

接触変成帯における石墨化; 鉱物学的解析と触媒作用への示唆 Graphitization in contact metamorphism; Detailed mineralogical examination and suggesting catalysis reaction

中村 佳博^{1*}, 小河原 孝彦², 赤井純治¹
Yoshihiro Nakamura^{1*}, Takahiko Ogawara², Junji Akai¹

¹新潟大学理学部地質科学科, ²新潟大学大学院自然科学研究科

¹Sci Niigata Univ., ²Grad. Sci Niigata Univ.

堆積岩中の炭質物は温度・時間・出発物質・熱水・圧力・剪断応力などの影響を受け敏感に構造が変化することが知られている (Large,1994) . この構造変化を用いて XRD・顕微ラマンを用いた地質温度の推定が広く行われてきた (Grew,1974; Itaya,1981; Beyssac,2002; Rahl,2005) . 炭質物が石墨へ構造変化するためには 260kcal/mol が必要とされており, アレーニウスプロットから完全な石墨へ構造変化するためには, 700 で 10⁴⁰ 分の時間を要する (Bustin,1995) . 天然の変成作用では, この時間と温度では石墨化の理解することは不可能であり, 温度・時間以外により重要な要因が存在することを示唆している. 一般的に活性化エネルギーを下げるため工業的には, 金属元素を触媒として石墨を合成する方法が広く用いられている (Oya,1982; Sevilla,2007,2010) . 触媒で合成された炭素の特徴として, 1) 核となるナノ粒子 (50-80nm) の存在, 2) 特徴的なナノ組織 (Catalysis carbon), 3)XRD における非対称ピークなどが上げられる. 本研究では石墨化を大きく促進している要因について, ラマン分光・XRD を用いた炭質物の結晶学的データに加え HRTEM を用いた微細組織の直接観察を行い構造変化との関係を考察する. 温度見積もりには, Aoya(2010), Beyssac(2002) のラマン分光地質温度計 (RSCM) を用いた. サンプルは, 京都府行者山産・大文字山産の熱変成を受けた粘板岩を用いて, バルクと薬品処理をおこなった試料を準備し観察した.

XRD・ラマン分光では, 一連の連続した結晶成長を示すデータが得られ, 他の代表的な接触変成岩と炭質物の結晶成長の過程はほぼ同じであることがわかった. しかし XRD の結果から, 連続した結晶成長では考えられない特徴的な石墨の非対称ピークを黒雲母帯 (400-450 付近) に見いだした. この非対称ピークについてカーブフッティングを行ったところほとんどの試料において 0.342nm 付近のアモルファスなピークと 0.3357-0.337nm 付近の非常に結晶度のよいピークに分離することができた. これら二つの結晶度の異なる炭質物について, どのような形態で存在するのか HRTEM で直接観察を行うと, Shell like structure や Filament structure の非常に結晶度の良い炭素とアモルファスな炭素が不均質に共存していることがわかった. また, Shell like structure や Filament structure の組織の中心には触媒鉱物と考えられる包有鉱物が観察され, サイズは 50-100nm であった.

HRTEM における組織観察より, XRD で観察された非対称ピークは機械調整やガラスの影響 (Itaya,1997) ではないことが明らかになり, 結晶度の不均質性がナノスケールの組織の不均質性に起因していることがわかった. またこれらの観察結果は Oya(1982) や Sevilla(2007,2010) で示された触媒炭素の形態や XRD データと一致しており石墨化の要因の一つとして考えられる. 以上の結果より Deurbergue(1987), Bustin(1995) が唱える圧力・剪断応力による石墨化の促進作用を接触変成作用で解釈することは難しいことから, 触媒作用が石墨化を促進させる重要な要因と示唆される.

[引用文献]: D.J. Large (1994), Contrib Mineral Petrol, 116:108-116; Grew(1974), J.Geol, 82,50-73; Itaya(1981), Lithos,12, 215-224; Rahl (2005), Earth and Planetary Science Letters,240,339-354; Beyssac(2002), J. metamorphic Geol., 20, 859-871; Bustin(1995), Carbon,33(5),679-691; Aoya(2010), J. metamorphic Geol.,28,895-914; Sevilla(2010), Chemical Physics Letters 490,63-68

キーワード: 炭質物, 触媒, 石墨化, 接触変成作用, HRTEM, 顕微ラマン分光

Keywords: Carbonaceous materials, Catalysis, Graphitization, Contact metamorphism, HRTEM, Micro Raman spectroscopy