

論文審査の結果の要旨

氏名 菊池 亮佑

地下深部で形成された鉱物は、地表あるいはその近傍の環境中で風化 (weathering) を受け、元の鉱物とは異なる構造や組成に変化していく。大陸地殻の花崗岩に含まれる黒雲母 (biotite) のバーミキュライト (vermiculite) への風化はその典型的な例である。黒雲母の風化過程は表層環境におけるカリウムやマグネシウムなどの元素循環にきわめて重要な役割を果たしており、その反応過程・機構は以前より精力的に調べられてきた。しかしながら、鉱物粒子中の不均一な組成変化や、いわゆる“混合層 (mix-layer)” という複雑な構造が形成されるためその詳細な解明は難しく、さらなる解析が望まれていた。一方、2011年の東日本大震災に伴い発生した福島原発事故は様々な放射性核種を放出し、特に比較的放出量が多く半減期の長い¹³⁷Cs (セシウム) は原発周辺の高い放射線量の主因になっている。その後の研究で、原発周辺の花崗岩風化土壌中に一般的にみられるバーミキュライト化した黒雲母に放射性 Cs が多く固定されていることがわかった。そのため“風化黒雲母”の詳細な解析は、福島原発事故の放射能汚染の正しい理解のためにも切望されていた。このような状況の中で、本研究は福島県地方に産する黒雲母が、風化プロセスによりどのようにバーミキュライト化していくかを様々な分析手法を用いてこれまでにない精度で調べ、その詳細な機構を明らかにしたものであり、学術的にも社会的にも価値の高いものと言える。

本論文は全 5 章から構成されている。

第 1 章で主要な先行研究のレビューとともに、黒雲母のバーミキュライト化について残された研究課題、これらの鉱物の基本的な構造などが記述されている。

第 2 章は、本学位論文の最も主要な部分である。福島県の地質や試料採集の状況の説明から始まり、X 線回折による鉱物相及び混合層構造の解析、熱分析による含水量や二次鉱物の存在の推定、メスバウアー分光による試料中の鉄の価数の決定、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) や走査電子顕微鏡 (SEM) による粒子内の組成分布、そして透過電子顕微鏡 (TEM) による混合層構造の直接観察など、多角的な分析手法を駆使することにより、いくつかの風化ステージの中で黒雲母どのようにバーミキュライト化していくかを詳細に解析している。特に初期の風化ステージでは、X 線回折パターンのプロファイル解析から予想された混合層の構造が TEM による直接観察により確認されるなど、信頼性の高い解析結果となっている。またその後の風化の進行により、バーミキュライトの層間イオンが Ca^{2+} から Mg^{2+} への交換することや、カオリナイトの形成の様子などが報告され、バーミキュライト化についてこれまでなかった新しい知見が多く得られている。

第 3 章では、初期の風化ステージでの黒雲母中の鉄は 2 価と 3 価が混在するという前章のメス

パウワー分光の結果を受け、放射光マイクロビームを用いた X 線吸収端近傍構造 (XANES) 分析を用いて、黒雲母中でどのように価数の異なる鉄がどのように分布するかを調べている。これらの測定結果から、黒雲母粒子中の 3 価の鉄の分布はバーミキュライト化が進んだ領域に多いのではないかという初期の予想に反して、粒子の周辺部で多くなっていることを明らかにしている。この結果は、バーミキュライト化を起こすための層電荷の減少の機構について新たな問題を提起したものであり、今後のさらなる研究の発展が望まれる。

第 4 章では、初期の風化ステージの黒雲母に Cs が収着したときに、どのようにバーミキュライト化した内部に取り込まれていくかを、XRD, SEM、そして走査透過電子顕微鏡 (STEM) による暗視野高分解能観察を駆使して調べている。ここでは Cs 収着による XRD パターンの回折プロファイルの変化からの収着機構の推定、さらに SEM や STEM による構造中の Cs の分布を調べ、それらを詳細に考察することで定量的で信頼性の高い結果を呈示している。その結果、Cs はバーミキュライト化した層間に取り込まれることは間違いないが、決してそのすべてに取り込まれるのではないという興味深い結果を出している。もちろん福島地方における実際の放射性 Cs の風化黒雲母の収着は、今回の実験よりも遥かに微量なレベルで起きているため、ここで示された結果がすぐに現地の汚染問題に応用できるとは限らないが、バーミキュライトなど層状珪酸塩でのイオン交換現象を高度な分析技術で解析した点で、学術的な価値は高い。

第 5 章では、“バーミキュライト”の標準的な物質として Cs の吸着実験などでよく用いられてきた南アフリカ産の黒雲母-バーミキュライト混合層鉱物を詳細に調べて、その不均一性を報告している。

以上のように、本論文は黒雲母のバーミキュライト化というプロセスを、原発事故による社会的関心が強い福島県地方の試料を用いて詳細かつ正確に解明した点で、きわめて学術的価値の高いものとなっており、またそれは論文提出者の優れた研究能力を示すものである。本文の第 4 章と第 5 章の内容は、すでに共著論文として出版されているが、論文提出者が主体となって実験及び解析を行ったもので、その寄与が十分であると判断できる。

以上の理由により、菊池亮佑氏に博士 (理学) の学位を授与できると認める。