



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Evaluation of factors controlling laser heating phenomena of inclusions during Raman spectroscopy and their influence on quantitative analysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	萩原, 雄貴
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14792号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85920
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuuki_Hagiwara_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 萩原雄貴

学 位 論 文 題 名

Evaluation of factors controlling laser heating phenomena of inclusions during Raman spectroscopy and their influence on quantitative analysis

(ラマン分光法における包有物のレーザー加熱現象の制御因子とその定量分析への影響の評価)

はじめに

ラマン分光法はその非破壊的な分析と高い空間分解能のため、現在では包有物研究のための最も汎用性の高い手法の一つとして確立されている。一般的に、定量分析に十分な S/N 比を有する包有物のラマンスペクトルを得るためには、10–100 mW のレーザーパワーが必要であり、焦点でのエネルギー密度は数 GW/cm² にも及ぶ。このような高いエネルギーが照射されると、ホスト鉱物や包有物自体による吸光により、無視できない程の温度上昇がもたらされる可能性がある。このような加熱が生じるとラマンスペクトルの形状が変化し、データの誤った解釈に繋がってしまうため、ラマン分光法が包有物研究に適用され始めてから約 40 年の間に様々なレビュー論文や教科書において分析中のレーザー加熱現象への注意喚起がなされてきた (e.g., Burke, 2001)。しかし、この重要なパラメータである「温度」をその場測定する手法が存在しなかったため、具体的な温度上昇量は勿論、加熱の影響を低減させるために有効な手段もほとんど提案されていなかった。

本論文では、レーザー加熱現象の制御因子の特定とレーザー加熱の存在下でも正確なラマンデータを取得することを目指し、高圧実験、熱伝導シミュレーション、天然試料の分析を行った。

分析中の包有物の温度上昇量の測定とレーザー加熱現象の制御因子の特定（第一章）

本研究では、実験・光学・幾何学パラメータが包有物の単位レーザーパワー当たりの温度上昇量 (B ; °C/mW) に与える影響を評価するため、実験と熱輸送シミュレーションを用いて B を決定した。有限要素法によるシミュレーションでは、鉱物の吸光係数や包有物の大きさ、深さなどのパラメータを包有物研究で起こりうる範囲で変化させながら B を決定した。また実験では、カンラン石、直方輝石、単斜輝石、Cr-スピネル、石英中の計 21 個の CO₂-rich 流体包有物の B を測定した。実験・シミュレーション結果を組み合わせ、それぞれのパラメータが B に与える影響を評価した結果、Cr-スピネル中の流体包有物の B が最も高く (約 6°C)、石英中のそれが最も低く (約 1×10^{-20} C/mW)、ホスト鉱物の吸光係数が加熱の程度を支配するというこれまでの推論と一致した。シミュレーションの結果、ホスト鉱物の吸収係数(α_h)は B と直線的な相関があり、 α_h が包有物の吸収係数(α_{inc})よりも大きい場合、 α_h は B に最も影響を与えるパラメータであることが分かった。更に、 $\alpha_h > \alpha_{inc}$ の場合、包有物の大きさと深さはともに B にほとんど影響しなかったが、ホスト鉱物の厚さと半径は B に僅かに影響を与えた。これらの結果は、分析する包有物を選択する際に生じる可能性のある、包有物の大きさや深さなどのバイアスは、レーザー加熱によるラマンデータの系統誤差を引き起こさないが、サンプル調製時にある程度調整可能なホスト鉱物の半径と厚さは、サンプル間の系統誤差を引き起こす可能性があることを示唆する。

本研究の結果は、包有物分析に一般的な 15 mW のレーザーパワーでも、特にホスト鉱物の形状や光学特性に依存し、分析中に包有物温度が数十～数百度まで上昇することを示した。従って、包有物のラマン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となる。

レーザー加熱が流体包有物の密度測定に与える影響の評価と加熱効果の補正方法の提案(第二章)

第一章では包有物の分析中に包有物温度が数十～数百度上昇しうることが明らかとなったが、実際の包有物研究においてレーザー加熱がどの程度定量分析に影響を及ぼすのかは不明である。そこで、第二章ではレーザー加熱が包有物の定量分析に与える影響を評価する初めてのケーススタディーを行った。その対象としてラマン分光法による CO₂ 流体の密度推定法を選択した。

ラマン CO₂ 密度計のレーザー加熱に対する堅牢性を評価するため、23–200°C、7.2–248.7 MPa の条件で高压光学セルを用い、高密度領域における温度 (T , °C)、密度 (ρ , g/cm³)、Fermi diad split (Δ , cm⁻¹) の関係を調べた。その結果、調べた全ての密度領域において、密度一定の場合、 Δ は温度上昇に伴い減少した。これは、レーザーにより流体が加熱されると、 Δ から計算した密度は過小評価されることを意味する。先行研究と本研究の結果を合わせると、 Δ の温度依存性 ($|\partial\Delta/\partial T|_{\rho}$) は、0.6–0.7 g/cm³ で最大値をとることが分かった。また、 $|\partial\Delta/\partial T|_{\rho}$ は、0.6–0.7 g/cm³ から密度の増加（および減少）に伴い減少する。その結果、1.1–1.2 g/cm³ のような高密度では、 $|\partial\Delta/\partial T|_{\rho}$ が小さくなる。そのため、このような密度での Δ はレーザー加熱の影響を受けにくい。しかし、約 0.7 g/cm³ 以下の密度では、低密度程 $|\partial\Delta/\partial T|_{\rho}$ は小さくなるが、密度自体が小さくなるため、密度の減少量が小さくても相対的な密度の減少量は大きくなる。従って、このような密度では一般的なレーザーパワー（約 15 mW）でも、見かけ上 10% 以上もの密度低下が観察された包有物もあった。

本研究では直方輝石中の密度既知 (0.704±0.001 g/cm³) の包有物を例に密度の過小評価の補正法を提案した。この包有物から得た Δ をレーザー加熱の影響を補正せずに Δ - ρ - T 式に代入して得られる密度は、それぞれ 4.7, 7.9, 11.9, 14.4 mW で 0.699±0.005, 0.692±0.003, 0.682±0.005, 0.681±0.003 g/cm³ であり、レーザーパワーの増加に伴い真の密度より低くなった。包有物分析に典型的な 14.4 mW では真値からの偏差は 0.023 g/cm³ (= 3.4%) で、明らかに過小評価された。このように、レーザー加熱による密度の過小評価が無視できない場合、 Δ とレーザーパワーの相関から切片の Δ を推定し、それを Δ - ρ - T 式に代入すると 0.707±0.005 g/cm³ という誤差の範囲で真値と一致する値が得られる。従って、この補正法を適用すればレーザー加熱の存在下でも正確に密度を推定できる。

ラマン分光法によるマントル捕獲岩中の流体包有物の密度の正確な測定(第三章)

マントル捕獲岩中の流体包有物の密度は岩石の由来深度の推定に使われるが、密度は鉱物種や直径に依存することが報告されており、どの鉱物のどの直径の包有物密度が深さの指標として相応しいかは未解明である。しかし、多くの研究では密度推定に Microthermometry を用いたため、直径 3 μ m 以下の小さな包有物や Cr-スピネル中の包有物を測定できず、更に鉱物の吸光により密度が過大評価されるため、そもそも密度が正確に測れていない可能性がある。本研究では、ラマン CO₂ 密度計を利用しマントル捕獲岩中の各鉱物中の直径 <1 μ m～数十 μ m の包有物密度を測り、密度の鉱物種・直径依存性の解明を試みた。

包有物の密度は Cr-スピネル (~1.19 g/cm³) > 直方輝石 = 単斜輝石 (~1.16 g/cm³) > カンラン石 (~1.00 g/cm³) 中の包有物の順であった。レーザー加熱による密度の過小評価量は、レーザーパワー (= 8 mW) と第一章で求めた B 、第二章の Δ - ρ - T 式から、どの鉱物種でも <0.007 g/cm³ であり鉱物種依存性の順序に影響しない。また、直方輝石、単斜輝石、Cr-スピネルでは今まで報告例が無い、小さい包有物程低密度になる傾向が観察された。第一章で求めたレーザー加熱の直径依存性により生じる Δ の低下量は 0.002 cm⁻¹ で、これは Δ の測定精度 ~±0.02 cm⁻¹ より十分小さいため、新たに発見された直径依存性の原因としてレーザー加熱は除外できる。従って、本研究で得た密度の鉱物種・直径依存性は、分析方法に起因する系統誤差ではなく再平衡過程の結果を反映している。本論文を通し、包有物密度を ~±0.005 g/cm³ の確度で推定可能になったが、将来的には密度の鉱物種・直径依存性の原因を究明することで流体包有物地質圧力計により ±数百 m の確度で捕獲岩の由来深度の推定が可能になり、マントルの層構造の詳細な理解に繋がることが期待される。