

# 論文審査の結果の要旨

氏名 宗本 隆志

本学位論文は炭酸塩鉱物と2つの金属元素 (Pb、Zn) を用いて、相転移に伴う元素の再分配がどのように地表の元素移動に影響するかを調べたものである。準安定の monohydrocalcite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) がより安定である aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) に相転移するときの Pb と Zn の再分配機構を収着実験により明らかにし、この結果を利用して相転移における Pb と Zn の再分配が、その移動にどのような影響を及ぼすかをモデルを作成して考察している。本学位論文は通常の学術論文と同様に Introduction、Materials and methods、Results、Discussion、そして Conclusions より構成されている。

地球表層では、鉱物の風化に伴う準安定鉱物が普遍的に存在し、それらは時間と共に安定鉱物へと相転移する。準安定鉱物は一般的にサイズがナノレベルであり、吸着能が高く、共存する陽イオン、陰イオンを収着するが、相転移に伴う再分配により、イオンの移動性が変化する。これらは一連の事象として定量的に論じられてなかった。Introduction ではそのような問題点を紹介し、本学位論文で解決すべき課題を設定している。本学位論文の導入として適切なものである。さらに、実験的研究には、数日で相転移が完了すること、組成が単純であることから、monohydrocalcite が適切であること、また対象元素として配位数、イオン半径からその性質が異なる Pb と Zn が適切なことが述べられている。

まずは、コントロールとして、Pb や Zn を含まない系での monohydrocalcite の相転移実験を行い、相転移は monohydrocalcite の溶解、aragonite の核形成、結晶成長で起こることを明らかにした。Aragonite の核形成、結晶成長が相転移速度を律速するプロセスであり、monohydrocalcite の溶解はより早いプロセスである。Monohydrocalcite の相転移の過程、機構を初めて定量的に示したことは意義がある。

Pb の初期濃度が低い場合 (1-30  $\mu\text{M}$ ) では相転移速度は金属を含まない場合と同じであるが、高い場合 (50-100  $\mu\text{M}$ ) はわずかに遅くなる、すなわち初期濃度により相転移速度に影響が出る。相転移以前は、初期 Pb の 96% は monohydrocalcite に吸着されているが、相転移中および後はそのすべてが固体 (aragonite または aragonite および Pb-rich phase) に存在する。Pb の再分配速度は少なくとも相転移速度と同程度である。Pb の再分配機構は、Pb の初期濃度が低い場合と高い場合で異なっていた。低い場合は、monohydrocalcite に吸着されていた Pb はほぼすべて  $(\text{Ca,Pb})\text{CO}_3$  固溶体形成に消費される。高い場合は、 $(\text{Ca,Pb})\text{CO}_3$  固溶体形成と Pb-rich phase(s) の沈殿による。

Zn の初期濃度が低い場合 (1-20  $\mu\text{M}$ ) は、相転移速度は金属を含まない場合と同じであるが、高い場合 (30-100  $\mu\text{M}$ ) は約 2 倍遅くなる。相転移以前は、初期 Zn の 96% は monohydrocalcite に吸着されているが、相転移中および後は初期濃度にかかわらず、そのすべてが aragonite との固溶体形成で、 $(\text{Ca,Zn})\text{CO}_3$  として再分配される。また、再分配速度は少なくとも相転移速度と同程度であった。

Pb と Zn の収着実験結果を利用して、流れの中でのある 1 点での、monohydrocalcite と aragonite 濃度の時間変化、Zn (Pb) の各鉱物、溶液での濃度時間変化を見積もるモデルを開発し、どのよう

な要因が元素の移動に影響を与えるのか調べた。(1) 相転移がある場合はない場合に比べ元素は移動しにくくなるが、これは元素が分配された aragonite の沈降による。(2) 流れが遅くなると、元素は移動しにくくなる。(3) monohydrocalcite の粒径を 10 と 100 nm と変化させても元素移動に影響しない。(4) 高濃度の Pb と Zn のように再分配機構が異なると元素移動に影響する。(5) 異なる相転移速度は元素移動に大きく影響する。

本学位論文で示された、相転移を伴う場合の元素の再分配とそれが元素の移動に与える効果は、地球表層での元素移動の研究に大きな影響を与えると考えられ、論文提出者の新規性は大いに評価することができる。

また本学位論文の金属イオンを含まない系の研究は福士圭介氏との共著論文を基とし、その他の研究は村上隆氏との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって研究を行ったもので、その寄与が十分であると判断する。

以上の理由により、宗本隆志氏に博士（理学）を授与できると認める。