

炭質物の R1 比の熱変質

Thermal alteration of the R1 parameter of carbonaceous matters

村田 雅美^{1*}, 星野 健一²Masami Murata^{1*}, Kenichi Hoshino²¹ 金沢大学大学院自然科学研究科, ² 広島大学大学院理学研究科¹Grad. School., Kanazawa Univ., ²Grad. Sch. Sci., Hiroshima Univ.

堆積岩中に含まれる炭質物の熟成度は、鉱物組み合わせの制約がなく、最高被熱温度を記録している。そのため、炭質物を用いた成作用や変成作用の程度（温度）との相関について、これまで多くの X 線回折パターン、ビトリナイト (VTN) 反射率及びラマンスペクトルを用いた研究がなれてきた。Burnham and Sweeney (1989) は、加熱時の VTN の熟成度は VTN → VTN + H₂O, VTN → VTN + CO₂, VTN → VTN + CH_n, VTN → VTN + CH₄ という 4 つの独立した併発反応によって進行するとした。Huang (1996) は石炭の加熱実験において熟成度は時間よりも温度によって支配されるとし、VTN 反射率の経験的なモデルを導いた。

炭質物の熱成はラマンスペクトルの R1 比 (D/G ピーク強度比) によっても示される。Muirhead et al. (2012) は炭質物の高速加熱実験により、400 – 1000 の温度では 20 秒程度の加熱でもラマンスペクトルに顕著な変化が現れることを明らかにし、成熟度の程度と温度と被熱時間との相関式 (速度則), $R1 = B + 0.441557 \exp(-402/T) \cdot t^{(T \cdot 6.04E-5 + 0.011304)}$ ($R1 = D1/G$, B: 初期値, T: 温度, t: 加熱時間) を提唱した。しかし、彼らの R1 比は本来の強度比ではなく面積比である可能性があり、また、彼らは隕石中の炭質物を用いており、このラマンスペクトルは泥岩の炭質物のラマンスペクトルとは異なるため、泥岩の被熱温度の解析には適さない。

そこで本研究では、島根県津和野市に分布するジュラ紀付加体の鹿足層群の泥質岩を用いて、290・500・800 の温度での加熱実験を、数分から数十分の時間で行い、個々の炭質物の熟成度の被熱温度・時間依存を検討した。同層群の泥質岩中の炭質物の反射率により炭質物の被熱温度は 284 ± 20 と推定され、また、加熱実験前のラマンスペクトルが示す R1 比は約 0.5 であった。

500 の加熱実験は、500 に達してから直ちに冷却し、同じサンプルで更に 1 分・4 分・10 分・20 分・30 分・60 分間 500 で保持した実験を繰り返した。800 の加熱実験は、800 に到達してから直ちに冷却し、同じサンプルで更に 2 分・5 分・10 分・20 分間 800 で保持した実験を繰り返したものと、800 に到達してから 5 分間保持し冷却する実験を行った。

500 の実験によるラマンスペクトルの変化は、加熱時間が長くなるとともに R1 比が大きくなるものと、短時間の加熱で R1 比は大きくなるが、その後の更なる過熱により加熱前の R1 比と同程度の値に戻り、再び大きくなるものの 2 種類が見受けられた。また、800 の実験によるラマンスペクトルの変化は、各過熱実験後の R1 比が 1.5 以下のままの炭質物と、1.5 以上になる炭質物が認められ、1.5 以上になる炭質物の R1 比には加熱時間との相関は認められなかった。これらの相違は炭質物の元物質の相違によるのであろう。

以上より、R1 比の速度則を求めると、Muirhead et al.(2012) の式の t の指数よりも約 10 倍大きく、R1 の時間依存は大きい結果となった。これは本研究で用いた炭質物の初期 R1 比が Muirhead et al.(2012) の初期 R1 比よりも大きく、また、両者の元物質が異なることに起因すると考えられる。従って、炭質物の熟成度を速度則として用いる場合、その初期値依存を考慮すべきであろう。

キーワード: 炭質物, R1 比, ラマン

Keywords: carbonaceous matters, R1 ratio, Raman