

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17799

研究課題名(和文)液体鉄合金の密度・音速測定による地球外核組成の解明

研究課題名(英文) Sound velocity and density measurements of liquid Fe-Ni-S alloys at high pressure

研究代表者

河口 沙織 (Saori, Kawaguchi)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：00773011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：地球外核は液体鉄合金と5-10%の軽元素から構成されている。現在、地球・宇宙化学的研究より、外核の約10%の密度欠損に相当する軽元素として水素、炭素、酸素、ケイ素、硫黄が有力候補としてあげられているが、その種類、含有量は未だ決定されておらず、60年以上もの間、地球科学最大の謎の一つとされている。そこで本研究ではこれまでに報告されている地球化学的見地を踏まえ、液体鉄硫黄合金に着目し、SPring-8の高輝度放射光X線と高圧発生装置ダイヤモンドアンビルセルを用いることで外核に相当する高圧下における弾性波速度決定・密度決定を行い、地球外核組成に制約を与えることを目的とした。

研究成果の概要(英文)：The Earth's outer core is mainly constructed of Fe-Ni alloys with around 10% light element(s) such as H, C, N, O, Si, and S. Both the nature and the amount of core light elements have been left as one of the biggest enigma of the Earth science for more than 60 years. The seismic wave traveled through the Earth's interior is the first order information to know it, therefore, it is a valid method to directly compare with the measured sound velocity in DAC and seismic observation. Here, we focused on sulfur as a possible candidate for lighter component in the Earth's outer core, and investigated the sound velocity and density of liquid Fe-Ni-S alloys with using high-resolution inelastic X-ray scattering spectroscopy method and X-ray total scattering measurements using diamond anvil cells at high pressure and temperature corresponding to the Earth's outer core at SPring-8.

研究分野：地球惑星科学

キーワード：地球外核組成 液体鉄合金 高圧実験 ダイヤモンドアンビルセル X線非弾性散乱 X線全散乱 弾性波速度 密度

1. 研究開始当初の背景

地球核は鉄ニッケル合金で構成されている。地球外核は液体鉄合金で構成されている。Birch [1]は実験的に得られた純鉄の密度と地震波速度観測より得られた地球核の密度を比較し、地球核の密度は純鉄の密度より小さいことを示した。この事象は Core density deficit problem と称され、地球科学最大の謎のひとつとして地球科学のホットトピックであり続けている。後の研究から地球外核の密度は純鉄に比べ 5-10% 小さいことが知られ、外核の軽元素の存在が提唱されてきた。現在地球・宇宙化学的研究より水素、炭素、酸素、ケイ素、硫黄が有力候補としてあげられているが、軽元素の種類・含有量は 60 年間以上解明されておらず、地球科学最大の謎の一つとされている。地球内部の組成解明は地球深部科学全ての議論の原点と言っても過言ではない重要なテーマである。例えば、地球内部の温度プロファイルは未だ決定されていないが、地球核組成を決定することで強い制限を与えることが可能となる。また、始原地球におけるコアフォーメーションの過程、また地球深部ダイナミクスを議論する上で必要となってくる様々な物性パラメータや結晶構造の議論を行うためにも、地球核組成の解明は不可欠である。しかし、現在全ての議論は純鉄、ないし各研究ごとに任意に憶測された外核組成に基づいて行われており、地球核組成が未だ決定されていないことが地球科学の進展を妨げているのである。

2. 研究の目的

地球外核組成に最も強い制約を与える手法は、地震波速度観測値、地震波速度観測により得られた密度データと、高圧下における液体鉄合金の音速・密度を直接比較することである。外核における軽元素の存在を議論するためには、高圧発生装置ダイヤモンドアンビルセルを用いた外核条件相当の超高圧実験が有用である。そこで申請者はレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルと SPring-8 の高輝度放射光 X 線を組み合わせることで、外核に相当する超高温高圧下における液体鉄硫黄合金の音速測定・密度測定を行い、外核組成に強い制約を与えることを目的とした。

3. 研究の方法

研究手法は SPring-8 の高輝度放射光 X 線とダイヤモンドアンビルセルを用いた音速測定・密度決定である。以下に詳細を述べる。

(1)音速測定

大型放射光施設である

SPring-8 において高分解能 X 線非弾性散乱法による実験を行い、試料内原子の熱振動モード(フォノン)の波数対エネルギーの関係を決めるフォノン分散関係を求めることで、弾性波速度(=音速)を決定する。ダイヤモンドアンビルセル中の試料両面に近赤外レーザーを照射、試料を融解し、X 線回折測定により X 線照射領域内の試料が全溶融状態であることを確認する。試料の融解を確認後、X 線非

弾性散乱測定を行い、液体鉄硫黄合金のフォノン分散測定を行う。ダイヤモンドアンビルセル中の微小試料からのスペクトル強度は弱い。また、加熱された液体試料は拡散しやすく、加熱領域の試料厚みが薄くなるため、ダイヤモンドアンビルセル中で長時間液体を維持しながらの測定は不可能である。そこで本課題では、液体試料とアンビルの反応を防ぐための媒体としてサファイア単結晶を用い、試料周辺を真空にする真空チャンバを導入することで、試料以外からの弾性散乱によるスペクトルのバックグラウンドの低下を図った。当初、試料室構成を改良することで液体試料の長時間保持を予定していたが、期待された効果が見えなかった。

(2)密度測定

ダイヤモンドアンビルセル中の試料両面に近赤外レーザーを照射、試料を融解する。X 線全散乱測定により得られた擬似的な Pair-distribution function を解析することで密度を決定する。液体試料からの全散乱シグナルは弱く良好な S/N 比のデータ取得が必要である。また、レーザー加熱による温度ゆらぎよりも短い時間露光時間でのデータ取得、微小な加熱領域よりも小さな X 線ビーム径が必要であるため、レーザー加熱光学系ならびに X 線集光光学系が整備されている SPring-8 BL10XU において測定を行った。

4. 研究成果

(1)「ダイヤモンドアンビルセル中に封入した液体 $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25} \cdot \text{Fe}_{63}\text{Ni}_{12}\text{S}_{25}$ の弾性波速度決定」

申請者は既に着手していた、液体 $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25} \cdot \text{Fe}_{63}\text{Ni}_{12}\text{S}_{25}$ の弾性波速度決定に関し、データ点を追加、結果をまとめることで国際誌 Journal of Geophysical Research に成果を報告した。結果を以下にまとめる。

本研究ではヒーターをダイヤモンドアンビル周囲に設置し、試料をダイヤモンドごと加熱する外部抵抗加熱式、近赤外波長のレーザーを試料両サイドから照射し試料を加熱するレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルと SPring-8 の BL35XU における高分解能 X 線非弾性散乱分光装置を組み合わせ、高温高圧下における液体鉄硫黄合金の弾性波速度測定を行った。地球外核地震波速度データは地球深部から得られる唯一の直接の観測量であり、実験的に測定された弾性波速度と地震波速度を比較する本研究手法は、地球外核組成に制約を与える最良の方法といえる。本研究では、マルチアンビル高圧発生装置で合成した $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25} \cdot \text{Fe}_{63}\text{Ni}_{12}\text{S}_{25}$ を出発試料として用いた実験を行った。ダイヤモンドアンビルセル中に封入された試料に圧力を印加した後、試料周囲に設置したヒーター、もしくは試料両面にレーザーを照射することで試料を加熱した。昇温に伴い試料由来の X 線回折線の消失を確認後、Si (999) 後方反射により 17.794 keV に単色化された X 線を 2.8 meV の

高エネルギー分解能で走査し、52 GPa までの高圧力下において非弾性散乱測定を行った。測定移行運動量(Q)範囲は 3.2-6.6 nm^{-1} である。全て測定は、先行研究で報告されている $(\text{Fe,Ni})_3\text{S}$ の融点を上回る高温下において行っている。X 線回折測定により、固体試料由来の回折ピークが消失したことを確認し、フォノン分散測定を行った。この系における典型的な非弾性散乱スペクトルデータを下に示す(図 1)。レーザー加熱、外部抵抗加熱での最高圧力におけるデータを示した(レーザー加熱: 51.6 GPa/2480 K, 外部抵抗加熱: 20.3 GPa/1450 K)。サンプルの音響フォノンピークは中心(エネルギーシフトが 0 位置)の弾性散乱ピークの近くに観察されており、図中ピンクの線で示している。強度が強い弾性散乱ピークに「埋もれない」よう、散乱を防ぐべく真空チャンバやサファイア単結晶圧力媒体を用いた結果、ようやく観察されるものである。得られた X 線非弾性スペクトルは減衰調和振動モデルを用いてフィッティングを行い、ピーク位置を導出した。

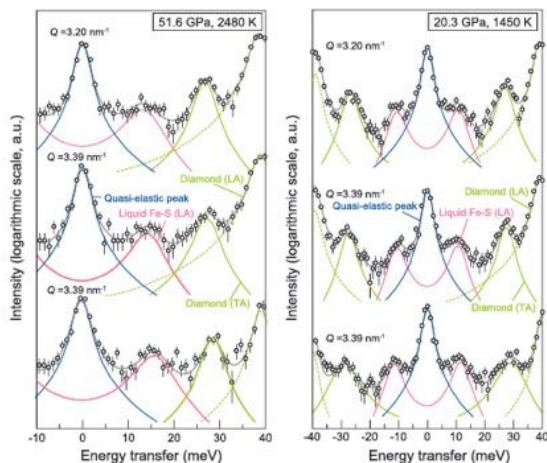


図 1. 高圧下における液体 $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25}$ の X 線非弾性散乱スペクトル。(右)レーザー加熱により 51.6 GPa, 2480 K において取得されたデータ(左)抵抗加熱により 20.3 GPa, 1450 K において取得されたデータ

以上により得られたフォノン分散関係から、弾性波速度を求める。長波長の熱振動は隣り合う原子の変位が小さく、連続体を伝わる弾性波とみなすことが可能である。フォノン分散曲線の原点の傾きが求める弾性波速度であり、今回は移行運動量 Q が 3.4 nm^{-1} 以下のデータを線形フィットすることで、弾性波速度を決定した。

図 2 に得られた速度対圧力の関係を示す。本研究では Murnaghan 方程式を採用し、速度データをフィッティングすることで圧力依存性を導出した。本研究で求められた圧力依存性は、低圧下におけるデータと比較し圧縮率が低く、圧力勾配がなだらかであることがわかる。また、本件研究から、目立った弾性波速度の温度依存性は見られなかったが、一方で低圧下における先行研究では温度依存性

の効果が観察されている。本研究と先行研究の差異は、おおよそ 10 GPa を境界に液体 $(\text{Fe,Ni})_3\text{S}$ が構造転移を生じ、高圧下において金属的な性質を示していることに起因していると推測した。

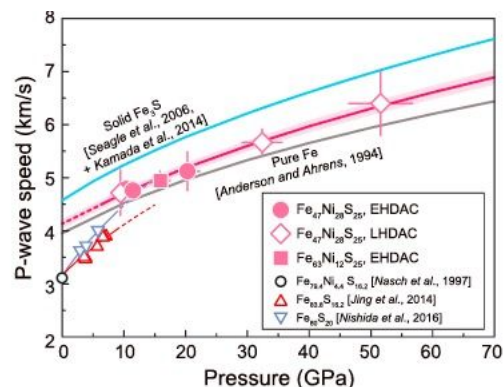


図 2. Fe-S 合金の弾性波速度

得られた弾性波速度に基づいて導出した外核温度圧力条件における液体 $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25}$ の弾性波速度を図 3 に示す。先行研究で得られている液体純鉄の弾性波速度結果と合わせることで、地震波速度観測により得られている外核の弾性波速度は、外核が $5.8 \pm 2.5 \text{ wt} \% \text{ S}$ ($\text{Fe}_{84.9}\text{Ni}_{5.4}\text{S}_{9.7}$) の硫黄を含有するとすれば説明が可能であることがわかった。

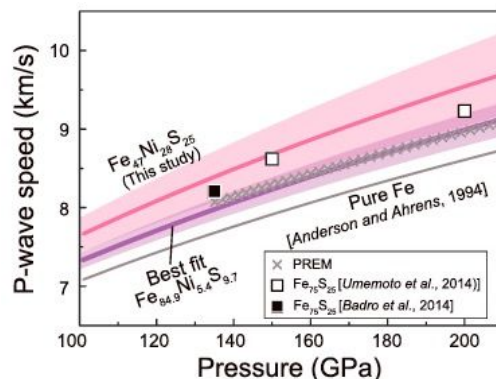


図 3. 外核に相当する温度圧力条件下での液体鉄硫黄合金の弾性波速度と地球外核における観測値の比較

(2)「ダイヤモンドアンビルセル中に封入した液体 $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25}$ の密度決定」

SPring-8 BL10XU における X 線回折法により得られた動径分布関数から、液体鉄ニッケル合金 ($\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25}$) の高圧下における密度決定を行った。密度は地震波速度観測から得られる基本データであり、地球核組成の候補である合金は、P 波速度、密度ともに地震波速度観測結果を満たす必要がある。高圧発生にはダイヤモンドアンビルセルを、高温発生には SPring-8 BL10XU 設置のレーザー加熱システムを用いており、実験温度圧力範囲は 25-70 GPa, 2500-3500 K である。挿入光源により取り出された準単色光を、二結晶分光器を用いることで 30 keV に単色化した。X 線

は屈折レンズを用いた集光光学系を用いることで 8 もしくは 2 μm まで集光している。試料はマルチアンビルプレスであらかじめ高温高压合成したものを、試料サイズ 30-80 μm 、厚み 20 μm に整形したものを圧力媒体である KCl ディスクで挟み込んでダイヤモンドアンビルセル中へと封入したのち圧力を印加した。X 線回折像は CCD (Bruker, SMARTAPE X, pixel Matrix 1024 \times 1024, pixel size 0.06 \times 0.06 mm^2 , exposure time 5-10 seconds) もしくは X-ray flat panel detector (Perkin Elmer, pixel Matrix 1024 \times 1024, pixel size 0.2 \times 0.2 mm^2 , exposure time 1 second) を用いて取得した。得られた X 線全散乱像から Firber-Ziman 型構造因子 $S(Q)$ を求め、フーリエ変換することで動径分布関数を求めた。しかし、ダイヤモンドアンビルセルの開口角に制限されることで、広い波数領域でのデータ取得が不可能であるため、得られた動径分布関数には試料由来ではない振動が重なってしまう。試料由来のデータを抽出するため、動径分布関数が第一近接距離より内側では、理論上密度に比例する一次式で線形フィット出来ることを利用し、理論式と実際に得られた動径分布関数の残差平方和が最小になるよう、密度を算出した。図 4 に、本研究結果と先行研究で報告されている固体・液体鉄硫黄合金の密度データをまとめる。本研究では、密度を決定し、2 次の Birch-Murnaghan 状態方程式を用いてフィッティングすることで、3200 K における常圧下の体積弾性率を $K_{70} = 110.6 \pm 11.3 \text{ GPa}$ 、常圧下の密度を $\rho_0 = 5.81 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ と決定した。得られた液体 $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25}$ の密度は純鉄と比較し、16%、固体 Fe_3S と比較し 6% 小さい。また、10 GPa 以下における先行研究結果と比較すると、本研究における圧力範囲において、液体鉄硫黄合金の圧力依存性はゆるやかである。この圧力依存性の違いは上に述べた、X 線非弾性散乱測定による弾性波速度測定結果においても観察されており、約 10 GP 付近で生じる液体 $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25}$ の構造転移によるものだと考えられる。

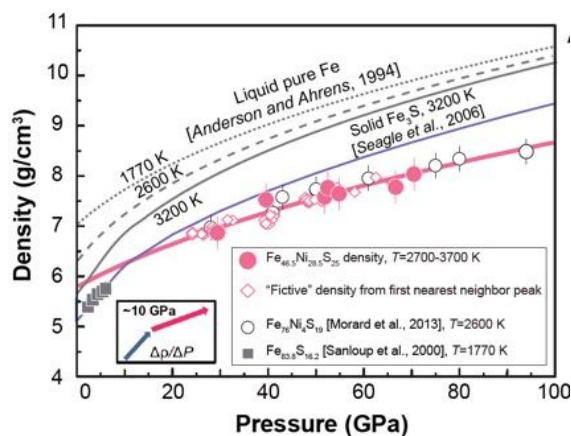


図 4. 本研究で得られた液体 $\text{Fe}_{47}\text{Ni}_{28}\text{S}_{25}$ の密度と先行研究結果との比較

本研究結果を地球外核条件まで外挿した結果を図 5 に示す。結果は、6.5-8.4 wtt% の硫黄を含有することで地球外核の密度プロファイルが説明出来ることを示しており、本研究から得られた計算結果は、先に述べた弾性波速度測定結果と矛盾しない。

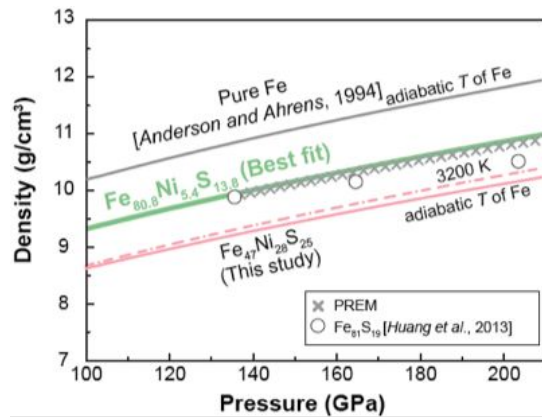


図 5. 外核に相当する温度圧力条件下での液体鉄硫黄合金の密度と地球外核における観測値の比較

(3) 「ダイヤモンドアンビルセル中に封入した液体 $\text{Fe}_{84}\text{S}_{16}$ の密度決定」

本研究では、これまでに確立されたダイヤモンドアンビルセルと X 線非弾性散乱法を組み合わせた液体鉄合金の弾性波速度測定を高圧に拡張した。高圧下において、液体試料を長時間保持することは難しい。実験開始当初は、試料室構成を改善することで問題解決を図ったが、期待される結果が得られなかった。そこで、二年目からは SPring-8 BL35XU より高いフラックスの X 線を利用することが出来る BL43LXU にて測定を行った。出発試料として $\text{Fe}_{84}\text{S}_{16}$ を用いた。ダイヤモンドアンビルセル中に封入された試料に圧力を印加した後、試料両面にレーザーを照射することで試料を加熱した。昇温に伴い液体試料特有の X 線回折シグナルであるハロパターンを確認後、X 線非弾性散乱測定を行った。従来と比べ、半分程度の短い露光時間で測定を行うことが出来、100 GPa までのデータ取得が可能となった。図 6 にフォノン分散関係から求められた $\text{Fe}_{84}\text{S}_{16}$ の弾性波速度と圧力の関係を示す。硫黄の含有量が少ないと、圧力依存性の勾配がゆるやかであることが分かる。60 GPa 以上のデータは現在解析中であり、近日中に成果を国際誌に投稿予定である。

<まとめ>

本研究では X 線非弾性散乱法、X 線全散乱法を用いた液体鉄合金の弾性波速度測定、密度測定を行うことで外核組成に制約を与えることを目的とした。異なる手法、異なる出発試料を用いた実験を行ったが、それぞれ得られた結果は矛盾せず、硫黄は地球外核に存在する可能性が高いことを示している。

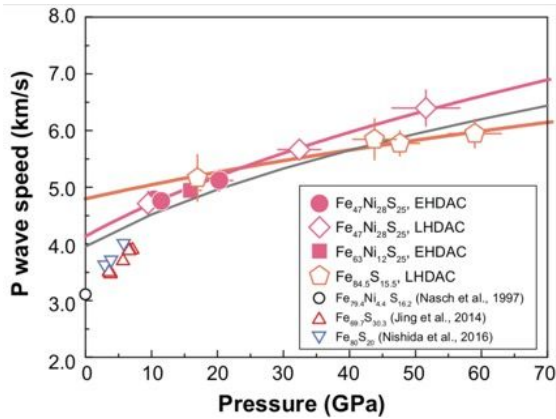


図 6. 本研究で得られた液体 Fe84S16 の弾性波速度測定結果と先行研究結果との比較

<引用文献>

[1] Birch, F. Elasticity and constitution of the Earth's interior. Journal of Geophysical Research, 57(2), 227-286, (1952)

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 5 件)

1. S. I. Kawaguchi, Y. Nakajima, K. Hirose, T. Komabayashi, H. Ozawa, S. Tateno, Y. Kuwayama, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, "Sound velocity of liquid Fe-Ni-S at high pressure" J. Geophys. Res., Volume 122, Issue 5, 3624-3634 (2017)

2. M. Oura, S. Ikeda, R. Masuda, Y. Kobayashi, M. Seto, Y. Yoda, N. Hirao, S. I. Kawaguchi, Y. Ohishi, S. Suzuki, K. Kuga, S. Nakatsuji, and H. Kobayashi, "Valence fluctuating compound α -YbAlB4 studied by 174Yb Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction using synchrotron radiation" Physica B, (in press).

3. M. Einaga, M. Sakata, A. Masuda, H. Nakao, K. Shimizu, A. Drozdov, M. Eremets, S. I. Kawaguchi, N. Hirao, and Y. Ohishi, "Two-year progress in experimental investigation on high-temperature superconductivity of sulfur hydride" Jpn. J. Appl. Phys., Volume 56, Number 5S3 (2017)

4. Y. Tsuchiya, S. Ikeda, X. W. Zhang, S. Kishimoto, T. Kikegawa, N. Hirao, S. I. Kawaguchi, Y. Ohishi, and H. Kobayashi, "Pressure-Induced Phase Transition in $K_x\text{Fe}_2\text{-yS}_2$ " J. Phys. Soc. Jpn. 86, 033705 (2017)

5. T. Yamamoto, M. Maesato, N. Hirao, S. I. Kawaguchi, S. Kawaguchi, Y. Ohishi, Y. Kubota, H. Kobayashi, and H. Kitagawa "The Room-Temperature Superionic Conductivity of Silver Iodide Nanoparticles under Pressure" J. Am. Chem. Soc., 139 (4), 1392-1395 (2017)

〔学会発表〕(計 4 件)

<口頭発表>

1. 「液体鉄硫黄合金の弾性波速度測定」河口沙織・中島 陽一・廣瀬 敬・駒林 鉄也・小澤 春香・館野 繁彦・桑山 靖弘・MORARD Guillaume・内山 裕士・筒井 智嗣・BARON Alfred Q. R., 第 57 回高圧討論会, 1C09, つくば市, 茨城県, 2016 年 10 月

2. 「Sound velocity of liquid Fe-S alloy in diamond-anvil cell via inelastic X-ray scattering measurements」Saori Kawaguchi, Yoichi Nakajima, Kei Hirose, Tetsuya Komabayashi, Haruka Tateno, Shigehiko Tateno, Yasuhiro Kuwayama, Guillaume Morard, Hiroshi Uchiyama, Satoshi Tsutsui, Alfred Baron, APS March Meeting 2017, C2.00009, New Orleans, Louisiana

3. 「Density measurements of liquid Fe-Ni-S alloys at high pressure」Saori Kawaguchi, Guillaume Morard, Yasuhiro Kuwayama, Kei Hirose, Naohisa Hirao, Yasuo Ohishi, AIRAPT26, AIRAPT26-4-052, Beijing, China

<ポスター発表>

4. 「液体鉄ニッケル硫黄合金の密度決定」河口沙織・MORARD Guillaume・桑山 靖弘・廣瀬 敬・平尾 直久・大石 泰生, 第 31 回放射光学学会年会, つくば市, 茨城県, 2018 年 1 月

〔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

河口 沙織 (Saori Kawaguchi)

高輝度光科学研究センター 研究員

研究者番号: 00773011