

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月28日現在

機関番号：82706

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22340131

研究課題名（和文） 外核の化学組成の決定

研究課題名（英文） Determination of chemical composition of outer core

研究代表者

小野 重明（ONO SHIGEAKI）

独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域・主任研究員

研究者番号：20313116

研究成果の概要（和文）：地球外核は、その大部分が金属鉄の溶融体であるが、化学組成は純粋な鉄でなく、軽い密度の元素が溶融していると考えられている。この軽い元素の正体を、スーパーコンピュータを用いた量子力学計算と、ダイヤモンドアンビルセル高温高压実験との二つの異なる手法を有機的に結びつけて、解明を試みた。その結果、珪素、酸素、硫黄は、その候補物質として不適格である可能性がきわめて高いことが判明し、炭素と水素が適合することが予想された。

研究成果の概要（英文）：It is known that the earth's outer core is not a liquid of pure iron and includes a significant amount of light elements. In order to understand the light elements, we performed ab initio simulations using super computers and high-pressure experiments using diamond anvil cells. An assumption that silicon, oxygen, and sulfur are light elements in the outer core was excluded. It was expected that the outer core has carbon and hydrogen.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2011年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2012年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・固体地球惑星物理学

キーワード：外核、第一原理計算、高压実験

1. 研究開始当初の背景

地球化学的な議論から、地球外核は、その大部分が金属鉄の溶融体であることは、疑いのないことである。しかし、純粋な鉄ではないことが、地震学的な観測から予想される外核の密度と、鉱物物理学的な見積もりから考えられる純鉄の密度の食い違いから、予想されている。過去の研究では、その食い違いの程度の差はあるが、外核の密度は純鉄の密度

より若干小さいということが、大方の研究結果の意味するところである。したがって、溶融金属鉄で構成されている外核には、若干の軽元素が含まれていると考えられている。このことは、数十年前から議論されている古い問題である。候補としては、水素、酸素、硫黄、炭素、珪素などが、これまでの研究で議論されている。しかし、未だに、どんな種類の軽元素がどの程度の量、外核に含まれてい

るかという事に対して、多くの過去の研究があるにもかかわらず、全くわかっていない。本研究課題では、地球科学における、この第一級の問題に対して、理論研究と実験研究を有機的に結びつけて、解明を試みることを目標とした。

2. 研究の目的

外核の軽元素の見積もりの研究の出発点となるのは、地震学的な観測データから見積もられている外核の密度と弾性波速度である。外核は液体であるため、横波の弾性波速度のデータはない。したがって、観測から見積もられている密度と縦波速度の2つのデータを満足するような、外核の化学組成を見つけることが目的である。これまでの室内実験では、外核に相当する高温高压の極限条件で、候補物質の密度や弾性波速度を直接測定する事は、きわめて困難であった。そのため、手に入るデータを外挿する事により、候補物質の密度や弾性波速度を見積もる方法が用いられてきた。ところが、この方法では、見積もられた物性値にきわめて大きな誤差が含まれてしまい、十分信頼しうる結論が得られなかった。そこで、本研究では、これまでの研究手法とは異なり、従来用いられてきた高压実験の手法と、近年、発展がめざましい量子力学に基づいた理論計算を組み合わせる事により、これまでの研究に比べて、格段に精度の良い物性データの見積もりを行った。また、これまでの研究では、それぞれの研究ごとで、その研究結果が持ちうる精度が大きく異なっているため、候補となる軽元素を直接比べて、議論する事は困難であった。そこで、本研究では、同じ手法で候補となるすべての軽元素を同時に取り扱うことにより、この問題を解決する事ができると考えている。このような研究手法により、いろいろな軽元素が含まれた金属鉄液体の密度と縦波速度を見積もる。さらに、金属鉄液体の密度と縦波速度を、温度と圧力だけの関数としてではなく、化学組成の関数として推定することを行う。その結果から、外核に含まれている軽元素の種類だけでなく、量も見積もる事が可能である。

3. 研究の方法

本研究課題では、大きく分けて二つの研究手法を用いる。一つは、高压実験による高温高压条件での金属鉄液体のその場測定である。二つ目は、第一原理計算による金属鉄融体の密度および弾性波速度の決定である。この二つの研究手法を有機的に結びつけて、過去の研究を凌駕する信頼性を持った、極限条件での物性データを見積もることを行う。

(1) 第一原理計算の信頼性をチェックするために、室内実験を行った。理論計算を行う

上で、金属鉄液体の構造を知ることは、重要なことである。なぜならば、高温高压条件下では、液体中の原子は無秩序な状態で並んでいるわけではなく、ミクロな観点から見ると、ある程度秩序だった構造を持っていることが知られている。そして、それらの小さなスケールの構造が、ほぼランダム集まることにより、マクロな視点で見ると無秩序な液体の構造を示している。したがって、理論計算を行う際には、このミクロな構造を正確に反映した計算でないと結果が間違っものになる。よって、理論計算の信頼性を上げるために、高压実験で、金属鉄液体のミクロな構造の状態分析を行う必要があった。そこで、液体の状態分析を行うために、高温高压条件下でのラマン分光および赤外分光測定を行った。これまで、高温条件でのラマン分光測定は、難しいと考えられてきた。それは、試料から発するラマン光が、温度の上昇とともに検出しにくくなるからである。その問題を解決するために、紫外線を励起光源とした特殊な紫外ラマン装置を用いた。この装置を利用すれば、高温条件で、ノイズとなる試料から発する輻射光の影響を最小限にすることができ、精度良いデータが得られる。より良いラマン分光データを得るために、実験装置に使用するダイヤモンドの品質にも注意した。実験装置の仕様上、分光データはダイヤモンドの窓越しに収集する。そのため、高品質の人工ダイヤモンドを使用し、ノイズを最小限にすることを試みた。

(2) 第一原理計算では、膨大な計算量が必要であり、スーパーコンピュータの利用が不可欠である。研究代表者の所属機関では、地球シミュレータをはじめとする数種類の高速度なスーパーコンピュータが導入されていて、これらを利用した。また、予備的な計算を行うために、東京大学のスーパーコンピュータも利用した。最初は、純鉄液体の計算を行った。実際の理論計算では、第一原理分子動力学手法を用いる。この手法では、温度、圧力、化学組成と言った計算条件に制限なく、本研究には最適である。第一原理分子動力学手法によって、100個程度の原子の高温高压条件下での振る舞いをシミュレートし、微量な軽元素が含まれた場合のミクロな構造の変化を観察することが可能になった。ミクロな構造の変化は、高压実験で測定されるラマン分光データの変化と対応できるはずであり、このことを精密に精査することにより、理論計算の持ちうる誤差を見積もることができる。

(3) 最終的には、実験データと理論計算データを比較することにより、データの最適化を行い、軽元素として外核に含まれる可能性があるほぼすべての元素について、研究を行った。そして、最終目標である温度、圧力、

及び化学組成の関数としての、軽元素を含む金属鉄液体の密度と弾性波速度の決定を試みた。候補物質の中に、実際に外核に含まれる軽元素があれば、地震波速度の観測データから見積もられている外核の密度と弾性波速度の両方を満足する元素の組み合わせを見出すことができるはずである。外核中に含まれる軽元素の種類が明らかになれば、いろいろな応用研究が考えられる。例えば、地球核形成のプロセスに、物質科学的な観点から大きな制限を与えることができ、形成メカニズムの解明に寄与できる。

4. 研究成果

(1) 純鉄のデータと地震学的データ (PREM) を比べたところ、密度に関しては、純鉄融体の方が地震学的データよりも大きいことが確認された。これは、過去の研究で議論されてきたことと矛盾せず、外核には一定量の軽元素が含まれている事を示している。密度の差は、およそ7-8%であり、この差は、過去の研究で見積もられている差よりも、若干大きい。また、深さによって密度差は変化していることも確認できた。深部ほど密度差が小さくなる傾向が見られ、これが、外核内の化学組成の不均質に対応するかどうかは、判断することが難しい。なぜならば、密度差の変化は、1%以下であり、本研究で用いた第一原理計算の計算誤差とほぼ同じ程度であり、より精密な議論をするためには、計算精度の向上を図る必要があると考えているからである。一方、地震波速度についても見積もりを行った。地震学的データより計算された純鉄融体の縦波速度は、若干小さいことが明らかになった。ただし、速度差は1%以下であり、計算誤差より若干大きい。定量的な議論ができるほど、精密な密度差の結果ではない。また、地震波速度の差に関しても、深さ方向の変化が見られた。このことは、密度差の変化とともに、深さ方向の化学組成の不均質が存在するを示唆していると思われる。より精密な議論をするには、計算手法を改良して、より精密な計算結果を得ることが不可欠である。

(2) 純鉄融体を見積もりを行い、計算データの信頼性や計算誤差の大きさを確認した後、鉄融体に軽元素が溶けこんだ状態の2成分系の研究を行った。最初に、鉄-珪素系の計算を行い、計算手法の信頼性のチェックを行った。比較的低压条件では、鉄-珪素系の過去の高压実験データが存在し、これと我々の計算結果を比較した。地球核に相当する圧力条件よりは、かなり低压ではあるが、数ギガパスカルの条件での結果において、第一原理計算による鉄-珪素融体の密度に関する計算結果は、実験データと若干の食い違いを示した。この食い違いは、第一原理計算では、

鉄のスピン状態の変化を考慮していないためであると予想された。鉄原子のスピン状態の変化を考慮すると、食い違いは計算誤差以下になり、この研究手法は、より高压条件へ応用可能であることを示した。そこで、外核に相当する温度、圧力条件で、鉄-珪素系融体の密度と地震波速度を見積もった。地震波速度に対する珪素含有量の影響は、かなり小さかった。このことは、かなりの量の珪素が外核に含まれていても、PREMデータを再現することが可能であることを意味する。一方、密度に対する影響については、軽元素である珪素が溶け込んでも、大きく密度は変化せず、PREMデータを満足することは難しい。現実の外核の密度に対応するように、鉄-珪素融体の密度を下げるためには、温度がかなり高温である事が不可欠であることを示した。見積もりでは、おおよそ6000ケルビン以上である。外核がこのような高温である場合には、他の物性データから見積もられている内核の固化温度を大きく上回ることが予想される。したがって、以上のような制約条件から、外核において珪素が主要な軽元素ではないことが導き出された。

(3) 次に、鉄-珪素系融体の場合と同様の計算を、鉄-硫黄系、及び鉄-酸素系で行った。鉄-硫黄系融体では、硫黄の含有量の変化が、地震波速度の大きな変化につながることを判明した。この結果は、鉄-珪素系融体とは大きく異なった点である。そのため、鉄-硫黄系融体では、地震波速度のPREMデータを満足するような条件は、硫黄の含有量がきわめて少ない場合だけである。しかし、比較的原子番号が大きい硫黄では、かなり多量の硫黄が融体に溶け込まなければ、密度は大きく変化せず、密度のPREMデータを再現することは困難である。これらの条件から、硫黄は外核に含まれる主要な軽元素の候補から除外されるべきである。鉄-酸素系融体の場合、得られた結果は、鉄-珪素系融体と似た傾向を示した。つまり、地震波速度に対する酸素含有量の影響は小さく、ある程度の密度に対する影響が確認できた。しかしながら、PREMデータを満足するような温度条件は、鉄-珪素系ほどではないが、かなり高温であり、内核が固体で存在するような条件からはかけ離れている。つまり内核の温度が、鉄の熔融温度よりも、はるかに高温になってしまうという事である。よって、酸素も外核中の主要な軽元素である可能性が著しく低いことが導き出された。

(4) 以上の研究結果を考慮すると、外核中に存在する軽元素の正体は、原子番号が小さいことが必要である。なぜならば、純鉄融体の密度はPREMデータの密度よりも、かなり重い。そのため、効果的に密度を下げるためには、それ自体の密度が低い原子番号が小さい元

素が最適であるからである。これまで調べた、珪素、酸素、硫黄よりも原子番号が小さく、地球核に大量に取り込まれる可能性がある元素は、炭素と水素である。これまでの計算結果から、炭素の挙動は、珪素と酸素に近い事が予想される。つまり、地震波速度に対する影響は、比較的小さく、ある程度の含有量が許容される。一方、珪素や酸素よりは、密度変化が大きく、そのため、予想される外核の温度条件が低下することが期待され、内核が固体で存在しうる可能性が高い。したがって、外核に含まれる主要な軽元素については、炭素が第一候補と考えられる。水素については、鉄との密度差が大きく、少量の含有量でも、PREMデータの密度を再現することが可能であろう。しかしながら、硫黄の振る舞いと同様に、地震波速度に対する影響が大きい可能性が考えられる。水素の振る舞いについては、その扱いの困難さから、実験データが乏しく、今現在の状況では、物性の精密な予測が難しい。今後は、鉄-水素系融体に関する高圧実験、及び理論計算を行うことにより、本研究で提示された問題点が、より明確になるであろう。本研究では、ニッケルについて取り扱わなかった。核を構成する物質として、ニッケルは、鉄の次に重要な物質である。鉄-ニッケル-軽元素系融体は、その複雑さから、現在のコンピュータ環境では、第一原理計算で取り扱うことが難しい。また、ニッケルは鉄と良く似た物性を示すため、本研究では、取り扱わなかった。しかし、鉄-軽元素の2成分系融体についての物性見積もりだけでは、より精密な結果を得ることは難しいので、今後のターゲットとして、ニッケルを含んだ多成分系融体の物性見積もりを行う事が必要である。

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 8 件)

- ① S. Ono, K. Mibe, Electrical conductivity of aragonite in the subducted slab, *Eur. J. Mineral.*, 査読有, (2013) 25, 11-15. DOI: 10.1127/0935-1221/2013/0025-2254
- ② S. Ono, K. Mibe, Determination of the phase boundary of the ferroelastic rutile to CaCl₂ transition in RuO₂ using in situ high-pressure and high-temperature Raman spectroscopy, 査読有, (2011) *Phys. Rev. B*, 84, 054114. DOI:10.1103/PhysRevB.84.054114
- ③ S. Ono, T. Kikegawa Y. Higo, In situ observation of a garnet-perovskite transition in CaGeO₃, *Phys. Chem. Minerals*, 査読有, (2011) 38, 735-740. DOI:

10.1007/s00269-011-0446-z

- ④ S. Ono, J. P. Brodholt, G. D. Price, Elastic, thermal and structural properties of platinum, *J. Phys. Chem. Solid*, 査読有, (2011) 72, 169-175. DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.12.004
- ⑤ 小野重明, 信頼性の高い状態方程式の構築のための理論計算と高圧実験からのアプローチ, *高圧力の科学と技術*, 査読有, (2010) 20, 244-251. DOI: 10.4131/jshpreview.20.244

[学会発表] (計 7 件)

- ① S. Ono, Pressure-induced spin transitions of iron and iron alloys at Earth's core conditions, IUCrHP2012/QuBS2012, 2012年9月25日、水戸
- ② 小野重明, 第一原理分子動力学法によるFeSiの状態方程式と弾性波速度の見積もり、日本鉱物科学会年会、2012年9月20日、京都
- ③ S. Ono, Garnet-Perovskite transformation in CaGeO₃, EGU Meeting 2012, 2012年4月25日、ウィーン、オーストリア
- ④ S. Ono, Garnet-Perovskite transformation in CaGeO₃, Misasa-2012 & Geofluid-2, 2012年3月21日、鳥取
- ⑤ 小野重明, スピン転移にともなう鉄の物性変化、連合大会、2011年5月23日、幕張

[図書] (計 1 件)

- ① S. Ono, InTech, Vienna, Austria, Synergy between first-principles computation and experiment in study of earth science, In *Some Applications of Quantum Mechanics*, Eds, M. R. Pahlavani, (2012) 91-108, ISBN 978-953-307-51-0059-1.

[その他]

- ① 京都大学にて、研究成果に関する報道機関関係者向けのレクチャーを行った。2012年10月26日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 重明 (ONO SHIGEAKI)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域・主任研究員

研究者番号: 20313116