別 紙 2

審査の結果の要旨

論文提出者氏名　久野章仁

環境問題に対する社会的関心の高まりのなかで、環境試料の正確な化学分析は、その重要性を増しつつある。環境試料の化学分析では、既に各元素の全量について、微量元素に至るまで定量が可能になってきている。しかしながら、元素はその化学状態によって挙動を異にするため、環境動態の解明には各元素の全量のみならず化学状態の把握が不可欠である。特に、固体環境試料の状態分析は水試料に比べて困難であり、従来用いられてきた逐次抽出法では、抽出により試料の化学状態が変化してしまうなど大きな問題点があった。本研究は、メスバウアー分光法およびX線吸収微細構造(XAFS)など、試料の化学状態を非破壊で直接的に分析できる手法を環境試料の化学分析に応用することにより、新たな非破壊状態分析法を提示したものである。本論文は、以下の7章からなる。

第1章では、本研究の背景と目的が述べられている。

第2章では、中性子誘起即発ガンマ線分析(PGA)および機器中性子放射化分析(INAA)を用いて多摩川河口域堆積物の元素分析を行い、33 元素の垂直分布を明らかにしている。なかでも、硫酸イオンが硫化物イオンに還元される堆積物深層部に、Ag、Cd、Co、Zn が高濃度に蓄積されていることが示された。また、これらの重金属元素の起源を考察するため、人間活動の影響が少ないと考えられる大分県の八坂川河口域で採取した堆積物に対して同様の手法を適用し比較した結果、多摩川河口域堆積物中のこれらの元素が人間活動により供給された可能性を見出している。

第3章では、^{57}Fe メスバウアー分光法を用いた非破壊状態分析により、多摩川河口域堆積物中の Fe の化学状態とその垂直分布を明らかにしている。ここでは、深層部ほど3価の鉄がやや減少するとともに、ケイ酸塩の加水分解に伴いケイ酸塩と結びついていた2価の鉄が溶出し、この溶出した2価の鉄は深さによって異なる化学形態の硫化物として固定されていることを示している。このことは、鉄の化学状態の追跡が堆積物中の特に酸化還元状態の理解に有効であることを示すものである。

第4章では、混合物試料でも各化学種成分の定量ができる可能性を持つ多変量解析法の partial least-squares (PLS)法を、XAFS の中でも感度良く測定できるX線吸収端近傍構造(XANES)の解析に応用している。まず、3種類の鉄化合物の混合物について測定した XANES に対し、PLS 法を適用することにより、各化合物の混合比が精度良く求められることを明らかにした。次に、この方法を多摩川河口域堆積物に応用し、化学状態別の垂直分布を調べ、メスバウアー分光法による結果と一致することを確かめた。このことにより、PLS 法を用いた XANES の解析が混合物試料に対する定量的取り扱いに有効であることが初めて示された。メスバウアー分光法は優

れた非破壊状態分析法であるが、適用できる元素が限られている。一方、XAFS は多くの元素に適用できるが、異なる化学種の示すスペクトルが明確に分離して現れないので、混合物試料に対する定量的取り扱いは困難である。本研究は、この問題を解決する一つの方法を示した点で意義がある。

第 5 章では、ニューラルネットワークを XANES の解析に初めて応用した。ニューラルネットワークにより、標準試料以外の化合物を含む固体混合物試料についても XANES スペクトルから各成分の比率が十分な精度で求められることを明らかにしている。

第 6 章では、メスバウアー分光法が使えない Cr、Zn 等について同様の手法を適用することにより、多摩川河口域堆積物中に含まれるこれらの元素の非破壊状態分析を行っている。Cr と Zn の全量は堆積物深層部で著しく増加したが、Cr の増加は 3 価の水酸化物に相当する成分の付加であり、Zn の増加は硫化物に相当する成分の付加であることを明らかにしている。

第 7 章では、本研究の成果が総括されている。

複雑な混合物である環境試料の状態分析に XAFS を用いた研究はまだ少なく、XAFS を用いた研究においても解析はスペクトルの定性的な比較にとどまっていた。そのような中で、本研究はこれまで XAFS の解析に用いられることのなかった PLS 法やニューラルネットワークなどケモメトリックスの分野で発展してきた多変量解析法を用いることによって定量的な解析が可能であることを初めて示した。本研究で提示された手法は、前述のような従来の手法の欠点を補い、これまで欠けていた固体環境試料中の元素の化学状態別分布を明らかにするものであり、環境科学の分野に資するところが大きい。よって、本論文は博士(学術)の学位論文として相応しいものであると審査委員会は認め、合格と判定する。