

平成21年 5月 8日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19840007  
 研究課題名（和文） 地球の核圧力条件下での鉄 - 軽元素系の融点の決定と温度構造モデルの構築  
 研究課題名（英文） Melting temperature of Fe-light elements system at Earth's core pressure and the thermal model of the Earth  
 研究代表者  
 境 毅 (SAKAI TAKESHI)  
 東北大学・国際高等研究教育機構・助教  
 研究者番号：90451616

研究成果の概要：地球の核に相当する数100万気圧での実験を可能にするために集束イオンビーム加工機を利用した技術開発を行った。この技術を用いて核を構成する鉄 - 軽元素系合金について地球中心圧力を超える373 GPaまでの実験に成功し、極限状態での結晶構造、密度、圧縮率といった物性を測定した。またマントル鉱物間の鉄-マグネシウム元素分配関係について圧力依存性および組成依存性をマントル最下部条件まで明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,350,000	0	1,350,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	405,000	3,105,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：高温高压、地球中心核、結晶構造

## 1. 研究開始当初の背景

地球の内部は高温高压状態になっている。特に地球中心部の温度は、固体である内核と液体である外核の境界での温度が核を構成する物質の融点であることから推定されているが、世界的に見ても融点研究は100万気圧（以下、GPa）程度までに留まっているのが現状である（例えば Ma et al., 2004）。これは地球の核に相当する圧力が136 GPa以上、地球中心では360 GPaと非常に高い圧力になっているため、実験的に再現することが困難であることが原因である。このため融点のみならず核を構成する鉄 - 軽元素系合金の高

圧下での結晶構造や圧縮率・密度といった物性はまだまだあまりよく分かっていない。地球中心相当の数100万気圧（マルチメガバル）領域での高温実験を実現し、地球の核の物性を直接測定する必要がある。またその実現のためにはナノテクノロジーや放射光物理学との融合的研究が必要である。

また地球の温度構造を考える際には、核だけでなくマントルについての理解も必要である。マントルの主要元素となる鉄(Fe)とマグネシウム(Mg)のマントル鉱物間でのFe-Mg元素分配関係は鉱物の電気伝導度や熱伝導度、密度、融点といった物性値を変化させる

ため重要である。特にマンツルの主要構成物質である (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> ペロブスカイト (Pv) 相およびポストペロブスカイト (PPv) 相と (Mg, Fe)O フェロペリクレス (Fp) 相との間の Fe-Mg 元素分配がマンツル全体の物性を決めているため重要である。Fe-Mg 分配関係は分配係数  $K_D$  ( $K_D^{Pv/Fp} = X_{Fe}^{Pv} X_{Mg}^{Fp} / X_{Mg}^{Pv} X_{Fe}^{Fp}$ ,  $X_i^A$  is the mole fraction of the component i (=Mg, Fe) in phase A (=Pv (or PPv), Fp)) によってあらわされる。しかし、分配係数  $K_D$  の圧力依存性やマンツル最下部圧力 (136 GPa) での値は研究例も少なく (Kobayashi et al., 2005; Murakami et al., 2005 等)、先行研究の間で結果が一致していないという問題がある。

## 2. 研究の目的

(1) 地球の核に相当する温度・圧力の同時実現を目的として高温高压実験における技術開発を行う。集束イオンビーム加工機を用いた実験試料及びガスケット材の加工法を開発する。

(2) 鉄-軽元素系合金の融点の圧力依存性は、融点以下の温度での結晶構造によって変化するため、超高压条件下における鉄-軽元素系合金の結晶構造の決定は重要である。地球の核に相当する 136 GPa 以上から 200 GPa 領域での核を構成する物質 (鉄-軽元素系合金) の物性測定と融点測定を目的として、Fe-Ni-S 系、Fe-S 系、Fe-Ni-Si 系、Fe-Si 系について核に相当する圧力での実験を行う。

(3) 地球の温度構造を考える際にはマンツルの物性の理解も必要である。マンツルの主要構成物質である (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> ペロブスカイト (Pv) 相およびポストペロブスカイト (PPv) 相と (Mg, Fe)O フェロペリクレス (Fp) 相との間の Fe-Mg 元素分配について、マンツル最下部条件までの圧力依存性と、先行研究での結果の不一致を説明するために系全体の鉄の量に対する組成依存性を調べる。

## 3. 研究の方法

超高压高温実験には、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた。(2) の鉄-軽元素系合金を用いた実験では核に相当する圧力を発生させるため、先端径 30 - 100  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドアンビルを使用した。また (3) のマンツル鉱物中の元素分配実験ではマンツル最下部相当の圧力を発生させるために 100 - 150  $\mu\text{m}$  の先端径を持つダイヤモンドアンビルを使用した。高压下で試料を保持するガスケット材には初期厚さ 250  $\mu\text{m}$  のレニウムの板を用い、ダイヤモンドアンビルで厚さ 20 - 50  $\mu\text{m}$  まで型押しした後、レーザーまたは集束イオンビーム加工機を用いて直径 14 - 100  $\mu\text{m}$  の穴を中心に開け試料室とした。

高压下における試料の結晶構造、密度、圧

縮率を測定するために、大型放射光施設 SPring-8 の BL10XU において粉末 X 線回折実験を行った。高温下での測定には波長 1.064  $\mu\text{m}$  の Nd:YAG レーザーおよびファイバーレーザーを使用して試料を加熱した。

回収相の同定および組成分析のために、高温高压実験の回収試料を集束イオンビーム加工機で約 100 nm の厚さまで薄膜化し、分析透過型電子顕微鏡を用いて分析した。

また (2) (3) の研究で共通して、NaCl を断熱材兼圧媒体として用いた。また NaCl は圧力決定のための標準物質としても用いた。それぞれの研究で使用した実験試料は以下のとおりである。

(2) Fe-Ni-S 系では、高压下で合成される (Fe, Ni)<sub>3</sub>S をマルチアンビル高压発生装置を用いて 21 GPa, 900°C において合成し、それを出発物質とした。Fe-S 系では、全体として硫黄の量が 8wt.% になるようにした Fe と FeS の混合物質、および同じく高压合成した Fe<sub>3</sub>S 相を用いた。混合比は、Fe-Ni-Si 系では、Fe-9.6wt.%Ni-4.0wt.%Si を、Fe-Si 系では Fe-4.0wt.%Si を用いた。Fe-Ni-S 系および Fe-S 系、Fe-Ni-Si 系での試料の切り出しには集束イオンビーム加工機を用いた (次項目参照)。

(3) マンツル鉱物間の元素分配実験にはサンカルロス産のオリビン (Mg<sub>0.88</sub>, Fe<sub>0.12</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を用いた。この鉱物は高压下で Pv 相または PPv 相と Fp 相に分解する。この他系全体の鉄の量に対する分配係数の変化をみるために、雰囲気制御された電気炉で 1300°C において合成した輝石 (Mg<sub>0.88</sub>, Fe<sub>0.12</sub>)SiO<sub>3</sub> と MgO を 1 : 1 で混合した混合粉末を用いた。

## 4. 研究成果

(1) レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルによる高温高压実験の試料は非常に微小であり、特にレーザーによって高温になった部分は数 10  $\mu\text{m}$  程度の大きさしかない。従って回収試料の加工および分析は困難であった。本研究では半導体分野で広く使われているナノテクノロジーの一つである集束イオンビーム加工機を用いることで微小試料の正確な加工を可能にした (境, 2008 等)。これにより (3) のマンツル鉱物間の元素分配研究において回収試料の組成分析が可能になった。またこの手法の地球科学への応用の有用性の発展として、実験後の試料加工だけでなく実験前の準備段階にも応用することで、(2) の核の研究において 200-300GPa 以上の圧力での実験に必要なガスケット材への 20  $\mu\text{m}$  程度の試料室の作成 (図 1) と、幅 10  $\mu\text{m}$ 、厚さ 5  $\mu\text{m}$  程度の微小試料の作成 (図 2) に成功した。これにより 200 GPa を超える圧力での高温実験が可能になった。

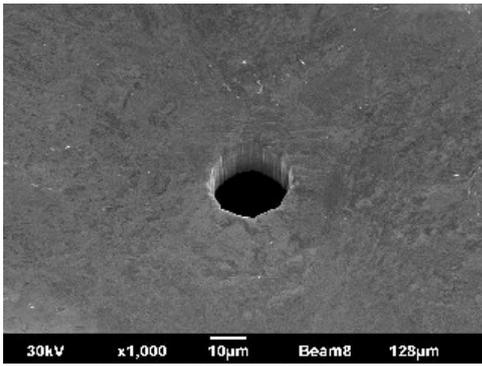


図1 微小試料室の作成例

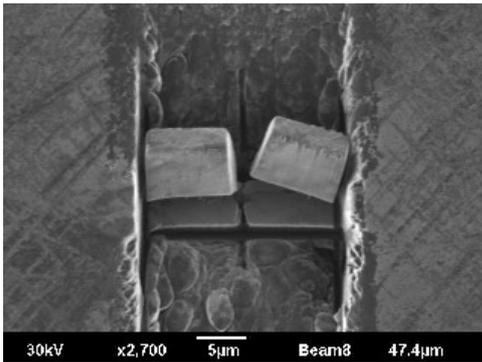


図2 微小試料の作成例

(2) Fe-Ni-S系、Fe-S系、Fe-Ni-Si系、Fe-Si系について核に相当する圧力での実験を行った。

Fe-Ni-S系では21 GPa以上の高圧下においてのみ安定となる $(\text{Fe, Ni})_3\text{S}$ 相の安定性について264 GPa, 1940 Kまで調べた。大型放射光施設SPring-8のBL10XUにおける高温高圧その場粉末X線回折実験により、64 GPa, 2350 Kにおいて完全なメルト状態にある試料からのX線回折線の取得に成功した。また200GPa, 2550 Kにおいて急冷後にX線回折スポットの増加がみられ高温時に部分的融解があった可能性があること、また264GPa, 1940 Kでは固相状態であることが分かった(Sakai et al., 2009 In preparation)。

Fe-S系では44GPaと200GPaにおいて融解実験を行った。200GPaにおいて、室温での回折線と比較して2300, 2700, 3000Kと温度をあげるにつれて試料からのX線回折スポットの減少を確認した。さらに急冷後のX線回折スポットの増加が確認され、融解の可能性が示された。また200 GPaまでの圧力では、Fe-rich相と $\text{Fe}_3\text{S}$ 相が安定であることが確認された(Kamada et al., In preparation)。

Fe-Si系では242 GPa, 3400 Kおよび257GPa, 2400 Kまでhcp構造が安定であることを明らかにした(Asanuma et al., 2008)。

Fe-Ni-Si系では、373 GPaまでの圧縮実験に成功した。この圧力は地球中心圧力360 GPaを超えるものであり、常温においてはこの圧

力までhcp構造が安定であることが明らかになった(Asanuma et al., In preparation)。

(3) Pv-Fp間では圧力が上昇するとともに、Fp相中の鉄に見られるスピン転移の進行に対応して分配係数の減少がみられ(図3)、鉄がFp相により分配されることが分かった(Sakai et al., 2009 In press)。また系全体の鉄の量に対する組成依存性はFp相中の鉄に見られるスピン転移が完了する100GPaにおいても、23 GPaでの組成依存性(Katsura et al., 2005)と大きく変わらないことが明らかになった。一方でPPv-Fp間のFe-Mg分配関係はPv-Fp間の場合よりも系全体の鉄の量に対して大きな組成依存性を持つことが明らかになった(Sakai et al., 2009 under revision)。先行研究でみられたマントル最下部条件での分配係数 $K_D$ の不一致はこの組成依存性で説明できる可能性がある。

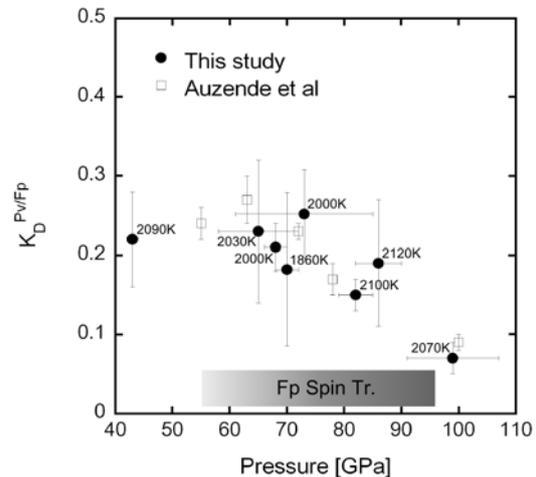


図3 分配係数の圧力依存性(Sakai et al., 2009)

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① Sakai, T., Ohtani, E., Terasaki, H., Sawada, N., Kobayashi, Y., Miyahara, M., Nishijima, M., Hirao, N., Ohishi, Y., Kikegawa, T., Fe-Mg partitioning between perovskite and ferropericlasite at the lower mantle. *Am. Mineral.*, 2009 (IN PRESS). 査読あり
- ② Ohtani, E. and Sakai, T. Recent advances in the study of mantle phase transitions. *Phys. Earth Planet. Int.*, 170, 240-247, 2008. 査読あり
- ③ Asanuma, H., Ohtani, E., Sakai, T., Terasaki, H., Kamada, S., Hirao, N.,

- Sata, N., Ohishi, Y., Phase relations of Fe-Si alloy up to core conditions: Implications for the Earth inner core. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L12307, doi:10.1029/2008GL033863, 2008. 査読あり
- ④ Sakai, T., Kamada, S., Terasaki, H., Ohtani, E., Hidetoshi, A., Hirao, N.: Phase relation of Fe-Ni-S ternary system at the core pressure and temperature. SPring-8 User Experimental Report, 2008A1601, 2008. 査読なし
- ⑤ Ohtani, E., Asanuma, H., Terasaki, H., Sakai, T., Kamada, S., Sawada, N., Kondo, T., Hirao, N., Study of high pressure phases of iron-nickel-silicon alloy at Multi-mega bar pressure and high temperature. SPring-8 User Experimental Report, 2008A1144, 2008. 査読なし
- ⑥ Sakai, T., Kamada, S., Terasaki, H., Ohtani, E., Murakami, M., Hidetoshi, A., Hirao, N.: Melting temperature and the crystal structure of Fe-Ni-S system at multi-megabar pressure. SPring-8 User Experimental Report, 2008B1625, 2008. 査読なし
- ⑦ Miyahara, M., Sakai, T., Ohtani, E., Kobayashi, Y., Kamada, S., Kondo, T., Nagase, T., Yoo, J-H., Nishijima M., and Vashaei, Z., The application of FIB system to ultra-high pressure Earth science, *The Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 103, 88-93, 2008. 査読あり
- ⑧ 境毅, FIB法によるDAC試料のTEM薄膜試料作製, 高圧力の科学と技術, 18, 38-43, 2008. 査読あり
- [学会発表] (計18件)
- ① Ohtani, E., Sakai, T., Mg-Fe Partitioning between lower mantle minerals and their spin transitions. American Geophysical Union (AGU) Fall meeting, MR23A-01, Moscone Convention Center, San Francisco, California, USA, December 15-19, 2008. (INVITED)
- ② Sakai, T., Kamada, S., Terasaki, H., Ohtani, E., Hirao, N., Asanuma, H., Sata, N., Ohishi, Y., Phase stability of (Fe,Ni)3S at the core pressure conditions. American Geophysical Union (AGU) Fall meeting, MR41A-1782, Moscone Convention Center, San Francisco, California, USA, December 15-19, 2008.
- ③ Kamada, S., Terasaki, H., Sakai, T., Ohtani, E., Miyahara, M., Asanuma, H., Hayashi, H., Kikegawa, T., Ohishi, Y., Hirao, N., Sata, N., Phase and Melting Relations of Fe-S System up to the Outer Core Conditions. American Geophysical Union (AGU) Fall meeting, MR41A-1783, Moscone Convention Center, San Francisco, California, USA, December 15-19, 2008.
- ④ Asanuma, H., Ohtani, E., Sakai, T., Terasaki, H., Kamada, S., Hirao, N., Sata, N., Ohishi, Y., Phase relations of Fe-Si alloy up to core conditions: Implications for the Earth inner core. American Geophysical Union (AGU) Fall meeting, MR41A-1784, Moscone Convention Center, San Francisco, California, USA, December 15-19, 2008.
- ⑤ 境毅, 鎌田誠司, 大谷栄治, 寺崎英紀, 宮原正明, 西嶋雅彦, 平尾直久, 佐多永吉, 大石泰生, マルチメガバール領域での(Fe,Ni)3S構造安定性, 第49回高圧討論会, 3B03, 姫路市, 姫路商工会議所, 2008年11月12-14日
- ⑥ 鎌田誠司, 寺崎英紀, 境毅, 大谷栄治, 宮原正明, 浅沼英利, 亀卦川卓美, 大石泰生, 平尾直久, 佐多永吉, 地球核条件までの鉄-硫黄系の相平衡と融解関係, 第49回高圧討論会, 3B02, 姫路市, 姫路商工会議所, 2008年11月12-14日
- ⑦ Asanuma, H., Ohtani, E., Sakai, T., Terasaki, T., Kamada, S., Hirao, N., Sata, N., Ohishi, Y., Phase relations of Fe-Si alloy up to core conditions, 日本地球惑星科学連合2008年大会, I128-015, 幕張メッセ国際会議場、千葉市, 2008年5月25-30日
- ⑧ Kamada, S., Terasaki, H., Ohtani, E., Sakai, T., Kikegawa, T., Ohishi, Y., Hirao, N., Sata, N., Phase relation of Fe-FeS system under the core conditions, 日本地球惑星科学連合2008年大会, I128-016, 幕張メッセ国際会議場、千葉市, 2008年5月25-30日
- ⑨ Sakai T., Ohtani E., Miyahara M., Nishijima M., Terasaki H., Kondo T., Kikegawa T., Hirao N., Ohishi Y., Fe-Mg partitioning between perovskite, post-perovskite, and ferropericlasite at the lowermost mantle, American Geophysical Union (AGU) Fall meeting, MR31B-0365, Moscone West and Moscone South, San Francisco, California, USA, December 10- December 14, 2007.
- ⑩ Asanuma, H., Ohtani, E., Sakai, T.,

- Terasaki, H., Kamada, S., Kondo, T., Kikegawa, T., Melting curve of iron-silicon alloy to the core-mantle boundary pressure and the thermal structure of the Earth's core, American Geophysical Union (AGU) Fall meeting, MR31B-0369, Moscone West and Moscone South, San Francisco, California, USA, December 10- December 14, 2007.
- ⑪ Sakai, T., Ohtani, E., Miyahara, M., Nishijima, M., Terasaki, H., Kondo, T., Kikegawa, T., Hirao, N., Ohishi, Y., Partitioning of iron between perovskite, post-perovskite, and ferropericlasite up to 154 GPa and 2000 K, International workshop on Synchrotron high-pressure mineral physics and materials science, The Advanced photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois USA, December 6- December 7, 2007.
- ⑫ 西嶋雅彦, 亀卦川卓美, 平尾直久, 佐多永吉, 大石泰生, マントル最下部における珪酸塩-酸化物間のFe-Mg分配関係, 第48回高压討論会, 3P40, 倉吉市, 倉吉パークスクエア, 11月20-22日, 2007.
- ⑬ 鎌田誠司, 寺崎英紀, 境毅, 大谷栄治, 亀卦川卓美, 大石泰生, 平尾直久, 佐多永吉, 鉄-硫黄系の高温高压下におけるサブソリダス相, 第48回高压討論会, 1P32, 倉吉市, 倉吉パークスクエア, 11月20-22日, 2007.
- ⑭ Miyahara, M., Sakai, T., Ohtani, E., Uehara, S., El Goresy, A., Kamada, S., Kondo, T., Nagase, T., Nishijima, M., Vashaei, Z., Yoo, J.H., Kitagawa, R., The application of a FIB-TEM/STEM work to the earth and planetary science, The 21st Century COE [Earth Science] International Symposium "Dynamic Earth: its origin and future", SD-P02, Sendai city war reconstruction memorial hall, Sendai, Japan, September 18- September 21, 2007.
- ⑮ 境毅, 大谷栄治, 宮原正明, 西嶋雅彦, 近藤忠, 亀卦川卓美, ポストペロブスカイトとフェロペリクレーズの元素分配～マントル最下部の構造への適用 (Element partitioning between post-perovskite and ferropericlasite and implication to the lowermost mantle structure), 日本地球惑星科学連合 2007年大会, I128-015, 幕張メッセ 国際会議場, 千葉市, 5月19-24日, 2007.
- ⑯ 境毅, 大谷栄治, 寺崎英紀, 宮原正明, 宮原正明, 境毅, 大谷栄治, 小林祐介, 鎌田誠司, 近藤忠, 西嶋雅彦, 長瀬敏郎, The FIB milling of LHDAC sample for TEM, EMPA and SEM analyses, 日本地球惑星科学連合 2007年大会, I128-P025, 幕張メッセ 国際会議場, 千葉市, 5月19-24日, 2007.
- ⑰ Miyahara, M., Sakai, T., Ohtani, E., Kobayashi, Y., Kamada, S., Kondo, T., El Goresy, A., Nagase, T., Yoo, J.-H., Masahiko, N., Vashaei, Z., The application of FIB system to high-pressure earth science, 7th High Pressure Mineral Physics Seminar, P1-29, Matsushima, Japan, 8-12, May, 2007.
- ⑱ Asanuma, H., Ohtani, E., Sakai, T., Kamada, S., Terasaki, H., Kondo, T., Kikegawa, T., Melting curve of Fe-Si alloy up to core-mantle boundary pressure, 7th High Pressure Mineral Physics Seminar, P2-24, Matsushima, Japan, 8-12, May, 2007.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

境毅 (SAKAI TAKESHI)

東北大学・国際高等研究教育機構・助教

研究者番号: 90451616