

受入年度 平成 30 年

課題名 炭酸塩鉱物中での有機物熟成に関する反応速度論的実験

共同研究員氏名 中村 佳博

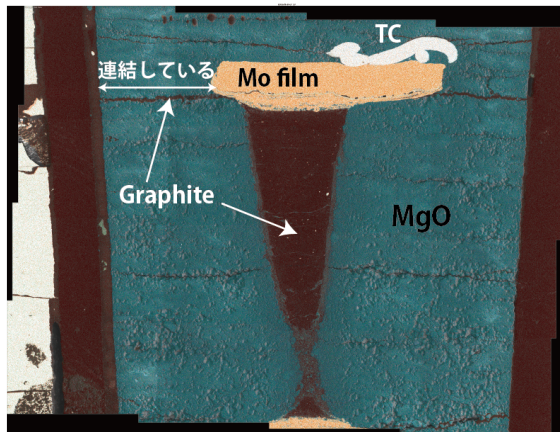
所属・職名 産業技術総合研究所 地質調査総合センター

受入教員 芳野 極

[研究目的] 地球深部の有機物からグラファイトへの結晶構造進化は、通常の加熱実験のみでは達成できないことが広く知られている。この問題に対して Nakamura et al. (2017) は、圧力を 1GPa かけることで容易にグラファイトを合成できることを明らかにした。さらに Nakamura et al. (準備中) では活性化体積を見積もり、地殻中では負の活性化体積の影響によって炭質物の結晶構造進化が促進していることを明らかにした。一方で、活性化体積の変化をよく見ると、単純な線形関係ではなく曲線を描いている。また見かけの活性化エネルギーも曲線を描いており、複雑な反応が連続的に変化していることを示唆している。つまり現在のような実験スタイルでは、律速する反応を特定することができない。そこで新しい系(炭酸塩-有機物)に移行する前に、連続的に変化する活性化エネルギー・活性化体積の変化を捉える実験を試みた。方法としては、結晶構造変化に対応する炭質物—グラファイトの電気抵抗値から結晶構造を推定し反応過程を理解する実験である。

[実験手法] 炭質物を Mg カプセルの中に充填し上下方向にモリブデンを電極に熱電対を配置した(図 1 参照)。上下方向の抵抗を測定することで再結晶化時の抵抗変化をとらえることができる。圧力は最も実験点数が多い 1GPa で 1200-1350°C の温度範囲で行っている。

[実験結果] 炭質物がカプセル内にて大きく変形することで、内部のグラファイトが連結し外壁の黒鉛ヒーターと接触する事故が多発した。一度黒鉛ヒーターとの絶縁が切れてしまうと、ヒーターの抵抗値を測定することになり試料の抵抗値を正確に測定することができ



なかつた。これほどまでに充填した炭質物が変形・再移動することは想定外であったため、今一度充填方法やサンプル前処理を考えなければならぬ。

図.1 実験終了後のサンプル断面図

抵抗値を測定することができなかつた試料の断面を観察すると、内部の炭質物が変形・再移動することでヒーター・アンビルと連結してし

まうことが明らかになった。十分に充填し移動しないと考えていたが、粉末試料が非常に柔らかいため MgO カプセルにとどまることができないものと考えられる。

炭質物がヒーターと連結してしまう問題は、内部の試料量を少なくすることと、 Al_2O_3 の絶縁管を利用することで解決した。その結果加圧中の抵抗値プロファイルと反応時の抵抗値プロファイルを与えることができるようになった。ただし反応が複雑なため単純な解釈することが難しい。図 2a では、加熱中の温度プロファイルと抵抗値プロファイルを示している。加熱とともに抵抗値は急減するが、 $100^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ の加熱中抵抗値を測定することができなかった。抵抗値はマイナスを示しており、試料内部で流体の発生や絶縁が切れるような現象がおきていると推定される。その後 $1000^{\circ}C$ 付近でまた抵抗値が測定すること可能となり、その後は連続的な抵抗値(図 2b)の現象を捉えることができるようになった。

今回の実験では抵抗値が大きいため 4 線法にて抵抗を計測することができず、2 線法による抵抗値測定をおこなった。そのため誤差が大きく反応速度を計算するに耐えうるデータを測定するにはさらなる工夫が必要である。一方で反応時の連続的な変化を抵抗値から読み取ることができた。今後異なる温度条件で実験を行えば、この抵抗値変化から温度依存性と圧力依存性を直接決定できるようになると考えている。

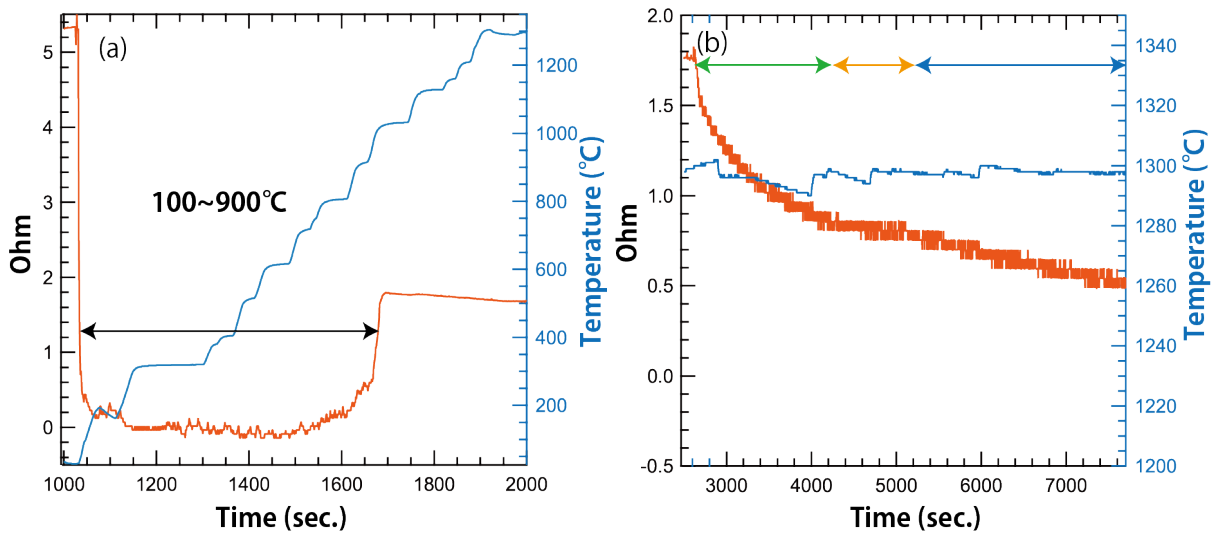


図 2. (a) $25 \sim 1300^{\circ}C$ への加熱中の抵抗値(オレンジ)と温度測定値(青) (b) 一定加熱 ($1300^{\circ}C$) 中の抵抗値変化 (オレンジ). 加熱によって反応が促進することで試料の抵抗値が変化することを捉えることができた。