

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14821

研究課題名（和文）岩石の变成温度圧力と被熱時間を知る：炭質物の結晶構造進化からのアプローチ

研究課題名（英文）Determination of heating time and P-T condition based on the crystallinity of carbonaceous material in rocks

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：申請者は低变成度堆積岩から高变成度堆積岩に適用できる炭質物の結晶性に基づく新しいタイプの地質温度圧力速度計の開発のために装置開発と高温高圧実験を実施した。装置開発では、低温領域で確立されている温度指標であるビトリナイト反射率測定と顕微ラマン分光装置による炭質物分析が同時に測定できるシステムを構築した。そして高圧高圧実験により高圧条件下での石墨化に必要な活性化体積を実験的に決定した。この2つの成果から低温領域まで温度計を外挿しより利便性の高い炭質物温度計の構築が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

岩石被熱温度が現在より正確に測定できれば、变成岩地域の高精度な地質情報を社会に提供できるようになる。現在我々が作成している地質図は、建築物施工や防災計画の観点から広く利用されており、この研究の発展により一段の利活用が期待される。さらに我々の作成している地質温度計は、これまで研究が困難であるにも関わらず日本に広く分布する低变成岩石に焦点を当てている。そのため炭質物を利用した高精度な变成作用の解析から日本の新しい地質構造発達史の構築が可能となる。

研究成果の概要（英文）：We constructed a new hybrid system with Vitrinite reflectance measurement and micro-Raman spectrometry. In addition, the activation volume of graphitization under high-pressure conditions (0.5–8.0 GPa) was experimentally determined. Our two results in this grant have made it possible to develop a more reliable geothermobarometry of carbonaceous material for low- to high-grade metamorphic rocks.

研究分野：固体地球科学

キーワード：炭質物 グラファイト 顕微ラマン分光法 高温高圧実験

1. 研究開始当初の背景

岩石中に普遍的に含まれる有機物は、地下の熱や圧力などの影響によって「炭質物」そして「グラファイト」へ結晶構造を連続的に変化させる。この一連の結晶構造進化は、地球表層・地球内部・地球外物質の温度圧力・時間スケールを知る上で重要な「地質学的指標」として広く利用されている(例えば Buseck and Beyssac 2014, Elements)。このプロセスは全岩化学組成や後退変成作用の影響を受けない「独立した指標」である。そのため沈み込み帯や衝突帯テクトニクスを議論する上で、有効な温度指標として様々な岩石(堆積岩・変成岩・断層岩)で広く利用されている。一方でこれまでに世界各地の変成帯で構築されてきた炭質物温度指標は、既存の変成鉱物を用いた地質温度計や熱モデリングの温度条件から推定された経験的な温度計である。つまり現在の炭質物温度計は従来の地質温度計で求めた変成温度を間接的に代用しているにすぎない。これでは「独立した指標」としての価値は低く、代用した温度計や熱モデリング・変成地域ごとの誤差が大きく反映される可能性があり、別手法から直接温度・圧力を定量する手法開発が強く求められてきた。

このような研究背景から、我々は実験的に炭質物からグラファイトへ結晶構造進化に関わる反応速度定数の決定を行ってきた。これまでにグラファイト合成に必要な活性化エネルギーは1気圧で~1000kJ/molと決定されている。この活性化エネルギーは想定より非常に大きく、大気圧でグラファイトを形成しようとする、数時間で~3000 Kにも及ぶ高温が必要なことを示唆している。つまり天然プロセスでは何らかの外的要因によって活性化エネルギーが大幅に低下し、効率的にグラファイトが形成していることが予測されている。そこで我々は、1GPaの高圧下で天然炭質物を用いたグラファイトの合成を実施した。するとグラファイト形成にかかる見かけの活性化エネルギーは~300 kJ/molまで低下することを発見し、非常に強い負の活性化体積を有していることを発見した(Nakamura et al. 2017, American Mineralogist)。つまり圧力依存性を考慮し炭質物の結晶構造進化を反応速度論的に解釈することで、地質学に適用できる高精度な地質温度圧力計を構築できる可能性を示した。

2. 研究の目的

そこで本研究では Nakamura et al. (2017)の研究成果を基に、炭質物の結晶構造進化のさらなる利便性の発展と地質温度圧力速度計の開発を目標に若手研究を実施した。そして低変成岩~付加体地域の岩石で反応速度実験に基づく温度圧力推定から、野外データへの応用を目指し研究を実施した。具体的な研究計画は以下の(1)~(3)の通りである。

(1) 炭質物温度計の低温領域への応用

従来の炭質物の地質温度計は約 150~650 °Cまで適用可能と提唱されている。下限は、有機物の蛍光によってラマンバンドが識別できなくなる問題によって定義されている。しかし石油地質学や堆積学分野ではより低温領域(50~150 °C)での分析手法の確立が求められている。そこでこの蛍光に注目した新しい指標を構築する。蛍光は、有機物中の CH 結合などに起因して緑~赤色(520nm~650 nm)の蛍光を強く発する。熟成温度に依存した系統的な蛍光強度の低下を測定することで、定量化が可能である。ただし堆積岩中の有機物は極少量で微小(<10 μm)であるため顕微鏡領域での蛍光分光装置を作成する必要がある。本研究では、レーザー励起蛍光分光装置を顕微鏡に新たに設置し(図 1a)、堆積岩中の微小な有機物を分析可能にする。そして反応速度実験と組み合わせて、蛍光強度を利用した新しい指標の構築と素過程の解明を目指す。

(2) 活性化体積の決定と新しいアプローチからのその場反応速度実験

1GPaでの活性化エネルギーが大幅に低下した事実は、負の活性化体積を有することを示唆している。そこで高温高圧実験により活性化体積見積もりと沈み込み帯でのモデル化を実施した。さらにその場顕微ラマン分光分析の実施によってより高精度な反応速度定数の決定を目指し研究を実施した。

(3) 低変成地域への地質温度計の適用

現在調査中である長野県大鹿村地域の弱変成岩~付加体岩石において実験に基づく地質温度圧力速度計から広範囲の温度構造の推定を行った。すでに 300 試料以上の変成岩の観察を行っており、これらの泥質岩の温度圧力を既存の地質式温度圧力速度計を利用して推定する。さらに実験で得られた反応速度定数・活性化体積を利用してより高精度な温度推定を目指し研究を実施した。

3. 研究の方法

(1) レーザー励起蛍光分光装置の開発・実用化

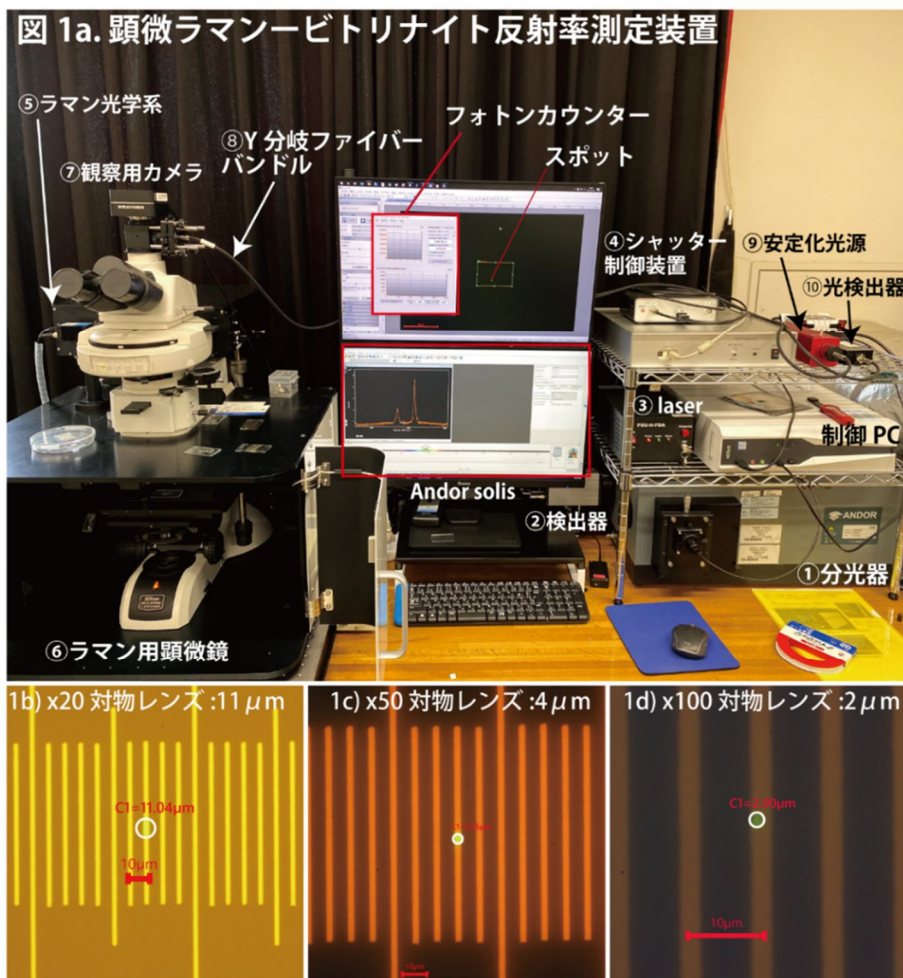
- (2) SAC 及び高温高压装置を用いた炭質物の活性化体積の決定
- (3) 長野県大鹿村地域の弱変成岩類への炭質物ラマン地質温度計の応用

4. 研究成果

[レーザー励起蛍光分光装置の開発・実用化]

当初の予定では、小型分光器を利用し堆積物中の有機物から発生する微弱な蛍光スペクトルを取得できる装置の開発を目指し研究を実施する予定であった。しかし科研費取得後に新しい顕微ラマン分光装置の導入という大きな計画変更があった。この所内競争資金の獲得により、炭質物分析用のラマン用顕微鏡と 50cm 分光器及び検出器を導入することができ、当初予定していた小型分光器を購入する必要がなくなった。さらにラマン分光装置用の 532nm レーザーを利用することで、有機物から発生する蛍光を高感度に同定できるようになり、本装置の開発及び実用化は成功した。そこでレーザー励起蛍光分析とビトリナイト反射率の同時測定が可能な分光ユニットの作成を実施した。すでに顕微ビトリナイト反射率測定装置に関しては、坂口ほか(2012)で詳しく解説されており、ラマン散乱光 蛍光 ビトリナイト反射率の 3 つの情報を同時に取得できれば、これまで分析が困難であった低結晶度の有機物試料解析につながると考えた。

そこでまずビトリナイト反射率測定装置を顕微ラマン分光装置に導入した。試作したビトリナイト反射率測定装置の詳細は図 1 の通りである。主な仕様は 分光器 (Andor Shamrock 500i) sCMOS 検出器 (Andor zyla 4.2PLUS)+高感度 CCD 検出器 (Andor Newton 920P), 532nm DPSS laser, シャッター制御装置, ラマン光学系, ラマン用顕微鏡 (Nikon LV100POL), 観察用カメラ, Y 分岐ファイバーバンドル 200 μ m, バンドパスフィルター内蔵安定化タングステン光源, USB 接続光検出器。



Thorlabs 製 Y 分岐ファイバーバンドルを利用することで、先行研究よりも安価に偏光顕微鏡に反射率測定用の単色光 ($546 \pm 10\text{nm}$) を導入することができるようになった。顕微鏡カメラと検出器は 50:50 のビームスプリッターで反射光を分岐し同焦点距離に調整している。そのためビトリナイト反射率測定点をモニターしながら微小部の選定ができるようになった。しかしラマン分光用のレーザースポットは、異なるビームスプリッターで光軸を調整しているためビトリナイト用のスポットとレーザー位置を一致させることができない。将来的には、2つの光軸を一致させるための追加パーツを購入する予定である。

今回作成した微小部ビトリナイト反射率測定装置は、ファイバーバンドルのコア径と顕微鏡の対物レンズによって最大スポットサイズが左右される。実際に各対物レンズで反射スポット径を測定すると、X20, X50, X100 ごとに、11 μ m, ~4 μ m, ~2 μ m のスポット径を達成できた (図

1b-1d) .100倍対物レンズを使用することで200 μm ファイバーバンドルでも最小2 μm まで光を絞って微小部からの反射率を測定できるようになった．将来的に更に小さなコア径(50~100 μm)のファイバーバンドルを使用することでより微小な領域からの顕微反射率測定を目指す．

一方で低変成度のビトリナイトは，先行研究通り蛍光が強くラマン散乱光が小さいため解析に耐えうるラマンスペクトルを取得することが困難であった．特にレーザー強度が強い(1~5 mW)と容易に変質・非晶質化する(Nakamura et al. 2019)ことが判明し，従来の可視光を利用した顕微ラマン分光で変成指標を作成するのは困難であることがわかった．このような背景から新しい研究計画を立ち上げ，2021年度から「深紫外レーザーが拓くラマン分光岩石学の新展開」にてこの問題に挑む．これまで地質分野ではほとんど研究例がない深紫外レーザーを利用して自家蛍光に左右されないラマン散乱光を取得することで，新しい変成指標の作成を目指す．

なおこのような研究計画の変更があったため，若手研究最終年度を辞退しており，完成した顕微ラマンビトリナイト反射率測定装置による本格運用を延期している．2021年度に深紫外レーザーと高感度検出器を再度導入後に再調整を行い，本格運用を目指す．ビトリナイト反射率測定装置はすでに完成しているため，スムーズに導入できると考えている．

[SAC 及び高温高压装置を用いた炭質物の活性化体積の決定]

SAC(サファイアアンビルセル)を用いた炭質物のその場顕微ラマン分光分析には，様々な分析ハードルがあることが，若手研究での研究実施で明らかになった．1つ目に，現在のsCMOS検出器では測定に十分な強度のラマン散乱光を得ることができなかった．特にサファイアから発生する自家蛍光によってバックグラウンドが上昇するため，微弱なラマン信号をNA値の低い超長作動対物レンズで検出できないことがわかった．この状態で温度を上昇させると近赤外側に更に熱輻射ピークが重なるため完全にピークが隠れてしまった．このような問題を解決するため，よりNA値の高い超長作動対物レンズの使用と高感度な検出器の導入が必須である．またサファイアアンビルからの蛍光を避けるため，650nm付近のショートパスエッジフィルターを購入し，不要な蛍光ピークをカットする必要がある．すでに高感度検出器に関しては，深紫外~可視領域まで感度の高い検出器を選定しており，新しい検出器を導入する．2021年度はすでに若手研究を辞退しているため，基盤Bの研究計画にてこの問題を解決する計画である．

一方で炭質物の活性化体積の決定に関して，通常の高温高压装置を用いた実験にて活性化体積の決定に成功した(Nakamura et al. 2020, Contribution to Mineralogy and Petrology)．我々が決定した負の活性化体積を利用し，沈み込み帯で観測されている温度圧力条件で沈み込みが起きた場合の有機物の再結晶化過程をモデル化した(図2参照)．我々の実験から~40km付近までは再結晶化はゆっくり進行し，65~80kmまでで完全なグラファイトへ変化する．つまりこの領域で再結晶化に伴うCOH流体発生や物性の変化が起きている可能性を示した．

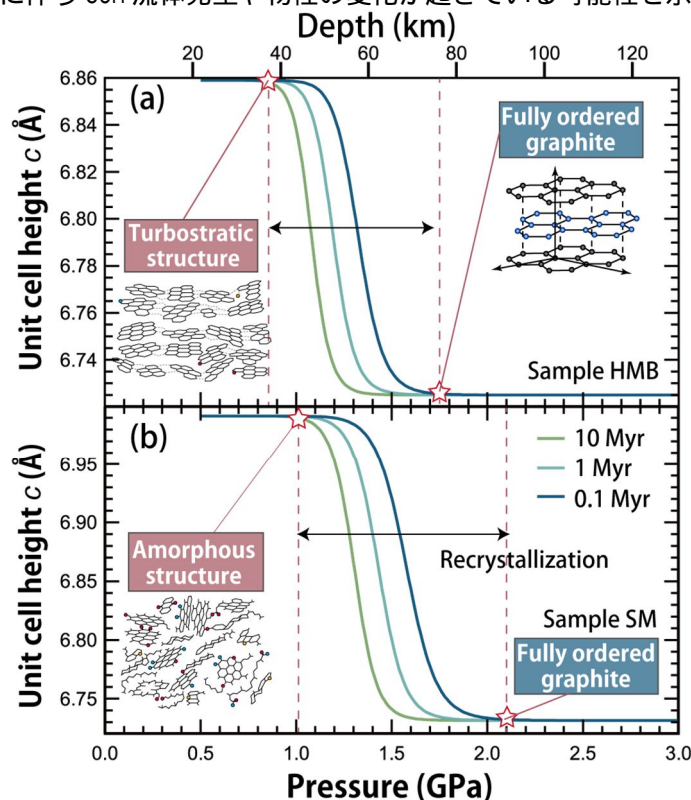


図2. 実験で決定した負の活性化体積を考慮した炭質物の再結晶化カーブ

[長野県大鹿村地域への応用]

大鹿村地域に産する泥質岩を利用してこれまで 100 試料以上の顕微ラマン分光分析を実施してきた。この温度データに広域的な地質図情報を組み合わせることで、従来の野外調査ではわかり得なかった大規模な地質構造の解釈ができるようになった (図 3 参照)。大鹿村地域では、伊豆弧衝突に関連した大規模なねじ曲がりによって高角度な地質構造と温度構造が示唆されてきた (森ほか, 2021: 地学雑誌)。しかし本研究で広域的な 3 次元温度構造と地質図を作成することで、低角度な地質構造と調和的に温度構造が変化していることを初めて明らかにした。特にねじ曲がりの根拠とされる小渋川沿いの断層は地質調査及び温度構造ギャップどちら観点からも存在を確認できなかった。つまり大構造地質モデルが先行し、モデルに合わせて先行研究では地質図が作成されていたことが示唆される。更に弱変成岩にジルコン U-Pb 年代測定を組み合わせることで、弱変成した四万十帯がフェンスター(地窓)として標高の低い部分に露出している構造を明らかにした。つまり本質的な地質構造は、紀伊半島や四国と同じ低角度な地質構造が支配することが、炭質物を利用した広域的な温度構造解析から明らかにした。今後実験で得られた反応速度式も利用してさらなる解析を実施する。

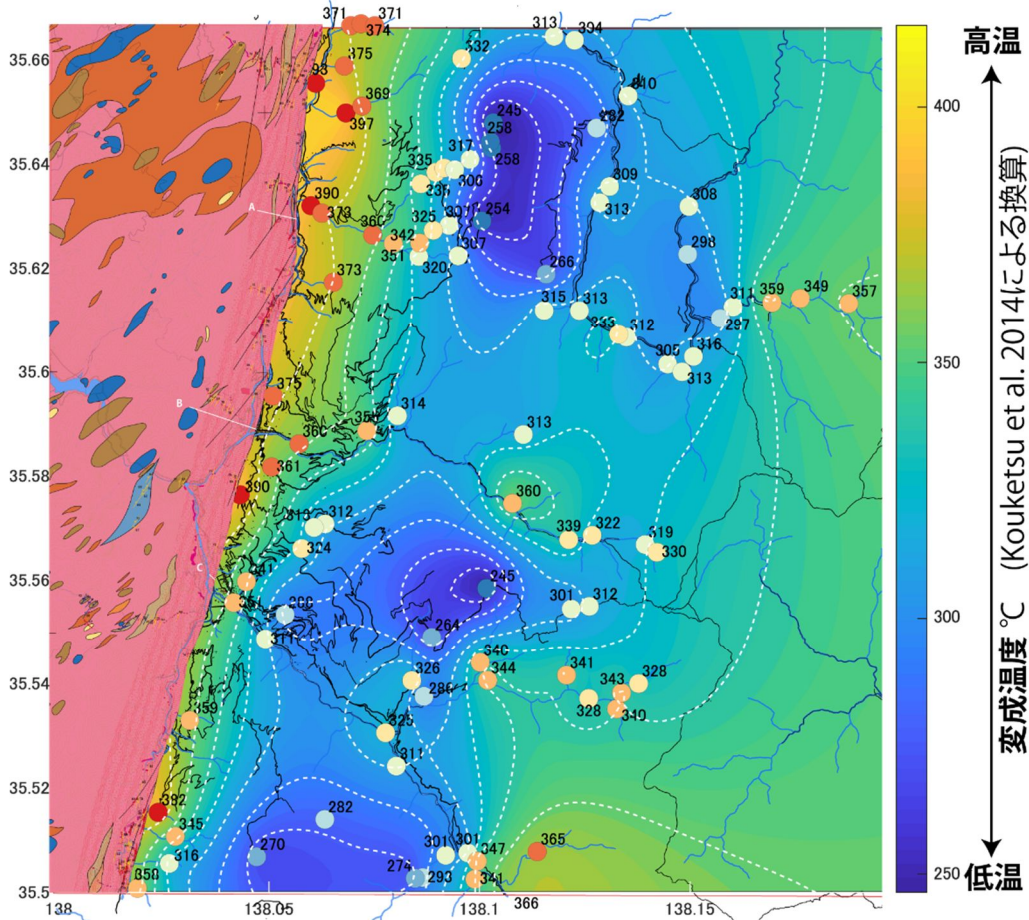


図3. 炭質物ラマン地質温度計を利用した広域変成温度推定

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Nakamura Yoshihiro, Yoshino Takashi, Satish-Kumar Madhusoodhan	4. 巻 175
2. 論文標題 Pressure dependence of graphitization: implications for rapid recrystallization of carbonaceous material in a subduction zone	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Contributions to Mineralogy and Petrology	6. 最初と最後の頁 175:32
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00410-020-1667-2	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 Shimura Yusuke, Nakamura Yoshihiro, Tokiwa Tetsuya, Sugimoto Taishi, Mito Soya	4. 巻 127
2. 論文標題 The latest Early Cretaceous detrital zircons from clastic rocks in the Koshibu-gawa area of the central Akaishi Mountains	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of the Geological Society of Japan	6. 最初と最後の頁 51～58
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5575/geosoc.2020.0048	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, Hara Hidetoshi, Kagi Hiroyuki	4. 巻 28
2. 論文標題 Natural and experimental structural evolution of dispersed organic matter in mudstones: The Shimanto accretionary complex, southwest Japan	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Island Arc	6. 最初と最後の頁 e12318
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/iar.12318	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, 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 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 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散虫	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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Yoshihiro Nakamura, Kazuhiro Miyazaki, Yutaka, Takahashi
2. 発表標題 Does the Median Tectonic Line in the Chubu district, Japan preserve a subduction interface? Implication for a paired metamorphism in subduction zone
3. 学会等名 JpGU-AGU joint meeting 2020 (Online) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村佳博, 高橋浩, 檀原徹, 岩野英樹, 平田岳史
2. 発表標題 鹿塩マイロナイトの温度圧力条件: 三波川変成帯と領家変成帯の接合に関する制約
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長野県大鹿村地域の中央構造線に分布する低温型マイロナイトとphylloniteの形成ステージの制約
2. 発表標題 中村佳博
3. 学会等名 日本鉱物科学会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長野県大鹿村地域の三波川 みかぶ-秩父帯の付加・変成コンプレックスの構造発達史
2. 発表標題 中村佳博
3. 学会等名 日本地質学会第126年学術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshihiro Nakamura, Kazuhiro Miyazaki, Yutaka, Takahashi
2. 発表標題 P-T-t-D estimations of Ryoke metamorphic rocks in the Takato-Ohshika area, Nagano, Japan
3. 学会等名 JpGU meeting 2021 (Online)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 佳博, 宮崎 一博
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(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 佳博, 宮崎 一博, 高橋 浩
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 (オンライン) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshihiro Nakamura, Koji U. Takahashi, Jun Hosi, Hidetoshi Hara
2. 発表標題 Determination of laser induced damage threshold for graphite and low-maturity carbonaceous material using deep UV micro-Raman spectroscopy
3. 学会等名 JpGU meeting 2022 (Makuhari Messe)
4. 発表年 2022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
---------	---------