

【平成24年4月-12月授与分】博士學位論文内容の要旨及び審査の結果の要旨

<https://hdl.handle.net/2324/26192>

出版情報：2013-03-29. 九州大学
バージョン：
権利関係：

氏名・(本籍・国籍)	エトガール ペーディゲ バーニアントシャーリ ETHUGAL PEDIGE BERNI ANN THUSHARI (スリランカ)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博甲第1185号
学位授与の日付	平成24年4月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学府 物理学専攻
学位論文題目	Observational constraints on non-standard models with variable cosmological terms (時間的に変化する宇宙項をもつ非標準モデルに対する観測からの制限)
論文調査委員	(主査) 教授 橋本正章 (副査) 准教授 成清 修 准教授 町田正博

論文内容の要旨

For last two decades we have heard the nature of many astronomical indications like cosmic acceleration coming from observations like distant Type Ia supernova is one of the important challenges in particle physics. To understand the origin of the accelerated expansion, theoretical possibilities like modified gravitational theories such as $f(R)$ gravity, cosmography, brane-world cosmology, inhomogeneous cosmology and existence of dark energy which is equivalent to the cosmic fluid with negative pressure are suggested. According to the standard cosmology, the present acceleration is due to the sort of dark energy which is represented by the Einstein's cosmological constant Λ . The astronomical observations like SNIa, the anisotropy of cosmic microwave background (CMB) and the baryon acoustic oscillation (BAO) are strongly suggested that the dark energy accounts for 70% of the total energy density of the universe. But the energy density of the dark energy candidature is in trouble by Λ the fact that some 120 orders of magnitude comparing the observed value in the very early universe and the theoretical point of view in the elementary particle physics. This is well known problems in cosmology called by the "cosmological constant problem". It suggests that the cosmological term is not a true constant, but a variable quantity. To explain this kind of puzzles in cosmology new modified theories beyond the standard model are needed. Various functional forms have been proposed for the behavior of the cosmological term.

The mechanism of the dynamical reduction of the cosmological term is formulated as a time dependent function and in the terms of a scalar field. On the other hand, generalized scalar tensor theories have been investigated. The evolutions of the scale factor with several possibilities of the functional forms of Λ have discussed.

Here we consider two types of none-standard models with variable cosmological terms.

One of the approaches is the Branes-Dicke theory with a variable cosmological term ($BD\Lambda$). It has investigated and constrained from the Big Bang Nucleosynthesis (BBN) for the early universe with the coupling constant less than or equal to 500. But the present observations suggested that the value of coupling constant exceed the limit of 40,000. Therefore we examine the Brans Dicke model with a variable cosmological (BDA) term for a new value of coupling constant. Since BDA is very sensitive to the early universe, we have constrained the parameters which are inherent in this model. These model parameters are constrained from comparison between the resulting abundances of ${}^4\text{He}$, D , ${}^7\text{Li}$ and the observed once. However the answer for the question “How this model work at the present epoch” is needed. We concentrate ourselves to the magnitude-redshift relations ($m-z$) of type Ia supernovae (SNIa) for the BDA with and without another constant cosmological term in a flat universe. Recently released observational data of 557 type Ia Supernova Union2 data sample by the Supernova Cosmology Project (SCP) is used in the redshift (z) range $0.01 < z < 2$. It is found that the BDA model is inconsistent with the present accelerating universe, but the model with a constant cosmological term with the value 0.7 can explain the SNIa data. The model parameters are insensitive to the $m-z$ relation.

Numerous cosmological models with the common property of having an energy density parameter of the cosmological term decreasing with time were proposed. It is worth to examine the behavior of this model at the present epoch. We focus on the cosmic evolution at a low-redshift, and constrain Λ CDM model in a flat universe using type Ia Supernovae. We do the parameters constrains of this model using SNIa data. For more sensitive parameter constrain we focus on the redshift dependency of the temperature. We have investigated the consistency of the decaying cosmological Λ model with the magnitude-redshift relation of SNIa and CMB. We obtain the upper bound of our model parameters from observations. SNIa constrains obtain the upper-bound of parameters, which region is wider compared with the previous constraint. This result shows the decaying cosmological term has minor effects on the cosmic expansion at low redshifts. On the other hand, we can obtain more severe parameter constraints from CMB temperature compared with those of SNIa.

論文審査の結果の要旨

ETHUGAL PEDIGE BERNI ANN THUSHARI 氏は博士論文において、ビッグバン理論における非標準理論と呼ばれるモデルを、観測データを用いて制限することに成功した。近年、宇宙の加速膨張が観測的に示されその解明が宇宙物理における最大の問題となっている。宇宙加速の根源的理由は宇宙の相転移に伴う真空エネルギーの解放とみなされているが、現在の加速膨張との関連が定かではない。Berni 氏はこの点に着目し加速膨張の証拠とされる宇宙項について観測的に規定することを着想するに至った。その際ふたつの非標準モデルを採用し、宇宙項の導入可能な定式化を行った。最初に宇宙論では歴史的に有名な Brans-Dicke モデルに宇宙項を加えたモデルでビッグバ

ン宇宙モデルを再構築し、モデルパラメータを観測的に制限した。Bran-Dicke モデルでは重力定数も時間変化し、現在では結合定数に厳しい制限が与えられている。氏は宇宙初期での観測的制限を考えた。その際、ビッグバン元素合成により理論に固有なパラメータをまず制限し、次に最近の Ia 型超新星の観測データから加速膨張のパラメータを決定した。その際、WMAP 衛星の観測結果から予測されるバリオン数/光子数と軽元素 ^4He 、 D 、 ^7Li の観測値を用いた。 ^7Li の観測値は標準モデルでは説明困難とされていたが、氏の計算により説明が可能となりうることを示した。Ia 型超新星の観測データは 500 個あまりの光度・赤方偏移データが蓄積されており、加速膨張の観測的証拠とされる決定的データである。氏はこの点に着目し、モデルから予測される光度・赤方偏移の関係と観測値を統計的に比較していった。その結果この非標準モデルによりビッグバン元素合成と加速膨張を無矛盾に説明できることが分かった。Brans・Dicke モデルは宇宙創成をスカラー場に関連づける際に用いられるモデルなのでこの理論を存続させることを可能にした結論は高く評価できる。次に別の非標準モデル(可変宇宙項)を採用した。このモデルは宇宙項を時間的に変化するかわりにスケール因子の関数として変化させることにより、数値的に扱い易くしたもので宇宙項の現在付近での振る舞いを規定するのに極めて便利な関数形である。この宇宙項の導入によりビッグバンモデルの基礎方程式に宇宙項が計算可能な形式で導入されることも判明した。その結果、宇宙項と光子場の相互作用により宇宙背景放射温度が低下することを明らかにした。このモデルには典型的なパラメータがあり、観測との比較によりその制限が可能であることが明らかにされた。氏は最近の Ia 型超新星の観測データに加えて宇宙背景放射の温度に関するデータを用いることにより宇宙項のパラメータを制限しようという着想を得た。最近の観測の進歩により宇宙背景放射温度の観測が増加してきており今後の研究の重要な基礎データとなっていくと期待されている。そこで氏は特に背景放射温度の最近の観測に着目し、理論から予測される値と観測値との比較を統計的に処理し、 χ 二乗検定により最適なパラメータ範囲を厳格に規定した。その結果宇宙項の赤方偏移に対する依存性あるいは時間変化を制限することができた。このようにして二つの宇宙進化モデルを用いて、宇宙項のパラメータに厳しい制限を課することに成功した。つまり、アインシュタインの一般相対性理論に対してスカラー場を含む理論がまだ否定できないことを数値的に示すことができた。また、宇宙項をエネルギー・運動量テンソルを構成する理想流体の一部として取り扱うことにより、現在その存在形態が未知な宇宙項(ダークエネルギー)の関数的振る舞いを観測的に制限することもできた。このことは宇宙論あるいは宇宙進化学理論が標準ビッグバン理論のみではまだ解明されて無いことを示す重要な証拠である。

以上の結果は、学術的意義が大きく国内はもちろんのこと、国際的にも高く評価されるものである。従って、申請者の研究は宇宙物理学の分野において価値ある業績と認められる。また、公聴会を開き、論文調査委員全員が出席して質疑応答を行った結果も優秀であった。よって、本研究者は博士(理学)の学位を受ける資格があるものと認める。

氏名・(本籍・国籍)	すぎしま まさ き 杉 島 正 樹 (岐阜県)
学 位 の 種 類	博士 (理学)
学 位 記 番 号	理博甲第1186号
学 位 授 与 の 日 付	平成24年4月30日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学府 物理学専攻
学 位 論 文 題 目	A study of valence ordering in YbPd and EuPtP _{1-x} As _x (YbPdとEuPtP _{1-x} As _x における価数秩序の研究)
論 文 調 査 委 員	(主 査) 教 授 和 田 裕 文 (副 査) 教 授 篠 崎 文 重 久留米工業大学 教 授 巨 海 玄 道 准教授 光 田 暁 弘

論 文 内 容 の 要 旨

近年の研究により 4f 電子のエネルギーレベルがフェルミレベル近くに存在し、伝導電子と混成しているランタノイド金属間化合物が数多く存在することが報告されている。これらの化合物は局在電子系と遍歴電子系の中に属しており、強相関電子系に分類されている。この物質系は、磁場、温度、圧力といった外部パラメータを変化させることで、伝導電子との混成の割合や RKKY 相互作用と近藤効果の競合状態を変化させることができるので、物性が外部パラメータに強く依存するため興味深い現象を示す。このような物理現象のうち本研究では価数揺動と価数秩序に着目した。価数揺動とは物質内で電荷（価数）が時間的、空間的に揺らいでいる状態である。価数秩序は伝導電子または価電子が規則的に整列している状態である。後者の現象は遷移金属化合物でも多く見られる電荷秩序によく似ている。電荷秩序状態では電子が動けなくなるため、絶縁体や半導体になるものが多い。それに対して希土類化合物では金属状態を保ったまま価数が秩序することがあるので、ここでは電荷秩序と区別して価数秩序と呼ぶ。この価数秩序は実験的にも理論的にも十分に研究がなされていない。そこで本研究では価数秩序が起こっていると思われる YbPd と EuPtP_{1-x}As_x に対して、その秩序状態と磁場及び圧力の影響を調べることを目的として研究を行った。

立方晶 CsCl 型の結晶構造をもつ YbPd は $T_1 = 125$ K、 $T_2 = 105$ K、 $T_3 = 2.0$ K、 $T_4 = 0.5$ K の 4 つの相転移をもち、 T_3 で全体の半数の Yb が磁気秩序すること以外詳しい物性は明らかになっていない。まず、YbPd において低温での磁気秩序状態の特性と室温での価数揺動状態から T_1 、 T_2 が価数秩序を起源とする相転移であると考え、それを明らかにする目的で、低温で電子線回折と単結晶 X 線回折をおこなった。その結果、 T_1 において X 線回折ピークの分裂を観測し、この温度で結晶がより低対称の構造へ変化することを見出した。一方、 T_2 以下では超格子ピーク (1/2, 0, 0) と (1/2, 1/2, 0) の出現を観測した。これは結晶が 2 倍周期をとり、価数が秩序したことを示している。この結果より T_1 での転移が構造相転移であり、 T_2 でのそれが価数秩序であることが明らかになった。得られた結果を説明する価数秩序状態のモデルについても考察を行い、可能な構造を提唱した。また、 T_1 での構造相転移は正方晶への転移がもっとも有力で、その起源についてはバンドヤーン・テラー効果ではないかと考えられる。次に、価数秩序に対する圧力の影響を調べるために高圧下で電

電気抵抗・熱膨張・磁化の温度依存性を測定し、相図を明らかにした。その結果、 T_2 、 T_3 は約 2~3GPa で、 T_1 は 6~8GPa で消滅し、8GPa では 2~300K で価数揺動状態にあることが明らかになった。さらに磁気転移 T_3 は他の Yb 化合物と異なり加圧に対して転移点が低温側にシフトするという特徴的な振舞を示す。これは価数秩序そのものが圧力に対して不安定になることと整合する。このような高圧力下での電気抵抗の振舞はドニアックの相図から理解される。一方、高磁場磁化過程を測定し、磁場における安定性を調べたところ、55 T までおよそ半分の Yb が磁気モーメントを持つことを確認した。このことは YbPd における価数秩序は磁場に対して強い安定性を持つことを示している。その他にも中性子回折によって、低温で不整合長周期の磁気構造を持つことも明らかにした。

EuPtP_{1-x}As_x の母物質の EuPtP は六方晶 Ni₂In 型構造をもち、 $T_1=235$ K、 $T_2=190$ K、 $T_3=8$ K、 $T_4=0.9$ K の計 4 つの相転移温度をもつ。 T_3 の転移が磁気転移である。この物質は Eu の価数が温度変化することが知られており、 $T_1 < T$ (α 相) では 2.17、 $T_2 < T < T_1$ (β 相) では 2.33、 $T < T_2$ (γ 相) では 2.4~2.5 である。 α 相は価数揺動状態にあり、 β 、 γ 相に関しては本研究室と Spring8 との共同研究によって異常 X 線散乱からそれぞれ価数が 2+2+3+2+2+3+...、および 2+3+2+3+2+3+... (2+は 2 価の Eu、3+は 3 価の Eu を表す) と層状に配列した価数秩序であることが明らかにされた。この価数秩序転移温度は圧力をかけると上昇する。そこで本研究では P を As で置換して負のケミカルプレッシャーを加え、置換によって価数秩序を抑制することを試みた。さらに磁場に対する価数秩序の振舞を観測することを目的に強磁場実験をおこなった。置換に対する電気抵抗の温度依存性では T_1 、 T_2 は低温側にシフトし、 $x > 0.4$ では転移は一つになった。電気抵抗、低温 X 線の結果から $0.5 \leq x \leq 0.6$ では基底状態で β 相が実現しているものと思われる。この β 相に強磁場をかけると大きなヒステリシスを伴ったジャンプが磁化曲線と磁気抵抗に観測される。この変化は β 相から α 相への磁場誘起価数転移であると考えられる。このことは EuPtP_{1-x}As_x の価数秩序が強磁場によって破壊されることを示している。これは希土類化合物でははじめての現象である。

論文審査の結果の要旨

マグネタイト (Fe_3O_4) では 2 価の Fe イオンと 3 価の鉄イオンが混在し、高温では価数の状態が時間空間的に揺動しているが、低温ではそれらが規則的に配列すると考えられており、これを電荷秩序と呼ぶ。希土類元素の場合、価数はその原子の 4f 電子数を表すが、電荷秩序のように異なる価数状態が秩序する場合がある。しかしこの秩序状態は絶縁体的になる電荷秩序とは異なり、金属状態を保ったまま発生する。本論文ではこの秩序状態を価数秩序と呼び、YbPd と EuPtP_{1-x}As_x の価数秩序状態ならびに磁場や圧力による影響について研究を行っている。

YbPd は立方晶 CsCl 型の結晶構造をもち、Yb の化学的なサイトは一つしかない。しかしメスバウアー効果の測定から低温では磁気的な Yb と非磁性の Yb が半々ずつあることが知られていた。またこの物質は $T_1=125$ K、 $T_2=105$ K で一次相転移を起こすので、この相転移が価数秩序と関係しているのではないかと考えられる。本研究者はこの物質の良質な単結晶作製に成功し、低温電子線回折や単結晶 X 線回折の実験を行った。その結果 T_1 で結晶構造が立方晶から正方晶か斜方晶へ転移すること、 T_2 で構造周期が 2 倍になる超格子反射を観測した。 T_1 の相転移は構造転移であることが明らかになったが、本研究ではその原因としてバンドヤーン・テラー効果の可能性のあることを指

摘した。一方、 T_2 の相転移が価数秩序を表しており、本研究者は2倍周期をもつ可能な価数秩序構造を提唱した。価数秩序状態であっても半分は磁気的な Yb 原子であるので低温で磁気秩序が生じる。本研究では中性子回折を行ってこの物質の磁気構造が格子非整合の長周期構造であることを見出した。また、圧力効果の研究を行い、磁気転移温度や価数秩序温度が圧力とともに減少することを発見した。磁気秩序が圧力によって不安定になるのは Yb 化合物としては例外的な振舞いである。また、価数秩序が圧力で消失した後は価数揺動状態が実現しているものと考えられる。したがってこれは圧力による価数秩序の融解と見ることができ、これは希土類化合物では初めて報告された例である。

EuPtP は六方晶 Ni_2In 型構造をもち、 $T_1 = 235$ K、 $T_2 = 190$ K で価数秩序転移を起こす。 $T_1 < T$ は α 相とよばれ、価数揺動状態であるが、 $T_2 < T < T_1$ (β 相) では Eu の 2 価 (2+) と 3 価 (3+) の状態が c 軸方向に $2+2+3+2+2+3+\dots$ と配列するのに対して、 $T < T_2$ (γ 相) では $2+3+2+3+2+3+\dots$ の配列に変わる。この系では温度によって秩序状態が変わるだけでなく、2 価の割合が増えていることが特徴である。本研究者は Eu は 2 価が磁気的であるのに対して、3 価は非磁性なので、磁場を加えることによっても 3 価から 2 価への転移が起こる可能性があることに気がついた。これを観測するには転移温度 T_1 、 T_2 をもっと下げなければならない。そこで本研究では P を原子半径の大きい As で置換した系の単結晶を作製し、その物性を詳しく調べた。その結果 As の置換により T_1 、 T_2 は減少し、 $x \sim 0.5$ で γ 相が消失して β 相が低温まで安定化すること、 $x = 0.7$ になると、最低温度まで α 相が実現することを明らかにした。そして彼はこの β 相が安定な組成 ($0.5 \leq x \leq 0.6$) の物質に低温で強磁場をかけると 30 T 以上で磁化や電気抵抗が大きく変化することを見出した。これは磁場による β 相から α 相への変化である。この磁場誘起転移は価数の大きさが変化する転移であると同時に、価数の秩序状態が強磁場によって破壊される例であり、両者が同時に起こっている最初の例である。以上のように杉島君は YbPd と $EuPtP_{1-x}As_x$ の価数秩序状態を解明し、前者は圧力で、後者は磁場によって価数秩序を破壊する現象を見出した。いずれのケースも希土類化合物としては初めての報告例であり、本研究の成果は物性物理学、とくに強相関電子系の物理において重要な業績であると考えられる。よって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。

氏名・(本籍・国籍)	ロク シンガプリゲ ロシャンタ クマーラ Loku Singgappulige Rosantha Kumara (スリランカ)
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	理博甲第 1 1 8 7 号
学位授与の日付	平成 24 年 4 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学府 物理学専攻
学位論文題目	Structural Study for the Medium Range Correlation of Silver Ions on the Superionic Transition in Glassy Material of $Ag_x(GeSe_3)_{1-x}$ and Superionic Melts ($Ag_x(GeSe_3)_{1-x}$ ガラス物質の超イオン導電体転移及び超イオン導電メルトにおける銀イオンの中距離相関に関する構造研究)
論文調査委員	(主査) 教授 武田 信 一 (副査) 教授 鴫田 昌之 准教授 町田 光男 日本原子力研究開発機構 副主任研究員 川北 至 信

論文内容の要旨

The material of $Ag_x(GeSe_3)_{1-x}$ is known to become bulk glass sample by water quenching in the Ag composition, $0 < x < 0.565$, and the ionic conductivity of glass sample is reported to exhibit

the large jump from 10^{-14} to 10^{-4} S/cm around $x=0.3$ with increasing silver composition. The ionic conductivity of fast-ionic conducting region is as fast as the same order of liquid electrolytes, so it is called superionic state. It has been recently reported that the material is composed of nanoscaled inhomogeneous mixture of silver-rich superionic glass phase and chalcogenide network glass including few silver ions. This transition may arise from the formation of continuous paths of silver-rich region and the collection motion of silver ions. It is interesting to study the structure of this sample in detail, and also the good material to study on how the fast ionic conduction paths are formed in the glassy network.

In this work, we focused to study the structure of glassy and molten $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ and to derive the conduction paths experimentally by the combination of diffraction data with the aid of Reverse Monte Carlo modeling.

High energy X-ray diffraction measurement was carried out to obtain the structural data of $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ at the glassy state and molten state. As well as the neutron diffraction and EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) measurements at the Ge, Se and Ag K-edge were also carried out at room temperature.

The structure factors obtained by X-ray and neutron diffraction at the same compositions show the small differences, such as the intensities of the first sharp diffraction peak (FSDP) and the first peak. In the structure of glassy state, the FSDP becomes small in silver rich region and this suggests that the relation among the tetrahedral network may increase the disorder by doping the silver ions.

In the molten state, the FSDP can be observed even in a molten state, and the intensity of FSDP decreases with increasing the temperature. This suggests the medium range ordering of $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ still exists above the melting temperature but such ordering must be blurred by the thermal agitation at high temperatures.

RMC structural modeling of glassy and molten state of $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ are carried out using the observed structure factors. The partial structure factors of Ge-Se are quite clear even at high temperatures and have no temperature dependence, and the bond angle of Se-Ge-Se does not change with increasing temperature. On the other hands, the partial structure factor of Se-Ag and bond angle of Ag-Se-Ag depend on the temperature. So the local order of tetrahedral coordination of Ge-Se exists even at high temperatures, however, the circumstances around the Se atoms will be blurred with increasing temperature. The tetrahedral unit of Ge-Se may be kept but the mutual relation among the networks of GeSe_4 will increase the randomness by thermal agitation. The correlation among silver ions indicates the structureless profile like as gas phase. From the visual picture the paths of silver ions become continuous one but the tetrahedral network becomes isolate with increasing silver concentration in the glassy state of $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$,

In this study we could first derived the partial structures of glassy and molten state of $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ by high energy X-ray, neutron and EXFS measurements with the aid of RMC modeling, and we could explain the transition of ionic conductivity by this model.

論文審査の結果の要旨

ロク シンガプリゲ ロシヤンタ クマーラ氏の研究は主として Ag-Ge-Se 系 ガラスのイオン伝導度の組成変化とカルコゲンネットワーク及び Ag イオン間の中距離相関の変化に関する研究である。この物質 $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ は $0 < x < 0.565$ の範囲で、熔融状態から水で急冷することにより容易にガラス化する事が知られている。このガラス物質は Ag の増加につれて $x=0.3$ 近傍でイオン伝導度が 10^{-14} から 10^{-4} S/cm へと 10 桁にも及ぶ急激な遷移をすることが知られている興味深い物質である。この高いイオン伝導度の状態は液体電解質のイオン伝導度の大きさと同程度であることから、「超イオン導電体」と呼ばれている。近年この物質は Ag の多いガラス相領域と Ag をほとんど含まないカルコゲンネットワークの相がナノスケール領域で不均一に混じっているという報告もなされている。この高いイオン伝導度への遷移は Ag の多い領域同士がつながること、そして Ag イオン同士の集団運動からこのような高いイオン伝導を生じているとも考えられている。従ってこの物質の構造を詳細に調べることは非常に興味深い研究で、果たしてこのガラス物質で Ag によるイオン伝導の経路が繋がっているのか、またガラスネットワーク中にそのような経路がどのように形成されるのかなど、つながりの現象を調べる上で非常に良い物質である。

同氏はガラス状態の $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ について X 線、中性子線及び EXAFS により構造を測定し、測定から得られた結果とリバースモンテカルロモデリング(RMC)法を用いた解析を結びつけ、詳細な部分構造を得ると共に原子の 3 次元構造の空間配位やネットワークと Ag イオン間の相関及びその様子を視覚化する事を目的として、この研究を行った。

同じ Ag の組成で測定された X-線、中性子線回折の構造因子からは第 1 ピークも FSDP と呼ばれる第 1 ピークの低波数側のプレピークもほとんど同じ大きさ、位置で得られた。しかし FSDP は Ag の濃度が多くなると小さくなる結果が得られた。これは Ag イオンが増加するにつれてカルコゲンネットワーク間の乱雑さが増加している事を示唆している。

RMC 構造モデリングからは Ge-Se の部分構造因子は Ag 濃度の多いガラス組成でも明瞭に残っており、Ag の濃度が変化しても変わらないし、また結合角 Se-Ge-Se も変化しない。しかし Se-Ag の部分構造因子や結合角 Ag-Se-Ag などは Ag の濃度と共に変化する。従って Ge-Se の四面体配位のユニットは Ag の濃度が変化しても変わらないが、四面体配位の頂点にいる Se 原子の周りの環境は Ag の濃度と共に変化し、規則性を失って行く。また Ge-Se の四面体は保たれているが、 GeSe_4 の四面体ネットワーク間の相互の関係は乱雑さを増していくなどの結果が得られた。

またこの Ag とネットワークを視覚化した図から $0 < x < 0.3$ の組成のイオン伝導度が低い領域では比較的カルコゲンネットワークが繋がっていて、Ag の分布がカルコゲンネットワークに遮られて孤立している。しかし $x=0.5, 0.565$ では Ag イオン同士が見かけ上、数個鎖状に連なった部分が存在し、逆にカルコゲンネットワークが孤立してくる。

このガラスの熔融状態での測定も行われた。その構造因子の FSDP は融解しても観測されるが、その強度は温度の上昇と共に小さくなる。また RMC 解析からガラスにおけると同様に Ge-Se の四面体配位は温度が上昇しても変わらないが、四面体配位の頂点にいる Se 原子の周りの環境は温度の上昇と共に変化し、規則性を失って行く。 $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ の中距離秩序は融解後、乱雑さが増加するものの、高温でも FSDP は観測され、ネットワーク間の規則性は残っている事を示唆している。

熔融状態で Ag 間の相関は一見、相関のないガス相の様な構造相間のように見えるが、視覚化した図からは鎖状に数個連なった部分(超イオン導電メルト)の状態が存在し、Ag イオンの増加と共に四面体のネットワークが孤立していくように見える。本研究で同氏はガラス及び熔融状態における $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ の構造を測定し、初めて部分構造を導出し、視覚化した 3 次元構造のモデルを提唱し、超イオン導電体及び熔融状態で鎖状に連なる Ag イオンの配位を示した。

以上の結果は超イオン導電体、熔融塩の構造研究分野における価値ある業績と認められる。よって本研究者は博士(理学)の学位を受ける資格があると認める。

氏名・(本籍・国籍)	うえのひろき 上野広樹(熊本県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博甲第1188号
学位授与の日付	平成24年6月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学府 物理学専攻
学位論文題目	Study on medium-range fluctuation in the structure of metallic liquid alloys (液体合金系の構造における中距離揺らぎに関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 武田 信一 (副査) 教授 篠崎 文重 日本原子力研究開発機構 副主任研究員 川北 至 信

論文内容の要旨

多価金属である Bi、Sn は液体相で構造因子の第1ピークの高波数側にショルダーを持つ。このショルダーは剛体球に岩棚状のポテンシャルを仮定することによって再現する事が知られている。これは Bi や Sn では液体状態の取り得る最近接の配位に2種類の秩序が存在することを示唆している。これらの合金である Bi-Sn 合金系は組成比 43:57 で融点極小を示し、広い共晶領域を示す。

一方、液体 Zn の構造因子は液体状態でメインピークが高波数側傾いており、非対称な形状を示す。この Zn と Bi の合金である Bi-Zn 液体合金系は 82.2at%Zn 組成領域を中心とした組成の合金液体の低温領域で相分離領域が有る。この Bi を母体とした2つの合金系が相図上でこのような違いを持つ理由を、液体構造及び揺らぎの視点から明らかにする事を目的として中性子線及び X 線回折実験及び Reverse Monte Carlo (RMC) 構造モデリングの手法を用いて解析を行った。

液体構造の測定は BL04B2/SPring-8 及び BL08W/SPring-8 を用いて X 線回折測定を行い、中性子回折測定は JRR-3M/JAEA に設置された HERMES、英国パルス中性子施設 ISIS の SANDALS 回折計及びフランス Orphée/LLB 設置の 7C2 回折計で行った。Reverse Monte Carlo (RMC) 構造モデリングの手法を用い、これらの実験から得られた回折データを再現する液体合金の3次元構造の再現を行った。

これらの結果から、Bi-Sn 合金系の共晶組成である $\text{Bi}_{43}\text{Sn}_{57}$ の液体状態は高温状態で Bi、Sn 原子が共にほぼ一様に分布しており、温度の降下すると Bi の分布に偏りが生じてくるという結果が得られた。また液体 $\text{Bi}_{50}\text{Zn}_{50}$ 合金の液体の構造では Zn-Zn 相関に強い揺らぎが生じており、温度降下に従いその揺らぎが強くなる様子がわかった。

詳しくその構造を解析すると、共晶型の液体 Bi-Sn 合金中では Bi の周りの Bi 原子の占有率は 10~15Å の中距離までの弱い比較的長距離領域に渡る揺らぎが存在することがわかった。またその一方、液体 Bi-Zn 合金系からは、Zn が約 5 Å 程度の比較的短い距離に強い揺らぎを生じるという結果が得られた。この種の揺らぎが Bi-Zn 中で起こる相分離を引き起こしていると考えられる。この研究では、液体合金系における揺らぎの特徴から共晶型と相分離領域を有する液体合金系の構造上の違いについて明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本研究（上野広樹氏）は液体 2 元合金系や溶融塩混合系における構造の規則性や揺らぎの相関の解明を目的として研究を行ってきた。

多価金属である Bi, Sn などは液体相で構造因子の第 1 ピークの高波数側にショルダーを持ち、このショルダーは剛体球に岩棚状のポテンシャルを付加したポテンシャルを仮定することによって再現される事が知られている。これは Bi や Sn では液体状態で取り得る最近接の配位に 2 種類の秩序が存在することを示唆している。これらの合金である Bi-Sn 合金系では組成比 43:57 で融点極小を示し、広い共晶領域を示す。

一方、液体 Zn の構造因子は液体状態で主ピークが高波数側に傾いて、非対称な形状を示し、比較的密な配位を取る。この Zn と Bi の合金である Bi-Zn 液体合金系では 82.2at%Zn 組成領域を中心とした組成の高温液体では一相に混じるものの、比較的低温液体領域では相分離領域を内包している。

本論文ではこの Bi を母体とした 2 つの合金系が相図上でこのような違いを持つ理由を、液体構造及び揺らぎの視点から明らかにする事を目的として構造解析研究を行った。

液体構造の測定には高エネルギー X 線を用いて透過法による回折実験を SPring-8 の BL04B2 ビームライン及び BL08W ビームラインにて行うとともに、中性子回折測定を日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3M に設置された HERMES 回折計、英国パルス中性子施設 ISIS の SANDALS 回折計及びフランス Orphée/LLB 設置の 7C2 回折計で行った。また逆モンテカルロ (Reverse Monte Carlo, RMC) 構造モデリングの手法を用い、これらの実験から得られた回折データを再現する液体合金系の 3 次元構造の再現を行った。

これらの解析結果から、Bi-Sn 合金系の共晶組成である $\text{Bi}_{43}\text{Sn}_{57}$ の液体状態は高温状態では Bi, Sn 原子が共にほぼ一様に分布しているが、温度の降下と共に Bi の分布に偏りが生じてくる事がわかった。また液体 $\text{Bi}_{50}\text{Zn}_{50}$ 合金の解析結果からは Zn-Zn 相関に強い揺らぎが生じており、温度降下に伴いその揺らぎが強くなる結果が得られた。

両者の構造揺らぎの質的な違いを詳細に調べた結果、共晶型の液体 Bi-Sn 合金中では Bi の周りの Bi 原子の占有確率は 10~15Å の中距離までの、比較的長距離領域にわたる弱い揺らぎが存在する一方で、液体 Bi-Zn 合金系では、Zn が約 5 Å 程度の比較的短い距離に強い揺らぎを生じ、この揺らぎが Bi-Zn 中で起こる相分離を引き起こしていることを本研究者は見いだした。これらの研究結果から、液体合金系における揺らぎの特徴として共晶型の合金系ではそれほど強くはないが比較的長距離にわたる揺らぎを生じる事、相分離領域を有する液体合金系では短距離で強い揺らぎを生じるという構造及び揺らぎの違いについて明らかにした。

以上のように本研究では実験データに基づく構造モデリングの手法を駆使して液体合金の中距離構造を可視化しており、その手法および結果は物性物理学、とりわけ液体構造の研究分野における重要な成果であり、価値ある業績と認められる。よって本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があると認める。

氏名・(本籍・国籍)	しまだ ゆう き 島田 雄 樹 (神奈川県)
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	理博甲第1189号
学位授与の日付	平成24年7月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学府 凝縮系科学専攻
学位論文題目	Behavior of rare earth elements during the deposition of silica in hydrothermal systems (熱水系でのシリカの沈殿過程における希土類元素の挙動)
論文調査委員	(主 査) 教授 横山 拓 史 (副 査) 教授 大場 正 昭 准教授 宇都宮 聡 ペンシルバニア州立大学 教授 大本 洋

論 文 内 容 の 要 旨

縞状鉄鉱床(BIF = Banded Iron Formation)は主に 38 億～18 億年前の期間に生成した化学堆積物で、地球の不可逆的な進化の過程、特に酸化還元環境の変化を記録した試料と考えられている。本研究の目的は、約 27 億年前に生成したカナダ・テマガミ産 BIF の生成機構を明らかにすることである。そのために、テマガミ産 BIF のキャラクタリゼーションおよびトレース分析を行い、それらの結果を説明できる生成モデルを提案した。また、熱水性シリカ鉱床のモデルとして八丁原地熱系における希土類元素(REE= Rare Earth Elements)および Ge/Si 比に関する研究(第二章、第三章)を行って、テマガミ産 BIF の分析結果の解釈の際に役立てた。本研究では、特に BIF 中のシリカに注目した。

BIF は鉄鉱物の層とシリカ鉱物の層が数 mm から数 cm の厚みの互層を形成していることが特徴である。鉄鉱物は多くの場合酸化鉄である。BIF 中の鉄鉱物が、熱水に含まれる 2 価の鉄イオンと海水に含まれる酸素との反応によって生成したということは広く認められている。ただし、表層海水のごく一部が酸化的であったのか、現代と同様に海洋が広く酸化的であったかはいまだに議論がなされている。また BIF は最大 70wt%程度のシリカ鉱物を含むにもかかわらず、BIF 中のシリカの起源について議論されることは少なく、シリカが大陸風化起源か熱水起源かは明らかになっていない。

熱水性沈殿物の生成機構を研究する際に、希土類元素(REE)と Ge/Si 比が有用である。REE パターンは地球化学試料の生成環境、特に元素の起源や、生成時の酸化還元環境に関する情報を反映する。Ge/Si 比($\mu\text{mol/mol}$)については、大陸風化起源の河川水が 0.5～0.7 であるのに対し、熱水は大きな値を示す(20～100 など)。しかし、熱水起源のシリカ沈殿物に関する Ge/Si 比のデータはほとんど無い。

これらの背景をふまえ、第二章では八丁原地熱系の REE の地球化学的挙動について研究した。八丁原地熱発電所の滞留槽内では熱水は 90m の距離を 1 時間かけて滞留する。その際に大気から熱水中へと酸素が供給されるため、熱水中の酸化還元電位は下流ほど高くなると考えられる。滞留槽の各地点で生成したシリカ系沈殿物の REE パターンの Ce 異常値は熱水中の硫化水素がすべて硫酸に酸化されたと考えられる地点で急上昇した。この結果から Ce 異常値が変化する酸化還元電位の変化や、Ce が水酸化物として沈殿物に取り込まれたことが明らかになった。この知見は、テマガミ産 BIF のシリカバンドの Ce 異常を解釈する上で極めて重要であった。

第三章では八丁原地熱系でのゲルマニウムの地球化学的挙動について研究を行った。分析の結果、

八丁原発電所滞留槽のシリカ系沈殿物中の Ge/Si 比は 4.3~6.2($\mu\text{mol/mol}$)であった。この値は大陸風化起源の値よりも明らかに高く、またテマガミ産 BIF のシリカを多く含む層の分析値と近い値であった。

第四章では、カナダ・テマガミ産 BIF 試料について、まず分光学的手法や顕微鏡によるキャラクタリゼーションを行った。次に SIMS により鉱物毎の REE 及び $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位体比分析を行った。REE 分析については、感度不足のために鉱物毎の REE パターンが不完全であった。そこで、バンド毎の粉末試料を慎重に調製し、湿式化学分析により REE の定量と Ge/Si 比決定を行った。テマガミ産 BIF の REE パターンはいずれの分析結果からも Eu の正の異常が観察され、生成場の熱水の寄与が明らかになった。Ge/Si 比分析からはテマガミ産 BIF のシリカの起源は熱水であったことが推定された。SIMS による鉱物粒子ごとの REE パターンや、シリカバンドの REE パターンからは Ce 異常が観察されるものがあった。さらに $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位体比分析の結果からはテマガミ産 BIF の生成環境が鉱物やバンドごとに様々に異なることが推定された。よってテマガミ産 BIF の生成を海水と熱水の混合によるものと考え、テマガミ産 BIF の構成鉱物が過飽和となる組成のモデル海水およびモデル熱水を設計し、平衡計算ソフト SOLVEQ を用いた混合モデル計算を試みた。平衡計算の結果と、熱水と海水の混合様式を考慮することにより、テマガミ産 BIF の各バンドの生成機構や、REE パターンの特徴について説明できる、テマガミ産 BIF 生成モデルを提案することができた。

論文審査の結果の要旨

縞状鉄鉱床(BIF = Banded Iron Formation)は主に 38 億~18 億年前の期間に生成した化学堆積物で、地球の不可逆的な進化の過程、特に酸化還元環境の変化を記録した試料と考えられている。本研究者は約 27 億年前に生成したカナダ・テマガミ産 BIF の生成環境を明らかにする目的で、テマガミ産 BIF のキャラクタリゼーションおよびトレース分析を行い、それらの結果の説明を試みる生成モデルを提案している。また、八丁原地熱系における希土類元素の起源や熱水からケイ酸質沈殿物が生成する過程の希土類元素(REE= Rare Earth Elements)およびゲルマニウムの挙動に関する研究を行い(第二章および第三章)、テマガミ産 BIF の生成機構の解釈に用いている。

第二章では八丁原地熱系の REE の地球化学的挙動について報告している。地熱貯留層岩石での REE の分配や、滞留槽内で生成したケイ酸質沈殿物生成時の REE の挙動について研究し、貯留層内での熱水と岩石の REE 分配挙動を明らかにしたほか、滞留槽では熱水の酸化還元電位の変化に伴い、ケイ酸質沈殿物の REE パターンの Ce 異常値が変化することを報告している。

第三章では八丁原地熱系でのゲルマニウムの地球化学的挙動について報告している。八丁原発電所滞留槽のシリカ系沈殿物中の Ge/Si 比は 4.3~6.2($\mu\text{mol/mol}$)で、地熱水と比べ 1/10~1/20 の値であった。このように溶液と沈殿物の両方の Ge/Si 比の値を測定し、定量的な Ge の分配挙動を決定できたのは熱水系では初めての例である。

第四章ではカナダ・テマガミ産 BIF 試料について第一に分光学的手法や顕微鏡によるキャラクタリゼーション、第二に微量成分分析を、第三に熱水と海水による混合モデル計算の結果を報告している。微量成分分析においては試料をバンドごとの分析および SIMS を用いた鉱物粒子単位の分析を行っている。BIF の鉱物粒子単位の REE パターンを報告した例は他にない。マグネタイトおよびシリカ層の完全な REE パターンは得られなかったが、それぞれ特徴的であり、それぞれの粒子の生成環境が異なることを示唆した。シリカに富むバンドの Ge/Si 比の解釈においては第三章の知見をもとにテマガミ産 BIF 中のシリカの起源は熱水の影響が強いことを示した。また、シリカはその溶解度で沈殿挙動が支配されるのではなく、ヘマタイト粒子への吸着がシリカの沈殿をコントロ

ールした可能性を示した。このシリカ中のこのヘマタイトの存在および正、負両方の Ce 異常は海水中の酸素濃度が高かったことを示唆している。また、鉄含量が異なるドロマイト粒子の REE パターンが異なること、即ち熱水の寄与が大きい鉄に富むドロマイトは Ce 異常は見られず、一方、海水の影響が大きい鉄含量が少ないドロマイトは明確な Ce 異常を示し、このことも海水中の酸素濃度が高かったことを支持している。混合モデル計算では、キャラクターゼーションや微量成分分析の結果を説明できるモデルを検証している。

本研究ではシリカが熱水起源であり、シリカバンドとドロマイト粒子の REE パターンから熱水と混合した海水中の酸素濃度が十分高かったことを明らかにしたことは BIF の生成機構を考える上で地球化学的に重要な知見を明らかにした。加えて、研究手方として微量成分分析をバンドごとや鉱物ごとに測定した点や、地熱発電所のケイ酸質沈殿物の知見を利用している点が本研究の特徴であり、このような研究手法が BIF の研究において新たな知見をもたらす可能性を示しており、地球化学の分野において非常に価値のある業績と認められる。

よって本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。

氏名・(本籍・国籍)	かねまつ よし ゆき 兼 松 芳 幸 (宮崎県)
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	理博甲第1190号
学位授与の日付	平成24年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学府 地球惑星科学専攻
学位論文題目	Paleoceanographic changes in the Bering Sea during the past 1.3 million years based on sedimentary biogenic records (海洋堆積物の生物源記録による過去130万年のベーリング海の古海洋変動)
論文調査委員	(主 査) 准教授 岡崎 裕典 (副 査) 教授 佐野 弘好 北星学園大学 教授 高橋 孝三

論 文 内 容 の 要 旨

ベーリング海は世界有数の高生物生産領域として知られ、その海底堆積物は生物源オパール ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 珪藻や放射虫の殻を起源とする) や炭酸カルシウム (CaCO_3 , 円石藻や有孔虫の殻を起源とする) を多量に含んでいる。これらの生物は気候や環境の変動に敏感なため、これらの生物源物質を調べることは当時の古気候、古環境を明らかにする上で役立つ。

本研究では、ベーリング海の3本のピストンコア (BOW-8A, BOW-9A, UMK-3A) から、最終氷期 (LGM) 以降のおよそ過去2万年 (~20 ka) の炭酸カルシウムと生物源オパールの含有率変動を測定した。BOW-8A においては、さらに過去27万年 (~270 ka) にさかのぼる変動を測定した。BOW-9A と UMK-3A では融氷期 (15~13 ka, 12~11 ka) に炭酸カルシウム含有率の二つの著しいピークが確認された。過去の研究においてもこの著しいピークは見出されてきたが、浮遊性有孔虫殻の放射性炭素年代によってこれらのイベントに数値年代を与えた。炭酸カルシウム含有率のピークが示された理由として、生物生産増加による炭酸カルシウム供給量の増加と、炭酸カルシウムの保存度の変化が考えられた。浮遊性有孔虫は底生有孔虫より比較的溶解しやすく、浮遊性有孔虫群集データや浮遊性有孔虫殻と底生有孔虫殻の比率 (PF/BF 比) は、炭酸カルシウムの保存度の指標となる。UMK-3A 試料の浮遊性有孔虫群集は、炭酸カルシ

ウム含有率のピークに同調して殻の脆弱な種の個体数が増加していた。このため、炭酸カルシウム含有率ピークは、炭酸カルシウムの保存が良くなるイベントによるものであったことがわかった。BOW-8A においては炭酸カルシウム含有率の著しいピークは見られなかったものの、同じように PF/BF 比の増加が融氷期に見られ、炭酸カルシウムの保存が良くなっていたことが確かめられた。BOW-8A において、炭酸カルシウム含有率の著しいピークが見られない理由としては、BOW-8A の水深が BOW-9A に比べて 1000m 以上も浅いため、炭酸塩補償深度の変化が強くてなかったためと考えた。過去 27 万年にわたる BOW-8A の炭酸カルシウム含有率と PF/BF 比から、炭酸カルシウムの保存イベントは過去の融氷期に繰り返し起こったことが示唆された。

過去 100 万年間の氷期 - 間氷期サイクルを含む長い時間スケールにおいて、ベーリング海の生物源オパール含有率を分析した。IODP (統合国際深海掘削計画) Expedition. 323 航海が行われるまで、ベーリング海では過去 27 万年間の連続海底堆積物記録が最長であった。IODP Exp. 323 航海において、過去 430 万年の海洋環境変化を記録した連続海底堆積物が採取された。本研究ではそのうちの 3 掘削サイト (U1341, U1343, U1345) において、氷期 - 間氷期サイクルをカバーする過去 130 万年 (~ 1.3 Ma) の生物源オパール含有率を測定した。ピストンコア試料を用いた過去の研究においては、ベーリング海やオホーツク海、北太平洋亜寒帯域において、最終氷期の生物源オパール含有率は完新世より少なく、最終氷期の生物生産が低かった証拠となってきた。しかし、U1341 サイトにおける生物源オパール含有率変動は、先行研究と異なり、間氷期においても著しく減少したり、氷期においてピークを示したりした。オホーツク海 (MD01-2415) や北太平洋亜寒帯域 (ODP882) の過去 130 万年間の生物源オパール含有率変動の研究と比較したところ、オホーツク海においては氷期に非常に低く、間氷期に顕著なピークと明瞭な氷期 - 間氷期サイクルと同調した変化を示したのに対し、北太平洋亜寒帯域では氷期 - 間氷期変化と同調した変化は示さなかった。ただし北太平洋亜寒帯域 (ODP882) の生物源オパール含有率変動は、U1341 のそれとは似ておらず、3 海域に共通の変動パターンは認められなかった。生物源オパール含有率が減少する理由としては海水被覆による生物生産の阻害と成層化による栄養供給減少が考えられる。北太平洋亜寒帯域 (ODP882) は海氷の拡大した範囲から離れているので、海水の成層化が氷期生物源オパール含有率変動の主要な支配要因であったと考えられる。オホーツク海では海氷の影響が強かったために氷期に生物源オパール含有率が大きく減少し、間氷期の極大期に顕著なピークを示したと考えられる。ベーリング海においては、珪藻の海氷種から U1341 サイトにおける海氷の影響は見られるものの、海氷種の占める割合から海氷の影響はオホーツク海ほど強くなく、独特の生物源オパール含有率変動の要因となったと考えた。

ベーリング海のサイト間において生物源オパール含有率変動の比較を行った。南のバウアーズ海嶺に位置する U1341 サイトと北の大陸棚斜面沿いの U1343 および U1345 では生物源オパールの含有率に大きな違いがある。U1341 の生物源オパール含有率は、平均で約 35 wt% に対し、U1343 と U1345 では平均 10 wt% 未満であった。この原因としては、大陸棚斜面では陸源物質の流入が多かったことが挙げられる。自然ガンマ線量 (NGR) や磁化鉱物の存在を示す磁化率 (MS)、堆積物の色を示す b^* 、堆積物密度の各変動は、U1341 に比べて U1343 と U1345 サイトへの陸源物質供給量が多かったことを示している。別の理由として、海氷の影響がある。最終氷期極大期におけるベーリング海は、海氷被覆海域が大きく拡大していたことが示唆されている。U1343 および U1345 サイトは、南の U1341 サイトに比べ海氷による生物生産抑制の影響が大きかったと考えられる。

およそ 120 万年前から 80 万年前までの間に、全球気候変動の周期は 4.1 万年 (41 ky) から

10 万年 (100 ky) に移行した (ミランコビッチサイクル)。ベーリング海の U1341 サイトにおける生物源オパール含有率変動の周期は、41 ky が卓越していた。41 ky 周期を示す変動としては北緯 65 度の夏の日照量の変動がある。夏季日射量の変動は、大陸氷床の安定性に大きな影響を与えてきたことが知られており、ベーリング海で見られた生物源オパール含有率変動の 41 ky 周期は、アラスカの山岳氷床の消長に伴う、水と陸起源物質の供給変化がベーリング海の生物生産変動に大きな影響を与えていたことを示唆する。このように、ベーリング海の気候変動は世界的な影響と地域的な影響が複雑に作用していると考えられる。

論文審査の結果の要旨

兼松芳幸氏は、ベーリング海から採取された海底堆積物試料中の生物起源粒子を分析し、古海洋環境変動を復元した。ベーリング海は世界有数の高生物生産領域として知られ、その海底堆積物は生物源オパール (珪藻や放散虫の殻を起源とする) や炭酸カルシウム (円石藻や有孔虫の殻を起源とする) を多量に含んでいる。特に、ベーリング海では、主要な基礎生産者である珪藻が形成する生物源オパールを多く含むことが知られている。兼松芳幸氏は、主として海底堆積物中の生物源オパール含量および炭酸カルシウム含量を測定し、生物生産変動を復元した。

兼松芳幸氏は、ベーリング海の 3 本のピストンコア (BOW-8A, BOW-9A, UMK-3A) から、最終氷期 (LGM) 以降のおよそ過去 2 万年間の炭酸カルシウムと生物源オパールの含有率変動を測定した。BOW-9A と UMK-3A では融氷期 (15- 13 ka, 12-11 ka) の層準において炭酸カルシウム含量の顕著なピークを見出した。先行研究によりこれら 2 回の炭酸カルシウム含量ピークは北太平洋高緯度域の各地で見つかっているが、本研究では、浮遊性有孔虫殻の放射性炭素年代によってこれらのイベントに数値年代を与え、北半球温暖化イベントに対応したものであることを示し、制約条件を与えた点で重要である。炭酸カルシウムピークの原因として、炭酸塩殻をもつ生物の生産量が増加した、および炭酸塩の保存が良くなった、の 2 つの候補が挙げられる。兼松芳幸氏は、浮遊性有孔虫群集データや浮遊性有孔虫殻と底生有孔虫殻の比率 (PF/BF 比) を、炭酸カルシウム保存の指標として用い、炭酸カルシウム含有率のピークに同調して殻の脆弱な種の個体数が増加していたことを明らかにした。その結果、ベーリング海における融氷期の炭酸カルシウム含量ピークの原因は、炭酸カルシウムの保存が良くなったためであることを示唆した。加えて兼松芳幸氏は、BOW-8A コアを用いて過去 27 万年間の分析を行い、最終融氷期以前の融氷期においても炭酸カルシウムの保存が良くなるイベントが繰り返し起こっていたことを示した。これらの炭酸カルシウム保存イベントは、融氷期のベーリング海深層水のアルカリ度が一時的に増加していたことを示唆するもので、氷期 - 間氷期サイクルの炭素循環の研究に新たな知見を加えるものである。

兼松芳幸氏は、2009 年に実施された統合国際深海掘削計画 (IODP) Expedition. 323 航海においてベーリング海から採取された、3 本の掘削堆積物試料 (U1341, U1343, U1345) 中の生物源オパール含量を測定し、10 万年周期の氷期 - 間氷期サイクルの全期間をカバーする過去 130 万年間の生物生産変動を初めて復元した。先行研究によるベーリング海の古海洋環境復元研究は、主に過去数万年間に留まり、兼松芳幸氏自身による過去 28 万年間の記録が最長であった。北太平洋高緯度域では、氷期に生物生産が低く氷期に高かった、というのが通説であったが、本研究によって、ベーリング海の生物源オパール含量変動と氷期 - 間氷期サイクルは必ずしも同調しなかったことが明らかになった。また、ベーリング海南部の U1341 試料の生物源オパール含量は、北部陸棚近傍の U1343 および U1345 サイトのそれと比べて、有意に高く、堆積物の物性データなどとの対比によって陸棚近傍のサイトでは、陸起源の碎屑物による希釈が顕著に起こっていたことがわか

った。北太平洋高緯度域で過去 100 万年間の連続的な生物源オパール含量記録は、本研究を除けばオホーツク海 (MD01-2415) と北西太平洋外洋域 (ODP 882) の 2 点のみから得られている。3 海域の生物源オパール含量変動は、それぞれ異なった変動パターンを示した。オホーツク海では、主要な間氷期にのみ顕著な生物源オパール含量ピークを示した。このことは、季節氷の被覆による光合成阻害がオホーツク海の生物生産に重要であることを示唆した。一方、北西太平洋外洋域の ODP 882 サイト付近の海域は氷期においても季節氷が被覆しなかったと考えられている。ODP 882 における生物源オパール含量変動は、主要な間氷期である海洋酸素同位体ステージ 11 (約 40 万年前) に低い値を示すなど、必ずしも氷期 - 間氷期サイクルに同調しなかった。この海域では、有光層への栄養塩供給に密接に関係する海洋の成層化が生物生産に重要であったと考えられた。ベーリング海の U1341 試料の生物源オパール含量変動の周期解析を行ったところ、氷期 - 間氷期サイクルの 10 万年周期ではなく、4 万 1 千年周期が有意であった。4 万 1 千年周期は、地軸傾斜角の変動周期と一致しており、北半球高緯度域の夏季日射量を決定する主要な要因である。ベーリング海に流入する大河であるユーコン川の上流域には、アラスカの山岳氷床や、氷期には北米大陸氷床が発達していたことが知られている。北半球高緯度域の夏季日射量は、これらの氷床の消長に大きな役割を果たしており、兼松芳幸氏は氷床の消長に伴う融水や栄養塩を含めた物質の供給がベーリング海の 4 万 1 千年周期の生物生産変動に重要であったことを示唆した。

以上の結果は、高い生物生産で知られるベーリング海において、初めて過去 130 万年間に及ぶ長期間の生物生産変動を示し、その変化が氷期の生物生産は低かったとする通説とは異なり必ずしも氷期 - 間氷期サイクルに同調していなかったことを示した。また、融氷期のベーリング海中深層水の炭酸塩保存が一時的に良くなったことを示し、氷期 - 間氷期サイクルの炭素循環の研究に新たな知見を加えた。

よって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。

氏名・(本籍・国籍)	つ い ひ で と 筒 井 英 人 (鳥取県)
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	理博甲第 1 1 9 1 号
学位授与の日付	平成 24 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学府 地球惑星科学専攻
学位論文題目	Coccolithophore and palynological fluxes in the central subarctic Pacific Ocean, Bering Sea and Arctic Ocean (北太平洋亜寒帯域、ベーリング海ならびに北極海におけるコッコリソフォアフラックスとパリーノフラックスについて)
論文調査委員	(主 査) 准教授 岡 崎 裕 典 (副 査) 教授 赤 木 右 北星学園大学 教授 高 橋 孝 三 奈良教育大学 名誉教授 西 田 史 朗

論 文 内 容 の 要 旨

ベーリング海と北太平洋亜寒帯は、世界の海洋でもケイ酸塩殻を形成する植物プランクトンの珪藻を中心とした生物生産力の非常に高い海域として知られており、Honjo (2008)では'Silica Ocean'と分類されるほどである。九州大学の高橋孝三教授と北海道大学の米田義昭教授、築田満教授を中

心とした研究グループは 1990 年から 2010 年までベーリング海の 53.5°N, 177°W (Station AB) と北太平洋亜寒帯の 49°N, 174°W (Station SA) においてセディメントトラップを係留、沈降物の解析を行ってきた。生物源沈降粒子としては珪藻・珪質鞭毛藻・有孔虫・放散虫について、化学分析もなされるなど、種構成・季節変動・経年変化を精力的に検討されてきた(Takahashi et al., 2012)。しかし海洋 4 大有殻プランクトン中、石灰質ナノプランクトン(コッコリソフォア)が未検討であった。コッコリソフォアは現在の海洋において、珪藻に匹敵する第 1 次生産者である(Tappan, 1980 など)。近年、現生コッコリソフォア自身が pCO₂ や DMSp を放出し、温暖化を加速化させていることなどが明らかになりつつある(Gabrie et al., 2001; Wingenter et al., 2007 など)。これらのガス類は地球温暖化の加速要因となるだけでなく酸性雨の原因でもある。コッコリソフォアフラックスの研究は、海洋酸性化問題や地球温暖化などの傾向を検討できる点でも非常に有益である。

本研究では、Takahashi et al. (2012) の 2 トラップ中のコッコリソフォアについて、種構成・季節変動・経年変化などの基本的な情報の記載を行い、その制御要因を検討することとした。また、本トラップには左記のコッコリソフォアのほか、渦鞭毛藻・花粉といったパリノフラックスも含まれることがわかった。本トラップ中のパリノフラックスに関する報告は初めてである。渦鞭毛藻は水産学・医学的に非常に価値が高い。すなわち渦鞭毛藻は赤潮など漁業資源への直接的な影響をもたらすほか、例えば *Pfiesteria picicida* は魚に影響を与えるだけでなく神経性猛毒を作るなど、人間活動に有害な影響をもたらすことも明らかになりつつある(Burkholder et al., 1992; 松岡, 1998)。また、花粉フラックスを明らかにすることで陸から海洋への物質流入過程を明らかにできる。

そこでパリノフラックスもコッコリソフォアと同様に、季節変動・経年変化・種構成といった基本情報を明らかにすることとした。パリノフラックスはコッコリソフォアの考察をもとに、Station SA の 1999 年から 2005 年までの約 6 年間分を検討することとした。

その結果、コッコリソフォアの主要種としては *Coccolithus pelagicus* と *Emiliana huxleyi* であることがわかった。これは、Takahashi et al. (2000), Hattori et al. (2004) の結果に整合する。その他のコッコリソフォアとして、*Gephyrocapsa oceanica*, *Umbilicosphaera sibogae*, *Brrarudosphaera bigelowii*, *Syracosphaera* sp. などが見つかった。両トラップ中の *C. pelagicus* と *E. huxleyi* はコッコリソフォアの年平均フラックスとしては両者が 96% 近くを占め、残りがその他でしめられることがわかった。年内における月別変動としては、4 月と 10-11 月にフラックスのピークが現れるが、4 月は *C. pelagicus* が、10-11 月は *E. huxleyi* が卓越することがわかった。コッコリソフォアの月別変動には、珪藻・珪質鞭毛藻や水温のほかに、気温・水蒸気など海洋外の気象要素の関与も大きいことがわかった。

長期時系列上でのコッコリソフォアフラックスの結果としては、2 つの大きな変化が認められた。1 つは 92 年から 99 年前半期の約 7 年において、*E. huxleyi* が卓越することがわかった。99 年後半期以降は *C. pelagicus* が優占である。もう 1 つは、これら主要種の交代に、太平洋十年規模振動 (Pacific Decadal Oscillation, PDO) が影響しており、PDO のプラスモードには *E. huxleyi* が、マイナスモードには *C. pelagicus* が卓越していることがわかった。Asahi and Takahashi (2007) は浮遊生有孔虫 *Orbulina universa* の 1997 年における急激なフラックス変化と PDO との関連を指摘した。Onodera and Takahashi (2008) は珪藻フラックスが PDO に対して負の反応を示すことを明らかにした。コッコリソフォアは浮遊生有孔虫・珪藻と異なり、PDO に約 1 年遅れてフラックスに反映されることがわかった。

本研究地域におけるコッコリソフォアの長期時系列フラックスに着目した場合、フラックスは確実に増加しており、1990 年からの 19 年間に Station AB では 0.14×10^9 coccolithophores $m^2 d^{-1}$, Station SA では 0.16×10^9 coccolithophores $m^2 d^{-1}$ 増加していることがわかった。これは Station AB における *C. pelagicus* のフラックスは 2.3 倍、*E. huxleyi* は 3.7 倍増加したことになる。また Station SA では、*C. pelagicus* は 12.4 倍、*E. huxleyi* は 12.2 倍も増加した。一般に、水温は光合成プランクトンにとって

大きな制御要因である。本研究地域におけるコッコリソフォアの分布深度は水深 50m 以浅である (Hattori et al., 2004)。この水深における最高水温は 1990 年からの 19 年間に、Station AB で 0.4°C、Station SA で 0.15°C 上昇した。本研究地域における海洋ほ乳類・海洋鳥類や魚類には温暖化の影響が指摘されている (Hunt and Stabeno, 2002a など) ことを総合すると、コッコリソフォアフラックスの増大は温暖化に関連していると考えられる。

パリノフラックス中の渦鞭毛藻は、シストが渦鞭毛藻フラックスの大半をしめることがわかった。渦鞭毛藻のシストは細胞休眠期である (Tomas, 1997; 長井, 2008)。渦鞭毛藻の生活環 (Tomas, 1997)、シストフラックスのピークは5月と9月の2回出現する点を考え合わせると、特に5月のフラックス増大は渦鞭毛藻の発芽期を示すと考えられる。一方9月の高フラックスは vegetative cell からシストへの移行に基づくことがわかった。

花粉フラックスの、特に種構成を検討した結果、本研究地域の島嶼部には分布しない植物の花粉もトラップされていることがわかった。花粉の構成としては、シダ植物などの孢子・カヤツリグサやマメ科などの草本類、マツ・ヒノキ・ハンノキ・カバノキなどの木本風媒類で構成されているが、特に木本類はアリューシャン列島島嶼部には自生していない (守屋, 1976; Hultén, 1986)。しかも、本研究地域における植物の繁殖期間は最長でも5月から約3ヶ月ほどである (Hultén, 1986)。しかし花粉は1月や2月の厳寒期でも計数されることから、(1)花粉は風だけでなく海流によって長距離運搬される点 (Kawahata and Ohshima, 2002; Rousseau et al., 2006; Tsutsui et al., 2009)、(2)花粉の月別フラックスは5月と8-9月、2月の3回である点、(3)花粉のトラップまでの沈降時間を総合すると、トラップ中の花粉は、近傍島嶼部の植生由来の孢子・草本類花粉と、長距離運搬による花粉の混交であることがわかった。厳寒期における花粉フラックスは、本研究地域より南から、かつトラップ時期直近の年に生産された花粉と想定した場合、風と海流による複合的な運搬媒体を想定すべきである。実際に、陸上植物の分布がありえない北極極点の覆氷と覆氷下の海水中からマツ、草本、孢子類の花粉が見いだされることがわかった (Tsutsui et al., 2009)。これらの事実を総合すると、海洋において見いだされる花粉の運搬媒体としては、おおまかに(1)供給源からの距離に従って花粉のソーティングがあり、(2)花粉の種構成に超長距離または(3)長時間浮遊由来の種も混交しうることが明らかになった。

論文審査の結果の要旨

筒井英人氏は、北太平洋亜寒帯域中部およびベーリング海に 1990 年より 2010 年まで係留された長期時系列セディメントトラップにより採集された沈降粒子試料中のコッコリソフォア、渦鞭毛藻、および花粉群集を解析し、近年の気候・環境変動との関係を精査した。ベーリング海と北太平洋亜寒帯は、ケイ酸塩殻を形成する植物プランクトンである珪藻を中心とした世界有数の高生物生産海域として知られており、Honjo (2008) では “Silica Ocean” と呼ばれている。一方で、1997 年から開始された人工衛星による海洋観測により、ベーリング海において炭酸塩殻を形成する植物プランクトンであるコッコリソフォアのブルーム (大規模発生) がしばしば観測されるようになった。植物プランクトンは、光合成により二酸化炭素を有機化合物に固定しているが、炭酸塩殻を形成する際には二酸化炭素を放出している。したがって、ベーリング海を含む北太平洋高緯度域において、主要な基礎生産者である珪藻の生産が減少しコッコリソフォアの生産が増加することは、炭素循環に影響を持つ。したがって、北太平洋高緯度域のコッコリソフォアが気候や環境の変化に対してのどのようにその群集を変化させてきたか明らかにすることは重要である。北太平洋亜寒帯域中部 (Station SA) およびベーリング海 (Station AB) において、1990 年より 2010 年まで長期時系列セディメントトラップが係留され、沈降粒子試料が得られた。これらの試料は、世界有数、そして遠洋域では世界唯一の連続時系列沈降粒子試料である。これらの沈降粒子試料中の主要な化学組成

と、珪藻・珪質鞭毛藻・有孔虫・放散虫の各プランクトン群集に関する群集解析が行われてきたが、コッコリソフォアについては、未検討であった。

筒井英人氏による、コッコリソフォア群集解析の結果、*Coccolithus pelagicus* と *Emiliania huxleyi* の2種が主要種で、コッコリソフォア群集の大半を占めることが明らかとなった。衛星により観測されたコッコリソフォアブルームは、*E. huxleyi*によるものである。これら主要2種の全コッコリソフォア群集に占める割合は、数年おきに交代し、1992年から1999年は、*E. huxleyi*が多く、1999年以降は *C. pelagicus* が優勢であった。この経年変動は、太平洋の大気と海洋が連動した変動である太平洋十年規模振動 (PDO) に対応していた。すなわち、PDO が正のモード (北太平洋の水温偏差正) において *E. huxleyi* が多産し、PDO が負のモード (北太平洋の水温偏差負) において *C. pelagicus* が多産していた。セディメントトラップ試料中のコッコリソフォアフラックスは、観測期間である1990年から2009年にかけて増加傾向を示した。この変化は、トラップ係留海域における海表面水温上昇、海面気圧上昇、および雲量減少と一致していた。コッコリソフォアは、珪藻と比べて、より栄養塩の少ない環境でもブルームを発生させることができ、またコッコリソフォアブルームには水塊の安定性が重要であることが先行研究により報告されている。筒井英人氏は、前述したコッコリソフォアフラックスおよび群集変化は、研究海域における温度成層の発達と関係していると結論付けた。このことは、Stations AB と SA においてコッコリソフォアと珪藻のフラックスピークの時期がずれていたことから支持された。

渦鞭毛藻は、珪藻、コッコリソフォアと並ぶ海洋における主要な植物プランクトンであり、海洋生物生産を研究する上で重要である。セディメントトラップ Stations AB と SA において、渦鞭毛藻群集は未検討であった。筒井英人氏による、渦鞭毛藻群集解析の結果、休眠胞子であるシストが群集の大半を占めていたことがわかった。渦鞭毛藻フラックス変動は、その生活環と密接に関係しており、5月のピークは発芽期、9月のピークは、栄養細胞からシストへの移行期と一致していた。

花粉群集は、風や海流により長距離を運搬され外洋域まで到達しうる。花粉は丈夫な有機化合物から成り、化石として長期間保存されるため、過去の植生を復元する上で、貴重な資料となる。津筒井英人氏は、Stations AB と SA における花粉群集を検討し、観測点に近いアリューシャン列島に分布しない植物の花粉が多く含まれていたことを見出した。アリューシャン列島には、木本類は分布していないが、沈降粒子試料中にはマツ・ヒノキ・ハンノキ・カバノキなどの花粉が含まれていた。花粉群集解析の結果、筒井英人氏は、沈降粒子試料中の花粉群集は、アリューシャン列島由来のものと、長距離運搬されてきた異地性のものとの混合であることを示した。このほか、筒井英人氏は、北極点における海水と海水下の海水中から、木本類を含む花粉および胞子を見出し、その運搬過程について海流が優勢であったことを示唆した。

以上の結果は、近年の気候や環境の変動のなかで急速に変化しつつある北太平洋高緯度域およびベーリング海におけるコッコリソフォア群集の動態に関して、過去に類を見ない19年間の連続時系列データを提示し、その変化が大洋規模の空間規模と十年の時間規模の大気海洋変動に対応していたことを明らかにした。また、これまで研究例が少なかった外洋域における渦鞭毛藻群集の長時系列変化と、花粉の運搬過程に新たな知見を加えた。

よって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。

for constructing earthquake early warning systems in active seismic regions such as Italy, Taiwan, Peru and Japan.

論文審査の結果の要旨

地震活動においては、地殻内の岩石に大規模な破壊が生じ、巨大なエネルギーが突発的に解放され、地上における人間の活動に大きい損害を与えうる。その為、地震を予測する地震警報システムが開発される事が期待されている。しかし現在までに確度の高い地震予測方法は発見されていない。本研究は、地震に至るまでの地下での圧力増加に伴う岩石の電磁氣的現象、及び地震時の岩石破壊に伴う岩石の電磁氣的現象に着目し、その視点から、九州大学国際宇宙天気科学・教育センター（2012年度改組、旧名：宙空環境研究センター）が中心となって運営する地上磁場観測ネットワーク MAGDAS/CPMN の磁場データを用い、世界の異なる4地域であるイタリア、台湾、ペルー、日本における4例の地震について、地震の前兆と解釈出来る地上磁場変動現象、及び地震に伴うと解釈出来る地上磁場変動現象、の同定と解析を行ったものである。

地殻変動により生じる磁場変動の同定の為には、地震震央近くの地上観測点とそこからやや離れた観測点の磁場データを比較する方法が有効である。また、地上磁場は S_q と呼ばれる1日周期の電離層電流起源磁場変動を示す事が知られているので、その影響を前もって除去する為の前処理も行う。具体的には、1日平均値を作成使用したり、 S_q は昼側に卓越するので夜側のデータのみの1日平均値を作成使用したりする。本研究者は上記4例全てについてこの方法を用いた解析を行い、以下の通り、地震に伴う異常地磁気変化を同定する事が出来た。

イタリアの2002/10/31地震では、1日平均磁場データの解析を行い、震央近くでのみ、地震の4ヶ月前から通常見られないトレンドが加わった事を発見した。また、やはり震央近くでのみ、地震の1ヶ月前からULF周波数帯（周期10~45秒）磁場波動振幅が異常増加した事も発見した。このことから、これらの磁場変動は地球外部から地上に届いたものでなく地震の震源に発したものであると理解される。磁場変動トレンドとULF波動とで異常変化の開始時期が異なるのは成因の差によるもの、と解釈した。つまり、前者は地下圧増加による圧磁効果、後者は地下電気伝導度変化によるものと解釈した。

台湾の2009/12/19地震では、夜側平均磁場データの解析を行い、震央近くの観測点とやや離れた観測点での磁場観測値の差が地震の1週間前から増大していた事を発見し、これは震央近くの地殻起源の異常地磁気変化によるものであると示した。また、ULF波動振幅のZ/H比（Z：鉛直成分、H：水平南北成分）が震央近くで地震の数日前から減少していた事を発見した。

ペルーの2007/8/15地震では、地震前の1日間のみ、また震央近くでのみ、 S_q 磁場変動のZ成分が消失した事を発見した。これはかつて報告されたことのない新発見である。また、震央近くで、ULF波動振幅のZ/H比が地震前後の計1ヶ月間減少していた事を発見した。

日本の2011/3/11東北地震では、1日平均磁場強度データのトレンドが地震の6年前から日本全国で増加し続けた事、そしてその中でも特に震央近くでその増加率が大きかった事、を発見した。更に、年平均磁場変動量のZ/H比が震央のみで9年前に比べ小さくなっていった事、またULF波動振幅のZ/H比が震央のみで1ヶ月前から減少開始した事、を発見した。

以上の結果は、その解釈には今後更なる研究が必要ではあるが、観測事実として、地震に伴い実際に異常地磁気変化が観測される事を示している。上記4例のうちイタリア・台湾・ペルーの3例については既に国際学術誌査読論文として発表されており、この事も本研究の新規性を裏付けている。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。