

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 中村 佳博  
 学位 博士 ( 理学 )  
 学位記番号 新大院博 (理) 第 424 号  
 学位授与の日付 平成 29 年 3 月 23 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 Natural and experimental kinetic studies on structural evolution of carbonaceous material in subduction zone  
 (沈み込み帯における炭質物の結晶構造進化に関する天然と反応速度論的実験に基づく研究)

論文審査委員 主査 教授・M. Satish-Kumar  
 副査 教授・豊島 剛志  
 副査 教授・小西 博巳  
 副査 教授・高澤 栄一  
 副査 教授・土屋 範芳 (東北大学)

博士論文の要旨

自然界における非晶質炭素からグラファイトへの構造変化に関する化学反応は温度だけではなく圧力下において変形・触媒作用・流体が関与する複雑な脱ガス反応と再結晶化作用であると言われている。本論文では反応速度論的実験と天然試料の観察を組み合わせ、炭質物結晶構造進化の律速化学反応を検証したものである。その手法として XRD・顕微ラマン分光分析・TEM による微細構造観察に基づく四万十帯・日高変成帯中の天然炭質物の詳細な観察と研究地域の試料を利用した高温高压実験を行い、グラファイト化に関する新しい反応速度論的モデルを構築した。

北海道日高変成帯の泥質岩を対象に、始めに詳細な炭質物の結晶構造進化に関する研究を行った。炭質物は約 300℃から 500℃にかけて非晶質構造から乱層構造をへてグラファイト構造へ不均一な再結晶化を示す。再結晶化に関するパラメーターがシグモイド曲線を描くことが特徴である。透過電子顕微鏡観察では、変成温度の増加につれて微細構造の組織も不規則な乱層構造から高い配向性を示す積層構造へ連続的に変化することが確認された。高知県四万十付加帯においてはより低温条件での天然炭質物の結晶構造進化を詳細に明らかにしている。泥質岩中の炭質物は過去のプレート境界断層に向かって約 180℃から 280℃の温度幅で結晶度を変化させた。顕微 FTIR 分光を用いた脂肪族 CH、芳香族 CH やカルボキシル基の脱離に代表される炭質物の分解反応が連続的に観察でき、顕微ラマン分光分析の結果とも整合的であった。これらの詳細な野外観察と分析に基づき、四万十帯と日高変成帯中の炭質物を利用した反応速度論に基づいた高温高压実験を 1GPa, 1000~1450℃, 10 分から 115 時間の条件にて実行した。堆積岩中から抽出した天然炭質物は被熱時間と被熱温度が上昇するにつれて形態と結晶度を変化させ、各パラメーターの温度-時間関係は、非晶質炭素からグラファイト構造へシグモイド曲線であることを示した。これは複雑な化学反応がグラファイト化の時に進行していることを示唆している。

グラファイト化による複雑な化学反応を評価するために、累乗則モデル・JMAK モデル・superposition モデルを利用したグラファイト反応速度論の解析を行った。それらのモデルを使用し、約 259~339 kJ/mol の有効活性化エネルギーを見積もった。これは従来報告されてきたグラファイト化の活性化エネルギーよりも大幅に低い値である。さらに等温で圧力変化させた実験の結果は圧力に誘発して再結晶化が進行することを示唆している。よって-25~-44 cm<sup>3</sup>/mol のグラファイト化に対する活性化体積を得た。これらの活性化エネルギーと活性化体積を利用すると炭質物の結晶構造進化は、三つの異なる要素である圧力・変成温度・時間によって表現可能となった。つまり変成帯中の温度圧力時間を利用して炭質物のグラファイト化を計算することが可能となる。このモデルを利用して、天然での温度圧力条件と実験に基づく結晶構造進化の比較を行った。日高変成帯の場合、天然の炭質物では約 350°Cから再結晶化が進行し 450°C前後でグラファイトが形成される。一方でモデル計算を行った炭質物の結晶構造進化では、1000 万年の被熱時間にて約 400°Cから再結晶化が開始し、約 500°Cにてグラファイトを形成する。試算では天然石墨化の完全な理解にはまだいくつかの欠陥が残っているが実験に基づくカイネティクスモデルは熱指標として 400°Cから 800°C、0.5 GPa から 2 GPa における広い温度圧力条件下にて適用可能である。本研究において最も重要な点は、地殻中の天然炭質物は常圧での実験室に比べて非晶質炭素からグラファイト構造へ早く再結晶化が進行していることである。この成果は今後沈み込み帯における地質温度計としてだけではなく、地質速度計・地質圧力計としての新しい反応速度モデルを提供するであろう。

#### 審査結果の要旨

本論文は、天然において普遍的に存在する炭質物の結晶構造進化を精密に解析し、その結果と高温高圧実験の結果を組み合わせ、炭質物質の石墨化に関する新しい反応速度論的モデルを構築することに成功した。この研究内容は地質学・鉱物学分野の発展に大きく寄与し、今後の研究に多大な影響を与えるに違いない。

研究成果の一部は世界的に著名な国際学術雑誌 (Journal of Mineralogical and Petrological Science, Journal of Structural Geology, American Mineralogist) に掲載され、そのうち 1 本は日本鉱物科学会論文賞を受賞した。海外において 3 回、国内において 16 回の学会発表をしており、この研究内容が広く認められ、日本地球惑星連合大会学生優秀発表賞を 3 回、日本鉱物科学会研究発表優秀賞を 2 回獲得した。

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。