

氏名	辻村知之
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第2822号
学位授与の日付	平成16年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科地球・環境システム科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Experimental Study of Sulfur Speciation in Silicate Melts and Glasses (ケイ酸塩メルトおよびガラスにおける硫黄種に関する実験的研究)
論文審査委員	教授 神崎正美 教授 伊藤英司 教授 薛 献宇

学位論文内容の要旨

ケイ酸塩メルトおよびガラスにおける硫黄溶解機構を調べるために $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系ガラスに硫黄を Na_2S , S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 および Na_2SO_4 として加え、その構造変化および溶解硫黄種の研究を顕微ラマン分光, 固体核磁気共鳴装置および波長分散型 X 線分析装置を用いて研究を行った。

ラマンスペクトルの結果から、ケイ酸塩ガラス中において硫黄は polysulfide-sulfate 平衡により溶解し、加えた硫黄種が還元的なほど前者が主に溶解し酸化的なほど後者が主に溶解することが明らかになった。これはケイ酸塩メルト中における硫黄溶解機構が酸素雰囲気と強く依存することを意味している。 ^{29}Si MAS NMR による測定からガラス重合度は自然硫黄を加えることで上昇していることが明らかになった。このガラス重合変化量をケイ酸塩組成変化の影響を考慮して再計算した結果、わずかに重合度の上昇が認められた。これはメルト中に溶解している硫黄の効果で、おそらくメルトに溶存している硫黄はほとんど Na と結合しているものと推察される。 ^1H MAS NMR スペクトルから高圧実験により合成されたガラス中における含水量は出発ガラス中の水と比較して約 1 桁高く、これは高圧実験中に吸水が起こったと推測される。また ^1H MAS NMR スペクトル測定からケイ酸塩ガラス中の $\text{Si}\cdot\text{OH}$ 種、 H_2O 分子種とは別の新しいピークが確認された。この新しいピークは加えた硫黄種が還元的であるほどピーク強度が高くなることから、還元硫黄種と水素に関係する溶存種の存在が示唆される。

以上各種分光測定および定量測定の結果、ケイ酸塩メルトの硫黄溶解機構は polysulfide-sulfate 平衡により溶解し、これらの硫黄が Na イオンと結合しメルトに溶解することが示唆される。そしてこの硫黄種平衡は酸化還元状態、化学組成および水の影響により複雑に変化することが明らかになった。

論文審査結果の要旨

本学位論文はケイ酸塩メルト中の硫黄種について、ナトリウムケイ酸塩メルト中に各種の価数の硫黄を溶解させて、それを蛍光X線、ラマン、NMR分光法等で詳細に調べたものである。その結果これまで考えられてきた硫酸種と硫化物種の溶解ではなく、比較的酸化条件では硫酸種とポリサルファイド種がメルト中に共存していることを示した。さらにこれらの溶解機構とケイ酸塩メルトの重合度の関係について詳しく議論した。また硫黄に富む流体とケイ酸塩メルトとの共存に関する情報を得た。これらの知見は火山噴火における硫黄の振る舞い、ガラス製造過程における泡の除去過程の微視的理解、および核廃棄物のガラス固化処理における硫黄溶解度改善のために必要不可欠な情報となる。

論文発表会では試料合成中に水が生成することへの対策、および硫黄に富む流体のキャラクタリゼーションが不十分であることが指摘された。しかしながらこれらの点は本論文の価値を損なうまでには至らず、今後の課題として考えるべきであろう。

以上のような評価に基づき、審査委員会一同は、辻村知之氏に博士を授与することが適当であると判断する。