

氏名	かな ざわ ひで き 金 澤 英 樹
学位(専攻分野)	博 士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 362 号
学位授与の日付	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科 関連環境学専攻
学位論文題目	Synthesis of large single crystals of pure forsterite and Fe, Mn and Cr doped forsterites, and their optical properties (純粋なフォルステライト, 及び鉄, マンガン, クロミウムを添加したフォルステライトの単結晶合成とその光学物性測定)
論文調査委員	(主 査) 教授 玉田 攻 助教授 田部勢津久 助教授 石川 尚 人

論 文 内 容 の 要 旨

本学位申請論文は、上部マントルの主要構成鉱物カンラン石の Mg 端成分フォルステライト (Mg_2SiO_4)、およびそれに鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、クロム (Cr) を添加した単結晶の合成を行い、大型かつ均質な単結晶の合成手法、結晶中の遷移金属元素の分布、及び光学物性について論じたものである。

第 1 章は本研究の導入部をなしており、フォルステライト及び吸収スペクトルについてまず述べている。また、上部マントルの主要構成物質である天然カンラン石の産状や構造について解説している。Fe を含むフォルステライト組成のカンラン石は、上部マントルの主要構成物質であり、その物性の解明はマントルの研究上非常に重要である。正確な物性測定のためには大型で均質な単結晶試料が必要である。また、フォルステライト中の各種遷移金属元素の挙動を個別に調べることで、各元素固有の物性についてより精密な議論が可能となる。

大型単結晶の合成のためには大量の試薬を必要とする。従来の手法のように粉体の試薬を用いた場合、容積を減ずるために事前に焼結を行う必要がある。大量の試薬の焼結は時間がかかるだけでなく、容器からの汚染による不純物の混入、容器への試薬の付着及び容器からの飛散により、化学組成比からのずれを生じる。その結果、多結晶体が合成されることもあり、安定的に単結晶を合成することが難しい。これに対して申請者は、粒状の試薬を出発物質として用いることを提案した。粒状の試薬を用いた場合、事前の焼結が不要となり、水分の付着による重量増加などが減少し、準備段階で試薬の化学組成比がずれることがない。この方法を用いて本論文では次の第 2, 3, 4, 5 章で述べる 4 つの合成実験を行っている。

第 2 章では、遷移金属元素を含まない純粋なフォルステライトの大型単結晶合成を論じている。このために、出発物質に粒状の SiO_2 , MgO 試薬を用いている。この使用により、大型かつ均質な単結晶を安定的に合成することが可能となった。合成された結晶では、インクルージョンやマイクロクラック等の発生は観察されなかった。単結晶は最大で直径 50mm, 長さ 200mm に及び、これまでにない大きさである。

第 3 章では、Fe を添加したフォルステライト単結晶の合成、及びその結晶を評価するため光学物性の測定を行った。 Fe^{3+} を含むフォルステライトを合成するため、またルツボとの反応を避けるために、 Fe_3O_4 を添加した。合成結晶は、天然結晶の緑色と異なり、黄褐色を呈した。メスバウアー測定により、合成されたフォルステライトは少量の Fe^{3+} を含んでいることが明らかとなった。また、 Fe^{2+} しか含まない天然のカンラン石とは異なり、380-450nm 付近に強い吸収バンドを示した。これは、結晶中の少量の Fe^{3+} の影響であると考えられる。

第 4 章では、Mn を添加したフォルステライト単結晶の合成、及び光学物性の測定を行った。合成された結晶中における Mn の濃度は、最下部を除いて非常に均質であった。また、吸収スペクトルは多色性を示した。 Mn^{2+} の吸収は弱く、これまでに多色性は確認されてこなかったが、本研究の大型結晶での測定により、初めて Mn を含むフォルステライトの多色性が確認された。

第 5 章では Cr を添加したフォルステライト単結晶の合成、及びその光学物性の測定を行った。Cr を添加したフォルステ

ライトは、Fe、Mnを添加したフォルステライトに比べて、多色性が非常に強いことが確認された。結晶の色は、見る方向によって緑（*a*軸）青緑（*b*軸）、黄緑（*c*軸）と変化する。また結晶中には、二価、三価、四価の3種類のクロムイオンが存在することが、吸収スペクトルにより確認された。

第6章では、フォルステライト、及び遷移金属元素を添加したフォルステライト単結晶の合成結果と光学物性について、次のようにまとめられている。

1. 粒状の試薬を用いることで、大型かつ均質なフォルステライト単結晶が安定的に合成できるようになった。
2. 各種遷移金属元素を含むフォルステライトは、これまでにない大きさであり、宝石質のものである。また、結晶中の遷移金属の濃度は最下部を除いて非常に均質であった。
3. Feを添加したフォルステライトはFe³⁺を含むため、結晶は黄色から褐色を示し、その吸収スペクトルはFe²⁺のみを含むものとは大きく異なっていた。
4. 遷移金属元素を添加したフォルステライトの吸収スペクトルは、全て異方性を示した。特にCrを添加したフォルステライトは、可視領域に強い異方性があり、結果として強い多色性を示した。

以上のように、本申請論文は、遷移金属元素を含む、均質なフォルステライト大型単結晶の合成手法を確立し、その光学物性を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

カンラン石は上部マントルの主要な構成物質であり、地球科学上で最も重要な鉱物の1つである。そのため含水量の測定、電気、熱伝導度や弾性波速度などの物性測定がなされ、その結果はマントルを通過した地震波の観測と対応しつつ、マントルの状態の推定に利用されてきた。また、地震波の測定によりマントルの異方性が観測され、カンラン石などの鉱物は、特定の方位に整列していることも考えられている。マントルの状態を実証するためには、カンラン石の精密な物性やその異方性を測定して、観測データと対応する必要がある。本研究は、この流れの一貫として行われたものである。上部マントルのカンラン石は、Mg端成分のフォルステライト（Mg₂SiO₄）と、Fe端成分ファヤライト（Fe₂SiO₄）の固溶体でできており、フォルステライト成分は約90%を占める。物性測定には、結晶が大きくなればそれだけ精密に測定ができる。本研究は、大きくまた均質なフォルステライトの合成結晶を作成し、また、各遷移金属元素固有の影響を調べるため、種々の元素をドーブしたフォルステライトを合成し、この光学的性質より物質の特性を調べたものである。

第1章では、緒言として研究の背景と目的が述べられている。

第2章では、純粋なフォルステライト大型結晶の合成が試みられている。窒素雰囲気下で、約2000°Cの超高温で合成に成功している。このとき粉状試薬を用いると、水分の付着などで正確な秤量ができないことを突き止めた。それに加え、焼結などの不必要な手順と、これによる汚染などを避けることができるため粒状試薬を使用した。この出発物質を使うことにより、正しい化学組成を得ている。このことは一見すると当然のことにみえるが、重要な手法の改良であり、この方法に従って大きな結晶が合成できた。

第3章では、Feをドーブした大型結晶を合成している。マントル内や、天然カンラン石が置かれた環境の、酸素雰囲気や推定する試料を得るため、磁鉄鉱Fe₃O₄を出発物質として使用した。その結果、Fe³⁺を含む結晶の合成に成功し、黄色から褐色の結晶を得た。天然に産するカンラン石にも、黄色の結晶が見出されている。合成した結晶を用いて吸収スペクトルを測定することにより、430nm付近のバンドが、Fe³⁺によることを確定している。このバンドは少量のFe³⁺の存在に敏感であり、吸収スペクトルの測定が、Fe³⁺の存在を知ることに適していることを突き止めたことは評価できる。

第4章では、Mnをドーブしたフォルステライトを合成している。合成された大型結晶により、初めて、Mnの吸収スペクトルに多色性があることを、測定結果として見出したことは、新しい知見である。

第5章では、Crをドーブした結晶を合成している。吸収スペクトルから、二価、三価、四価と三種のクロムの存在を確認しており、今後の展開に興味ある結晶を得ている。この結晶は正に宝石質の鮮やかな色彩を示し、その方向により黄色から青色に変化する強烈な多色性を示す。

これら四種の結晶は、すべて世界に類を見ない大きな結晶として合成されており、その結晶の美しさにより宝石としての

価値のみならず、光学的応用や地球科学上の貢献が期待され、今後の展開を窺うことができる。

以上のように本学位申請論文は、上部マントルの主要な構成鉱物であるカンラン石の Mg 端成分、フォルステライトと、遷移金属元素をドーブした同結晶を、極端条件下で合成に成功している。それらの結晶は質が高だけでなく、大きく均質であることは特筆に値する。また、光学的性質を調べることによりいくつかの新しい知見を得ており、マントル地球科学および物質材料科学にも大きく貢献している。本研究科は自然環境と人間環境の調和をめざしており、この研究成果は、これらの環境を繋ぐ地球環境物質の理解と利用に、貢献するものである。さらに、地球環境をより良く理解するための基礎的研究を行う、関連環境学専攻自然環境動態論講座の趣旨にも沿うものであり、高く評価される。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として、価値あるものと認める。また、平成19年1月10日、論文内容とそれに関連した事項について、諮問を行った結果、合格と認めた。