

機関番号：16301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21840037

研究課題名（和文）超高压高温下における鉄-軽元素合金の相平衡

研究課題名（英文）Phase relations of iron-light elements alloys at high pressure and high temperature

研究代表者

桑山 靖弘 (KUWAYAMA YASUHIRO)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・助教

研究者番号：00554015

研究成果の概要（和文）：

地球中心核に相当する超高压・高温下において、再現性の高い高压高温放射光X線回折測定を可能にした。これにより、これまで、一致した見解の得られていなかった鉄及び鉄ニッケル合金の内核条件における結晶構造を決定し、また弾性定数を予測することにより内核にも軽元素の存在が必要なことを示した。また、核に含まれる軽元素の候補として最も有力な珪素の固溶量を決定し、外核だけでなく内核にも珪素が存在しうることを示した。これらの実験技術の開発の過程において、二酸化物における新しい構造相転移を発見した。

研究成果の概要（英文）：

I have largely improved the data quality of in-situ x-ray diffraction measurements at multimegabar pressures and high temperatures. As a result, I succeeded in determining the crystal structures of pure iron and iron-nickel alloy at the pressure and temperature condition of the Earth's inner-core based on reliable data. I determined a solubility of silicon, which is thought to be the most likely candidate of the light element in the Earth's core, into solid iron at high pressures and temperatures and showed that silicon may be contained not only in the Earth's liquid outer-core, but also in the solid inner-core. I also discovered a new ultra-high pressure phase transitions in metal dioxides at multimegabar pressures during this technical development.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,080,000	324,000	1,404,000
2010年度	920,000	276,000	1,196,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,000,000	600,000	2,600,000

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：超高压、地球中心核、相平衡、鉄合金

1. 研究開始当初の背景

(1) 地震波観測により得られた内核の密度と

鉄の高压下での密度を比較した研究によると、内核中には鉄やニッケルのほかに軽元素と呼ばれる鉄よりも軽い元素が数パーセン

ト含まれていることが示唆されている（例えば Jephcoat and Olson 1987 Nature）。常圧下では、鉄にその他の元素が固溶すると、融点・密度・結晶構造・弾性定数など様々な物性が大きく変化することがよく知られており、高圧下においても同様に、軽元素の存在はその物性に大きな影響を与えると考えられる。内核に含まれる軽元素の候補としては水素・炭素・酸素・珪素・硫黄などが考えられるが、内核にどの元素がどのくらい含まれているかについては現在まったくわかっていない。

(2) 内核の構造とそこで起きている現象を理解するためには、内核を構成する物質、すなわち鉄-ニッケル合金の密度・結晶構造・男性的性質などの物性情報を知る必要がある。これまで内核の主成分元素である純鉄に関して、数多くの理論予測や実験などが行なわれてきたが、依然、内核の温度圧力条件における結晶構造すら分かっていない。

(3) 内核の物質がどのような物性を持ち、どのような振る舞いをするのかを理解するためには、ニッケルや副成分元素である軽元素の影響も重要である。内核に含まれる軽元素の種類と量は、外核が固化して内核ができる際に、内核の固体鉄合金中にどの元素がどの程度取りこまれるかによって決まる。従って、内核の化学組成を決定するためには、内核-外核境界の圧力における鉄-軽元素合金の組成を変数とした相平衡関係、特に固体鉄への各軽元素の固溶量のデータが必要不可欠である。

(4) 地球の中心に相当する圧力温度条件の達成は、超高压実験に携わる研究者にとって大きな目標の一つであり、これまで数多くの挑戦がなされてきた。静的に最も高压を発生しうるのはダイヤモンドアンビルセル高压発生装置を用いた方法であり、ダイヤモンドアンビルセルを用いた実験で、最も高温を発生しうる加熱法はレーザー加熱法である。しかし数年前までは、このレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いても、アンビルの耐久性などの問題から 200 万気圧以上のマルチメガバルと呼ばれる圧力領域におけるレーザー加熱実験は不可能であると考えられていた（200 万気圧以上で試料にレーザーを照射すると、アンビル先端部に急激な応力変化が起こりアンビルが壊れてしまうことがよく知られていた。）。この 200 万気圧という圧力限界を打ち破るために、申請者はこれまで、アンビルの形状の最適化や装置の改良を行い、また加圧・加熱技術の探求を進めることにより、マルチメガバルでのレーザー加熱実験技術の開発を行ってきた

(Kuwayama et al. 2005 Science)。さらに、この技術を用いて内核の主要構成物質である鉄-ニッケル合金の相平衡関係を 300 万気圧・2000 度までの圧力・温度範囲において明らかにした（Kuwayama et al. 2008 EPSL）。近年、さらに高温での実験データも報告されているが、グループにより主張が異なっており、一致した見解は得られていない。さらに鉄-軽元素合金に関する過去の研究のほとんどは、端成分などのごく限られた化学組成に関するものに限定されており、圧力も数十万気圧から高くても百数十万気圧程度と、内核-外核境界を議論できるものではない。内核に含まれる軽元素の種類と量を決定するためにはより超高压下での鉄-ニッケル-軽元素合金の相平衡を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

(1) 本研究課題では以上の背景を踏まえて、
①レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压高温放射光 X 線その場観察実験と
②回収試料の組織観察及び化学分析を組み合わせることにより、高压高温下での鉄-軽元素合金の相平衡関係及び固体鉄への各軽元素の固溶量を決定する。

(2) 放射光実験においては、これまで行ってきた超高压発生技術の改良をさらに続け、再現性の高い実験データの取得を可能にする。高温高压その場で得られた信頼性の高い実験データから、まず内核の物質科学を議論する上で最も基本となる鉄、及び鉄-ニッケル合金の詳細な結晶構造を決定する。また、第一原理計算による理論予測と組み合わせることにより、その物性を決定する。これらのデータを用いて、地震波観測において観察されている内核の組成及び構造について議論する。

3. 研究の方法

(1) 高压高温下での結晶構造を明らかにするために、放射光 SPring-8 の X 線を用いた高压高温 X 線その場観察実験を行なう。マルチメガバルの発生にはレーザー加熱ダイヤモンドアンビル発生装置を用いる。

(2) まず、最も基本となる鉄-ニッケル合金の結晶構造を決定する。これまで、数多くの研究が行なわれていながら、未だ多くの不一致がある原因は、信頼性の高いデータの不足である。そこで、試料構成などを工夫し、確度の高い実験データの取得を可能とする。

(3) 得られた実験データに対し理論的な裏づけをするために、第一原理計算による鉱物シミュレーションを行う。また、同時に物性データの予測も行なう。

(4) 軽元素の候補として最も有力であると考えられている珪素の固溶量を調べる。また、珪素の固溶による物性の変化を明らかに知る。

(5) 得られたデータを基に内核の観測データの解釈を行なう。

4. 研究成果

(1) 超高压・高温という極限状態においても、信頼性の高いX線回折データを取得するためレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いた放射光X線その場観察技術の改良を行なった。その結果、地球の内核に相当する超高压・高温条件下においても詳細な解析に耐えうる、非常に精度の高いX線回折データの取得に成功した。また、その開発過程において二つの重要な発見をした。一つ目は八配位構造を持つ二酸化珪素の圧力に伴う構造変化が、原子間距離の現象によるものではなく Si-O 多面体の回転によって起こるというものであり、もうひとつは、金属二酸化物の超高压相転移の発見である。この内、一つ目は非常に詳細な解析を必要とし、本研究で開発した精度の高い実験データ(図1、図2)を持って初めて可能になった。また、二つ目の発見は、超高压でのレーザー加熱実験技術が必要不可欠である。

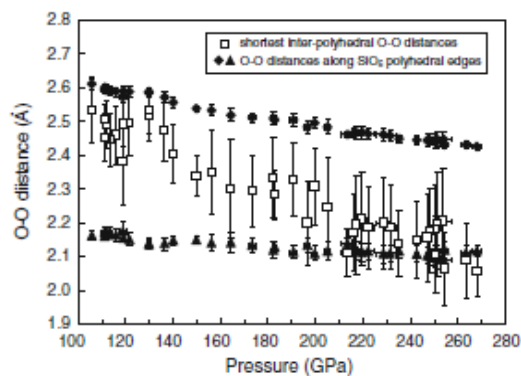


図 2 二酸化珪素の構造変化

図 1 二酸化珪素の X線回折パターン

(2) 内核の化学組成を見積もる上で、固体の鉄に対する軽元素の固溶量を明らかにすることは重要である。さらに軽元素の固溶によ

る、物性の変化も同様に重要である。本研究では、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压高温X線その場観察及び、電子顕微鏡を用いた化学分析(図3)により、核に含まれる軽元素の候補として最も有力な珪素の固溶量を見積もった。その結果、内核の圧力において、珪素の固溶量が9重量%以上であることを明らかにした(図4)。

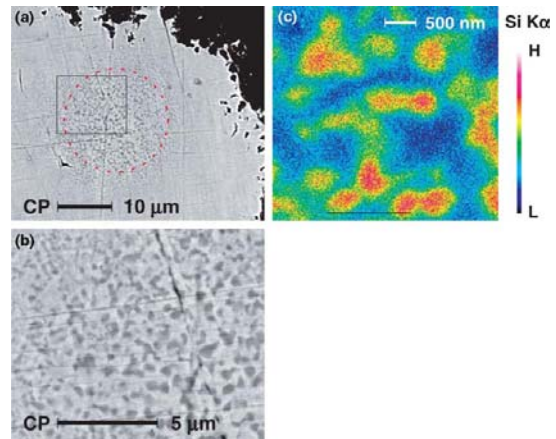


図 3 鉄-珪素合金の電子顕微鏡像

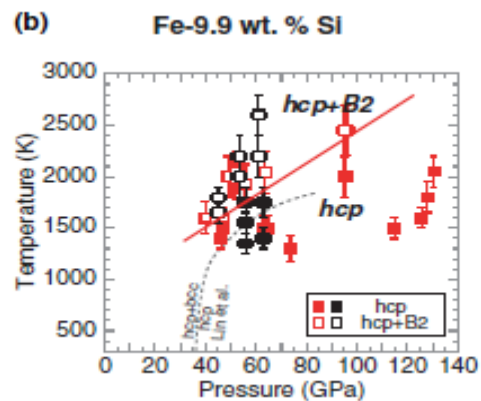


図 4 固体鉄への珪素の固溶量

これにより、液体の外核だけではなく、固体の内核中にも珪素が存在していることを、初めて示した。

(3) 固体核の物質科学を議論する上で、核の主成分である鉄及び鉄-ニッケル合金の結晶構造及び、その物性を明らかにすることは重要である。これまで純鉄の結晶構造についてですら一致した見解が得られていなかった原因は、信頼性のあるデータの欠如である。本研究では以上に述べたように超高压高温下においても再現性のあるデータ取得を可能にしたことにより、地球内核条件における純鉄及び鉄-ニッケル合金の真の結晶構造決定に成功した。さらに、得られた実験データ

を基に、第一原理計算による理論鉱物予測を行い、純鉄及び鉄ニッケル合金の弾性定数を求めたところ、これまで想像されていたのとはことなり、地震波観測による内核の観測データを説明するためには、鉄やニッケルといった主成分元素以外の副成分、すなわち軽元素の存在が不可欠であることが明らかになった。

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 Kuwayama, Y., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y. (2011); Pressure-induced structural evolution of pyrite-type SiO₂, *Physics and Chemistry of Minerals* (in press), 査読あり.

② 桑山 靖弘 (2010): 超高压下における鉄合金の相平衡と地球中心核の構造, 20, 65-71, 査読あり.

③ Kuwayama, Y., Sawai, T., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y. (2009): Phase relations of iron-silicon alloys at high pressure and high temperature, *Physics and Chemistry of Minerals*, 36(9), 511-518, doi:10.1007/s00269-009-0296-0, 査読あり.

[学会発表] (計 6 件)

① Kuwayama, Y., Crystal structure of iron-rich iron-alloys under the Earth's core conditions. American Geophysical Union Fall Meeting 2010, San Francisco, CA, USA, 2010/12/16

② Tange, Y., Kuwayama, Y., Irifune, T., Funakoshi, K., Ohishi, Y., P-V-T equation of state of MgSiO₃ perovskite up to 110 GPa and 2500 K: Primary reference for the mineralogy of the lower mantle. American Geophysical Union Fall Meeting 2010, San Francisco, CA, USA, 2010/12/16

③ Tange, Y., Kuwayama, Y., Irifune, T. et al., P-V-T equation of state of MgSiO₃ perovskite up to 110 GPa and 2500 K: Primary reference for the mineralogy of the lower mantle, The 2010 TANDEM Symposium on deep Earth mineralogy, Wuhan, China, November 6, 2010

④ Shahaar, A., Fei, Y., Ricolleau A., Kuwayama, Y., Effect of silicon on the equation of state and crystal chemistry of hcp iron up to 150 GPa and 2500K, American Geophysical Union Fall Meeting 2009, San Francisco, CA, USA, 2009/12

⑤ Kuwayama, Y., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y., Phase relations of iron alloys at high pressure, American Geophysical Union Fall Meeting 2009, San Francisco, CA, USA, 2009/12

⑥ 桑山 靖弘, 2009 年 Jamieson Award (AIRAPT) Lecture, Laser-Heated Diamond-Anvil Cell Experiments at Multimegabar Pressure, AIRAPT-22, 東京お台場, 2009/07”

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑山 靖弘 (KUWAYAMA YASUHIRO)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・助教

研究者番号: 00554015

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者