

令和 4 年 6 月 11 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01307

研究課題名（和文）グラファイトのマンテル粘性への影響 初期地球リソスフェア軟化の解明

研究課題名（英文）Effect of graphite on mantle viscosity

研究代表者

石川 正弘（Ishikawa, Masahiro）

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

研究者番号：70232270

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：上部マンテルを構成する鉱物（かんらん石や輝石）に着目し、グラファイトを含む多結晶かんらん石やグラファイトを含む多結晶輝石の焼結を目標とした。出発物質に用いる鉱物粉末の粉碎条件（粉碎時の回転速度・回転時間・冷却温度・冷却時間、回転冷却サイクル・溶媒等）や焼成条件（粉末粒径、焼成時の温度・保持時間など）の試行錯誤を繰り返した結果、グラファイトを微量含む多結晶体とグラファイトを含まない多結晶体を焼結することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

初期地球の上部マンテル浅部にはグラファイトが比較的多く存在した可能性が指摘されており、グラファイトがプレートの硬さにどのような影響を及ぼすのか注目される。この問題を実験的に解決するためには、まず、グラファイトを含む上部マンテル物質を再現する必要がある。本研究によってグラファイトを微量含む多結晶体とグラファイトを含まない多結晶体を焼結することが可能となったので、今後の物性実験によってグラファイトがプレート強度に及ぼす影響の評価が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we first conducted a sintering experiment on a graphite-bearing polycrystalline minerals, and then measured the physical properties. Olivine from e.g. San Carlos was used as the starting material for the sintering experiment. By controlling the experimental conditions for crushing and sintering, we sintered the polycrystalline olivine containing a trace amount of graphite and the polycrystalline olivine containing no graphite.

研究分野：固体地球科学

キーワード：グラファイト かんらん石 上部マンテル 焼結

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プレートテクトニクスは地球に特徴的である。数値シミュレーションによると、プレートの沈み込みが開始する際のリソスフェア強度が数 10MPa 以下とされる。一方、かんらん石のレオロジーから推定されるリソスフェア強度は数 100MPa を超える。この矛盾を解決するために、先行研究は水のマンテル物性への影響を考えているが、本研究ではグラファイトのマンテル物性の影響に着目した。なぜならば、最新研究では、冥王代・太古代の上部マンテル（深度約 170km 以浅）にはグラファイトが広く存在したとの指摘があり、グラファイトの上部マンテル物性への影響を解明する必要があるからである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、第一に、上部マンテル鉱物（特にかんらん石）について焼結実験を行い、グラファイトを含む多結晶体を焼結する実験条件を特定することである。第二の目的は、計画当初はグラファイトが多結晶体の粘性へ及ぼす影響を評価することであったが、前述の焼結条件の特定に研究期間のほとんどの時間を要することになり、高温変形実験に使用できるサイズのグラファイトを含む多結晶体を準備することができなかった。そこで比較的小さな試料でも行える弾性波速度測定実験をグラファイトを含む多結晶体について実施することとした。

3. 研究の方法

(1) まずは、自動乳鉢や冷却式回転粉碎機を用いてサブミクロン粉末を作成する。次に電気炉を用いてグラファイトを含むかんらん石多結晶体の焼結実験を行う。X 線回折装置 (XRD) や顕微ラマン分析装置を用いて、焼結体とグラファイトを同定し、炭素硫黄分析装置を用いて、焼結体の炭素含有量を分析する。焼結体を用いてグラファイトを含む多結晶体の弾性波速度を測定する。

4. 研究成果

(1) かんらん石や輝石の単結晶をハンドプレスで 2mm 以下に粗粉碎したのち不純物を取り除き、自動乳鉢で粉碎し粉末にする。次に、回転式冷却粉碎機を使用して湿式粉碎による微粉碎を行う。様々な粉碎条件（回転速度、粉碎量、溶媒、粉碎冷却サイクルの回数）から得た粉末を一軸圧縮成形した後、さらに 200MPa で CIP（冷間静水等方圧プレス）で成形した。成形体を温度 1240~1300°C、2~6 時間常圧で焼成実験を行い、粉末の成形条件や焼成条件の検討を行う。焼結体の組成分析には、相同定には X 線回折分析装置、粉末の観察や焼結体の組織観察には電界放出形走査電子顕微鏡を用いる。単結晶を粗粉碎した後の、自動乳鉢で粉碎後の粉末試料は粒径約 1~30 μm である。さらにナノ粒子からサブミクロン粒子になるまで回転式冷却粉碎機による微粉碎を行い、平均粒径約 0.1~0.2 μm 程度の粉末試料を準備した。この粉末を用いて様々な温度 (1240~1300°C) と焼成時間で焼結実験を行った。図 1 は緻密な焼結体試料の SEM 画像である。焼結体を構成する鉱物および含まれる物質の同定を確認する目的でラマン分光分析を行った。起波長 512nm のレーザーを用いて測定し、多結晶体試料中のグラファイトの有無は、ラマン分光分析によるグラファイトのスペクトルの有無で判断した。かんらん石多結晶体試料では、820 cm^{-1} 付近と 850 cm^{-1} 付近に 2 つのラマンピークが顕著にみられた。かんらん石のラマンピーク以外に、グラファイトに特徴的な 1580 cm^{-1} 付近に現れる G-バンド、1350 cm^{-1} 付近に現れる D-バンドを確認した (図 2)。微粉碎時にエタノールを湿式粉碎の溶媒として用いた粉末試料 (平均粒径約 0.1~0.2 μm) から作製した焼結体試料ではグラファイトのラマンピークが認められた。水を用いて湿式粉碎

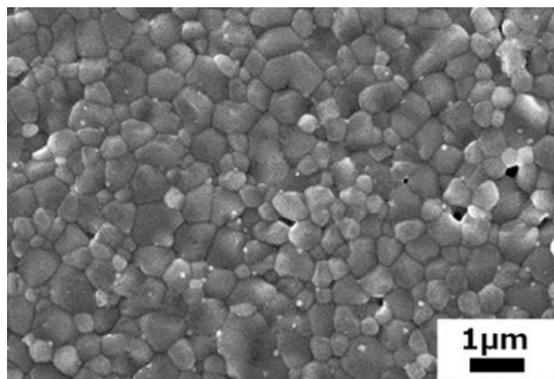


図 1. 焼結体 SEM 画像

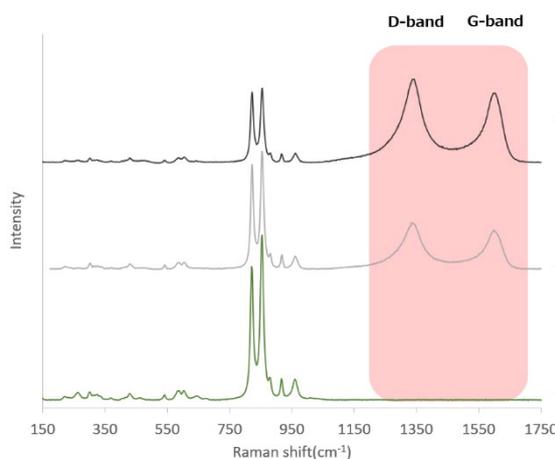


図 2. かんらん石多結晶体試料のラマン分光分析。上二つはグラファイトを含むかんらん石多結晶体、下はグラファイトを含まないかんらん石多結晶体

から作製した焼結体試料ではグラファイトのラマンピークが認められた。水を用いて湿式粉碎

した粉末試料（平均粒径約 0.1~0.2 μm ）から作製した焼結体試料にはグラファイトのラマンピークは認められない。グラファイトのラマンピークの認められないかんらん石多結晶体試料は淡緑色を呈すが、グラファイトを含む試料は灰色~黒色を呈す。多結晶体試料にグラファイトとして含まれる炭素は粉碎時に溶媒として使用したエタノールの炭素に由来すると考えられる。エタノールを溶媒として用いた粉碎条件の異なる粉末試料（平均粒径約 0.25 μm 以上）を焼成した試料ではグラファイトのラマンピークは認められなかったことから、グラファイトを含む多結晶体を焼結する上では焼結前の粉末粒径も重要なファクターであると考えられる。今回の実験の結果からは、グラファイトを含むかんらん石多結晶体を焼結するためには、かんらん石をエタノール溶媒で微粉碎すること、かつ、平均粒径が 0.2 μm 以下まで微粉碎することが重要であることがわかった。ラマン分析と合わせて X 線回折分析を行った（図 3）。微粉碎後の粉末試料は、回折ピークの幅が広いブロードなピークを示すが、焼結体試料では回折ピークの幅の狭い明瞭なピークを示す。微粉碎後の粉末の回折ピークがブロードである理由として、非常に細粒なサブミクロン粒子であることが原因もしくは粉碎によって結合が切れ結晶度が低くなり非晶質化していることが原因であると考えられる。かんらん石多結晶体試料の回折パターンは、出発物質であるかんらん石単結晶粉末の回折パターンとほぼ同様の回折パターンであり、ピーク位置もほぼ一致している。データベースのフォルステライトの回折パターンともおおむね一致しており、結晶相や構成鉱物に大きな変化は見られない。一方、グラファイトの明瞭なピークは確認できなかった。試料に含まれるグラファイトの含有量が検出極めて少ないため XRD のピークが検出できなかったと考えられる。炭素分析装置によるグラファイトを含む多結晶体の炭素含有量は 0.5wt%程度であった。

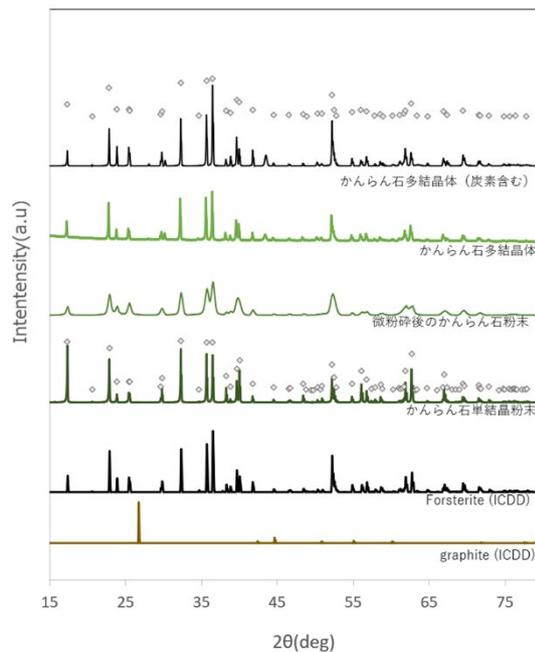


図 3. 粉末・多結晶体試料・レファレンスの XRD 回折パターン

(2) ピストンシリンダー型高圧発生装置を用いてかんらん石細粒多結晶体試料の高温高圧下における弾性波速度測定を行った。焼結によって作製した試料を直径約 8.5 mm、長さ 2.5 mm の円柱状に成形し、両面を研磨し 0.25 μm のダイヤモンドペーストまで鏡面研磨して実験試料として用いた。試料長は大気圧下で計測した。圧媒体にはタルクを使用し、試料の周りには BN (窒化ボロン) を用いた。振動素子にはニオブ酸リチウムを直径 6mm、厚さ 0.1mm に成形したものを用い、パルス反射法により P 波と S 波速度を同時に測定した。試料上部には BN を混合した円盤状の NaCl を配置し、配試料下面にはアルミナロッドを配置して試料下面と上面の物質境界からのそれぞれ反射した反射波の伝搬速度の差から試料中を透過する P 波速度および S 波速度を算出した。P 波速度は周波数 25MHz、S 波速度は周波数 12MHz で測定した波形から算出した。加熱には円筒状のグラファイトヒーターを試料周縁の BN の外側に用い、温度測定は K 熱電対を使用した。試料中心部の温度は、試料の直上 2 か所に配置した K 熱電対の測定温度と温度補正実験結果をもとに算出した。グラファイトを含むかんらん石焼結体試料を用いて、圧力 0.70GPa まで昇圧した後、室温から 750 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱する過程において 25 $^{\circ}\text{C}$ 間隔で弾性波速度測定を行った。測定温度まで加熱した後、波形が安定してからデータを取得した。P 波速度および S 波速度は昇温とともに速度低下し、P 波速度の温度微分係数は $-6.2 \times 10^{-4} \text{ km s}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、S 波速度の温度微分係数は $-4.2 \times 10^{-4} \text{ km s}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ である。グラファイトを含まない焼結体試料の P 波速度の温度微分係数は $-6.5 \times 10^{-4} \text{ km s}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、S 波速度の温度微分係数は $-3.9 \times 10^{-4} \text{ km s}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ である。グラファイトの弾性波速度への影響については今後の詳細に検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yumiko TSUBOKAWA, Masahiro ISHIKAWA
2. 発表標題 Sintering of Polycrystalline Clinopyroxene and Ultrasonic Velocity Measurements under High P-T Conditions
3. 学会等名 International Symposium Crustal Dynamics: Toward Integrated View of Island Arc Seismogenesis (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------