

スリランカ型脈状グラファイトの示差熱分析

松浦有里子¹・K.V. Wilbert KEHELPANNALA²・和田秀樹¹

Differential thermal analysis of Sri Lankan-type vein graphite

Yuriko MATSUURA¹, K.V. Wilbert KEHELPANNALA² and Hideki WADA¹

Abstract This study deals with thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) and powder X-ray diffractometry (XRD) of the Sri Lankan-type vein graphite. The Sri Lankan-type vein graphite is well-known for its high purity with up to 95-98% of carbon content. It is thought that this vein-type graphite had been deposited from mantle-derived fluids. One of the largest vein-type graphite deposits of Sri Lanka occurs at Kahatagaha, in high-grade metamorphic rocks. Graphite crystals in these veins have grown mostly perpendicular to the wall rocks with at least four different textural types.

TG-DTA analysis is an effective tool for the distinction of graphitic material. This method can precisely measure simultaneously the difference in temperature between a sample and a standard and the rate of weight loss during combustion.

Basal spacing $d(002)$ and width of $d(002)$ spacing at half height of the peak for the four types of graphite crystals were measured by XRD. Crystal thickness along c-axis of crystallites in angstroms, denoted by $L_c(002)$, was calculated using these graphitization parameters.

XRD results for the four types of graphite in a single vein show that the graphite crystals have identical fully-crystalline structure. However, TG-DTA data show variations in different peak temperatures and peak areas for the four different types of graphite crystals. We suspect that these variations are due to minor structural changes of graphite during progressive depositional process within a single vein.

Key words: vein graphite, Sri Lanka, TG-DTA, XRD, crystal structure

緒言

グラファイト(石墨)は、堆積物起源の変成岩に微量成分として普遍的に存在している。グラファイトは、炭素の6員環の層構造ができ、それが重なることによって結晶として成長する。岩石中の有機物起源の炭質物は変成作用を受けることにより、その化学組成と結晶構造を変化させグラファイト構造をとるようになる。この過程をグラファイト化といい、変成度の指標として研究されてきた。

これまでの変成作用によるグラファイト化についての研究は、従来粉末X線回折法による面間隔、半価幅の測定が最も一般的である(Izawa, 1968; Landis, 1971; Grew,

1974; 藤貫ほか, 1974; 三木, 1977; Tagiri & Tsuboi, 1979; Tagiri, 1981, 1985; Okuyama-Kusunose & Itaya, 1987; Wang, 1989; 土屋ほか, 1989; 小田・鈴木, 1993)。また、粉末X線回折法(powder X-ray diffractometry: XRD法という)と熱重量示差熱分析法(thermogravimetry-differential thermal analysis: TG-DTA法という)を併用した研究(Wada *et al.*, 1994)もある。TG-DTA法は、炭素が燃焼反応するときの発熱温度を測定することにより、化学的な現象として捉えることができ、炭素の結晶構造や燃焼するときの発熱量の違いなどXRD法とは異なった物理化学的特性を区別する方法として有用である。

¹静岡大学理学部地球科学教室, 422-8529 静岡市駿河区大谷836

¹Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Suruga-ku, Shizuoka 422-8529, Japan
E-mail: sehwada@ipc.shizuoka.ac.jp

² Institute of Fundamental Studies, Hantana Road, Kandy, Sri Lanka
E-mail: kvwilbert@hotmail.com

本研究では、流体から沈殿したと考えられているスリランカ中央部の Kahatagaha 石墨鉱山から採集されたグラファイト (Kehelpannala, 1995a, b) を用いて、粉末

X線回折法と熱重量示差熱分析法による発熱量変化を調べ、特異な起源を持つとされるグラファイトの結晶の特性をどこまで解析できるかを検討した。

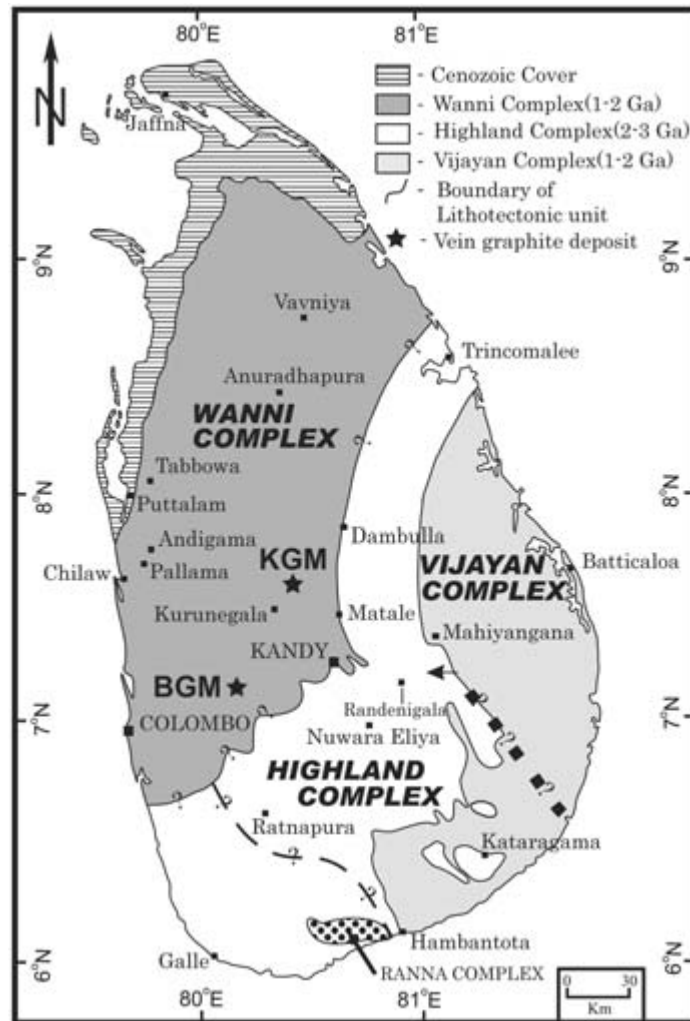


図1 スリランカ地質構造区分と試料採取地。スリランカ型の脈状グラファイト鉱山(★)。KGM: Kahatagaha Graphite Mine, BGM: Bogala Graphite Mine

Fig. 1 Geological Map of Sri Lanka showing the localities of the typical vein-type graphite mines. KGM: Kahatagaha Graphite Mine, BGM: Bogala Graphite Mine.

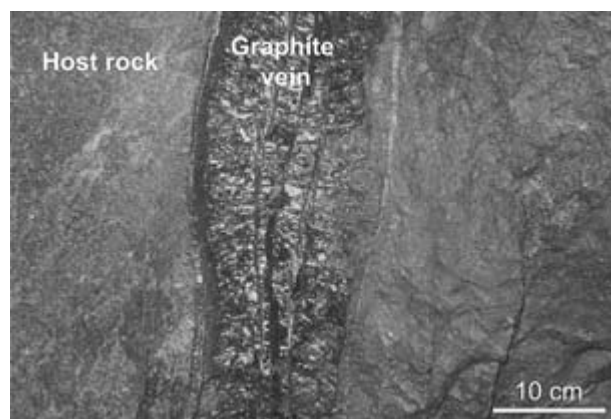


図2 スリランカ Kahatagaha 石墨鉱山の脈状グラファイトの路頭写真。

Fig. 2 Photograph of an outcrop of vein-graphite deposit at Kahatagaha graphite mine, Sri Lanka.

地質概説と試料

スリランカは、 Gondwana 超大陸の断片であり、基盤は先カンブリア時代の片麻岩やグラニュライトなど高温変成作用を受けた岩石からなる。地質構造的にはスリランカ島は大きく3つに分けられ、Wanni Complex, Highland Complex, Vijayan Complex と呼ばれる地質体に区分されている (図1)。Wanni Complex はグラニュライト相から角閃岩相の正片麻岩類や表成岩からなり Highland Complex はグラニュライト相からなる表成岩類やチャルノカイト岩類からなり、そして、Vijayan Complex は角閃岩相の正片麻岩類や花崗岩類からなる (Cooray, 1994)。グラファイトは変成岩中に微量構成鉱物としてかなり普遍的にみられる。

本研究で使用した脈状型と呼ばれる片麻岩類を切る裂隙を充填して産出するグラファイトは、炭素含有率が95～98%と高い純度をもつ結晶度の良い結晶として世界的にも有名である。このグラファイト鉱床は、稼行している鉱山での産状から、鉱脈状 (またはスリランカ型: Sri Lankan-type) 鉱床と呼ばれ、Wanni Complex に区分される先カンブリア時代の片麻岩、グラニュライト、珪岩の中に産出する (図2)。この様な産状から、グラファイトの起源は、流体、特にCO₂やCH₄に富んだ後火成作用の時期に侵入した溶液から沈殿したものと推定されている (Kehelpannala, 1995a)。

本研究で使用したグラファイト試料は、図1に示されるようにスリランカ中央高地の都市 Kandy から北へおよそ30km離れた Kahatagaha 石墨鉱山で採集されたものである。実際に使用した脈状グラファイト (図3, 試料番号 KGM3) は、脈状に産する石墨を横断して採集され、写真の左右端は母岩のグラニュライト相の片麻岩 (Erdosh, 1970; Silva, 1974, 1987; Hapuarachchi, 1977; Dis-sanayake, 1981, 1986; Wijayananda & Jayawardena, 1983; Katz, 1987) に接していた。

脈を作るグラファイト試料は、肉眼でも結晶の形状が異なることがわかる。グラファイト結晶は、岩石の割れ目の方向に垂直に長軸が並ぶ様に観察され、また、グラファイト脈の両端には中央のグラファイトとは成長の方向が異なる層状のグラファイトが確認できる。肉眼で確認できる見かけの結晶の形状で大まかに以下の4種に分類し、それぞれのグラファイト結晶をXRDおよびTG-DTA試料とした。図3の左側から、A) 結晶が細かく短冊状で長さ1cm以下の細粒状 (fine-grained type), B) 結晶が細長い束状で長さが2-3cmの繊維状 (fibrous type), C) 鱗片状の結晶が2-3センチの長さのブロック状に判別できるブロック状 (block type), D) 石墨脈が母岩と接触する両面に数mmの厚みで接触面に平行に配列をする層状 (layered type) の部分に分けられる。図4は、4つに分類したグラファイトの拡大写真であり、それぞれのグラファイトの結晶の大きさが判別できる。写真Dは母岩と接触する面から撮影してあり、層状構造は、撮影された面に平行である。

本研究では、このように結晶の見かけに違いはあるものの、脈状グラファイトは一連の結晶成長で形成されたグラファイトと考えられる試料を使用した。

母岩と接する石墨脈の薄片観察

グラファイト脈が周囲の珪長質片麻岩 (quartzofeldspathic gneiss) をとりこんだと考えられるサンプル (KGM11, Kahatagaha 石墨鉱山) の薄片を作成した。図5はグラファイト脈と片麻岩が接触している部分の薄片写真で、片麻岩に向かってグラファイトが針状に結晶成長し、写真下部のグラファイト脈内部に入ると順次大きな結晶のグラファイトの存在が確認できる。また、写真中央部の石英とグラファイトの間には、帯状に細粒粘土様の鉱物が確認できるため、流体による変質作用を被ったと考えられる。

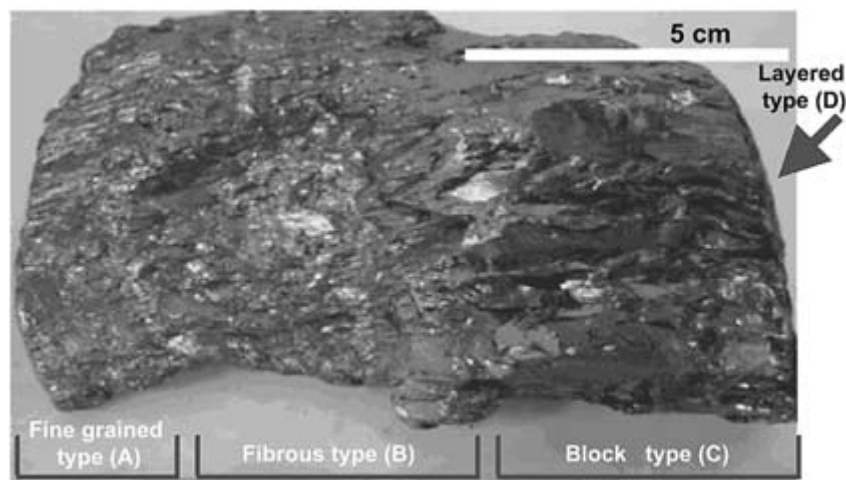


図3 スリランカ Kahatagaha 石墨鉱山の脈状グラファイト。試料番号 (KGM3)。A: 細粒 (Fine grained type)。B: 繊維状 (Fibrous type)。C: ブロック状 (Block type)。D: 層状 (Layered type)。

Fig. 3 Photograph of a sample KGM3 vein-type graphite, Khatagaha graphite mine, Sri Lanka. A: Fine-grained type. B: Fibrous type. C: Block type. D: Layered type.

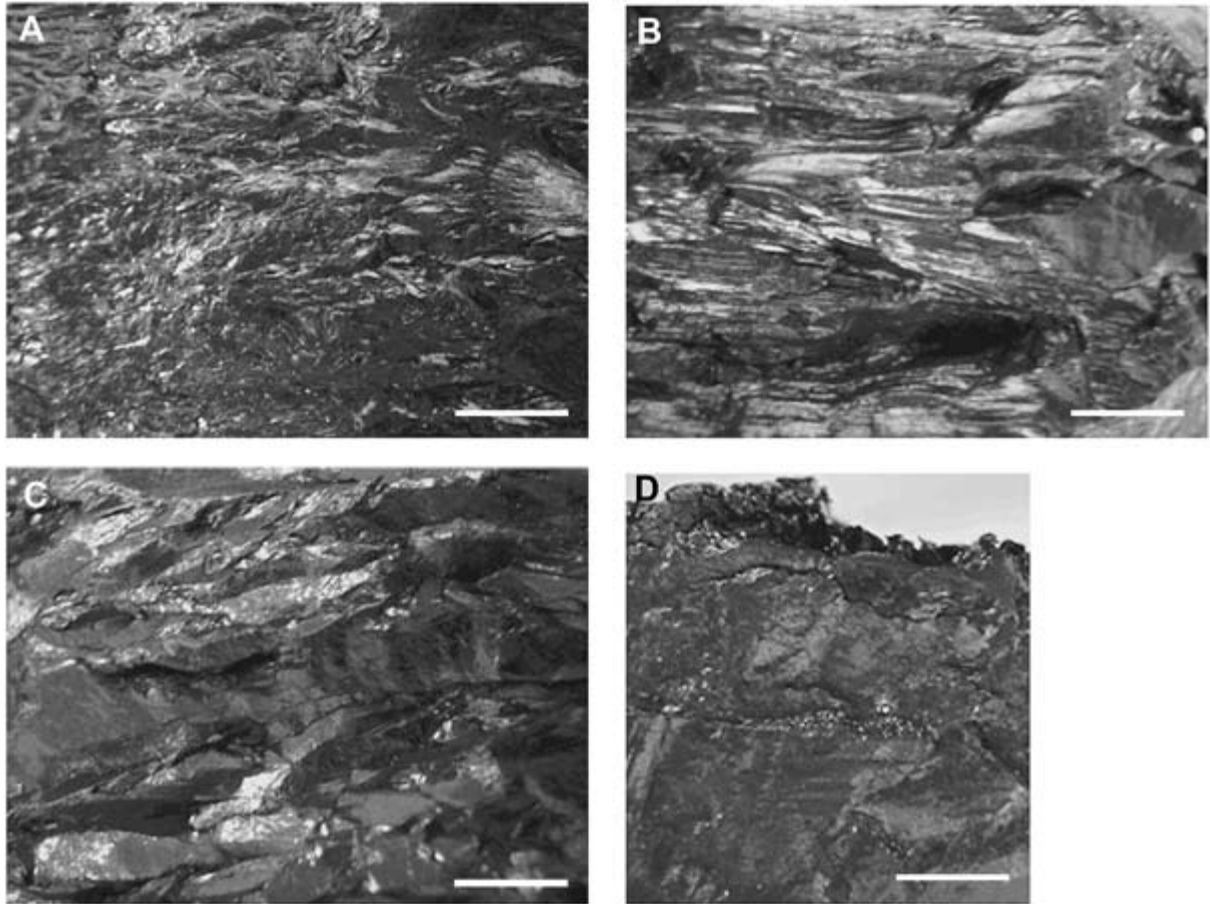


図4 分類した(図3参照)グラファイト試料の細部の実体顕微鏡写真(KGM3)。A: 細粒。B: 繊維状。C: ブロック状。D: 層状。スケールバーは1cm。

Fig. 4 Enlarged view of the different types of graphite. Photographs were taken under binocular microscope. A: Fine-grained type. B: Fibrous type. C: Block type. D: Layered type. Scale bar indicates 1cm.

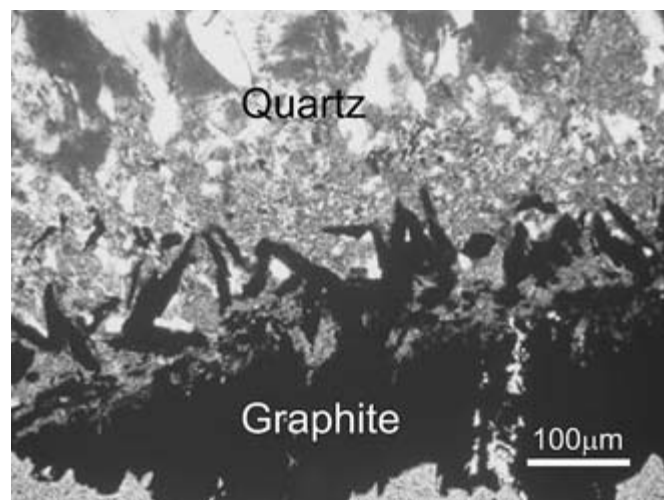


図5 Kahatagaha 石墨鉱山のグラファイト脈と片麻岩の接触部分の薄片写真(オープン, KGM11-2)。

Fig. 5 A photomicrograph of a thin section in plane polarized light at the contact part of graphite vein and the country rock (KGM11-2).

実験方法

グラファイトの粉碎

TG-DTA 分析の測定を行うにあたって、通常数ミリグラムの粉末試料を準備する。その際、脈状の結晶で肉眼的に観察した外形の特徴と TG-DTA 分析による物理化学的な特徴がどのように関連しているかを見るため、できるだけ規格化した一定の粉末化処理によりグラファイト

結晶の大きさをそろえて実験を行うことにした。

まず、サンプルをナイフで削り取り、メノウ乳鉢と乳棒を用いて粉末にした。1分ほどすりつぶすと、乳鉢の底にグラファイトが張り付く。その後、エタノールを1, 2滴加えペースト状になった試料を、エタノールが乾く直前に爪楊枝でかき乱した。この作業を行うことで、底に張り付いていたグラファイトをはがし、グラファイト結晶をばらばらにして粉末状にすることができた。

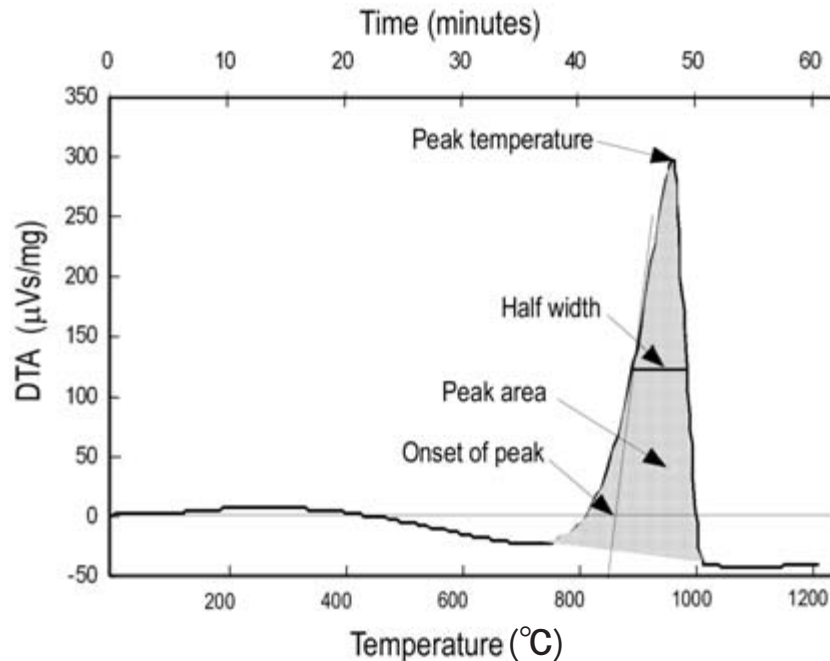


図6 示差熱分析で得られる DTA 曲線のグラフの例と本研究で得たパラメータの求め方 (試料: SP1).
Fig. 6 An example of a DTA curve and the parameters described in this study (sample: SP1).

熱重量示差熱分析 (TG-DTA)

グラファイトが燃焼するときの化学変化、つまり燃焼温度や燃焼のエネルギーを測定するため TG-DTA 法を用いた。本研究では Rigaku Thermo Plus シリーズ差動型熱天秤のついた示差熱分析計を用いた。

熱重量測定 (TG) は、温度変化に伴う試料の重量変化を調べることができ、示差熱測定 (DTA) は、試料と基準試料 (Al_2O_3 粉末) との温度差 (試料台下に接触して設置された熱電対で計測) を測定することにより、試料の物理的・化学的変化にともなう吸発熱変化を計測する。なお DTA は試料と基準物質 (Al_2O_3 粉末) との温度差を熱電対の起電力の差として出力されるため単位は μV となる。

示差熱分析で得られるグラフを図6に示した。この試料は、本研究で用いたと同じスリランカ産のグラファイトを化学処理して純度を高め、また、粒度を整えた日本カーボン社製の SP1 と名付けられたグラファイト標準試料である。また、この標準試料は静岡大学で安定同位体測定用のためのワーキングスタンダード試料で、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は、 -11.2% である (和田ほか, 1984)。

図6の横軸は加熱開始後の時間経過で、リファレンスの温度と対応している。縦軸は、示差熱測定 (DTA) で、試料とリファレンスの温度差を示している。グラフ上の

大きな山が燃焼反応で、上に凸の山が発熱反応であることを示す。この様な曲線の形状を示すパラメーターとしてピークトップ温度 (最高温度差となる温度, Peak temperature), 外挿開始温度 (ベースラインの延長線とピークの立ち上がり時における最大傾斜の接線との交点の示す温度, Onset of peak), 外挿終了温度 (ベースラインの延長線とピークの降下時における最大傾斜の接線との交点の示す温度, Half width), ピーク半値幅 (ピークトップ温度の高さの半分におけるピークの幅), ピーク面積 (ベースラインより発熱による温度上昇にともなう DTA 出力の時間積分値: DTA 曲線の面積, Peak area) で表示し、面積値に関しては比較を行いやすいように、試料 1mg あたりの面積値として計算した。

今回の測定結果では、DTA 曲線は昇温開始後 15 分 (温度では約 300°C) まではわずかに増加しその後減少し 30 ~ 40 分 (温度では約 $600 \sim 800^\circ\text{C}$) まで吸熱方向に変化し続ける。40 分にははっきりとした発熱による温度上昇が認められ、48 分頃最高温度に達しその後急激に温度差は減少し、51 分頃一定になりその後の DTA 曲線は一定のままになる。温度変化の記録は熱電対を使用し、試料とリファレンスに同一のアルミナを等量測りとり、設定した昇温速度で DTA 曲線を求め、これをバックグラウンド

としている。リガクで開発された DTA の測定プログラムでは、試料を測定したときの DTA 曲線から、このバックグラウンドを差し引いた値を求めたい試料の DTA 曲線として表示している。理想的には、試料に加熱による変化がないときの DTA 曲線は、温度差ゼロである水平の記録が求められる。しかし、作動型熱天秤を備えた本装置では、このバックグラウンドの補正をしても尚、このようなベースラインのブロードな変化が残り、原因は突き止められていないとされ、本測定器の固有の特徴となっている。

スリランカ産の本研究で用いた試料のタイプ別測定に入る前に、同一試料による再現性を確認する実験を行った。図 7、図 8 は、KGM3 の細粒と分類された試料について昇温速度 (10°C/min, 20°C/min), 異なる重量 (5mg,

10mg) の条件で測定を行った結果である。DTA 変化曲線のピーク面積は、反応エネルギー量に比例した面積値をもつため熱的に完全に閉鎖系で定量性が保たれていれば、異なる重量でも単位重量あたりの面積は同じになるはずである。しかし、試料重量 10mg の数値が 20% ほど大きく記録されている。このことは、試料の燃焼による発熱量の大部分は、試料を入れたパンと DTA 温度を計測している熱電対の温度上昇となるが、一部は、燃焼炉に空気を一定量流しているため気体を通して放熱されることを示している。そして、記録される DTA の温度上昇に寄与していない放熱量は、試料が少ないほどその割合が大きいことを示している。しかし、ピークトップ温度やピークの形状にはかなりの程度再現性があることがわかった。

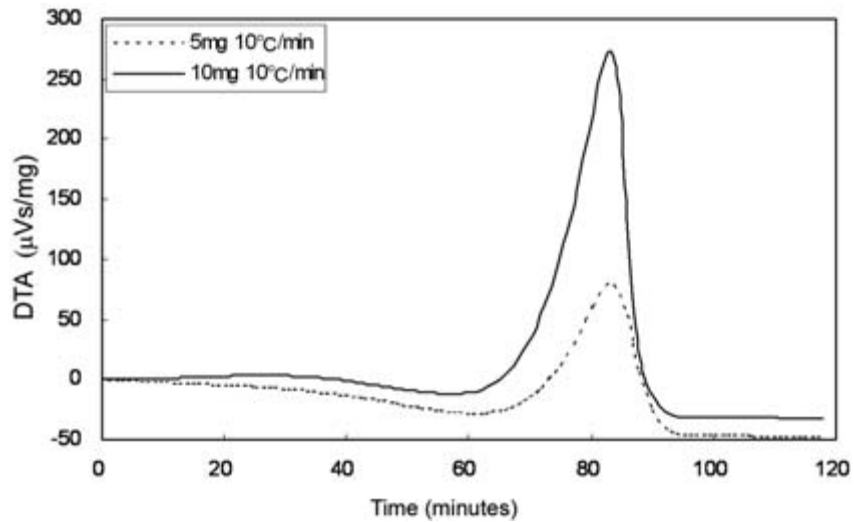


図 7 DTA 測定におけるグラファイト試料の量 (5mg, 10mg) と昇温速度 10°C/min における DTA 曲線の変化。KGM3, 細粒の結晶粉末をそれぞれ 5 回ずつ測定した平均値が示されている。

Fig. 7 Variation in the DTA curve with a change in sample weight (5mg, 10mg) at heating rate of 10°C/min (sample: Fine-grained type of KGM3). Each curve represents average signal of 5 individual measurements.

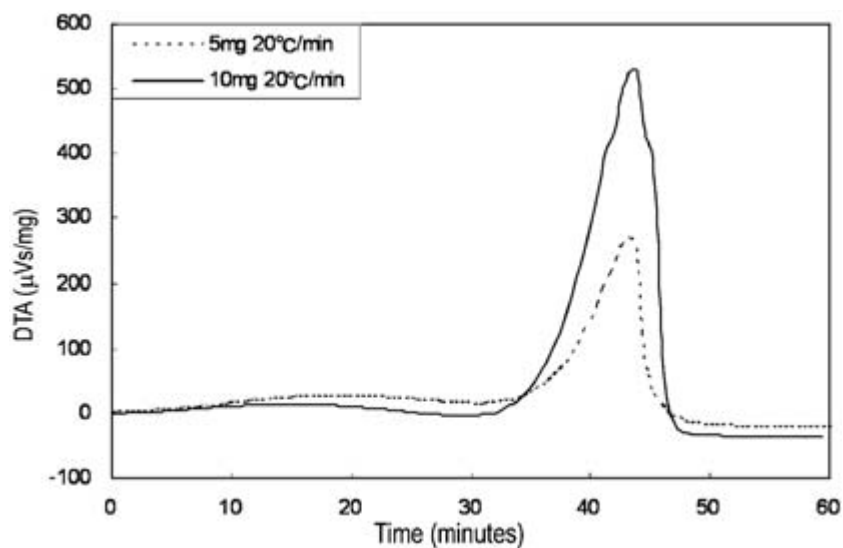


図 8 DTA 測定におけるグラファイト試料の量と昇温速度 20°C/min における DTA 曲線の変化。KGM3, 細粒の結晶粉末をそれぞれ 5 回ずつ測定した平均値が示されている。

Fig. 8 Variation in the DTA curve with a change of sample weight (5mg, 10mg) at heating rate of 20°C/min (sample: Fine-grained type of KGM3). Each curve represents average signal of 5 individual measurements.

試料間においてこれらの再現性以上の差が認められれば試料間の差として判断できると考えられる。TG-DTA 実験で得られる変化曲線は昇温速度、試料の重量、昇温時の加熱炉の雰囲気など測定条件や使用温度計の熱電対や電気炉の劣化具合や種類、構造など DTA の機種が異なれば温度や面積の値に違いがでる可能性があり、示差熱分析では発熱時の絶対量を定量する測定は原則的にできない。

過去に TG-DTA 分析を用いた研究 (Wada *et al.*, 1994) にならい、重量を 5mg, 10mg の 2 種類とし、ザルトリウス社製のウルトラマイクロ天秤で試料重量を計りとりパンと呼ばれる専用の器に移しかえた。グラファイトは加熱時に酸素と燃焼反応し二酸化炭素に変化するため、燃焼条件を一定とするためエアポンプを使い、flow meter を用いて流量 200cc/min に設定した。昇温速度は、10°C/min, 20°C/min の 2 種類の変化を調べた。

本研究における TG-DTA の測定条件は以下のとおりである。パンは、白金 (Pt) 製、加熱温度：室温～1200°C、測定条件で試料重量、昇温速度はそれぞれ、5mg 10°C/min, 5mg 20°C/min, 10mg 10°C/min, 10mg 20°C/min の 4 種類の組み合わせである。リファレンス試料はアルミナ (Al₂O₃)、5mg と 10mg、電気炉内雰囲気は、実験室内空気を毎分 200cc で調整した。

再現性を確認するために、1 つのサンプルにつき最低 5 回の測定を行った。それらの結果を図 6 に示した。これらの結果から昇温速度の違いによる各実験のピーク温度の再現性については十分にあることが分かった。ピーク面積については 10°C/min の結果の方が安定しているが、本研究で用いた測定機種のもつ特性の (ピーク前の緩やかなカーブ) 影響を受けやすい。前に述べたように昇温速度 20°C/min の結果においては、ピークの高さが高くなることで特にグラファイト試料単位重量あたりのピーク面積の誤差が小さくなることを確認したため、試料重量 5mg, 20°C/min の測定条件を主に採用した。以上の様な

燃焼条件を決める実験から、形状の異なるグラファイト試料の TG-DTA 解析のための測定条件は、試料重量 5mg, 昇温速度 20°C/min とした。この測定条件で得られた燃焼温度やエネルギーをグラファイトの結晶の形状の分類ごとと比較した。

粉末 X 線回折法 (XRD)

粉末状にした試料をガラス板に全面塗布し、X 線回折法によってグラファイトの結晶構造を分析した。富田 (1982MS, 1984MS) にならい、試料をガラス板にのせ、全体が液状になるまでメタノールを加え、ペースト状になった表面を、メタノールが乾燥する前に爪楊枝でかき乱し、表面全体に凹凸をつくった。この作業により、(002) 面以外の結晶面も出現する条件で測定をした。測定条件は、ゴニオメータのステップ角度は 0.01°, 内部標準は Si (111) を用い、2θ 測定範囲は 20.00°～40.00° である。

以上の方法によってそれぞれの形状分類したグラファイト結晶の (002) 面について、2θ 及び半価幅 β(002) を測定した。2θ の値から、Bragg の式 (1) によって面間隔 *d*(002) に変換し、さらに半価幅 β(002) から Scherrer の式 (2) によって、仮想的な結晶子の *c* 軸方向の層の厚さ *Lc*(002) を推定した。これら 2 つの計算式は以下のようである。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

$$Lc(002) = K\lambda / [b(002) \cdot \cos \theta] \quad (2)$$

それぞれの式で、λ は X 線の波長、*n* は整数、*d* 値は面間隔、θ は測定入射角度、(2) の β はピークの半値幅 (ラジアンで示したもの) である。(2) の式の *K* は、shape factor (形状因子) と呼ばれる定数であり Griffin (1967), Izawa (1968), Tagiri & Tsuboi (1979) などに従い 0.9 を使用した。

X 線回折法で、それぞれの形状の (002) 面について、面間隔 *d*(002)、半価幅 β(002) を比較した。

表 1 スリランカ型グラファイトと SP1 の TG-DTA の測定結果。(n) は測定数。

Table 1 TG-DTA results of Sri Lankan-type of vein graphite and SP1.

Graphitetype	Sample weight and heating rate (n)	Combustion loss(%)	Peak Temperature(°C)	Onset temperature of the peak(°C)	DTA area (μVs/mg)
A: fine-grained type	5mg 20°C/min (6)	100.1±0.5	860±9.5	750±30	16000±750
	10mg 20°C/min (5)	98.2±2.7	900±5.8	750±7.0	18000±400
B: fibrous type	5mg 20°C/min (7)	99.4±0.1	900±11.6	800±36	15000±3000
	10mg 20°C/min (5)	98.9±0.4	910±8.4	780±0.9	17000±1500
C: block type	5mg 20°C/min (5)	98.9±0.1	930±1.8	800±4.0	14000±730
	10mg 20°C/min (5)	98.8±0.2	930±8.8	820±5.0	16000±560
D: Layered type	5mg 20°C/min (5)	97.4±0.1	900±3.4	780±2.3	14000±620
	10mg 20°C/min (5)	97.6±0.3	910±2.2	780±0.6	15000±1770
SP1	5mg 20°C/min (5)	—	970	860	17000

実験結果

熱重量示差熱分析

図9はKGM3を肉眼的に観察される形状で分類したものを、それぞれ加熱時間を横軸にとり、縦軸に温度差を表わすDTA曲線を示した。

この試料が流体起源であるとするれば、グラファイト結晶条件は一定と推定され燃焼温度は形状によらず全て同じ温度が得られると考えていたが、形状によってDTA曲線にみられる発熱ピークはピークトップ温度・ピーク面積ともに違いが確認された。ピーク面積は発熱量に比例しているが、前述の様に示差熱分析では全発熱量を定量的に測定できないため、熱電対で測定された1mgあたり熱起電力の時間積分値で比較してある(表1)。

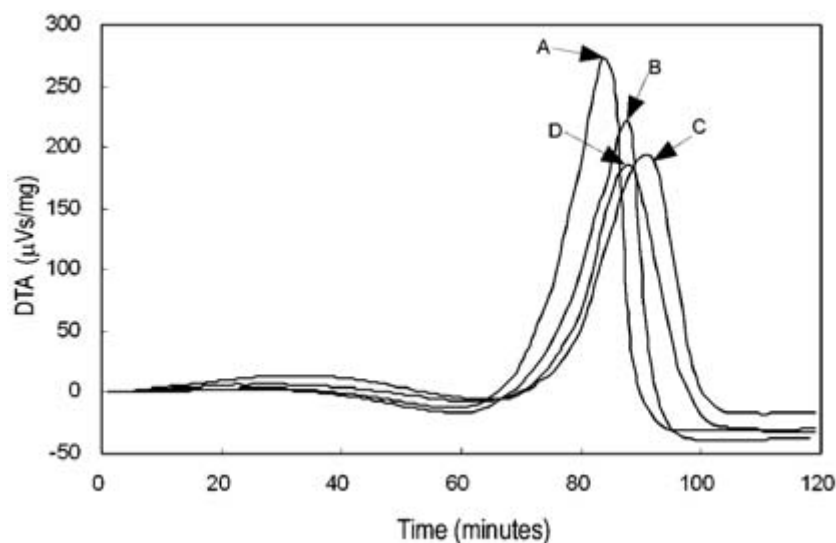


図9 グラファイトの形状で分類した結晶のTG-DTA曲線。試料はKGM3、測定条件5mg、20°C/min。A：細粒(Fine-grained)。B：繊維状(Fibrous type)。C：ブロック状(Block type)。D：層状(Layered type)。

Fig. 9 The difference in DTA curves the four different textural types of graphite in a single vein (KGM3). Measurement conditions are sample size of 5mg and heating rate of 20°C/min.

焼の始まりと燃焼中の発熱時期が異なると考えられる。

DTA ピーク面積

ピークの面積にも分類した形状によって差があり、サンプルの母岩からの晶出順である細粒、繊維状、ブロック状の順でピーク面積が小さくなる傾向が見られる。ピーク面積は基本的には発熱量に比例するため、ピーク面積が小さいということは、熱電対が受け取った熱量ポテンシャルが小さいということであり、細粒の形状ほど発熱量が大きく、ブロック状では発熱量が小さいとすることができる。

燃焼継続時間

燃焼継続時間としてピークの半価幅を比較した。半価幅は、燃焼による熱電対の最大起電力差の半分の起電力のときのピークの幅とした。ピークの半価幅は燃焼の継続時間を示し、燃焼がどれだけの時間続いたかがわかる。この半価幅を比較すると、ピークトップ温度が低くなる順に半価幅が広がっていくのがわかる。

具体的なパラメータ数値で比較すると、細粒は燃焼継

続時間が1.4分、繊維状が1.8分、ブロック状は2.0分の

順で長くなり、層状は1.9分、SP1の燃焼継続時間は1.1分であった。ピークトップ温度等を含めて考えると、細粒なもの程低い温度で短い時間激しく燃焼し、ブロック状では高い温度でゆっくり燃焼したということになる。

減量率は細粒、繊維状、ブロック状、層状の順で減量率が低くなる傾向があった。サンプルの並びと同じ細粒、繊維状、ブロック状の順で減量率が低くなっている。グ

ラファイトを燃焼させた後、燃えずに残った物質は全体的に赤茶色からこげ茶色で、ブロック状や層状に形状が変化すると色が濃くなることが確認できた。おそらく色

調から鉄の硫化物が O_2 により酸化物になったと考えられる。X線回折法で鉱物の同定を試みたが、今回は測定試料が少量のためピークを得ることができなかった。

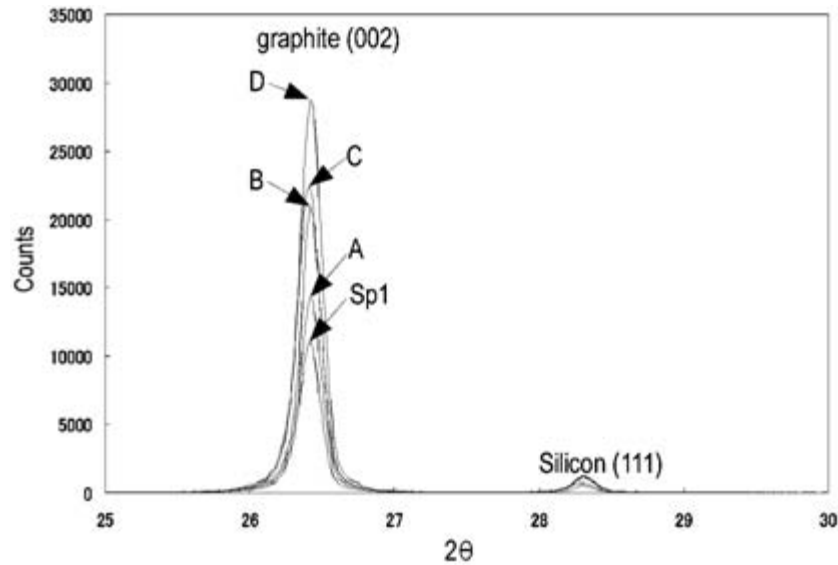


図10 KGM3 試料と SP1 のX線回折法によるグラファイトの (002) 面のチャートピーク。

Fig. 10 X-ray diffraction peaks of graphite in spacing of the (002) for all the four types of vein graphite and standard graphite (SP1).

表2 スリランカ型グラファイトと SP1 の (002 面) X線粉末回折法結果

Table 2 XRD results of (002) spacing of Sri Lankan-type of vein graphite and SP1.

Type	2θ (deg)	Half width (deg)	dspacing (\AA)	Lc (002) \AA	DG
A:fine-grained type	26.57	0.14	3.352	553	116
B:fibrous type	26.57	0.12	3.352	703	196
C:block type	26.56	0.15	3.354	516	104
D:Layered type	26.57	0.14	3.352	553	116
SP1	26.57	0.13	3.352	595	133

X線回折法面間隔 d (002) と半価幅 β (002)

図10に、KGM3のグラファイト結晶を形状で分類した試料A)～D)について、(002) XRD 回折線を示した。SP1は、静岡大学の内部スタンダードであり、ここでは比較のためにあわせて示した(表2)。また、グラファイトの(002)面の面間隔を計算する時の 2θ 角度の読み取りは、内部標準のSi(111)面で補正を行った。

$d(002)$ 底面間隔から、どの形状でも(002)回折線が鋭いピークの形を示し、グラファイトの底面反射である(002)面を示す 2θ が 26.5° 付近に存在し、すべての形状で、底面間隔 $d(002)$ は 3.35\AA であった。この数値から、どの形状もグラファイト構造が発達し、結晶学的には層面間隔としてはどれも同じであるといえる。

結晶化度の指標になる半価幅 $\beta(002)$ には、繊維状が一番小さく、見かけの形状によって多少違いがあった。そこで、仮想的な結晶子の c 軸方向の層の厚さ $L_c(002)$ を産出したところ、グラファイト構造が発達しているSP1

が 595\AA であるのに対し、繊維状は 703\AA であった。繊維状の値が大きく、結晶子が c 軸方向に厚くなっていると判断できる。

走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察

グラファイト結晶の燃焼は、昇温速度、試料重量や燃焼雰囲気などの測定条件以外に影響を受ける要因は、グラファイトの結晶度とグラファイト粒子の表面積と考えられる。

図11は、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した写真である。結晶の表面観察では、細粒なものは単結晶が小さく、ブロック状のものは単結晶が大きいことがわかる。しかし、繊維状については、単結晶と認定できる表面構造が判別できず、単結晶の大きさについては、十分に認定できなかった。

また、単結晶の結晶子の表面積が、燃焼によるピーク面積を左右するのではないかと予測していたが、単結晶

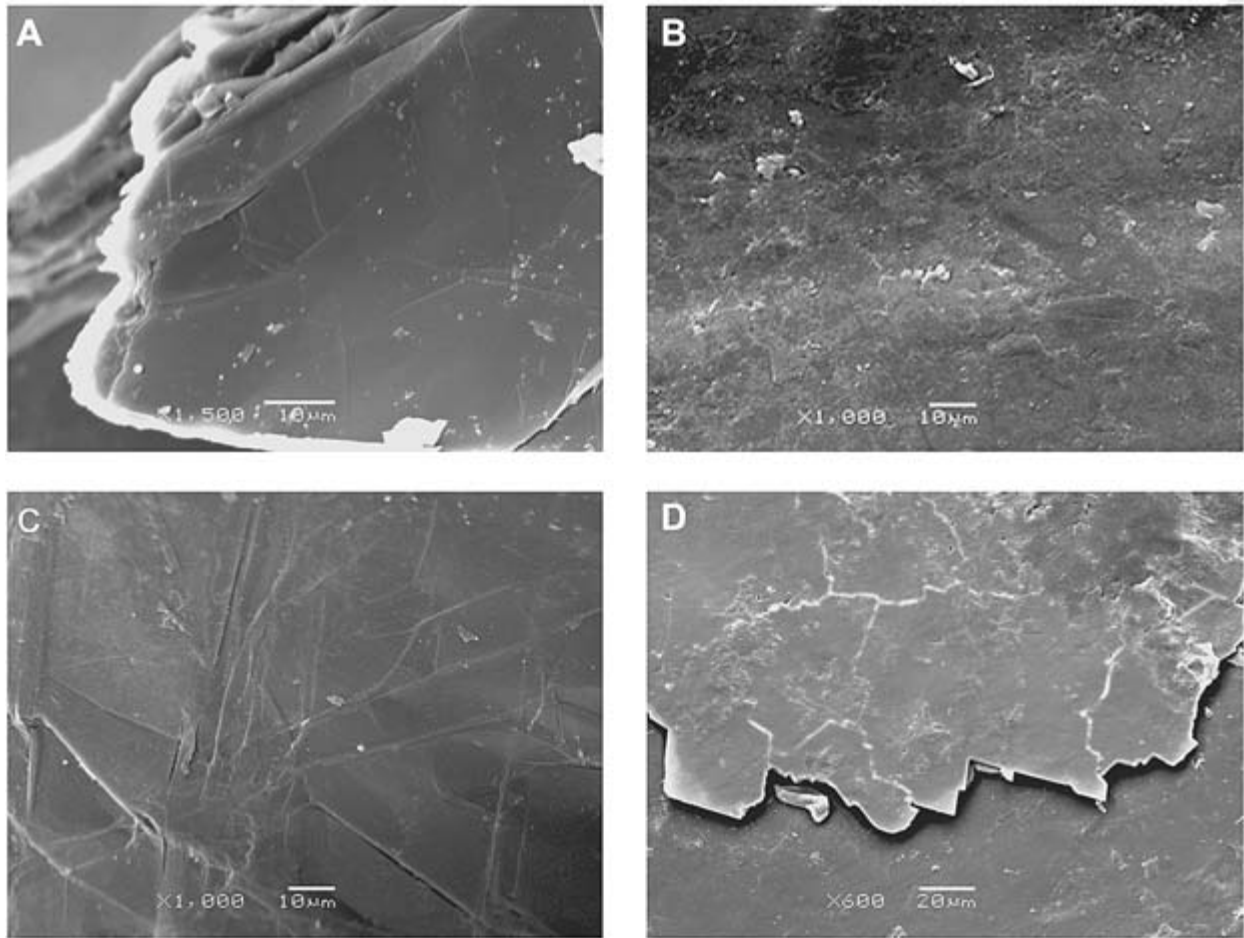


図 11 走査型電子顕微鏡 (SEM) による見かけの形状で分類したグラファイト結晶 (KGM3) の表面観察写真. A: 細粒結晶. B: 繊維状結晶. C: ブロック状結晶. D: 層状結晶.

Fig.11 SEM photograph show the surface features of the four types of a vein graphite. A: Fine-grained type. B: Fibrous type. C: Block type. D: Layered type.

と認められる表面構造の長さが大きいからピーク面積が小さいというよりはっきりした相関関係は見られず、単結晶の表面積が示差熱分析に与える影響はほかにあると考えられる。

考察

示差熱分析測定における問題点

示差熱分析をグラファイトに適用した例として、天然のグラファイトや炭素質物質に対しては、Wada *et al.* (1994) が変成度や、グラファイトの含まれる岩石の化学的性質との関係を議論している。ここでは、変成度と炭質物の燃焼時のピークトップ温度を比較し、ピーク面積については言及していない。示差熱分析における温度測定は、雰囲気が大気で熱が試料ホルダーであるパンを通して試料に伝わる構造のため、エネルギーの一部が大気を通して放熱されてしまい毎回同じように発熱量に比例した温度が示されるとは限らないが、理論的に考えると以下のように計算できる。

$$\text{Total calorimetry} = \Delta H + \Delta L$$

ΔH は温度上昇に使われる熱量、 ΔL は放熱量である。

この式によって、 ΔL がある程度一定であれば、燃焼にかかわるエネルギーの定量測定はできないが、ピーク面積はおおまかに燃焼エネルギーに比例しているため、同測定条件において異なる試料を測定した際に再現性以上の差が得られれば、その差は有意であると考えられる。このため同じ測定機で測定を行えば、一台の機種の結果で比較を行うことは可能であると考えられる。

示差熱分析と X 線回折法の比較

示差熱分析のピーク面積は、発熱量におおまかに比例し、得られた DTA 曲線のピーク面積は同一試料での再現性以上の差が見られていることから、ピーク面積の差は結晶の形状による燃焼時の発熱量の差である。また、X 線回折法の結果では、底面間隔 $d(002)$ が 3.35 \AA に集中するため、面間隔に差はないが仮想的な結晶子の厚さに差があることが考えられる。本研究では、示差熱分析で表わされる曲線の変化は、グラファイト結晶子と周辺の大気酸素との反応であるから、グラファイト結晶子の表面積に関係している可能性が考えられる。

示差熱分析と X 線回折法の関係は、形状での分類とははっきりした相関が見られなかった。繊維状の結晶は、

ピークトップ温度は900°C付近で中間の値をとり、Lcは四つの分類群のうち最も厚いという特異な位置にある。ここから、示差熱分析とX線回折法の両方を用いて測定することで結晶を3次的に捉えることができると考えられ、繊維状の結晶子は他の形状と比較すると結晶表面面積は小さいが厚く成長したと推定できる。

グラファイトの結晶構造

スリランカ、Kahatagaha 石墨鉱山のグラファイトを、接触変成帯における炭質物の変化 (Wada *et al.*, 1994) と比較した。一般的に接触変成帯ではグラファイト構造が発達すると、仮想的な結晶子の厚さ Lc は大きくなり、面間隔 d が 3.35 Å 付近に集中する。

スリランカ産のグラファイトは、Lc が日本の接触変成帯や領家変成帯のものより大きく、 d 値が 3.35 Å 付近に集中していることから、結晶構造がかなり発達したものに相当し、高い変成作用で生成したグラファイトと同じ程度の構造をもっているといえる。

脈状グラファイトの沈殿順序

スリランカ産のグラファイトは脈状の産状から、片麻岩を作った太古代の変成作用のときにグラファイトが形成されたのではなく、変成作用とは直接関係のない後の時期に、構造運動により剪断ひずみによる岩石の破壊がおこり、流体が侵入しその流体からグラファイトが沈殿して割れ目を充填したとされている。そうであると仮定すると、温度が低い状態の片麻岩割れ目に侵入した流体から、沈殿し始めは急成長して結晶は小さくなり、沈殿の終わりころは、ゆっくり成長し結晶が大きくなったと予想される。この考え方に減量率の変化をあてはめると、グラファイトは流体からの沈殿した順番に伴って減量率が変化している (表 1)。減量率が低いものには燃え残る不純物が含まれていたということであり、これは見かけの形状によるものではなく、脈状のグラファイトが形成されるときに沈殿した流体に含まれる微量成分に影響されるものであると考えられる。

また、脈状グラファイトが周りの岩石と接触していた部分の炭素同位体測定をしたところ、 $\delta^{13}\text{C}$ の値は $-6.63 \pm 0.02\text{‰}$ であり、この数値はマントルが持つとされる値に近く、マントル起源の流体から沈殿したことを裏付けている (Kehelpannala, 1993, 1995a)。

しかし、グラファイト脈を横断した方向での産状の対称性はこのグラファイト脈に関しては見られなかった。

結論

1. 熱重量示差熱分析法とX線回折法の二つの手法で測定することによってグラファイトの結晶構造を3次的に捉えることができる。
2. スリランカ産脈状グラファイトの中で形状と流体からの沈殿に伴って減量率が変化することがわかった。
3. 沈殿の過程で、グラファイト結晶子の厚さが変化していく可能性が考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、株式会社リガク応用技術センターの益田泰明氏には熱重量示差熱分析について丁寧なご助言をいただき、また、狩野謙一氏とともに本論文の原稿を査読していただき多くのご指摘をいただいた。ここに深く感謝の意を表します。

また、走査型電子顕微鏡による表面観察を行うにあたり、静岡大学理学部の塚越研究室の皆様にはお世話をしていただいた。炭素同位体比は静岡大の MAT250 質量分析計を使って濱松哲也氏に測定していただいた。このほかにも多くのお世話になった皆様に重ねて深く感謝し御礼申し上げます。

引用文献

- Cooray P. G. (1994), The Precambrian of Sri Lanka: a historical review. *Precambrian Research*, **66**, 3-18.
- Dissanayake C. B. (1981), The origin of graphite of Sri Lanka. *Organic Geochemistry*, **3**, 1-7.
- Dissanayake C. B. (1986), Origin of vein graphite of Sri Lanka - biogenic or abiogenic? *Geological Society of Sri Lanka, L. D. J. Felicitation Volume*, 131-140.
- Erdosh D. (1970), Geology of Bogala Mine, Ceylon and the origin of vein type graphite. *Mineralium Deposita*, **5**, 375-382.
- 藤貫 正・片田正人・鈴木孝太郎 (1974), 南部北上山地二疊紀登米スレート中の炭素物質. *地質学雑誌*, **80**, 619-625.
- Grew E. S. (1974), Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. *The Journal of Geology*, **82**, 50-73.
- Hapuarachchi D. J. A. C. (1977), Decarbonation reactions and the origin of vein graphite in Sri Lanka. *Journal of the National Science Council of Sri Lanka*, **5**, 29-32.
- Izawa E. (1968), Carbonaceous matter in some metamorphic rocks in Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*, **74**, 427-432.
- Katz M. B. (1987), Graphite deposits of Sri Lanka: a consequence of granulite facies metamorphism. *Mineralium Deposita*, **22**, 18-25.
- Kehelpannala K. V. W. (1993MS), Structural evolution in the area surrounding the Kahatagaha-Kolongaha graphite mines, N-NW of Kandy, and the origin of vein graphite of Sri Lanka. Unpublished PhD thesis, University of Mainz, Germany, 344 pp.
- Kehelpannala K. V. W. (1995a), Origin of vein graphite: another view. *In: Dahanayake K. (ed.) Handbook on Geology and Mineral Resources of Sri Lanka*. Second South Asia Geological Congress, Colombo, Sri Lanka, Geological Survey and

- Mines Bureau, Sri Lanka, 95-104.
- Kehelpannala K. V. W. (1995b), Geology of the Kahatagaha-Kolongaha graphite deposits, Sri Lanka. In: Kehelpannala K. V. W., Prame W. K. B. N. & Ranasinghe N. S. (eds.) *The Second South Asia Geological Congress, Colombo, Sri Lanka, Excursion Guide*. Geological Survey and Mines Bureau, Sri Lanka, 63-77.
- Kehelpannala K. V. W. (1999), Epigenetic vein graphite mineralization in the granulite terrain of Sri Lanka. *Gondwana Research*, **2**, 654-657.
- Landis C. A. (1971), Graphitization of carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **30**, 34-45.
- 三木 孝 (1977), 九州第三紀炭のグラファイト化について. 地質学雑誌, **83**, 575-581.
- 小田幸人・鈴木舜一 (1993), 阿武隈山八基地区における古生層中の炭質物のグラファイト化. 岩鉱, **88**, 402-410.
- Okuyama-Kusunose Y. and Itaya T. (1987), Metamorphism of carbonaceous material in the Tono contact aureole, Kitakami Mountains, Japan. *Journal of Metamorphic Geology*, **5**, 121-139.
- Silva K. K. M. W. (1974), Tectonic control of graphite mineralization in Sri Lanka. *Economic Geology*, **82**, 1710-1722.
- Silva K. K. M. W. (1987), Minerallization and wall-rock alternation at the Bogala graphite deposit, Bulathkohupitiya, Sri Lanka. *Economic Geology*, **102**, 393-406.
- Tagiri M. (1981), A measurement of the graphitizing-degree by the X-ray powder diffractometer. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, **76**, 345-352.
- Tagiri M. (1985), A comparison of graphitizing-degree and metamorphic zones of the Sanbagawa metamorphic belt in central Shikoku. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, **80**, 503-506.
- Tagiri M & Tsuboi S. (1979), Mixed carbonaceous material in Mesozoic shales, and sandstones from the Yamizo mountain-system, Japan. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, **74**, 47-56.
- 富田俊弘 (1982MS), 岐阜県春日村の接触変成地域における堆積岩中の炭素質物質の石墨化について. 静岡大学理学部地球科学科卒業論文, **49**, 60p.
- 富田俊弘 (1984MS), 堆積岩中の炭素質物質に関する地球化学的研究. 名古屋大学理学部地球科学教室修士論文, 89p.
- 土屋範芳・鈴木舜一・小田幸人・飯田章夫 (1989), 日立変成岩中の炭質物のグラファイト化度. 岩鉱, **84**, 89-96.
- 和田秀樹・伊藤良三・秋山文孝 (1984), 微量石墨の炭素同位体分析用試料の調整と測定. 静岡大学地球科学研究報告. **10**, 133-141.
- Wada H., Tomita T., Matsuura K., Iuchi K., Ito M. & Morikiyo T. (1994), Graphitization of carbonaceous matter during metamorphism with references to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphism, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **118**, 217-228.
- Wijayanada N. P. & Jyawardena D. E. de S. (1983), Some aspects of graphite mineralization in Sri Lanka, with particular reference to the Kahatagaha-Kolongaha area. *Institution Mining and Metallurgy Transactions, Applied Earth Science*, **92**, 93-98.
- Wang G. F. (1989), Carbonaceous material in Ryoke metamorphic rocks, Kinki district, Japan. *Lithos*, **22**, 305-316.