

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01193

研究課題名(和文) 深紫外レーザーが拓くラマン分光岩石学の新展開

研究課題名(英文) New application to Metamorphic geology using deep-UV micro-Raman spectroscopy

研究代表者

中村 佳博 (Nakamura, Yoshihiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・地質調査総合センター・主任研究員

研究者番号：60803905

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：1) 本研究では、有機物や炭質物を含む地質試料に特化した高効率な新しい深紫外レーザー顕微ラマン分光装置を開発した。この装置を利用することで、岩石チップの表面から自家蛍光に影響されず、高感度なラマンスペクトルを取得できる。

2) 本装置を利用することで、自家蛍光によって顕微ラマン分光分析が困難であった約150℃以下の有機物のラマンスペクトルを岩石表面から多数測定した。これらのデータをコンパイルすることで、0℃から150℃までの極低温条件下でも炭質物温度計を拡張できる可能性を提案することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果によってこれまで解析が困難であった極低温条件下(150℃以下)で形成された岩石や堆積物の変成温度履歴を簡便かつ高精度に測定できるようになった。この新しい地質温度計を利用することで、基盤岩形成時の構造発達史の解明に適用できるだけでなく、第四紀堆積物の埋没深度の推定、石油・天然ガス形成タイミングの判定、さらには現世植物の化学結合状態の解析など、様々な用途に本装置が利用できる可能性を提案した。今後は様々な地質現象を解析するための新しいツールとして利用していきたい。

研究成果の概要(英文)：1) A new type of high-throughput deep-UV micro-Raman spectroscopy for geological materials including organic and carbonaceous materials was developed. This system makes it possible to detect very weak Raman signal without no autofluorescence from the surface of rock chips.

2) Large amounts of Raman spectra of organic materials formed under 150℃ with strong autofluorescence were analyzed. These systematic changes in Raman spectra indicate that Raman spectra of carbonaceous material thermometry can be extended for very low-grade metamorphism (<150℃).

研究分野：岩石学

キーワード：変成岩岩石学 鉱物学 炭質物 グラファイト 有機物 深紫外レーザー 顕微ラマン分光法 テクトニクス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

活動的な沈み込み帯における地質構造発達史を理解するためには、岩石に記録された変成履歴の解析から変成温度圧力条件を復元する必要がある。そのため従来は鉱物化学組成の元素分配等を利用した地質温度圧力計が広く利用されてきた。しかしこの伝統的手法を変成岩へ適用するためには、適切な変成鉱物組み合わせの決定と、変成作用時の平衡条件の仮定の困難さが、課題となっていた。そのような研究背景から、近年では単一の鉱物を利用した変成温度圧力を解析する新手法が多数提案されている。その中でも 1) 変成堆積岩であれば分析試料を選ばず、2) 簡便に分析可能であり、3) 適用できる温度範囲 (150 ~ 650) が非常に広い特徴を有する「炭質物温度計」は、2000 年代からの顕微ラマン分光装置の普及に対応して、変成岩岩石学への利用が急速に増加している (Henry et al. 2019; Earth Science review)。

一方で、顕微ラマン分光法を利用した炭質物温度計にも大きな課題が残されている。それは低温領域で発生する分析試料からの自発蛍光の影響である。これまで 150 付近が炭質物温度計の適用限界と報告 (Kouketsu et al. 2014; Island arc) されているが、ベンゼン環に官能基を多く有する新生代有機物や海洋起源有機物の場合は、200 付近から蛍光の影響によって分析が困難となる。周囲の鉱物や薄片樹脂から発生する蛍光は、ラマン信号より圧倒的に大きなノイズであり、蛍光発生領域となる可視光周辺で顕微分光分析を実施する限り、この問題を避けることができない。そのためさらなる高精度な分析と、極低温領域 (150 以下) へ炭質物温度計を適用拡大させるには、蛍光が発生しない領域 (深紫外領域または近赤外領域) で顕微ラマン分光分析を可能とする新たな装置開発と分析手法の確立が求められていた。

2. 研究の目的

そこで研究代表者が注目した分析手法が、DUV (深紫外) レーザーを利用した顕微ラマン分光法である。従来の可視光 (400 ~ 700 nm) を利用した普及型の顕微ラマン分光装置では、励起レーザー波長を変更しても有機物から発生する蛍光の影響を避けることができない。また鉱物や樹脂から発生する蛍光のため、加工していない岩石片から炭質物結晶度を評価することは不可能であった。しかし炭質物や周囲の鉱物から発生する蛍光ピークのほとんどが、可視光 ~ 近赤外光付近に出現するため、深紫外領域 (250 ~ 350 nm) で鉱物のラマンシフトを測定することができれば、従来不可能であった高蛍光物質の顕微ラマン分光分析が可能となる。つまり DUV レーザーを利用した顕微ラマン分光法を新たに開発することで、研磨薄片を作成しなくても未加工の岩石中炭質物や有機物のラマンスペクトルを簡便かつ高精度に測定することが可能となる。そして従来の顕微分光分析では達成できなかった高蛍光を発する未熟成な有機物を利用した極低温条件下の地質温度計を構築できると着想した。

3. 研究の方法

DUV レーザーを利用した顕微ラマン分光法を確立するためには、技術的難易度の高い課題が 2 点存在する。一つ目は、人間の目や顕微鏡用カメラで DUV レーザーのスポットが見えないため、ラマン光学系のビームアライメントが可視光レーザーに比べて圧倒的に難しくなる点である。二つ目は、一般的な対物レンズや集光レンズに使用される光学ガラスは 300nm 付近で透過しなくなるため、UV ミラー、石英ガラスや特殊ガラス (フッ化カルシウム) を使用しなければ光学系を構築できない点である。そのような技術的難易度が存在するため、広く市販される深紫外顕微ラマン分光装置はほとんどない。

そこで本研究では、研究代表者自身でモジュール型顕微ラマン分光装置に DUV レーザー・検出器・ラマン光学ユニットを増設し、自作の深紫外顕微ラマン分光装置を構築した。装置の利便性は市販装置には及ばないが、すべての光学パーツを 266nm (Nd:YAG レーザーの第四高調波) DUV レーザー用に最適化したことで、先行研究に比べて圧倒的な高感度と分析性能を追求することができた。具体的なラマン光学系の解説は Nakamura et al. (2022) に報告している。

本研究で構築した深紫外顕微ラマン分光装置の光学系の概要を図 1 に示す。我々の深紫外顕微ラマン分光装置は、2 枚の紫外及び深紫外用ダイクロイックミラーを搭載することが最大の特徴となっている (図 1)。1 枚目のダイクロイックミラーは 270 nm のカットオフ波長を有しており、DUV レーザーを全反射し、励起されたラマン信号のみを光ファイバー集光系へ透過する。このラマン用ダイクロイックミラーの効果によってハーフミラーを利用する場合に比べて 3 ~ 4 倍の感度を得ることができる。更に顕微鏡部分で 365nm のカットオフ波長を有するダイクロイックミラーを利用することで、ラマン信号と DUV レーザーは全反射するのに対して、励起レーザーによって発生した可視光領域の蛍光 (>370 nm) は、顕微鏡用カメラ側に透過する光学系を採用している。この紫外線用ダイクロイックミラーの効果によって、蛍光スポットからレーザー位置を間接的に決定できるようになっている。更に 5 倍ビームエキスパンダーを利用することで対物レンズの集光率を高め、200 μ m ファイバーを利用することで効率的にラマン信号を分光器に導入している。他にも DUV 用ミラーを 266 nm 用に最適化することで、レーザーのスループットを高め、最終的なラマン信号の収率も最大限高めた。

これらの深紫外用光学パーツを組み合わせ、本装置の分析最適条件を決定することで

~10 μW (~0.2 Jcm^{-2})程度のレーザー出力で有機物分析が可能となった。深紫外線領域では、特に試料ダメージが与えるラマンスペクトルの変化(非晶質化及びダウンシフト)が大きな問題であり、いかに低出力でS/N比の高いラマンスペクトルを習得できるかが、高精度な顕微分析の根幹となる。先行研究(Quirico et al. 2020; GCA)では、一桁以上大きいレーザーパワー(300~500 μW)で、DUVレーザー(244 nm)を用いた顕微ラマン分光分析を実施している。この競合装置に対して、本システムは1/30~1/50程度のレーザーパワーで十分なラマンスペクトルを取得できる。この低出力による高感度なラマンスペクトル取得によって、炭質物温度計に利用するラマンデータのばらつきが最小に抑えられている。

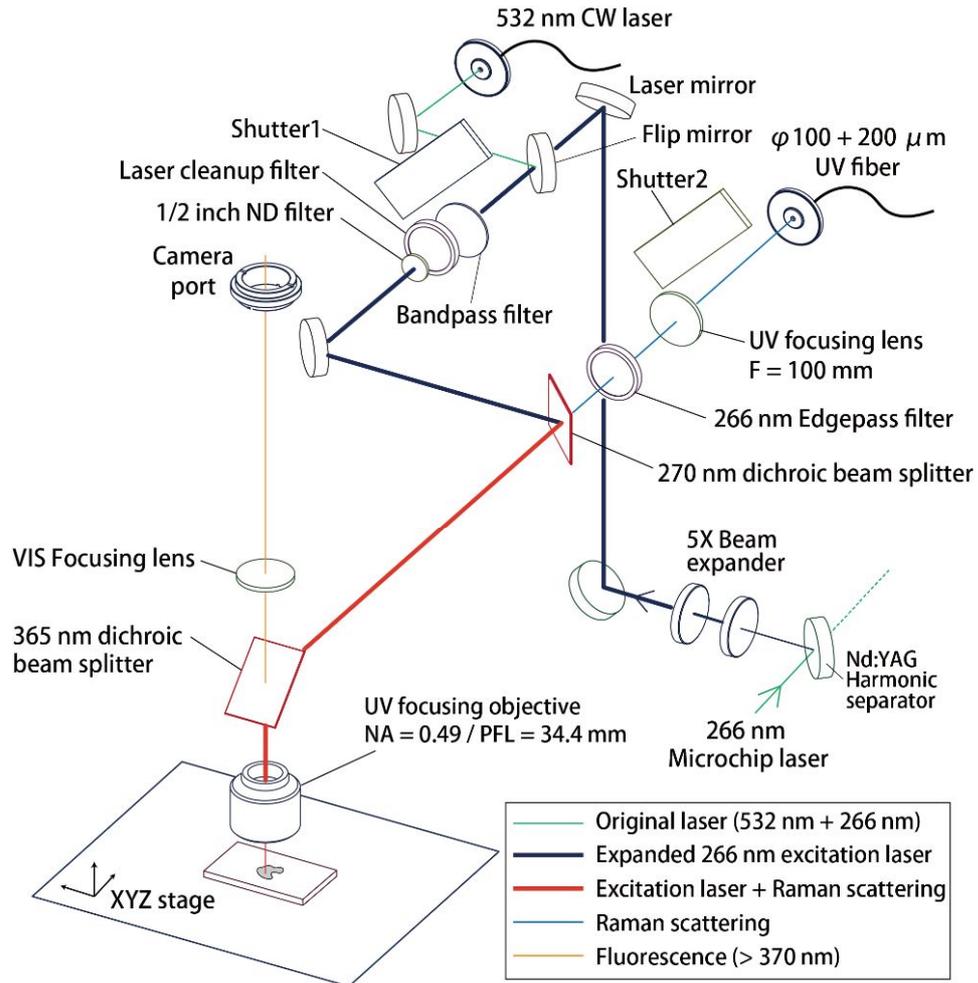


図1. 深紫外レーザー(266 nm)用光学系の概要(Nakamura et al. 2022 を改変)

4. 研究成果

本研究で構築した深紫外顕微ラマン分光装置を利用することで、有機物から発生する自家蛍光の領域外で明瞭なラマンスペクトルを取得することに成功した。図2では、従来の可視光レーザー(532nm)を用いて測定したラマンスペクトルとDUVレーザーを用いて測定したラマンスペクトルを比較している。従来の可視光レーザーを使用すると高波数側が上昇する蛍光バックグラウンドが発生するため、有機物から発生するD bandとG bandのS/N比を高めることができない。分析時間を長くするとラマン信号より蛍光ノイズのほうが圧倒的に大きな信号であるため、先にノイズが飽和するためである。

一方でDUVレーザーを利用すると、バックグラウンドは平坦となる。つまり蛍光の影響がほとんどないため、長時間分析することで、D band及びG bandのS/N

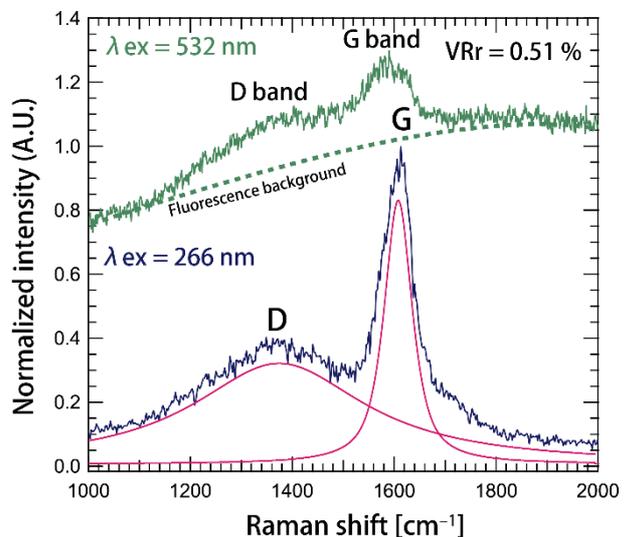


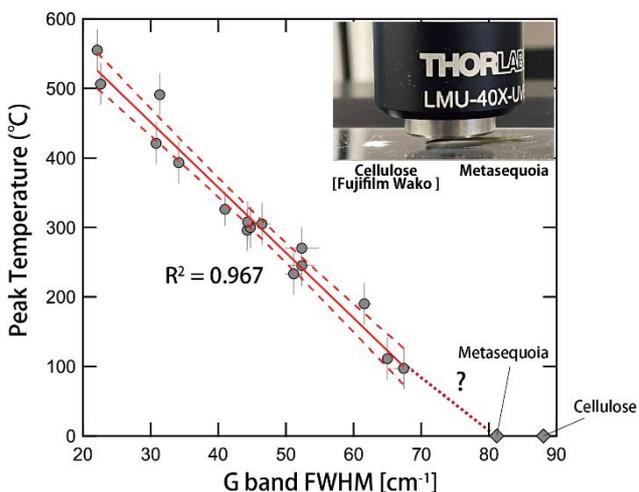
図2. 励起波長532nmと266nmレーザーを用いた有機物(VRr=0.51%)のラマンスペクトル(Nakamura et al. 2022 を改変)

比を高め、より高精度なラマンスペクトルを得ることができる。

本研究では、新たに 266nm、532nm、633nm、785nm レーザーを用いてラマンスペクトル変化を比較し、天然有機物及び炭質物のレーザー波長依存性について議論を行った。すでに先行研究で報告されていたように赤色領域(600~700nm)に中心波長を持つ蛍光が低温領域で顕著に発生することで、633nm までは右肩上がり、785nm では左肩上がりの蛍光が発生した。一方で蛍光領域(600~700nm)から大きく離れている深紫外領域ではほとんど蛍光の影響がない。蛍光の影響を避けることができるため、強い蛍光を発生するセルロースや現世植物も分析可能となった。

次に DUV レーザーで取得したラマンスペクトルのカーブフィッティングを実施し、得られたパラメーターと既存の変成温度の比較を実施した。本研究で用意した 17 試料は、日本各地の代表的な変成岩であり、先行研究で変成温度が別手法で決定されたものである。また一部の分析試料が経験した変成温度は、本研究で新たに決定した。加えてスリランカ産流体沈殿グラファイト(最終生成物)とセルロース(出発物質)を有機物及び炭質物との比較試料として分析した。いずれの変成岩も 532nm レーザーを用いて既報の炭質物温度計との検証を行っている。本研究で得られたデータはすべて先行研究で得られた温度パラメーター間の近似線に乗っており、同一の温度式を再現できることを事前に確認した。

DUV レーザーで取得した炭質物及び有機物のラマンスペクトルは、400 付近で完全に D band が消滅する特徴を示す。そのため広範囲の温度領域で D band を利用した変成温度指標は適切ではない。



そこで G band のラマンシフト及び G band の半値幅(FWHM)を温度指標として検証した。比較の結果、G band FWHM は 550 付近まで系統的に値が変化する一方で、G band のラマンシフトの変化は 400 から 500 付近で変化が鈍化する。図 3 に変成温度()と G band FWHM の相関性を示す。G band FWHM は、0 から 550 まで線形に変化しており、相関係数も非常に高い。そのため天然岩石片から簡便に測定できる新しい炭質物温度計として提案できる。この温度計は、メタセコイアやセルロースなど全く熟成していない植物や試薬の Aromatic C=C 結合に外挿できる特徴を有する。

図 3. 変成温度と G band FWHM との関連性

5. 研究の発展性について

本研究では、当初の着想どおり深紫外領域で顕微ラマン分光分析を実施することで、炭質物温度計を極低温条件側(特に<150)へ拡張できる可能性を提案することができた。一方で高変成度側では、むしろ近赤外領域で分光分析する方が、感度よく D band の変化を捉えることができることを初めて明らかにした。つまり変成温度に応じて適切なレーザーを利用した炭質物温度計を使い分けることが、地質温度計の高精度化には重要であることを明らかにした。今後低温領域(0~400)については、深紫外顕微ラマン分光装置を利用した地質温度計を実用化させるため、装置のさらなる改良と早期の論文化を目指す。また高温領域(400 以上)については、従来の 532nm レーザーだけではなく 785nm のレーザーを用いた新しい温度換算式を提唱していく予定である。

[引用文献]

- Henry, D.G., Jarvis, I., Gillmore, G., Stephenson, M. (2019) Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology. *Earth-Science Reviews* 198, 102936.
- Kouketsu, Y., Mizukami, T., Mori, H., Endo, S., Aoya, M., Hara, H., Nakamura, D., Wallis, S., (2014) A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc* 23, 33-50.
- Nakamura, Y., Takahashi, K.U., Hosoi, J., Hara, H., (2022) Determination of the laser-induced damage threshold for graphite and coal with deep-UV micro-Raman spectroscopy. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 117:007.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kiran S., Satish-Kumar M., Nakamura Y., Hokada T.	4. 巻 374
2. 論文標題 Comparison between Raman spectra of carbonaceous material and carbon isotope thermometries in low-medium grade meta-carbonates: Implications for estimation of metamorphic temperature condition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Precambrian Research	6. 最初と最後の頁 106656 ~ 106656
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.precamres.2022.106656	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 NAKAMURA Yoshihiro, TAKAHASHI Koji U., HOSOI Jun, HARA Hidetoshi	4. 巻 117
2. 論文標題 Determination of the laser-induced damage threshold for graphite and coal with deep-UV micro-Raman spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 n/a ~ n/a
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2465/jmps.220316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Nakamura Yoshihiro, Miyazaki Kazuhiro, Takahashi Yutaka, Iwano Hideki, Danhara Tohru, Hirata Takafumi	4. 巻 40
2. 論文標題 Amalgamation of the Ryoke and Sanbagawa metamorphic belts at the subduction interface: New insights from the Kashio mylonite along the Median Tectonic Line, Nagano, Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Metamorphic Geology	6. 最初と最後の頁 389 ~ 422
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/jmg.12633	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 ITO Tsuyoshi, NAKAMURA Yoshihiro	4. 巻 72
2. 論文標題 Biotite granodiorite of the Ashikaga Body and contact metamorphic rock in Nagusa, Ashikaga City, Tochigi Prefecture, central Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN	6. 最初と最後の頁 383 ~ 396
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.9795/bullgsj.72.383	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 伊藤 剛, 中村 佳博	4. 巻 110
2. 論文標題 赤石山脈西部に分布する秩父帯ジュラ紀付加体及び南信濃の中新統和田層のチャート礫から産出した放射虫	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 化石	6. 最初と最後の頁 3~16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14825/kaseki.110.0_3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimura Yusuke, Tsukada Kazuhiro, Yamamoto Koshi, Nadmid Bayart	4. 巻 236
2. 論文標題 Magmatism and tectonic setting of proto-Japan during the Early Carboniferous: Constraints from the geochemical characteristics of mafic volcanic rocks in the Hida Gaaien Belt, SW Japan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Asian Earth Sciences	6. 最初と最後の頁 105312 ~ 105312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jseaes.2022.105312	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hara Hidetoshi, Charoentitirat Thasinee, Tokiwa Tetsuya, Kurihara Toshiyuki, Suzuki Keisuke, Sardud Apsorn	4. 巻 128
2. 論文標題 Record of the Indosinian Orogeny from conglomerates and detrital zircon U-Pb ages of the western Indochina Block, central Thailand	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Gondwana Research	6. 最初と最後の頁 368 ~ 389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gr.2023.11.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hara Hidetoshi, Mori Hiroshi, Tominaga Kohei, Nobe Yuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Progressive Low-Grade Metamorphism Reconstructed from the Raman Spectroscopy of Carbonaceous Material and an EBSD Analysis of Quartz in the Sanbagawa Metamorphic Event, Central Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 854 ~ 854
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min11080854	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshioka Jumpei, Kuroda Junichiro, Takahata Naoto, Sano Yuji, Matsuzaki Kenji M., Hara Hidetoshi, Auer Gerald, Chiyonobu Shun, Tada Ryuji	4. 巻 55
2. 論文標題 Zircon U-Pb dating of a tuff layer from the Miocene Onnagawa Formation in Northern Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL	6. 最初と最後の頁 185 ~ 191
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.2.0622	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計9件(うち招待講演 2件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yoshihiro Nakamura, Kazuhiro Miyazaki, Makoto Takeuchi, Hideki Iwano, Tohru Danhara, Takafumi Hirata
2. 発表標題 3D-tectonothermal structure of deeply subducted materials revealed in the Akaishi Mountains, Nagano, Japan: Implications for Izanagi-Pacific ridge subduction and exhumation tectonics
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yoshihiro NAKAMURA and Koji U. TAKAHASHI
2. 発表標題 A new thermal indicator for organic matter with deep-UV micro-Raman spectroscopy
3. 学会等名 Water-Rock Interaction (WRI 17) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村佳博, 松村太郎次郎, 宮崎一博
2. 発表標題 EMアルゴリズムを利用した岩石中炭質物の被熱温度推定法自動化の試み
3. 学会等名 日本鉱物科学会2023年年会・総会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村佳博, 宮崎一博, 長田充弘, 高橋浩
2. 発表標題 白亜紀フレアアップイベントと中央構造線・棚倉構造線沿いの延性変形との関連性
3. 学会等名 日本地質学会第130年学術大会(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中村 佳博, SASIDHARAN KIRAN, M. Satish-Kumar
2. 発表標題 深部沈み込み境界面での流体活動: 長野県大鹿村中央構造線の例
3. 学会等名 日本地質学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 佳博, 高橋 幸土, 原 英俊
2. 発表標題 深紫外顕微ラマン分光法を利用した新しい炭質物地質温度計
3. 学会等名 日本鉱物科学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshihiro Nakamura, Koji U. Takahashi, Jun Hosoi, Hidetoshi Hara
2. 発表標題 Determination of the laser-induced damage threshold for graphite and coal with deep-UV micro-Raman spectroscopy
3. 学会等名 Japan Geoscience Union Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村 佳博
2. 発表標題 四国西部, 唐崎マイロナイトの変形温度条件の制約
3. 学会等名 日本鉱物科学会2021年年会・総会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 佳博
2. 発表標題 長野県南部赤石山地の白亜紀 古第三紀テクトニクス
3. 学会等名 日本地質学会第128年学術大会(招待講演)
4. 発表年 2021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
研究分担者	志村 侑亮 (Shimura Yusuke) (20952071)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・地質調査総合センター・研究員 (82626)	
研究分担者	原 英俊 (Hara Hidetoshi) (60357811)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・地質調査総合センター・研究グループ長 (82626)	

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
---------	---------