

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21740374

研究課題名（和文） マルチメガバール領域での圧カスケールの確立と地球中心核像の再構築

研究課題名（英文） The pressure scale at multimegabar and the implication to the center 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（和文）：

地球の核に相当する圧力である数百万気圧という圧力領域で、実験に使用できる圧カスケールを確立した。これを踏まえたうえで、地球核を構成すると考えられる Fe、Fe<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub>、Fe<sub>87.9</sub>Ni<sub>14.4</sub>Si<sub>7.7</sub>、Fe<sub>88.1</sub>Ni<sub>9.1</sub>S<sub>2.8</sub> といった合金の 300 万気圧に及ぶ高圧下における結晶構造や結晶軸比の温度依存性、圧縮率を調べた。その結果、地球内核は hcp 構造の合金で構成されている可能性が高いこと、内核の地震波速度異方性が、地球の自転軸方向に結晶の c 軸方向が選択配向することで説明されうること、内核に硫黄が含まれる場合はその密度は hcp-Fe-5 at.% Ni-4.8-7.3 at.% S の組成で説明されうることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We compressed NaCl-B2 to 304 GPa and presented a pressure scale based on the Birch-Murnaghan and Vinet equations of state for this phase. The phase relations of Fe, Fe<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> and Fe<sub>87.9</sub>Ni<sub>14.4</sub>Si<sub>7.7</sub> were investigated up to 273(6) GPa and 4490(560) K, 250(19) GPa and 2730(110) K and 304(3) GPa and 2780(210) K, respectively, and the hexagonal close-packed structure was found to be stable in all of these compounds under the pressure and temperature conditions studied. The weak temperature dependency of the axial ratio of hcp-Fe-Ni-Si alloy indicates that the c-axis is still harder than the a-axis at high temperature condition. Therefore the alignment of hcp-Fe-Ni-Si alloy with the c-axis parallel to the Earth's rotation axis could account for the observation of the seismic wave anisotropy of the inner core. On the other hand, Fe<sub>88.1</sub>Ni<sub>9.1</sub>S<sub>2.8</sub> alloy was compressed up to 335 GPa, and the hexagonal close-packed structure was found to be stable. Our results indicate that the hcp Fe-5 at.% Ni-7.9-10.3 at.% S alloy can account for the density of the inner core at 330 GPa, assuming a linear relationship exists between the density and the nickel and sulfur content.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：地殻・マントル・核

## 1. 研究開始当初の背景

地球の核の化学組成は、少量の軽元素を含んだ鉄から成っていることが地震学的な観測から予測されている。含まれる軽元素の種類や量は、地球中心核に相当する高温高压条件下での鉄と鉄軽元素系合金の密度差から推定される。しかし地球科学に限らず地球中心に相当する温度圧力(360 GPa, >5000 K)での静的圧縮実験は未だ行われていなかった。さらにその領域では確実に圧力を決定するための圧力スケールさえないのが研究開始当初の現状であった。

地球の核における軽元素の存在は、密度のみならず結晶構造・融点・粘性・体積弾性率などに大きな影響を与えるため、どのような元素がどれだけ入っているかということは地球の核の構造・物性を考える上で非常に重要である。これまで核に含まれる軽元素の有力な候補としてケイ素(Si)、硫黄(S)、酸素(O)などが考えられ、これら軽元素と鉄の合金系の高压下における密度を求める圧縮実験が行われてきた(e.g., Hirao et al., 2004)。一方で核にはニッケル(Ni)も10%程含まれていると考えられている。近年ニッケルが超高压条件下での鉄の結晶構造に影響を与えることが報告されており(Dubrovinsky et al., 2007)、ニッケルの効果も重要視されている。従って組成効果としては軽元素とニッケルの両方を考える必要がある。

200 GPa を超えるような圧力での実験例はいくつかあるものの、高温でないもの(Mao et al., 1990; Hirao et al., 2004)や Ni を含まないもの(Dubrovinsky et al., 2000)、Ni を含むが低圧力で較正された圧力スケールを使用しているもの(Kuwayama et al., 2008)と非常に限られており、ニッケルと軽元素を両方含む系では例がない。

核に含まれる軽元素量は、鉄-ニッケル合金と鉄-ニッケル-軽元素系合金の密度差から推定されるが、その比較は地球中心核に相当する高温高压条件下で行われなければならない。その際実験圧力が正確に決定されているかどうかは根本的に重要な問題である。圧力スケールとしてよく用いられるものに、Pt、NaCl、MgO がある。Pt は衝撃圧縮実験により 660 GPa と非常に高い圧力まで圧縮特性が求められている(Holmes et al., 1989)が、高温の実験を行う場合は Fe-Ni 合金と反応してしまうため使用できない。このため反応性の低い NaCl(Sata et al., 2002; Ono et al., 2006; Fei et al., 2007)や MgO(Spaziale et al., 2001)が用いられるが、これらはそれぞれ 150 GPa 以下、55GPa 以下までの圧力でしか較正されておらず、200GPa 以上の圧力決定には大きな不確定性を伴う。従って地球中心核に相当する高温高压条件下における鉄-ニッケル-軽元素系合金と地球の核の密度の比較

から核の組成を正確に見積もるためには、200 GPa 以上で使用可能な圧力スケールと、それに基づいた鉄-ニッケル-軽元素系合金の実験が必要となる。

## 2. 研究の目的

本研究はまず第1に、マルチメガバール領域(200GPa 以上)における圧力スケールの確立、第2に地球核物質のより正確な圧縮特性の解明と地球中心核組成の推定を行うことを目標とした。刷新された圧力スケールをもとに、より信頼性の高い鉄-ニッケル-軽元素系(Fe-Ni-X)合金の相関係および圧縮率を決定し、地震波速度構造との比較から地球中心核の構造の推定および組成推定を行った。

## 3. 研究の方法

第1の実験として、圧力スケール物質として鉄系試料との反応性に乏しい NaCl を採用し、白金の状態方程式を用いて圧力スケールとしての校正を行った。

第2の実験としては、地球の核を想定し鉄にニッケルとケイ素または硫黄の入った合金および中間化合物を中心として、Fe, Fe<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub>, Fe<sub>87.9</sub>Ni<sub>4.4</sub>Si<sub>7.7</sub>, Fe<sub>88.1</sub>Ni<sub>9.1</sub>S<sub>2.8</sub>, (Fe<sub>0.89</sub>Ni<sub>0.11</sub>)<sub>3</sub>S を試料として用いた。Fe<sub>88.1</sub>Ni<sub>9.1</sub>S<sub>2.8</sub>, (Fe<sub>0.89</sub>Ni<sub>0.11</sub>)<sub>3</sub>S については常圧下では存在しないため、マルチアンビルプレス(1500ton press)を用いて 21 GPa, 900 度の条件で合成し、回収したものを試料として用いた。

高温高压条件の発生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。ダイヤモンドを窓材として放射光 X 線回折実験を行うことで高温高压条件下にある試料の物性測定を行った。放射光 X 線回折実験は SPring-8 の BL10XU にて行った。実験に用いた典型的な X 線波長は 0.41 Å 程度である。試料からの回折 X 線をイメージングプレートまたは X 線 CCD を用いて収集し解析することによって、結晶構造・密度・圧縮率などを測定した。

## 4. 研究成果

第1の圧力スケールについての実験としては、NaCl-B2 相について 304 GPa までの圧縮に成功した。図1に NaCl-B2 相の圧縮曲線を示す。このような高圧力の実験では実験の質として静水圧性が重要になる。本研究ではレーザーアニーリングを行うことで試料内部の応力を緩和し、実験最高圧力である 304 GPa においても内部応力を 2.4 GPa に抑えることができた。この値は比較的よい静水圧条件を与えるとされるヘリウム圧媒体を用いた実験と同等の応力状態であり、準静水圧状態での実験が達成された。ここで実験の圧力は試料と同時に圧縮した白金の状態方程式

によっている。現在提案されている様々な白金の状態方程式 (Matsui et al., 2009; Holmes et al., 1989; Dorogokupets and Oganov, 2007; Fei et al., 2007) を用いて較正を行うことで、NaCl を圧力スケールとして用いた場合でも、白金圧力スケールを用いた過去の実験における圧力値との直接比較が可能となった。

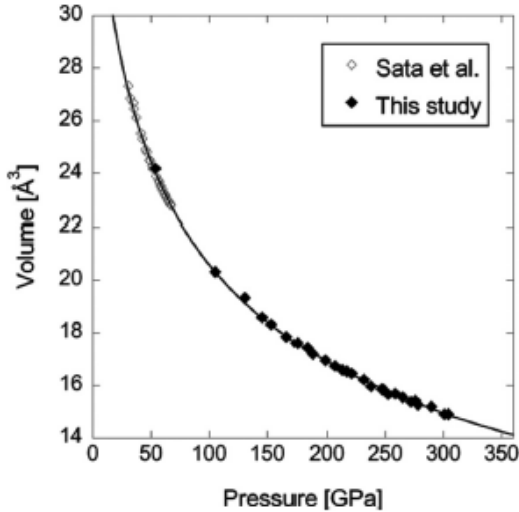


図1. NaCl-B2相の圧縮曲線

第2に、Feについて273(6) GPa, 4490(560) Kまで、 $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ について250(19) GPa, 2730(110) Kまで、 $\text{Fe}_{87.9}\text{Ni}_{4.4}\text{Si}_{7.7}$ について304(3) GPa, 2780(210) Kまでの温度圧力範囲で相関係を調べた。その結果、全ての組成について六方最密充填 (hcp, hexagonal closed packing) 構造が安定であることが明らかになった。これら相関係について図2にまとめる。

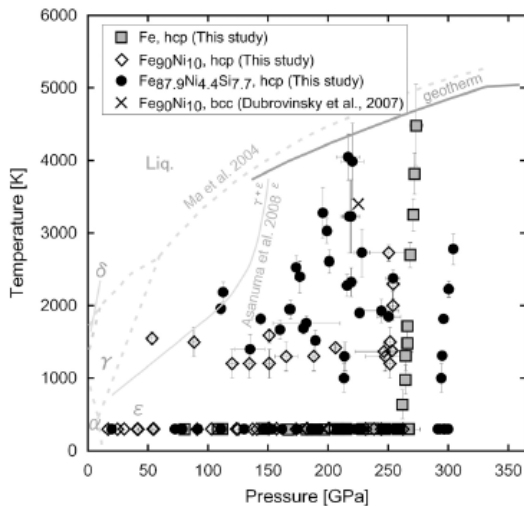


図2. Fe、 $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{87.9}\text{Ni}_{4.4}\text{Si}_{7.7}$ の相関係

図2上の×印は、Dubrovinsky et al. (2007) によって、 $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$  が hcp 構造から体心立方

(bcc, body centered cubic) 構造への相転移が報告された点であり、本研究とは組成が異なる。本研究ではケイ素を含んだより内核の組成に近いと思われる  $\text{Fe}_{87.9}\text{Ni}_{4.4}\text{Si}_{7.7}$  について研究を行ったところ、この様な相転移は確認されなかった。従って、地球の内核は hcp 構造を持つ結晶で構成されている可能性が高い。これら合金の250-300GPaにおける結晶軸 a 軸と c 軸の比である c/a 比の温度依存性を調べたところ、温度に対してほとんど変化しないことが明らかとなった。これは高温条件下においても結晶の方向による相対的な硬さの比がほとんど変化しないということを示す。つまり常温下における c 軸の方が硬いという性質が高温でも保持される。このことから、Fe、 $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ 、 $\text{Fe}_{87.9}\text{Ni}_{4.4}\text{Si}_{7.7}$  のどの組成の場合においても、内核の地震波速度異方性が、地球の自転軸方向に結晶の c 軸方向が選択配向することで説明されることが明らかとなった。

一方、硫黄もケイ素と同様地球核に含まれる軽元素の候補として考えられている。本研究では中間化合物である  $(\text{Fe}_{0.89}\text{Ni}_{0.11})_3\text{S}$  の相安定性について141 GPa, 1590 Kまで、また  $\text{Fe}_{88.1}\text{Ni}_{9.1}\text{S}_{2.8}$  合金の室温下での圧縮挙動について335 GPaまで調べた。ニッケルを含む  $(\text{Fe}_{0.89}\text{Ni}_{0.11})_3\text{S}$  の相安定性についてはほとんど研究例がなかったが、本研究により少なくとも地球の外核に相当するような圧力までこの相は安定に存在し、正方晶系の結晶構造をもつことが明らかになった。 $(\text{Fe}_{0.89}\text{Ni}_{0.11})_3\text{S}$  の136 GPaにおける密度 (地球の核マントル境界圧力に相当) と Mao et al. (1990) による Fe および  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  の密度とを比較することで、地球の外核の組成は 5 at.% のニッケルと 12.3-20.8 at.% の硫黄で説明し得ることを明らかにした。また、 $\text{Fe}_{88.1}\text{Ni}_{9.1}\text{S}_{2.8}$  合金の330 GPaにおける密度 (地球の内核境界圧力に相当) と、Mao et al. (1990) による Fe および  $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$  の密度とを比較することで、地震学的に観測される地球内核の密度は Fe-5 at.% Ni-7.9-10.3 at.% S で説明されう

## 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3件)

- ① Sakai, T., E. Ohtani, N. Hirao, Y. Ohishi, Equation of state of the NaCl-B2 phase up to 304 GPa, J. Appl. Phys., 109, 084912, doi:10.1063/1.3573393, 2011. (査読有り)
- ② Sakai, T., E. Ohtani, N. Hirao, Y.

Ohishi, Stability field of the hcp-structure for Fe, Fe-Ni, and Fe-Ni-Si alloys up to 3 Mbar, Geophys. Res. Lett., 38, L09302, doi:10.1029/2011GL047178, 2011. (査読有り)

- ③ Kamada, S., Terasaki, H., Ohtani, E., Sakai, T., Kikegawa, T., Ohishi, Y., Hirao, N., Sata, N., Kondo, T., Phase relationships of the Fe-FeS system in conditions up to the Earth's outer core, Earth Planet. Sci. Lett., 294, 94-100, 2010. (査読有り)

[学会発表] (計 11 件)

- ① Kamada, S., Ohtani, E., Terasaki, H., Sakai, T., Ohishi, Y., Hirao, N., Sata, N., Temperature profile of the outer core based on X-ray diffraction of Fe-Fe<sub>3</sub>S and (Fe,Ni)-(Fe,Ni)<sub>3</sub>S system, AGU fall meeting 2010, USA, California, San Francisco, Moscone Convention Center, December 13-17, 2010.
- ② 境毅, 大谷栄治, 平尾直久, 大石泰生, 内核相当圧力までのNaCl-B2状態方程式, 第51回高圧討論会、仙台、平成22年10月20日-22日
- ③ Sakai, T., Ohtani, E., Terasaki, H., Kamada, S., Hirao, N., Sata, N., Ohishi, Y., Compression of Fe-Ni-S alloy up to the pressure of the center of the Earth, IMA2010, Budapest, August 21-27, 2010. (INVITED)
- ④ Sakai, T., Ohtani, E., Terasaki, H., Kamada, S., Hirao, N., Sata, N., Ohishi, Y., Density of Fe-Ni-S alloy at the pressure of the center of the Earth. Dynamic Earth and Heterogeneous Structure, Japan, Sendai, July 13-15, 2010.
- ⑤ Sakai, T., E. Ohtani, H. Terasaki, S. Kamada, N. Hirao, N. Sata, Y. Ohishi, Phase stability of subsolidus phases in Fe-Ni-S system at the core pressure. 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 幕張, 千葉, 平成 22 年 5 月 23 日-28 日
- ⑥ Sakai, T., E. Ohtani, H. Terasaki, S. Kamada, N. Hirao, N. Sata, Y. Ohishi, Compression study of S-bearing Fe-Ni alloy and (Fe,Ni)<sub>3</sub>S up to the core pressure conditions. Global-Network Symposium on Earth's Dynamics, Japan, Sendai, New Mitoya hotel, March 2-4, 2010.
- ⑦ Kamada, S., E. Ohtani, H. Terasaki, T.

Sakai, T., Kikegawa, Y. Ohishi, N. Hirao, N. Sata, Melting Relationships of Fe-FeS System based on X-ray Diffraction. Global-Network Symposium on Earth's Dynamics, Japan, Sendai, New Mitoya hotel, March 2-4, 2010.

- ⑧ Sakai, T., H. Terasaki, E. Ohtani, S. Kamada, N. Hirao, N. Sata, Y. Ohishi, Phase stability of S-bearing Fe-Ni alloy and (Fe,Ni)<sub>3</sub>S at the core pressure conditions. American Geophysical Union 2009 Fall Meeting, America, California, San Francisco, December 14-18, 2009.
- ⑨ Sakai, T., Micro sample preparation using Focused Ion Beam system for the experiment at multimegabar pressure. Laser Heating the DAC: Where we are and where we are going., America, California, Berkeley, Lawrence Berkeley National Laboratory, December 12-13, 2009.
- ⑩ Sakai, T., S. Kamada, H. Terasaki, E. Ohtani, N. Hirao, H. Asanuma, N. Sata, Y. Ohishi, Phase stability of (Fe,Ni)<sub>3</sub>S at ultra high pressure conditions. Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50, Japan, Tokyo, July 26-31, 2009.
- ⑪ Kamada, S., H. Terasaki, T. Sakai, E. Ohtani, M. Miyahara, H. Asanuma, H. Hayashi, T. Kikegawa, Y. Ohishi, N. Hirao, N. Sata, Stability of Fe<sub>3</sub>S under the core conditions. Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50, Japan, Tokyo, July 26-31, 2009.

## 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