

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 小河原 孝彦
 学位 博士 (理学)
 学位記番号 新大院博 (理) 第 390 号
 学位授与の日付 平成 26 年 3 月 24 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 博士論文名 天然における Graphite-3R 構造 - その鉱物学的特徴と地質学的意義 -

論文審査委員 主査 教授・小西 博巳
 副査 教授・サティッシュ・クマール
 副査 教授・高澤 栄一
 副査 教授・豊島 剛志
 副査 准教授・久保田 喜裕
 副査 名誉教授・赤井 純治

博士論文の要旨

本論文では 3 部構成からなる。

第一部

自然界における Graphite-3R の報告例は極めて少ない。この Graphite-3R の産出を新潟県糸魚川市金山谷産黒ひすいに付随する断層岩中から X 線粉末回折法 (XRD) と高分解能電子顕微鏡法 (HRTEM) により確認した。Graphite-3R が確認された露頭は蛇紋岩メランジュであり、緑・黒色ひすいブロック、変質ひすいブロック、ガウジブロックよりなる。これらのブロック中から産するグラファイトを偏光顕微鏡、XRD、顕微ラマン分光法、走査電子顕微鏡法 (SEM)、HRTEM、安定炭素同位体分析法を用いて分析している。黒ひすい中の Graphite-2H はブドウ石中に包有され、その安定領域は $P < 0.6 \text{ GPa}$ 、 $T = 150\text{-}420 \text{ }^\circ\text{C}$ と考えられる。グラファイトの安定炭素同位体 ($\delta^{13}\text{C}$) 分析の結果は、 $-8.570 \text{ } \%$ から $-7.870 \text{ } \%$ であり、重い同位体組成比を持つことからグラファイトは非生物起源であると考えられ、 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ に富んだ流体からの晶出が考えられた。Graphite-3R は当地域の断層破碎帯にのみ存在することから、Graphite-2H が断層活動によって粉碎され形成されたと考えられる。

第二部

以上の結果をふまえ、断層・変形に関連した岩石での Graphite-3R が広く産出する可能性を検討するために、岐阜県牛首断層の断層ガウジ、岐阜県飛騨地方に胚胎する黒鉛鉱山産グラファイトの詳細な検討を行った。岐阜県に胚胎する黒鉛鉱山のグラファイトを分析すると、片麻岩中のサンプルには、Graphite-3R 構造が観察されたが、大理石中のサンプルには観察されなかった。片麻岩中のグラファイトはよりキンクバンドが発達し格子歪も大きいため、層面に沿ったマルテンサイト転移による変形で Graphite-3R が出現していると考えられた。しかし、非晶質カーボンが観察されないことからグラファイトの積層を破壊し、非晶質化するまでには至らない状態であるといえる。一方、岐阜県牛首断層の断層ガウジは非晶質カーボンと Graphite-3R が観察されたことから、よりグラファイトの構造の破壊が進んでいることがうかがえる。

以上の結果から、地質環境の Graphite-3R について考察した。応力をうけていないグラファイトは、格子歪みは少なく Graphite-2H のみが観察される(大理石中の黒鉛鉱山産グラファイト)。構造運動などによりグラファイトが応力をうけると、層面に沿ったマルテンサイト転移により Graphite-3R が出現するが、積層を破壊し非晶質化するまでには至らない(片麻岩中の黒鉛鉱山産グラファイト)。さらにグラファイトの変形が進むと、摩砕によって与えられた力学的エネルギーを蓄えることが不可能となり、グラファイト層内に多数の欠陥が導入され層面の破壊が起き、Graphite-3R と非晶質カーボンが生成される(断層岩中のグラファイト)と考察している。

第三部

カーボンブラック(CB)を 2200°Cまで段階的に真空加熱し結晶化の挙動を XRD, 顕微ラマン分光法, HRTEM, 真比重測定, 窒素比表面積測定, 水素量測定等を行い総合的に解釈している。カーボンブラックの結晶化挙動を 4 つに区分できるとを示している。カーボンブラックの結晶化は水素等の気体の脱離が行われた後、1200 から 1400°Cで開始され、最終的な結晶子サイズはカーボンブラックの一次粒子径に規制される。HRTEM により、球形のカーボンブラックの外形に板状のグラファイトが成長することによる歪が結晶子サイズの増大を制限していると推測している。

審査結果の要旨

本論文は天然での産出が稀な Graphite-3R を、新潟県糸魚川市金山谷産黒ひすいに付随する断層岩、岐阜県飛騨地方の片麻岩に胚胎する黒鉛鉱山、岐阜県牛首断層の断層ガウジの3か所から発見し、断層・変形にかかわる岩石から広く産出する可能性を示した点で意義は大きい。さらに、グラファイトの結晶化の過程を探るために、カーボンブラックの加熱実験を行っている。本研究では主に、高分解能透過電子顕微鏡法(HRTEM)、走査電子顕微鏡法(SEM)、X線粉末回折法(XRD)、顕微ラマン分光法を用いて、天然および実験で得られたグラファイトを記載している。主内容は3つに分けて記述している。

第一章では新潟県糸魚川市金山谷産黒ひすいに付随する断層岩中の Graphite-3R を発見し、偏光顕微鏡、XRD、顕微ラマン分光法、SEM、HRTEM、安定炭素同位体分析法により詳しく記載している。黒ひすい中のグラファイトはブドウ石中に包有されることから、その安定領域は $P < 0.6 \text{ GPa}$ 、 $T = 150\text{-}420 \text{ }^\circ\text{C}$ と推定された。グラファイトの安定炭素同位体($\delta^{13}\text{C}$)分析の結果は、 -8.570 ‰ から -7.870 ‰ であり、重い同位体組成比を持つことからグラファイトは非生物起源であると考えられ、 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ に富んだ流体から晶出したと考えた。Graphite-3R は当地域の断層破碎帯にのみ存在することから、Graphite-2H が断層活動によって粉砕され形成されたと推定している。第二章では、さらに、断層・変形活動に関連する岩石からグラファイトを抽出し、岐阜県飛騨地方の片麻岩に胚胎する黒鉛鉱山、岐阜県牛首断層の断層ガウジから Graphite-3R を記載した。岐阜県飛騨地方の片麻岩に胚胎する黒鉛鉱山の Graphite-3R には非晶質カーボンが伴わないことから、グラファイトの積層を破壊し、非晶質化するまでには至らない状態であり、一方、岐阜県牛首断層の断層ガウジは非晶質カーボンと Graphite-3R が観察されたことから、よりグラファイトの構造の破壊が進んでいると推定された。第三章では、カーボンブラックの加熱実験を行い、カーボンブラックの結晶化は水素等の気体の脱離が行われた後、1200 から 1400°Cで開始され、最終的な結晶子サイズはカーボンブラックの一次粒子径に規制されることを見出した。

以上の研究は、天然での産出が少ないと考えられてきた Graphite-3R が広く産出する可能性を示し、岩石の生成プロセス解明にも繋がりを示した点で、視野が広く、地球科学の学術的な意義はさらに大きい。また、この研究成果は SCI 登録された学術論文誌に主著の1編受理されており、研究者として十分自立できると考える。よって、本論文は博士(理学)の博士論文として十分であると認定した。