

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04051

研究課題名(和文)高温高压実験に基づく地球核中の水素挙動解明

研究課題名(英文) Exploring hydrogen behavior in metallic iron from high-pressure and high-temperature experiments and its applications for the Earth's core

研究代表者

平尾 直久 (Hirao, Naohisa)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・主幹研究員

研究者番号：70374915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、未だ固体地球科学における重要問題となっている地球中心核の化学組成を制約するため、軽元素問題を解く鍵になる可能性がある「水素」に注目し高温高压実験を実施した。地球核の主成分である金属鉄と水素との合金である鉄水素化物に関して、80-90万気圧、1500Kまでの圧力温度領域で相安定性を調べた結果、水素にリッチな場合と枯渇した場合で異なる高压相が出現することが明らかになった。地球核内や核マントル境界などで水素リッチな領域と枯渇した領域が存在すれば、異なる高压相の密度差は大きいため沈降・浮遊が起き、地球核のダイナミクスに大きく影響する可能性がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球核の化学組成は未解明問題の一つであり、水素はその鍵といえる。全地球深部の内部構造やダイナミクス、進化史を解明する上で、地球核にどのくらい水素が存在するのか、密度はどのくらいかという点は、重要な制約条件となる。本研究から、水素に富む領域と枯渇する領域で、地球核の主成分である鉄に固溶する水素量が異なり、その大きな密度差により地球核内で化学的沈降・浮遊が生じる可能性を示唆する重要な成果が得られた。

地磁気は人間社会活動と大きく関係している。地磁気の発生場である地球核の物質科学的解明、特に水素が果たす役割は、その発生メカニズムの解明や地磁気の変遷を理解する上でも重要である。

研究成果の概要(英文)：In this study, in order to constrain the chemical composition of the Earth's core which is still one of the important and unsolved problems in geoscience, high-pressure and high-temperature experiments were carried out on hydrogen in the Earth's core which may be a key to solve the light element problem. As a result of studying the phase stability of iron hydride, an alloy of hydrogen and metallic iron which is the main component of the Earth's core, we found the different high-pressure phases between hydrogen-rich and hydrogen-poor systems under the extreme conditions of 80-90 GPa and 1500 K. In the presence of hydrogen-rich regions and depleted regions in the Earth's core and/or the core-mantle boundary, the large density difference between two iron hydrides may cause sedimentation and float in the Earth's core, which may greatly affect the Earth's core dynamics.

研究分野：地球深部科学

キーワード：地球中心核 水素 高温高压 放射光 X線回折 相平衡関係 メスbauer分光

1. 研究開始当初の背景

地球中心核の化学組成は、固体地球科学における重要な未解決問題の一つである。地球核中には軽元素が含まれているが、どの元素がどのくらい存在するのか明らかにされていない。軽元素の候補として、宇宙存在度が最も豊富な水素が挙げられる。地球核中に水素が存在する場合、結晶構造に大きく影響するだけでなく、金属鉄と全く異なる物性挙動を示すことが予測される。水素を含む地球核物質の相平衡関係や密度を高温高压下で明らかにすることは、現在の地球核内部の物質科学的構造や温度構造の解明を通して、外核を起源とする地球磁場発生メカニズムの起源や地球進化史を通じた地球核成長の変遷、全地球深部の物質循環を紐解く上で重要な鍵となる。

2. 研究の目的

本研究では、地球深部科学における未解決問題の一つである地球中心核の軽元素問題を解く鍵になる可能性がある「水素」に注目した。地球中心核領域における金属鉄水素化物の密度と相平衡関係に基づき、地球核の組成構成と温度構造モデルを構築し、地球核中での水素の影響を物質科学的に解明することを目的としている。具体的には、高温高压条件において、地球中心核の主成分である金属鉄と軽元素候補である水素との合金である金属鉄水素化物の結晶構造変化と圧縮特性、磁気特性を調べ、それらの相関関係を明らかにする。これら高温高压実験により取得された金属鉄水素化物の密度と構造変化に基づき、地球核における水素存在量を制約する。

3. 研究の方法

本研究では、地球中心核の主成分である金属鉄に対して、水素が及ぼす結晶構造や密度、磁性への影響を明らかにし、地球核中の水素の存在状態や安定性を物質科学的に理解するため、金属鉄-水素系に関する高温高压その場 X 線実験を実施した。以下に具体的内容を示す。

(1) レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いた高温高压発生技術と放射光 X 線回折を組み合わせた高温高压その場 X 線回折実験を実施し、高温高压下での金属鉄-水素二元系における金属鉄水素化物の相平衡関係と密度を明らかにした。また放射光メスbauer分光測定によって、高压下における金属鉄水素化物の磁気的性質を調べ、構造と磁性の関係を明らかにした。

(2) 水素媒体を用いた金属-水素系の高圧実験において、圧力決定の方法が新たに課題としてでてきたため、複数の圧力スケールを比較した実験を実施し、その信頼性について評価した：ダイヤモンドアンビルラマン圧力スケール、ルビー圧力スケール、金の状態方程式。

4. 研究成果

本研究における研究の主な成果、得られた成果の国内外における位置づけとインパクト、今後の展望を以下に記述する。また当初予期しなかった事象が起きたことにより得られた新たな知見も以下に記載する。

(1) 研究の主な成果

レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いた高温高压発生技術と放射光 X 線回折を組み合わせた手法により、金属鉄と水素の二元系に関して、圧力発生は 100 万気圧に未到達ではあるが、80 万気圧を越える圧力領域での高温高压その場 X 線観察により、以下の新しい知見が得られた。

圧力 85-91 万気圧、温度 1500 K の高温高压条件で、高温高压下で金属鉄への水素供給源が十分にある水素リッチな場合と、水素に枯渇している場合で、出現する高温高压相が異なることが明らかになった (図 1)。前者はテトラゴナル構造を持つ鉄二水素化物 FeH_2 、後者は fcc 構造の FeH_x ($x > 1$) となる。鉄二水素化物 FeH_2 は、Pepin et al. (2014) により発見された高压相である。彼らは 63-86 万気圧、1500 K 以下の条件でその相を同定した。本研究における温度圧力条件とほぼ一致しており、鉄二水素化物 FeH_2 が再現された。圧力 80 万気圧以上、温度 1500 K 以下の条件では、純鉄は hcp 構造が熱力学的安定相であるが、水素枯渇条件における金属鉄-水素系では fcc 構造が出現し、固溶する水素により fcc 構造の安定領域が高圧力側に拡大した。

これまで金属鉄-水素系における実験的研究について、用いる水素源の種類や研究グループにより高温高压下で出現する安定相や化学組成が異なっており、その原因は不明であった。本研究結果は、鉄水素化物に別の軽元素が存在する効果で fcc 構造が出現するのではない、ということも示している。今回、水素に枯渇した系の実験では、水素化させる鉄試料を酸化マグネシウム MgO で上下挟み込み、試料室内において水素が占める体積を減らす方法を取ることで、高温高压下での鉄への水素の供給量を減らすことを可能にした。

観察された鉄水素化物の化学組成 (水素量) を決定することは、地球中心核中に存在する水素量を見積る上で、重要なパラメーターとなる。水素に枯渇している系で観察された fcc- FeH_x の水素量は、 $x \approx 1.0$ と算出された。X 線回折では、水素量を直接計測することができないため、以下のように水素化に伴う体積膨張と水素が占める体積の比から水素化物の組成が推定された。

fcc-FeH_x(x=1)の体積は、85 万気圧、室温下で 10.28 Å³/at であった。母相となる fcc-Fe について、Dorogokupets et al. (2017)が提案する状態方程式に基づき、同条件における体積は 8.55 Å³/at と計算された。これらから、水素化に伴う体積膨張が 1.73 Å³/at と見積もられた。fcc 構造における八面体サイト中で水素が占める体積は、その圧力依存性も考慮した値が使用された。

加熱前の室温下における鉄水素化物は dhcp 構造 (dhcp-FeH) であることが確認されており、その水素量は x=1 である。このことは高温高圧下においても、鉄中の水素量が変化していないことを示している。

上記体積から fcc-FeH_x(x=1)の密度が、85 万気圧で 9.18 g/cm³ と算出された。水素を多く含む鉄二水素化物 FeH₂の密度が、91 万気圧において 7.85 g/cm³ であることから、fcc-FeH_x(x=1)との密度差は 1.37 g/cm³ と非常に大きい。85

万気圧における fcc-Fe の密度を計算すると 10.85 g/cm³ と計算される。このことは、地球核内に水素リッチな環境と枯渇した環境が存在すれば、それら水素化物の密度差は非常に大きいため、化学組成に起因する沈降・浮遊が起きることが予想される。

また、核分光器を利用した放射光エネルギー領域メスbauer分光法により、高圧下における fcc-FeH_x(x=1)の磁性が調べられた。その結果、シングルラインのみを観測し、磁性をもたない非磁性状態であることがわかった。鉄水素化物の dhcp 相は、低圧で磁性を持つ。このことは、純鉄の hcp 相や fcc 相において、磁性が観測されていないことと対照的である。鉄水素化物では、水素化に伴う体積膨張を通じて、フェルミレベルの状態密度が増加することで強磁性が発現している。一方鉄水素化物 dhcp-FeH は、加圧とともに磁気モーメントが減少していき、25 GPa 付近で強磁性-非磁性転移が起き、60 GPa までに完全に磁性を消失する。観測した fcc-FeH_x(x=1)も dhcp 相と同様に、加圧に伴う原子間距離の減少で、3d バンドがブロードニングしたことにより非磁性状態になっていると考えられる。dhcp-FeH は、鉄が占有するサイトは結晶学的に二つ存在するが、fcc-FeH_x(x=1)では一つである。そのため、水素が及ぼす鉄への影響、つまり非磁性状態になる圧力、3d バンドがブロードニングするメカニズムが異なると考えられる。

(2)得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

これまで金属鉄-水素系における実験的研究では、水素源の種類や研究グループにより高温高圧下で出現する安定相や化学組成が異なっており、その原因は不明であった。本研究結果により、水素がリッチな環境なのか枯渇した環境なのかで、出現する高圧相が異なることが初めてわかった。このことは、水素源に含まれる別の軽元素が存在する影響ではない、ということも示している。初期地球における地球核形成の際、金属鉄に対して水素がどれほど存在していたかによって、鉄中に固溶する水素量が変化するため、初期地球核内の水素存在量を考える上で重要な結果といえる。

(3)今後の展望

本研究によって、地球核に相当する高温高圧下での金属鉄-水素系の相平衡関係は、水素リッチな環境と枯渇した場合で全く異なることが判明した。地球核中に存在する水素量の解明には、両方の系において、それぞれの高圧相の安定領域を明らかにすべきである。また、地球核が存在する圧力領域 135 万気圧以上での鉄-水素系の相平衡関係や密度、状態方程式の決定が重要となる。そのためには、135 万気圧以上を実現できる水素媒体を用いた圧力発生技術を確立することが必須である。さらに、鉄水素化物の化学組成、つまり水素量を推定するためには、金属中で水素が占める体積を決定する必要がある。鉄水素化物は、水素化誘起の体積膨張だけでなく、磁歪の影響で体積が増加することがわかっているため、鉄水素化物の磁性状態も明らかにすることが重要である。地球深部における水素の存在は、構成やダイナミクスなどに重要な役割を果たす。これら実験的手法による地球核中の水素挙動の解明と化学組成の制約を通して、地球外核を起源とする地磁気発生メカニズムの解明や地球核を含む全地球深部の進化史の理解がさらに深まることが期待される。

(4)当初予期しなかった事象が起きたことにより得られた新たな知見

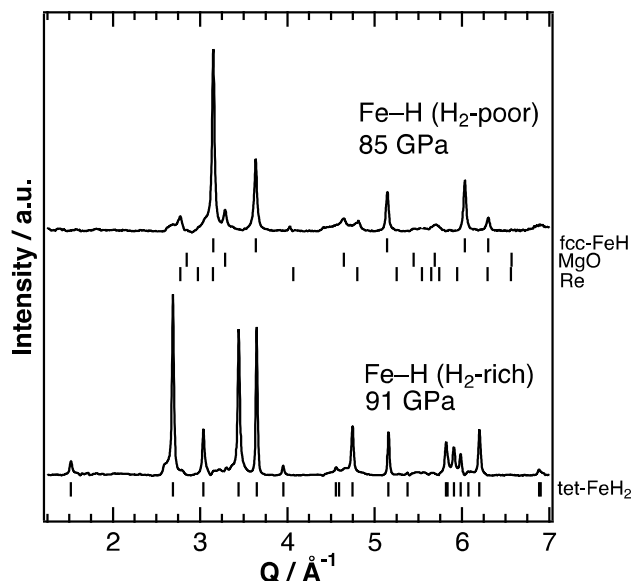


図1. 鉄-水素系において水素リッチな環境と枯渇した環境で出現する高温高圧相の相違。

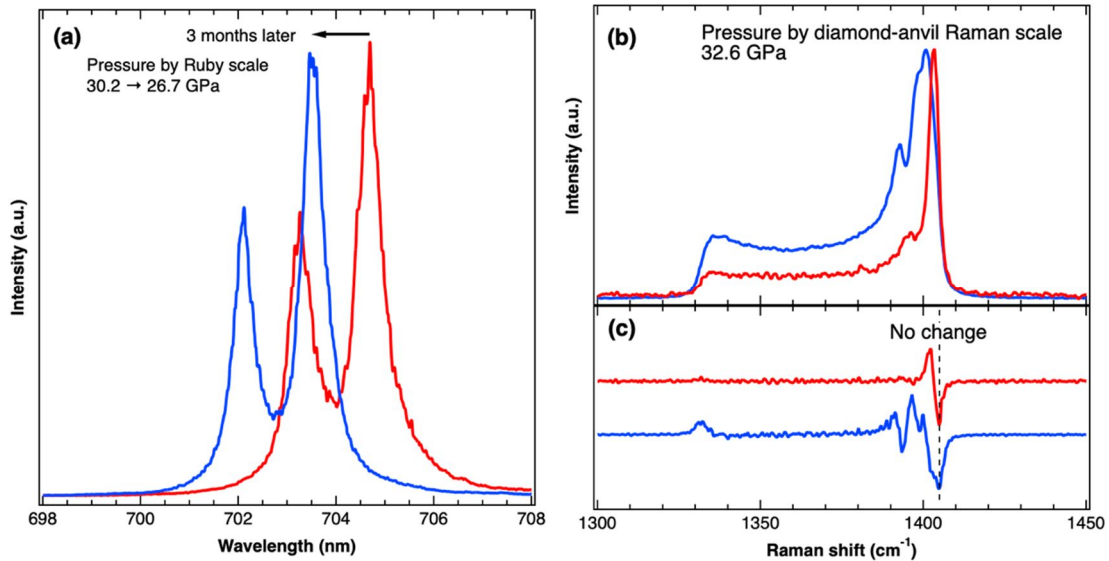


図2. 水素媒体を用いた高圧実験における算出圧力の時間依存性の違い。(a)試料室内ルビー蛍光スペクトルから決定された圧力変化。(b)ダイヤモンドアンビル先端部のラマンスペクトルと(c)その微分。ダイヤモンドアンビルラマン圧力スケールから算出される圧力値に変化はない。

水素媒体を用いた高圧実験における圧力決定の評価にも注力した。これまで水素媒体を用いたダイヤモンドアンビルセル高圧実験を通じて、とりわけ、ダイヤモンドアンビル圧力スケールによる圧力の算出とその使用に注意が必要であることが判ってきた。具体的には、ダイヤモンドアンビルラマン圧力スケールに基づいた圧力算出方法では、他の圧力スケールと比べて、圧力を過大に見積もる可能性がでてきた。ルビー圧力スケールが指示する圧力に対して、ダイヤモンドアンビル圧力スケールでは40万気圧下で10万気圧も高いケースがあった。圧力決定の信頼性は、高圧実験において最重要問題である。

そこで、水素媒体中にルビー圧力マーカーと金を用いた高圧実験を実施し、ダイヤモンドアンビルラマン圧力スケールとの比較を行い、試料室内で発生している圧力を評価した。その結果、圧力33万気圧までの高圧圧縮実験において、加圧直後ではルビー圧力スケールや金の状態方程式に基づく圧力値と、ダイヤモンドアンビルラマン圧力スケールから算出される値で2-3万気圧の違いのみであった。これは、ダイヤモンドアンビルラマン圧力スケールの信頼性を考慮すると、その程度の違いは存在する。一方、その状態を3ヶ月保持した後、再度圧力測定を行った結果、その違いが大きくなっていることがわかった。ダイヤモンドアンビルラマン圧力スケールに基づく圧力は33万気圧であったが、ルビー圧力スケールおよび金の状態方程式から算出される圧力は30.2→26.7万気圧と下がっていた(図2)。このことは、時間経過と共に、試料封入用金属ガスケット材へ水素が固溶していき、試料室内の圧力が低下したと考えられる。金は100 GPa程度まで水素化しないことが、過去の研究により報告されている。ルビーもまた水素の影響を受けないことがわかっている。本研究においても、ヘリウム圧力媒体中におけるルビー圧力スケールと金の格子定数との関係が良い一致を示していることを確認している。

本研究から、水素媒体を用いた高圧実験では、金属ガスケットの水素化が加圧プロセスや経過時間など実験過程に依存することがわかった。金属鉄-水素系を含め、同種の高圧実験における圧力算出は、ダイヤモンドアンビルラマン圧力スケールではなく、試料室内におかれた圧力マーカーにより決定することが重要であることがわかった。

地球核は135万気圧以上のより高い圧力領域に存在する。そのような高圧実験では試料室内に圧力マーカーを充填できない実験が数多くでてくることが想定される。そのような場合ダイヤモンドアンビルラマン圧力スケールを利用せざるを得ない。そのため、今後の課題として、水素媒体を用いた高圧実験においても信頼性のある圧力決定をするために、ダイヤモンドアンビルラマン圧力スケールと他圧力スケールとの比較と時間経過との関係性を調べることが重要である。

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 2件）

1. 著者名 Y. Akahama, R. Miyamoto, S. Nakano, S. Kawaguchi, N. Hirao, Y. Ohishi	4. 巻 128
2. 論文標題 High-pressure Raman scattering and x-ray diffraction studies of the supercritical fluid of hydrogen	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 135901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0022735	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 Hirao N., Kawaguchi S. I., Hirose K., Shimizu K., Ohtani E., Ohishi Y.	4. 巻 5
2. 論文標題 New developments in high-pressure X-ray diffraction beamline for diamond anvil cell at SPring-8	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Matter and Radiation at Extremes	6. 最初と最後の頁 018403 ~ 018403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5126038	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 Hirao Naohisa, Akahama Yuichi, Ohishi Yasuo	4. 巻 7
2. 論文標題 Equations of state of iron and nickel to the pressure at the center of the Earth	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Matter and Radiation at Extremes	6. 最初と最後の頁 038403 ~ 038403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0074340	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 Akahama Yuichi, Fujimoto Yuki, Terai Tomoyuki, Fukuda Takashi, Kawaguchi Saori, Hirao Naohisa, Ohishi Yasuo, Kakeshita Tomoyuki	4. 巻 61
2. 論文標題 Pressure-Composition Phase Diagram of Fe-Ni Alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1058 ~ 1062
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2020047	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8件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 N.Hirao
2. 発表標題 Brief report on the SMS setup for high pressure at BL10XU
3. 学会等名 Expert workshop on nuclear resonant scattering of synchrotron radiation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平尾直久, 河口沙織, 大石泰生
2. 発表標題 BL10XUにおけるダイヤモンドアンビルセル用オンライン共焦点ラマン分光システム
3. 学会等名 第61回高压討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Hirao, S. Kawaguchi, Y. Ohishi
2. 発表標題 High-pressure x-ray diffraction using high-energy x-ray refractive optics in beamline BL10XU at SPring-8
3. 学会等名 27th International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT27) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平尾直久, 河口沙織, 大石泰生
2. 発表標題 BL10XUにおける放射光高压X線回折用レーザー加熱・輻射温度計測システム
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Hirao, Y. Ohishi, S. Kawaguchi
2. 発表標題 High-pressure x-ray diffraction using high-energy focused x-ray beam at BL10XU of SPring-8
3. 学会等名 OptoX-Nano 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naohisa Hirao, Yasuo Ohishi, Saori Kawaguchi
2. 発表標題 New Optical Raman Probe System for Combined Measurement with High-Pressure X-Ray Diffraction at BL10XU of SPring-8
3. 学会等名 10th Asian conference on high pressure research combined with HPSP-19/WHS-3 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平尾直久, 赤浜裕一, 大石泰生
2. 発表標題 地球中心圧力までの鉄とニッケルの状態方程式
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平尾直久, 河口沙織, 大石泰生
2. 発表標題 BL10XUでのオンライン共焦点ラマン分光測定
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021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
---------	---------