

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：15401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2021

課題番号：19K23457

研究課題名（和文）高温高压その場測定による下部マントル鉱物中のFeの状態の解明

研究課題名（英文）In-situ measurement at high pressure and temperature for iron state in lower mantle minerals

研究代表者

柿澤 翔（Kakizawa, Sho）

広島大学・先進理工系科学研究科（理）・助教

研究者番号：10846819

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：地球内部に存在している鉱物には鉄が含まれており、高温高压下においてスピンの転移を起こすことが知られている。鉱物中の鉄がスピン転移を起こすと、その鉱物の格子体積、圧縮特性、弾性波速度、熱伝導率、電気伝導率などの物性を大きく変化させ、それに伴い地震波速度構造から予測されている下部マントルの化学組成・構造やマントル対流への影響があると考えられている。しかしながら、高温高压下におけるスピン状態を決定するには実験技術的困難があり、統一的な見解には至っていない。本研究では、X線吸収微細構造を用いることで高温高压下におけるスピン状態を決定する新たな手法の土台を作った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、高压下におけるスピン状態を決定する新たな手法を提案するものであり、統一的な見解が得られていないマントルに存在している鉱物中のスピン転移に関する研究を促進する可能性がある。また、X線吸収微細構造において結合距離の変化からの間接的な方法であるがスピン転移を捉えられる可能性があることが実験的に示された。

研究成果の概要（英文）：Minerals in the Earth's interior contain iron, which is known to occur spin transition at high temperatures and pressures. When iron in minerals occurs in the spin transition, it significantly changes the lattice volume, compressibility, elastic wave velocity, thermal conductivity, electrical conductivity, and other physical properties of the mineral. There is a simultaneous effect on the chemical composition and structure of the lower mantle and mantle convection, as predicted from the seismic wave velocity structure. However, there are experimental and technical difficulties in determining the spin state at high temperatures and pressures, and a unified view has not yet been reached. In this study, I have laid the foundation for a new method to determine the spin state under high pressure and high temperature by using X-ray absorption fine structure.

研究分野：高压地球科学

キーワード：ダイヤモンドアンビルセル 高压 X線吸収微細構造 放射線X線回折 鉄 スピン転移

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、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

地球の原材料物質であると考えられている隕石の CI コンドライト中には 19 wt%もの鉄が含まれており、その大半が地球形成時にケイ酸塩であるマントルと分離し金属鉄である中心核を形成した。分離したマントルの化学組成は主にマグネシウム、ケイ素、酸素で構成されるが、物性を考える上で最も重要な元素が鉄であると考えられる。下部マントルを構成するブリッジマナイトとペリクレスに鉄が固溶し、2相間の鉄の分配や体積弾性率などの物性への影響が研究されてきた[e.g., 1, 2]。その中でも最も重要な現象として高スピン状態から低スピン状態に変化するスピン転移があげられる。ペリクレス中の鉄のスピン転移は、理論的に予測され[3]、その後実験によって実証された[e.g., 4, 5]。さまざまなスピン転移の影響について研究がなされ、格子体積、圧縮特性、弾性波速度、熱伝導率、電気伝導率などの物性を大きく変化させ、それに伴い地震波速度構造から予測されている下部マントルの化学組成・構造やマントル対流への影響があると考えられている[e.g., 6]。比較的単純な結晶構造をもつペリクレスは、主に X 線発光分光法を用いてスピン状態の決定が行われている。しかしながら、ブリッジマナイトの結晶構造はペリクレスに比べ複雑であり、鉄の位置(席)・価数・スピン状態にそれぞれ自由度があるため、結晶構造中のどこの、何価の鉄がどの温度圧力条件でスピン転移を起こすのか(起こさないのか)は、明らかにされていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、下部マントルに相当する温度圧力条件でブリッジマナイト中のどこの、何価の鉄がスピン転移を起こすのかを決定し、スピン転移が下部マントルのどの深さで影響を及ぼすか定量的に解明することである。この目的を達成するためには、鉄の電子状態のみならず結晶構造の情報も同時に決定することが求められる。本研究では、電子状態や局所的な結晶構造に敏感な X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行うことによってブリッジマナイト中のどこの、何価の鉄がスピン転移を起こすのかを決定することを目指した。

しかしながら、マントル鉱物を対象とした高圧下における XAFS 測定は前例が少なく、基礎データがないのが現状である。よって、以下の2つの小目標を設定し研究を行った。

- (1)鉄の状態が既知の物質を XAFS によって測定し基礎データの取得
- (2)比較的複雑な結晶構造を持つブリッジマナイトの XAFS 測定

### 3. 研究の方法

SPring-8 BL39XU において鉄の K 吸収端(7.1 keV)を跨ぐエネルギーの X 線を透過可能なダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて高温、室温下における透過法による XAFS 測定を行った。試料には、基礎データの取得を目的に結晶構造が比較的単純でスピン転移について先行研究が豊富なフェロペリクレス[(Mg<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O]を用いた。フェロペリクレスは高温雰囲気調整炉を用いてあらかじめ合成を行った。アンビル材にはナノ多結晶ダイヤモンドを用いた。ナノ多結晶ダイヤモンドを用いることで単結晶ダイヤモンドの回折 X 線由来のノイズの混入を防ぐことが可能であり、単結晶ダイヤモンドを使用した際よりもきれいなデータを取得することが可能である[e.g., 7]。

### 4. 研究成果

#### (1) NPD アンビルを用いた 70 GPa の発生

本研究の目的は高圧下における鉄の情報を得ることであり、鉄の K 吸収端(7.1 keV)近傍のエネルギーの X 線を使用する。ダイヤモンドアンビルセルに一般的に使用されている高さ 2mm のダイヤモンドを高圧 XAFS 測定に転用した場合、ダイヤモンドに X 線が吸収され XAFS 測定が困難である。また、単結晶ダイヤモンドを使用した場合、回折 X 線由来のノイズの混入し解析をする際の大きな障害になる。そこで本研究では、X 線の吸収を抑えるために高さ 1mm のナノ多結晶ダイヤモンドを用いた。しかしながら、高さを小さくすることで発生可能な圧力が低くなることが予測されるため、圧力発生試験を行った。その結果、70 GPa までアンビル

の破壊なく加圧することに成功した。実際には 70 GPa 以上の圧力発生が可能だと予測されマントル鉱物がスピン転移すると予測されている圧力をカバーできることが確認された。

## (2) 高圧下におけるフェロペリクレーズ[(Mg<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O]の XAFS 測定

圧力発生試験と同時にフェロペリクレーズ[(Mg<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O]の XAFS 測定を行った。スピン転移によって鉄の周りの結合が短くなるため、この変化を XAFS によって捉えることを目的に実験を行った。フェロペリクレーズのスピン転移についての研究は主に X 線発光分光によって行われており、その鉄の含有量によってスピン転移する圧力が変化することが報告されている。本研究に用いた化学組成のフェロペリクレーズのスピン転移圧力は、実験によって大きくばらついており、30-80 GPa の間でスピン転移を起こす報告がある。本研究の結果では、44-50 GPa の間で Fe-O 結合距離が変化している兆候が捉えられた。これは、先行研究で報告されている圧力範囲内であり、XAFS によって、結合距離の変化からの間接的な方法であるがスピン転移を捉えられる可能性があることが実験的に示された。

## < 引用文献 >

- [1] Knittle, E. and Jeanlozm, R. (1987) Synthesis and Equation of State of (Mg,Fe) SiO<sub>3</sub> Perovskite to Over 100 Gigapascals. *Science* 235, 668-670.
- [2] Irifune, T., Shinmei, T., McCammon, C.A., Miyajima, N., Rubie, D.C., and Frost, D.J. (2010) Iron Partitioning and Density Changes of Pyrolite in Earth's Lower Mantle. *Science* 327, 193-195.
- [3] Cohen, R.E., Mazin, I.I., and Isaak, D.G. (1997) Magnetic Collapse in Transition Metal Oxides at High Pressure: Implications for the Earth. *Science* 275, 654-657.
- [4] Badro, J., Fiquet, G., Guyot, F., Rueff, J.-P., Struzhkin, V.V., Vankó, G., and Monaco, G. (2003) Iron Partitioning in Earth's Mantle: Toward a Deep Lower Mantle Discontinuity. *Science* 300, 789-791.
- [5] Lin, J.-F., Struzhkin, V.V., Jacobsen S.D., Hu, M.Y., Chow, P., Kung, J., Liu, H., Mao, H.K., and Hemley, R.J. (2005) Spin transition of iron in magnesiowüstite in the Earth's lower mantle. *Nature* 436, 377-380.
- [6] Shahnas, M.H, Yuen, D.A., and Pysklywec, R.N. (2017) Mid-mantle heterogeneities and iron spin transition in the lower mantle: Implications for mid-mantle slab stagnation. *Earth and Planetary Science Letters* 458, 293-304.
- [7] Ishimatsu, N., Matsumoto, K., Maruyama, H., Kawamura, N., Mizumaki, M., Sumiya, H., and Irifune, T. (2012) Glitch-free X-ray absorption spectrum under high pressure obtained using nano-polycrystalline diamond anvils. *Journal of Synchrotron Radiation* 19, 768-772.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fukuyama Ko, Kagi Hiroyuki, Inoue Toru, Kakizawa Sho, Shinmei Toru, Hishita Shunichi, Takahata Naoto, Sano Yuji	4. 巻 10
2. 論文標題 High nitrogen solubility in stishovite (SiO <sub>2</sub> ) under lower mantle conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-67621-2	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 Sano-Furukawa Asami, Kakizawa Sho, Shito Chikara, Hattori Takanori, Machida Shinichi, Abe Jun, Funakoshi Ken-ichi, Kagi Hiroyuki	4. 巻 41
2. 論文標題 High-pressure and high-temperature neutron-diffraction experiments using Kawai-type multi-anvil assemblies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 65 ~ 74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2020.1867723	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 Kousa M., Iwasaki S., Ishimatsu N., Kawamura N., Nomura R., Kakizawa S., Mizumaki M., Sumiya H., Irifune T.	4. 巻 40
2. 論文標題 Element-selective elastic properties of Fe <sub>65</sub> Ni <sub>35</sub> Invar alloy and Fe <sub>72</sub> Pt <sub>28</sub> alloy studied by extended X-ray absorption fine structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 130 ~ 139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2019.1702175	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 Nishihara Yu, Doi Shunta, Kakizawa Sho, Higo Yuji, Tange Yoshinori	4. 巻 298
2. 論文標題 Effect of pressure on temperature measurements using WRe thermocouple and its geophysical impact	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physics of the Earth and Planetary Interiors	6. 最初と最後の頁 106348 ~ 106348
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pepi.2019.106348	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18件(うち招待講演 1件/うち国際学会 8件)

1. 発表者名 S. Kakizawa, H. Kagi, C. Shito, H. Saitoh, Y. Higo, Y. Tange, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, and K. Aoki
2. 発表標題 In situ X-ray and neutron diffraction studies of hcp iron hydride
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2020年大会 (JpGU2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Fukuyama, H. Kagi, T. Inoue, S. Kakizawa, T. Shinmei, S. Hishita, N. Takahata, and Y. Sano
2. 発表標題 Temperature dependence on nitrogen solubility in bridgmanite under lower mantle conditions: its role in formation of deep nitrogen reservoir through solidification of magma ocean
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2020年大会 (JpGU2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 C. Shito, H. Kagi, A. Sano-Furukawa, S. Kakizawa, K. Komatsu, K. Aoki, R. Iizuka-Oku, S. Machida, N. Furukawa, and A. Suzuki
2. 発表標題 High-PT neutron diffraction experiments on guyanaite: Pressure-temperature dependence of hydrogen bonding in hydrous minerals
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2020年大会 (JpGU2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柿澤翔, 鍵裕之, 市東力, 佐野亜沙美, 服部高典, 青木勝敏
2. 発表標題 高温高压中性子回折によるhcp-FeHxの水素位置の検討
3. 学会等名 第61回高压討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 市東力, 鍵裕之, 柿澤翔, 森悠一郎, 飯塚理子, 青木勝敏, 齋藤寛之, 阿部淳, 佐野亜沙美, 服部高典
2. 発表標題 高温高圧中性子回折による fcc Fe <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> 水素化物の結晶構造解析
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柿澤翔, 鍵裕之, 佐野亜沙美, 小松一生, 市東力, 服部高典, 西真之, 井上徹
2. 発表標題 高圧下におけるPhase Eggの水素位置の決定
3. 学会等名 日本鉱物科学会2020年
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福山鴻, 鍵裕之, 井上徹, 柿澤翔, 新名亨, 三河内岳, 佐野有司, C_cile Deligny, Evelyn Fu_ri
2. 発表標題 下部マントル条件下におけるbridgmanite (MgSiO <sub>3</sub> )中の窒素取り込み量への温度依存性および鉄固溶量の影響
3. 学会等名 日本鉱物科学会2020年
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上徹, 野田昌道, 柿澤翔
2. 発表標題 Alに富んだ無水ブリッジマナイトの存在可能組成領域
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会 (JpGU2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柿澤翔, 井上徹, 阿部綾太郎, 黒田みなみ, 坂本直哉, 冢本尚義
2. 発表標題 Maximum water solubility of bridgmanite under the Earth's lower mantle conditions
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会 (JpGU2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福山鴻, 鍵裕之, 井上徹, 新名亨, 柿澤翔, 菱田俊一, 佐野有司, 高畑直人
2. 発表標題 The role of stishovite as a deep nitrogen carrier indicated from high-pressure and high-temperature experiments
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会 (JpGU2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fukuyama, K., Kagi, H., Inoue, T., Shinmei, T., Kakizawa, S., Hishita, S., Takahata, N. and Sano, Y.
2. 発表標題 Nitrogen solubility in stishovite under high P-T: formation of "hidden" nitrogen reservoir in the deep mantle via subducting slabs
3. 学会等名 Goldschmidt2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柿澤翔, 井上徹, 阿部遼太郎, 黒田みなみ, 坂本直哉, 冢本 尚義
2. 発表標題 下部マントル上部における水の最大貯蔵量:ブリッジマナイトの最大含水量
3. 学会等名 日本地球化学会第66回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福山鴻, 鍵裕之, 井上徹, 柿澤翔, 新名亨, 菱田俊一, 高畑直人, 佐野有司
2. 発表標題 高温高压実験とSIMS分析から求めたstishoviteへの窒素取り込み量: 沈み込みを介した地球深部における窒素貯蔵庫形成
3. 学会等名 日本地球化学会第66回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市東力, 鍵裕之, 佐野 亜沙美, 柿澤翔, 小松一生, 青木勝敏, 飯塚理子, 町田真一, 古川登, 鈴木昭夫
2. 発表標題 地球深部における含水鉱物の水素結合対称化: 高温高压下における $\text{-CrO}_6$ の中性子回折実験
3. 学会等名 日本地球化学会第66回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柿澤翔, 鍵裕之, 佐野亜沙美, 服部高典, 新名亨, 入船徹男
2. 発表標題 MA6-8 式による高温高压中性子回折実験に向けた実験技術開発
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木勝敏, 福山鴻, 柿澤翔, 鍵裕之, 齋藤寛之, 町田晃彦
2. 発表標題 hcp FeHx の安定水素組成-温度-圧力領域
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 市東力, 鍵裕之, 佐野亜沙美, 柿澤翔, 小松一生, 青木勝敏, 飯塚理子, 町田真一, 古川登, 鈴木昭夫
2. 発表標題 -CrOOD(guynaitite) の高温高压中性子回折測定と水素結合の温度圧力依存性
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Kakizawa, T. Inoue, T. Kuribayashi, A. Sano-Furukawa, and T. Hattori
2. 発表標題 Hydrogen positions in Al-bearing hydrous bridgmanite investigated by neutron diffraction
3. 学会等名 NCKU Neutron scattering Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019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
---------	---------