

令和 5 年 5 月 1 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K20931

研究課題名（和文）結晶内弾性変形のナノスケール可視化法の開発

研究課題名（英文）Development of nanoscale imaging method for visualization of elastic deformation in crystals

研究代表者

山本 順司（Yamamoto, Junji）

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：60378536

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、鉱物と、その中に包有されている物質（包有物）間の弾性特性の違いを利用し、分光分析によって加熱時に境界領域で発生する歪みを読み取り、ホスト鉱物や包有物の弾性特性を探ることを目指した。ホスト鉱物の加熱にはレーザー光による局所加熱を用いたため、レーザー加熱がもたらす包有物の圧力変化やホスト鉱物の加熱程度の評価も行った。レーザー光は、分光分析で一般的な10 mW程度であってもホスト鉱物を数十度から数百度加熱するため、分光データに対するこの加熱の影響の補正を行った上で、先行研究のデータと照らし合わせ、スピネル包有物の弾性特性を表す状態方程式を求めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球内部を探る地図として地震波トモグラフィ画像は有用性が増しつつあるが、その解析や解釈に欠かせない天然鉱物の弾性定数に関する報告は多くない。これまで天然鉱物の弾性定数が多く報告されていない一因は試料サイズの制約のためだと考えられる。鉱物の弾性定数は化学組成に強く依存するため、地震波の観測結果を正しく理解するためには様々な化学組成を持つ天然鉱物の弾性定数を数多く調べていく必要がある。本研究で開発した顕微ラマン弾性定数測定法は、微小な鉱物の弾性定数を推定することができる。これは、これまで試料サイズの制約のため測定されてこなかった天然鉱物の弾性定数やその異方性を一挙に決定できる潜在力を秘めている。

研究成果の概要（英文）：With the difference in elastic properties between minerals and their inclusions, we aimed to investigate the elastic properties of host minerals and inclusions by measuring the strain generated at the boundary region during heating through spectroscopic analysis. Because local heating by laser light was used to heat the host mineral, we also evaluated the pressure changes in the inclusions caused by laser heating and the degree of heating of the host mineral. The laser light was found to heat the host mineral by tens to hundreds of degrees Celsius, even at 10 mW, which is common in spectroscopic analysis. We obtained an accurate equation of state for the elastic properties of the spinel by correcting the spectroscopic data and comparing it with data from previous studies.

研究分野：地球システム化学

キーワード：弾性特性 マントル 包有物 分光分析

1. 研究開始当初の背景

地震波トモグラフィーは地球内部を探る手法の中で傑出した存在感を示している。しかし、その解釈に必要な天然鉱物の弾性定数は未報告のものが多い。精度の高い弾性定数解析法として普及している共振法で天然鉱物が測定対象とならない主因は、解析に必要な試料の大きさが制約となっているためである。そこで本研究ではサブミリメートルサイズの微小な天然鉱物でも弾性定数とその異方性を決定できる新たな手法の開発に挑戦した。

研究代表者らは、マグマによって地表に運び上げられたマンツルのカケラ(マンツル捕獲岩)に包有されている流体(流体包有物)を調べている過程で、その流体密度が鉱物種によって系統的に異なることを発見した(Yamamoto & Kagi, 2008 *EJM*)。これは流体の過剰圧力に対する周りの鉱物の弾性応答性の違いを反映しているものと考えられる。この解釈が正しいのであれば、流体包有物周辺の結晶格子には放射状の応力勾配が発現しているはずである。そのため、この応力勾配を実測できれば三次元弾性変形モデルに照らし合わせることで鉱物の弾性定数を決定できるとの着想を得た。

2. 研究の目的

本研究は、鉱物と、その中に包有されている物質(包有物)間の弾性特性の違いを利用し、加熱時に境界領域で発生する歪みから、ホスト鉱物や包有物の弾性特性を探ることを目指した。包有物はサブミリメートルサイズの鉱物にも広く存在するため、この弾性特性測定法の開発に成功すれば、様々な天然鉱物の弾性特性とその異方性を一挙に決定することが可能となる。

3. 研究の方法

本研究では、包有物を持つホスト鉱物を加熱することによって発現する境界領域の歪みを顕微分光分析によって高い空間分解能で読み取り、両鉱物の弾性特性を推定することを目指した。しかし、ホスト鉱物の加熱に加熱ステージのような閉鎖型容器を用いると、分光スペクトルの検出強度や空間分解能が大きく低下してしまう。そこで本研究では、レーザー光による局所加熱を試みた。

包有物周辺に発現する歪みは、加熱によって増大する包有物の体積や圧力に起因する。そのため、レーザー光による加熱がもたらす包有物の圧力変化やホスト鉱物の加熱程度の評価も行った。

4. 研究成果

本研究で得られた代表的な成果を3点記す。

(4-1) レーザー光の照射がもたらす流体包有物密度推定法への影響の評価 (Hagiwara et al., 2021 *Journal of Raman Spectroscopy*)

流体包有物の内圧を精密に決めるには、研究代表者らが開発した CO₂ 流体密度計が有用である(Yamamoto and Kagi, 2006 *Chemistry Letters*)。しかし、励起レーザーによる局所的な温度上昇は、ラマンスペクトルの特徴を変化させ、データの誤った解釈につながる。そこで、流体包有物のアナログ物質として様々な圧力の人工 CO₂ 流体を用い、加熱による CO₂ 流体密度計への影響を評価した。その結果、当該密度計は流体密度が一定であっても温度変化の影響を受けることがわかった。つまり、レーザーによって流体が局所的に加熱された場合、当該密度計に基づいて推定された流体密度は過小評価される可能性を示唆する。最も大きな影響を受ける密度領域では、一般的な 10 mW 程度のレーザー出力でも、流体は 10%以上の見かけ上の密度減少を起こすことが観察された。

(4-2) レーザー加熱による鉱物の加熱程度の推定 (Hagiwara et al., 2021 *Chemical Geology*)

励起レーザーは、ホスト鉱物や包有物の局所的な温度上昇を引き起こし、上述した流体密度計への影響だけでなく、分光ピークの波数位置などのスペクトル特性にも影響をもたらす。そのため、測定対象物本来の分光データを得るためには、その加熱の影響を補正する必要がある。そこで本研究では、実験と熱輸送シミュレーションからレーザー加熱係数(B)(/mW)を

求め、実験条件、鉱物特性、包有物の形状などの様々なパラメータが包有物の B にどのような影響を及ぼすかを評価した。レーザー加熱に影響を与えるパラメータを評価するため、カンラン石、斜方輝石、単斜輝石、スピネル、石英に包有された合計 19 個の CO₂ 流体包有物の B を測定した結果、スピネル中の流体包有物の B が最も高く (約 6 /mW)、石英の B が最も低い (約 1×10^{-2} /mW) ことがわかった。

この結果は、一般的な 10mW のレーザー出力であっても、特にホスト鉱物の形状や光学特性に依存して、分析中に包有物の温度が数十度から数百度まで上昇することを明らかにした。それゆえ、包有物の分光分析から信頼性の高いデータを得るためには、加熱効果の補正が必要になる。

(4-3) スピネル包有物の弾性特性推定

(Hagiwara et al., 2022 *Contributions to Mineralogy and Petrology*)

スピネルは、鉱物包有物として観察されることが多く、ホスト鉱物との境界領域における歪みから弾性特性を探ることが可能な鉱物として有望である。逆に、ホスト鉱物とスピネル包有物の弾性特性が決まれば、歪みゼロの温度圧力条件が求まり、弾性特性を用いた地質圧力計としてマントル捕獲岩の由来深度を推定する手法として利用できる。そのため、本研究で得た歪みデータに加え、先行研究の弾性特性も合わせてスピネルの状態方程式 (EoS) の推定を目指した。

適切なデータの選択、正規化、補正を行った後、得られたデータセットを様々な EoS に照らし合わせ、3 次の Birch-Murnaghan EoS と Mie-Grüneisen-Debye EoS を組み合わせた熱圧力 EoS を求めた。この解析の結果、以下の 6 つの EoS パラメータが得られた： $V_0 = 39.78 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (固定) $K_{T0} = 196.43(12) \text{ GPa}$ $K'_{T0} = 4.37(4)$, $\theta_0 = 898(10) \text{ K}$, $\alpha_0 = 1.136(11)$ $\mu = 1.94(9)$ 。また、この EoS は室温で $\alpha = 1.6765(10) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $K_{S0} = 197.55(12) \text{ GPa}$ であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 17件 / うち国際共著 6件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Yamamoto Junji, Ishibashi Hidemi, Hagiwara Yuuki, Yokokura Lena, Niida Kiyooki	4. 巻 56
2. 論文標題 Raman spectroscopic identification of continuity of a channel olivine in a peridotite specimen	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL	6. 最初と最後の頁 31 ~ 39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.GJ22003	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 Hagiwara Yuuki, Kawano Tetsuma, Takahata Kohei, Torimoto Junji, Yamamoto Junji	4. 巻 52
2. 論文標題 Temperature dependence of a Raman CO ₂ densimeter from 23 °C to 200 °C and 7.2 to 248.7 MPa: Evaluation of density underestimation by laser heating	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Raman Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 1744 ~ 1757
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jrs.6188	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 Toyama Chiaki, Sumino Hirochika, Okabe Nobuaki, Ishikawa Akira, Yamamoto Junji, Kaneoka Ichiro, Muramatsu Yasuyuki	4. 巻 106
2. 論文標題 Halogen heterogeneity in the subcontinental lithospheric mantle revealed by I/Br ratios in kimberlites and their mantle xenoliths from South Africa, Greenland, China, Siberia, Canada, and Brazil	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 1890 ~ 1899
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2138/am-2021-7332	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 Hagiwara Yuuki, Yoshida Kenta, Yoneda Akira, Torimoto Junji, Yamamoto Junji	4. 巻 559
2. 論文標題 Experimental variable effects on laser heating of inclusions during Raman spectroscopic analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 119928 ~ 119928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2020.119928	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 Sano Yuji, Kagoshima Takanori, Takahata Naoto, Shirai Kotaro, Park Jin-Oh, Snyder Glen T., Shibata Tomo, Yamamoto Junji, Nishio Yoshiro, Chen Ai-Ti, Xu Sheng, Zhao Dapeng, Pinti Daniele L.	4. 巻 8
2. 論文標題 Groundwater Anomaly Related to CCS-CO2 Injection and the 2018 Hokkaido Eastern Iburu Earthquake in Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Earth Science	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/feart.2020.611010	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 該当する

1. 著者名 Hagiwara Yuuki, Yoshida Kenta, Yoneda Akira, Torimoto Junji, Yamamoto Junji	4. 巻 559
2. 論文標題 Experimental variable effects on laser heating of inclusions during Raman spectroscopic analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 119928 ~ 119928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2020.119928	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 Hanyu Takeshi, Yamamoto Junji, Kimoto Katsunori, Shimizu Kenji, Ushikubo Takayuki	4. 巻 557
2. 論文標題 Determination of total CO2 in melt inclusions with shrinkage bubbles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 119855 ~ 119855
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemgeo.2020.119855	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 Yamamoto Junji, Hirano Naoto, Kurz Mark D.	4. 巻 552
2. 論文標題 Noble gas isotopic compositions of seamount lavas from the central Chile trench: Implications for petit-spot volcanism and the lithosphere asthenosphere boundary	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Earth and Planetary Science Letters	6. 最初と最後の頁 116611 ~ 116611
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.epsl.2020.116611	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 該当する

1. 著者名 Yokokura Lena, Hagiwara Yuuki, Yamamoto Junji	4. 巻 51
2. 論文標題 Pressure dependence of micro Raman mass spectrometry for carbon isotopic composition of carbon dioxide fluid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Raman Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 997 ~ 1002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jrs.5864	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 Hagiwara Yuuki, Torimoto Junji, Yamamoto Junji	4. 巻 51
2. 論文標題 Pressure measurement and detection of small H ₂ O amounts in high pressure H ₂ O-CO ₂ fluid up to 141 MPa using Fermi diad splits and bandwidths of CO ₂	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Raman Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 1003 ~ 1018
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jrs.5865	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 Yamamoto J., Takahata N., Sano Y., Yanagita M., Arai S., Prikhod'ko V.S.	4. 巻 534
2. 論文標題 Nitrogen and noble gas isotopic compositions of mantle xenoliths from Far Eastern Russia: Implications for nitrogen isotopic characteristics of mantle wedge fluid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Earth and Planetary Science Letters	6. 最初と最後の頁 116109 ~ 116109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.epsl.2020.116109	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 該当する

1. 著者名 Yamamoto Junji, Kurz Mark D.	4. 巻 327
2. 論文標題 Mantle noble gas abundance ratios inferred from oceanic basalts and model estimates	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physics of the Earth and Planetary Interiors	6. 最初と最後の頁 106875 ~ 106875
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pepi.2022.106875	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 該当する

1. 著者名 Yamamoto Junji, Hagiwara Yuuki	4. 巻 3
2. 論文標題 Precision evaluation of nitrogen isotope ratios by Raman spectrometry	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Analytical Science Advances	6. 最初と最後の頁 269 ~ 277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ansa.202200020	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 Mikuni Kazuto, Hirano Naoto, Akizawa Norikatsu, Yamamoto Junji, Machida Shiki, Tamura Akihiro, Hagiwara Yuuki, Morishita Tomoaki	4. 巻 9
2. 論文標題 Lithological structure of western Pacific lithosphere reconstructed from mantle xenoliths in a petit-spot volcano	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Progress in Earth and Planetary Science	6. 最初と最後の頁 1-22
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1186/s40645-022-00518-y	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 Hagiwara Yuuki, Angel Ross J., Yamamoto Junji, Alvaro Matteo	4. 巻 177
2. 論文標題 Equation of state of spinel (MgAl ₂ O ₄): constraints on self-consistent thermodynamic parameters and implications for elastic geobarometry of peridotites and chromitites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Contributions to Mineralogy and Petrology	6. 最初と最後の頁 1-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00410-022-01975-w	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 該当する

1. 著者名 Yamamoto Junji, Kurz Mark D.	4. 巻 603
2. 論文標題 Noble gas isotopic compositions and abundance ratios of mantle xenoliths from Honolulu series volcanism, Oahu, Hawaii	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Earth and Planetary Science Letters	6. 最初と最後の頁 117979 ~ 117979
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.epsl.2022.117979	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 該当する

1. 著者名 Inoue Yuki, Okiyama Reo, Hagiwara Yuuki, Yamamoto Junji	4. 巻 57
2. 論文標題 Raman spectroscopic evaluation of precision of oxygen isotope ratio of carbon dioxide	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL	6. 最初と最後の頁 92 ~ 99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2343/geochemj.GJ23007	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2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 山本順司, 平野直人, Mark D. Kurz
2. 発表標題 プチスポット溶岩の希ガス同位体比から海洋プレート直下マグマの起源を探る
3. 学会等名 日本質量分析学会同位体比部会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本順司
2. 発表標題 ラマン分光質量分析法は使いものになるか
3. 学会等名 日本質量分析学会同位体比部会
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
研究分担者	鍵 裕之 (Kagi Hiroyuki) (70233666)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授 (12601)	

6. 研究組織（つづき）

	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	石橋 秀巳 (Ishibashi Hidemi) (70456854)	静岡大学・理学部・准教授 (13801)	

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