶X線結晶構造解析、炭素同位体組成分析を行って、その結晶化学的特徴と生成過程を考察した結果、カーパタイトはコロネン分子からなる分子性有機鉱物

であることが判明した。また、その炭素同位体組成は $-22.39 \pm 0.18\%$ であり、これは典型的な現生海洋堆積物の値に近いことから、カーパタイトは、海生有機物が熱水変質を受けて生成したコロネン分子が、熱水活動による移動および濃集作用を経て、無機鉱物の後に最末期に結晶化したものであることが解明され、非生体有機鉱物の分子による結晶成長が初めて証明された。これは、無機鉱物にはみられない、有機鉱物特有の現象といえる。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、非生体鉱物である有機鉱物をイオン性と分子性に二分して、前者では水の孤立電子対と *P* ブロック元素の不活性電子対がその結晶構造中で同形構造の役割を果たすことを証明し、後者では無機結晶とは異なり、分子単位によるファンデルワールス結合による凝集で結晶成長とその起源が海生有機物に遡ることが立証された。本研究は、日本の鉱物学が世界の鉱物学の最先端の一翼を牽引する「有機鉱物学」として開拓・貢献したものと見える。

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。