

低熱変成地域におけるラマン地質温度計開発

Raman spectra of carbonaceous material in low-grade thermally-metamorphosed accretionary complex

向吉 秀樹^{1*}, 廣瀬 丈洋², 山本 由弦³, 坂口 有人³HIDEKI, Mukoyoshi^{1*}, HIROSE, Takehiro², YAMAMOTO, Yuzuru³, SAKAGUCHI, Arito³¹(株)マリン・ワーク・ジャパン, ²海洋研究開発機構 高知コア研究所, ³海洋研究開発機構¹Marine Works Japan Ltd., ²JAMSTEC Kochi, ³JAMSTEC

堆積岩中には有機物起源の炭質物が含まれている。これらの有機物は熱変成作用に伴う熟成によりグラファイトへと変化し、その熟成度は有機物が経験した最高被熱温度を見積もる指標となる。炭質物の最高被熱温度を見積もる手法の一つにラマン地質温度計がある。炭質物のラマンスペクトルはG(グラファイト)ピークおよびD(Disorder)ピーク群に分解される(Tuinstra & Koenig, 1970)。このうち変成岩に含まれるグラファイトは、その結晶構造の発達に伴い、DピークはGピークに比べ相対的に小さくなる。そのため、これらのピークのうち1580cm⁻¹付近に現れるGピーク、1350cm⁻¹付近に現れるD1ピーク、1620cm⁻¹付近に現れるD2のピークの面積比R2(=D1/[G+D1+D2])を指標とした地質温度計が構築されている(Bayssac et al., 2002; Aoya et al., 2010など)。しかし、この関係は被熱温度が300°C以下の低熱変成地域の非晶質炭質物(石炭)試料では必ずしも成り立たず、逆に熱変成とともにDピークが大きくなる傾向にある。そのため、低熱変成地域においては、変成岩地域において報告されているラマン地質温度計をそのまま使用することはできない。

そこで本研究では、低熱変成地域に特化したラマン地質温度計を開発することを目的とし、ビトリナイト反射率によって被熱温度がすでに見積もられている房総半島中部中新統保田付加体(被熱温度約50°C)(Yamamoto et al., 2005)、四国南西部白亜系四万十帯(被熱温度約150°C、230°C)(Mukoyoshi et al., 2006)、ジュラ系足尾帯(被熱温度約300°C)の炭質物のラマン分析を行い、被熱温度とラマンスペクトルの相関について調べた。

ラマン分析は、高知コアセンターに設置されている堀場ジョバン・イボン社製T64000を使用した。励起光はAr+レーザー(波長514.5nm)、ビーム径は2μmである。測定時間10秒、積算回数2回で測定した。サンプル表面での照射エネルギーは1.0mWになるように調整した。ラマンスペクトル解析には装置に付属のLabSpecソフトウェアを使用した。測定は炭質物1粒子につき3~10回測定し、1地域ごとに10粒以上の炭質物粒子を測定した。これまで報告されているグラファイト質炭質物のラマン分析では、ピークを上述のD1, G, D2ピークおよび1500cm⁻¹付近に現れるD3ピークの4つに分離しているが、石炭においては、これらのピークの他にD1ピークの肩として1180cm⁻¹付近、1270cm⁻¹付近および1450cm⁻¹付近にピークが確認される。石炭チャーのラマン分析において、1150cm⁻¹、1220cm⁻¹、1450cm⁻¹付近にDピーク群の一部とされるピークの報告があり、(Bar-Ziv et al., 2000, Zaida et al., 2007, Potgieter-Vermaak et al., 2011)、上述のD1ピークの肩はこれらのピークに対応するピークであると思われる。これらのピークの影響により、これまで報告されているDとGの2つのピーク分離やG、D1、D2、D3の4つのピーク分離ではスペクトルをうまくフィッティングすることができない。そこで、これまでのピーク分離法に加え、D1ピークの肩として現れる3つのピークを含む合計7つのピークに分離した上でのスペクトルフィッティングもおこなった。

解析の結果、ピークを4つに分離してフィッティングしたもので、これまでのラマン地質温度計で報告されている低熱変成地域の炭質物と同様に、R2の面積比と被熱温度との相関が見られなかった。一方ピークを7つに分離し、Aoya et al., 2010を参考に単一試料ごとの面積比の平均値を計算したうえで被熱温度との相関について調べたところ、R2面積比においては、 $T(^{\circ}\text{C}) = 8.6 \cdot \exp(7 \cdot R2)$ (決定係数0.98)の指数相関関係が見られた。また、R2の面積比とは別に、D1/[分離した7つのピーク全て]の面積比(仮にR6とする)と被熱温度との相関について検討したところ、 $T(^{\circ}\text{C}) = 10.9 \cdot \exp(11.9 \cdot R6)$ (決定係数0.99)のような高い指数相関関係が見られた。

以上の結果より、石炭においては、ピークを7つに分離した上でフィッティングをおこない、R6の面積比の平均値を求めることにより精度のよい被熱温度を求めることができることがわかった。その温度範囲は約50°C~300°Cであり、付加体浅部域の古地温構造解析などに応用できると考えられる。

キーワード: ラマン分光分析, ビトリナイト反射率, 炭質物, 付加体, 地質温度計

Keywords: raman spectroscopy, vitrinite reflectance, carbonaceous material, accretionary complex, geothermometry