

受入年度 平成 27 年

課題名 Mg-Fe-Si-O-C 系における炭素同位体分別の温度圧力効果

共同研究員氏名 中村 佳博

所属・職名 新潟大学自然科学研究科 環境科学専攻 大学院生

受入教員 芳野 極

1) 研究背景と研究目的

実験に基づく石墨化にかかる活性化エネルギーは非常に大きい(～1000 kJ/mol)値を示すことが知られており、地殻浅部～深部における天然炭質物の結晶構造進化を実験的に説明することが困難であることが知られている (e. g., Bustin et al. 1995). 主な原因として地殻中での圧力依存性や変形による結晶構造の改変などが大きな影響をもたらすと議論されているが具体的な研究例はない. 本研究ではこの問題に着目をし、高温高圧下における活性化エネルギーの見積もりを目的に反応速度実験を行った.

2) 研究手法

高温高圧下にてグラファイトを合成するために、惑星物質研究所所有のキュービックアンビル型高圧発生装置 UHP2000-10 (AMAGAEL) とピストンシリンダー型高圧発生装置(2 式) を利用した. また合成したグラファイトの結晶構造を解析するために粉末 X 線回折装置 Rigaku Smartlab/PW と微小部 X 線回折装置 Rigaku Rint Rapid II-CMF も利用した.

3) 研究成果

最も単純な系(温度-時間)に圧力の影響を加味した場合の活性化エネルギーの定量的見積もりを目標に天然試料からグラファイトを合成する高温高圧実験を行なった. 1 GPa/1000-1450 °Cにてグラファイトを合成し、様々なカイネティックモデルに適用することで 258～339 kJ/mol の活性化エネルギーを算出した. これは従来指標として利用されてきた ～1000 kJ/mol の 1/3 程度の活性化エネルギーである. つまり天然環境下ではずっと早い反応速度で石墨化が進行することを明らかにした. 更に先行研究では説明不能であった低温(300-800°C)条件下での石墨化反応を以下の式を用いて外挿を試みた.

$$f(T, t) = C_{\min} + (C_{\max} - C_{\min}) / [1 + \{A_1 \exp(m/T)/t\}^h], \quad (1)$$

C_{\min} , C_{\max} は、石墨化の上限と下限. A_1 , m はそれぞれアレニウス則の切片と傾き. h はシグモイド曲線の係数であり、これらの変数を実験的に決定することで温度 T と時間 t で石墨化を説明できる式を構築できた. この式を利用することで 100 万年の被熱時間において 520～720 °C でグラファイトを形成することが可能であり、天然のプロセスに近い反応を再現することができた. この研究成果に対して日本鉱物科学会 2015 年年会にて研究発表優秀賞を受賞した.

次に活性化エネルギーを算出した試料を利用して、温度（1200 °C）-時間（1 時間）一定条件における圧力依存性を定量的に見積もることを目的に高温高压実験を行なった。0.5 GPa~8 GPa までの圧力条件でグラファイトを合成すると 2 GPa 付近ではほぼ理想的なグラファイト構造へ炭質物に変化することを発見した。これは石墨化が大きな「負の活性化体積」を有することを示唆しており、過去の研究データと比較することで活性化エネルギー E_a と圧力 P の図から以下の圧力依存性の式を構築した。

$$E_a = -71.66 \ln(P) + 789 \quad (R^2 = 0.98) \quad (2)$$

この圧力依存式と温度依存式(アレニウス式)を組み合わせることで以下の式を構築することができた。

$$f(P, T, t) = C_{\min} + (C_{\max} - C_{\min}) / \{1 + [A_1 \exp(-71.66 \ln(P) + 789) / RT] / t^h\} \quad (3)$$

圧力依存式(2)を代入することで、圧力-温度-時間によって石墨化を定量化することに成功した。この式を利用することで、様々な地域における変成帯の石墨化を実験データから制約することが可能となった。更にこれまでの変成作用の温度計の役割だけでなく圧力や時間の要素を取り込んだより精密なアレニウス式温度速度圧力計としての役割を石墨化に与えることができるようになった。

4) 研究業績

1. 中村佳博 「日本鉱物科学会 2015 年年会研究発表優秀賞」2015 年 9 月.

Nakamura, Y., Yoshino, T., & Satish-Kumar, M., An experimental kinetic study on the structural evolution of natural carbonaceous material to graphite. *American Mineralogist* (under review)