

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800291

研究課題名(和文)核条件における鉄・鉄 軽元素系合金の融解関係

研究課題名(英文)Melting relationships in the Fe-light elements system under outer core conditions

研究代表者

鎌田 誠司(Kamada, Seiji)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：30611793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンドアンビルセルを用いて地球核物理的性質を研究した。放射光を用いて試料の構造や電子状態に関する情報を得るためにその場観察実験を行った。本研究では鉄-硫黄系において200 GPaを超える条件において安定な相や融解関係を調べ、Fe<sub>3</sub>Sが230 GPa、3000 Kまでは安定であることが分かった。また、圧力媒体についてその静水圧性を調べ、KClやKBrがよい圧媒体であることが分かった。メスバウア分光法や非弾性X線散乱法を用いて、Fe<sub>3</sub>Sの磁性や音速、Fe<sub>0</sub>の電子状態を室温から高温まで調べた。

研究成果の概要(英文)：I have studied the physical properties of the Earth's core using a diamond anvil cell. I used synchrotron radiation in order to know crystal structures, states of electron of Fe, and sound velocities of samples. The phase relationships in the Fe-S system were investigated over 200 GPa and Fe<sub>3</sub>S was stable up to 230 GPa and 3000 K. I investigated pressure distribution in the alkali halides such as KBr, KCl, and NaCl under high pressure. KCl and KBr seem to be good pressure media and thermal insulators. The magnetic property of Fe<sub>3</sub>S were studied using Synchrotron Mossbauer Spectroscopy and its magnetic property disappeared above 20 GPa. The sound velocities of Fe<sub>3</sub>S were measured based on inelastic X-ray scattering up to 50 GPa and 1900 K in order to discuss the Martian core. Electronic state of Fe in Fe<sub>0</sub> was also investigated based on Synchrotron Mossbauer Spectroscopy under high pressure and temperature.

研究分野：高温高压地球物質科学

キーワード：地球核 圧力媒体 静水圧性 高压高温 放射光 ダイヤモンドアンビルセル

### 1. 研究開始当初の背景

地震学的な研究から地球内部構造は大きく分類すると表層から地殻、マントル、核から成る。地球中心に存在する核は、地球の半径に対しておおよそ半分の大きさを持ち、おもに鉄と5%程度のニッケルからなると推定されている。さらに核は、液体である外核と固体である内核に分けられる。また核相当の圧力・温度条件下では核の密度が純鉄の密度よりも小さい。そのため、地球核には密度を下げる元素(軽元素:水素・炭素・酸素・珪素・硫黄など)が含まれると考えられている(e.g., Poirier, 1994)。特に硫黄は、マントル中に欠乏しているため核に取り込まれた可能性(Murthy and Hall, 1970)があり、比較的低い圧力条件から鉄と反応し、さらに鉄の密度を下げることから非常に有力な軽元素の候補である。したがって、鉄-硫黄系の相平衡やその圧縮挙動が研究され、核の組成や温度などが議論された(e.g., Chen et al., 2007; Kamada et al., 2010; 2012)。密度や組成を議論するために、室温や高温での圧縮挙動(e.g., Chen et al., 2007)や音速測定(e.g., Badro et al., 2007)が行われた。また地球核の温度構造を明らかにするために、融解関係も調べられた(e.g., Campbell et al., 2007; Kamada et al., 2012)。核物質の相平衡や圧縮挙動などの研究は内核に相当する圧力条件まで行われてきた(e.g., Tateno et al., 2010; Sakai et al., 2012)。

しかしながら、融解関係に関して、最大で外核までの圧力条件(200 GPa以下)までしか行われていない(e.g., Kamada et al., 2012)。そのため、図1に示したように地球内部の温度構造の推定は、内核外核境界条件で2000 K程度の幅を持つ。現在までに内核外核条件で核物質を融解させた研究例はなく、これを実験的に行なうことは非常に重要である。

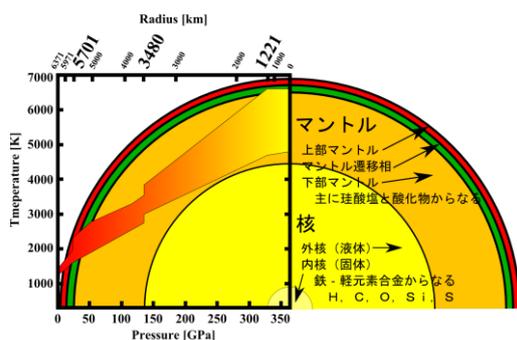


図1. 地球内部の温度分布とその構造 (after Poirier, 2000)

### 2. 研究の目的

これまでに鉄-硫黄系の相関係を220 GPaまで、融解関係を180 GPaまで明らかにした(Kamada et al., 2010; 2012)。これらの研究から核の軽元素が硫黄のみの場合についてより正確な内核外核境界温度や外核の温度構造を推定した。しかしながら、180 GPaまでと内核外核条件のおよそ半分の圧力であるので、内核外

核条件での融点を見積もるためには大きな外挿が必要であった。そのため、推定される内核外核の温度に誤差がどうしても含まれてしまう。本研究では、内核外核条件で実験的に直接融解温度を明らかにすることを目的とした。

200 GPaを超えるような高圧力を発生すると、断熱層が加圧により圧縮され薄くなり加熱効率が悪いため5000 Kを超えるような高温を発生させることができないことである。そのため、鉄-硫黄系の融解関係を調べると同時により有効な断熱材を検討した。今まで用いた NaCl に加えて、より柔らかい物質である KBr や KCl といったアルカリハライドを断熱材に用いて、より効率のよい加熱ができる物質を明らかにした。これらの物質を圧媒体に用いた場合、どのような応力場が発生し静水圧性はどの程度であるかも調べた。

上記で調べた圧媒体を用いて、核物質の音速測定も行なった。またや放射光メスバウア分光法を用いて鉄の電子状態を調べた。これらは地球型惑星核の物性を調べる目的で行なった。

### 3. 研究の方法

高温高圧下での相平衡実験や音速測定に用いた試料は、東北大学設置に大型マルチアンビルプレスで合成した Fe<sub>3</sub>S である。また、放射光メスバウア分光用には<sup>57</sup>Feに富化した Fe<sub>3</sub>S をダイヤモンドアンビルセル内にて合成した。<sup>57</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を FeO へ還元させてメスバウア分光測定を行なった。

高温高圧その場観察は大型放射光施設 SPring-8にて行なった。ビームライン BL10XU に高圧発生させた圧力装置ダイヤモンドアンビルセルを持ち込み、高温下で X 線を照射させ、回折パターンを取得した。また、放射光メスバウア分光法でも同じく BL10XU を用いた。核物質の音速測定にはビームライン BL35XU にて行なった。試料との相互作用によって非弾性散乱した X 線を検出し、音速を求めた。

高温高圧その場実験では、ダイヤモンドアンビルセルに封入した試料に、まず室温下で目的圧力まで圧力を加えたのち、レーザーを用いて加熱を行なった。加熱は試料中の鉄や金が吸収しやすい波長である 1 μm 程度のものを用いた。圧力測定は、圧力媒体である NaCl、KCl、KBr や金の状態方程式を用いた。温度は加熱された試料から放射される輻射光を観測し、黒体放射(プランク則)に基づいて温度を決定した。

### 4. 研究成果

室温高圧下における試料中に発生する圧力分布と圧媒体の関係を調べた研究では、圧媒体として KBr、KCl、NaCl と変えて行なった。これらは固体であるが比較的柔らかく、化学的にも安定なので高圧実験の圧媒体としてよく用いられる。実験条件は常圧から 70 GPa

までにおいて X 線回折パターンを取得した。2~3 GPa 間隔で加圧して圧媒体に挟まれた金箔に発生する圧力を調べた。圧力は金の状態方程式を利用して圧力分布を調べた。50 と 70 GPa において試料を 1800 K 程度で加熱し、金にかかっている応力を除くように努め、圧力分布の大きさが減少した。KBr、KCl、NaCl では圧力分布に大きな差はなかったが、加熱のしやすさでは KBr、KCl が NaCl よりもよかった。加熱によって、KBr や KCl ではよくしたがって、高圧高温実験には KBr や KCl の方が圧媒体として優れていることが分かった。加えて、平均原子量が KBr より KCl の方が小さいので X 線回折が弱いため、試料からの回折パターンを鮮明に得たい場合は KCl の方が圧媒体としてよいと考えられる。

相平衡実験では、圧力媒体として KBr を用いて Fe<sub>3</sub>S の安定性について調べた。圧力条件は 200 GPa を超える条件で行なった。200~230 GPa の範囲で 3000 K 程度まで加熱を行なった。高温下で X 線回折パターンを取得した結果、実験条件範囲では Fe<sub>3</sub>S が安定であることが分かった。この実験では 200 GPa 以上に加圧した後に加熱を行なっても Fe<sub>3</sub>S の結晶性が悪いという問題があった。そこで、180 GPa くらいまで加圧した後、加熱を行ない結晶性の改善を試みた結果、200 GPa 以上でも回折パターンが見えるようになった。今後は、さらに高い圧力を目指して実験を行なっていく、地球核の温度構造へ制約を与えていきたい。

放射光メスバウア分光測定では、試料から得られるガンマ線が弱いためダイヤモンドや圧媒体によって吸収され強度が落ちるため、圧力媒体として KCl や小さいダイヤモンドを用いた。FeO に関しては 40 GPa において室温下で測定した結果磁気分裂したピークが観測され、2000 K 程度で加熱したところ磁気分裂したピークに加えて非磁性のダブルレットが観察された。高圧室温下で磁性を持っていた FeO は、高温下では磁性が無くなることが分かった。また、Fe<sub>3</sub>S については、40 GPa 程度から 5 GPa 程度まで減圧しながら測定を行なった結果 20 GPa 以下では磁性を持ち、20 GPa 以上では磁性を持たないことが分かった。

非弾性 X 線散乱を用いた音速測定では、25~50 GPa の圧力範囲で測定を行ない、室温、1600 K、1900 K の温度において測定を行なった。得られたデータは現在解析中である。今後は火星型惑星核内部の構造理解へと議論を進めていく。

#### <引用文献>

Campbell et al., PEPI, 162, 2007, 119-128.  
Chen et al., PNAS, 104(22), 2007, 9162-9167.  
Badro et al., EPSL, 254, 2007, 233-238.  
Kamada et al., EPSL, 294, 2010, 94-100.  
Kamada et al., EPSL, 359-360, 2012, 26-33.  
Murthy and Hall, PEPI, 2, 1970, 276-282.

Poirier, PEPI, 85, 1994, 319-337.  
Sakai et al., JGR, 117, 2012, B02210.  
Tateno et al., Science, 330, 2010, 359.

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

- ① Hamada, M., Kamada, S., Ohtani, E., Mitsui, T., Masuda, R., Sakamaki, T., Suzuki, N., Maeda, F., Akasaka, M., Magnetic and spin transitions in wüstite: A synchrotron Mössbauer spectroscopic study, Physical Review B, 査読有, 93, 155165, 2016.
- ② Sakamaki, T., Ohtani, E., Fukui, H., Kamada, S., Takahashi, S., Sakairi, T., Takahata, A., Sakai, T., Tsutsui, S., Ishikawa, D., Shiraishi, R., Seto, Y., Tsuchiya, T., Baron, A.Q.R., Constraints on Earth's inner core composition inferred from measurements of the sound velocity of hcp-iron in extreme conditions, Science Advances, 査読有, 2(2), e1500802, 2016.
- ③ Yoshino, T., Kamada, S., Zhao, C., Ohtani, E., Hirao, N., Electrical conductivity model of Al-bearing bridgmanite with implications for the electrical structure of the Earth's lower mantle, Earth and Planetary Science Letters, 査読有, 434, 208-219, 2016.
- ④ Ohtani, E., Mibe, K., Sakamaki, T., Kamada, S., Takahashi, S., Fukui, H., Tsutsui, S., Baron, A.Q.R., Sound velocity measurement by inelastic X-ray scattering at high pressure and temperature by resistive heating diamond anvil cell, Russian Geology and Geophysics, 査読有, 56(1-2), 190-195, 2015.
- ⑤ Ohtani, E., Amaike, Y., Kamada, S., Sakamaki, T., Hirao, N., Stability of hydrous phase H MgSiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> under lower mantle conditions, Geophysical Research Letters, 査読有, 41, 8283-8287, 2014.
- ⑥ Watanabe, K., Ohtani, E., Kamada, S., Sakamaki, T., Miyahara, M., Ito, Y., The abundance of potassium in the Earth's core, Physics of the Earth and Planetary Interiors, 査読有, 237, 65-72, 2014.
- ⑦ Kamada, S., Ohtani, E., Terasaki, H., Sakai, T., Takahashi, S., Hirao, N., Ohishi, Y., Equation of state of Fe<sub>3</sub>S at room temperature up to 2 megabars, Physics of the Earth and Planetary Interiors, 査読有, 228, 106-114, 2014.
- ⑧ Kamada, S., Ohtani, E., Fukui, H., Sakai, T., Terasaki, H., Takahashi, S., Shibazaki, Y., Tsutsui, S., Baron, A.Q.R., Hirao, N., Ohishi, Y., The sound velocity measurements of Fe<sub>3</sub>S, American Mineralogist, 査読有, 99, 98-101, 2014.
- ⑨ Ohtani, E., Shibazaki, Y., Sakai, T., Mibe, K., Fukui, H., Kamada, S., Sakamaki, T.,

Seto, Y., Tsutsui, S., Baron, A.Q.R., Sound velocity of hexagonal close-packed iron up to core pressures, Geophysical Research Letters, 査読有, 40, 5089-5094, 2013.

- ⑩ Fukui, H., Sakai, T., Sakamaki, T., Kamada, S., Takahashi, S., Ohtani, E., Baron, Alfred Q.R., A compact system for generating extreme pressures and temperatures: An application of laser-heated diamond anvil cell to inelastic X-ray scattering, Review of Scientific Instruments, 査読有, 84, 113902, 2013.

〔学会発表〕(計16件)

・招待講演

- ① 鎌田誠司, 鈴木那奈美, 前田郁也, 寺崎英紀, 大谷栄治, 平尾直久, 大石泰生, 福井宏之, Alfred Q.R. Baron, 鉄-軽元素系の融解関係と地球核の温度構造, 固体フォーラム, 東京大学, 東京, 2015年12月12日, 招待講演.
- ② 鎌田誠司, 坂入崇紀, 高畑明拓, 小林幸太, 高橋豪, 寺崎英紀, 大谷栄治, 平尾直久, 大石泰生, 高压下における鉄-軽元素系の融解関係: 地球核の温度構造への応用, 第56回高压討論会, 広島, 2015年11月10~12日, 招待講演.
- ③ 鎌田誠司, BL10XUメスバウア複合測定, SPring-8「地球惑星科学」「高压部室科学」合同研究会, 東京, 2014.09.12-13, 招待講演.

・口頭発表(国際学会)

- ④ Kamada, S., Sakairi, T., Takahata, A., Kobayashi, K., Takada, H., Takahashi, S., Terasaki, H., Ohtani, E., Hirao, N., Ohishi, Y., “Melting relationships of the Fe-light elements systems under high pressures”, Advances in high Pressure Research II: Deepest Understanding – 2015, Novosibirsk-Irkutsk, Russia, Aug. 29-Sept. 4, 2015.
- ⑤ Kamada, S., Ohtani, E., Terasaki, H., Sakai, T., Takahashi, S., Fukui, H., Baron, A.Q.R., Hirao, N., Ohishi, Y., “Sound velocities and densities of Fe<sub>3</sub>S at high pressure”, Advances in High Pressure Research: Breaking scales and horizons (Joint Research Projects/Seminars, JSPS), Novosibirsk Russia, Sept. 22-26, 2014.
- ⑥ Kamada, S., Ohtani, E., Fukui, H., Sakai, T., Terasaki, H., Shibazaki, Y., Tsutsui, S., Baron, A.Q.R., Hirao, N., Ohishi, Y., VP and EOS of Fe<sub>3</sub>S. Workshop on Elastic Properties of Iron in Extreme Conditions, Hyogo, Feb. 25-26, 2014.
- ⑦ Kamada, S., Ohtani, E., Terasaki, H., Sakai, T., Fukui, H., Takahashi, S., Baron, A., Hirao, N., Ohishi, Y., Amount of sulfur in the inner core based on sound velocities and EOS of Fe<sub>3</sub>S at high pressure. Japan

Geoscience Union Meeting 2013, Makuhari, May 20-25, 2013.

- ⑧ Kamada, S., Ohtani, E., Terasaki, H., Sakai, T., Takahashi, S., Fukui, H., Baron, A.Q.R., Hirao, N., Ohishi, Y., “Amount of sulfur in the inner core based on sound velocities and EOS of Fe<sub>3</sub>S at high pressures”, JpGU 2013 meeting, Makuhari, Chiba, 2013.05.19-24.

・ポスター発表(国際学会)

- ⑨ Kamada S., Maeda F., Takahata A., Amaike Y., Ohtani E., Hirao N., Ohishi Y., “Hydrostaticity and equation of states of NaCl, KCl, KBr up to 70 GPa at room temperature”, Japan Geoscience Union Meeting 2015, Chiba, May 24 - May 28, 2015.

・口頭発表(国内学会・シンポジウム)

- ⑩ 鎌田誠司, 鈴木那奈美, 前田郁也, 寺崎英紀, 大谷栄治, 平尾直久, 大石泰生, 福井宏之, Alfred Q.R. Baron, 「放射光を用いて探る地球内部物質」, 東北大学, 仙台, 第5回ワークショップ「光・量子ビームを用いた地球惑星科学の新展開」2016年1月5-6日.
- ⑪ 鎌田誠司, 平尾直久, 鈴木那奈美, 前田郁也, 濱田麻希, 大谷栄治, 大石泰生, 増田亮, 三井隆也, 「高压下における放射光メスバウア分光法を用いた Fe<sub>3</sub>S の磁性転移と FeO の電子状態」, 日本鉱物科学会 2015 年年会・総会, 東京, 2015年9月25-27日.
- ⑫ 鎌田誠司, 前田郁也, 高畑明拓, 天池洋平, 大谷栄治, 平尾直久, 大石泰生, 「70 GPaまでのアルカリハライドの静水圧性と状態方程式」, 第55回高压討論会, 3A08, 徳島大学, 徳島, 2014年11月22日~24日.
- ⑬ 鎌田誠司, 大谷栄治, 平尾直久, 鈴木那奈美, 寺崎英紀, 高橋豪, 福井宏之, 濱田麻希, Baron, A.Q.R., 増田亮, 三井隆也, 大石泰生, 「高压下での Fe<sub>3</sub>S の磁性的弾性的特徴: 地球型惑星核への応用」, 月・火星・水星内部研究会, 大阪, 2014年9月.
- ⑭ 鎌田誠司, 平尾直久, 濱田麻希, 鈴木那奈美, 大谷栄治, 大石泰生, 増田亮, 三井隆也, 「Fe<sub>3</sub>S, FeO, 天然アルマンディンの放射光メスバウア測定」, JpGU Meeting 2014, パシフィコ横浜, 横浜, 2014年4月28日~5月2日.

・ポスター発表(国内学会・シンポジウム)

- ⑮ 鎌田誠司, 平尾直久, 大谷栄治, 濱田麻希, 鈴木那奈美, 前田郁也, 大石泰生, 増田亮, 三井隆也, 「放射光メスバウア分光と XRD を用いた地球物質の高温高压その場観察」, SPring-8 シンポジウム 2015, 九州大学伊都キャンパス, 2015年9月13日-14日.

- ⑩ 鎌田誠司, 平尾直久, 大谷栄治, 浜田麻希, 鈴木那奈美, 前田郁也, 大石泰生, 増田亮, 三井隆也, 「放射光メスバウア分光と XRD 同時測定による鉄の電子状態と結晶構造」, SPring-8 シンポジウム 2014, 東京, 2014 年 9 月.

その他共著発表など (計 66 件)

招待・基調講演 (計 4 件)  
国際学会  
口頭発表 (計 22 件)  
ポスター発表 (計 14 件)  
国内学会・シンポジウム  
口頭発表 (計 19 件)  
ポスター発表 (計 7 件)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

鎌田誠司 (KAMADA Seiji)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：30611793

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし