

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740396

研究課題名(和文) マルチメガバルでの超高压実験に基づく地球の内核の不均質構造の起源

研究課題名(英文) Study of the structure and elasticity of iron-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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：地震波観測によると、地球の内核の回転軸方向に伝搬する地震波速度は赤道面方向に伝搬する地震波速度よりも3～4%大きいということが言われている。本研究では、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル及び放射光Spring-8での高温高压X線その場観察を用いて、鉄及び鉄合金の高温高压下における結晶構造及び軽元素の固容量を決定し、また、第一原理分子動力学シミュレーションにより、高温高压下における鉄合金の弾性的性質を決定した。得られた結果から、約11～15%の珪素が内核中に存在することにより、地震波により観測される内核の異方性の大きさを説明しうることが分かった。

研究成果の概要(英文)：I performed in situ x-ray diffraction studies on Fe and Fe alloys using a laser heated diamond anvil cell. The results show the wide stability field of the hcp phases of Fe and Fe-10 wt% Ni alloy up to 320 GPa and 4,500 K and their small temperature dependences of the c/a ratio of less than  $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . I also performed ab initio molecular dynamics simulations to calculate the elastic properties of Fe and Fe alloys. The results indicate the elastic isotropy of hcp Fe and Fe-Ni alloys at the Earth's core condition, but the addition of light elements increases the elastic anisotropy of iron alloys. The high pressure and temperature experiments on Fe-Si alloy using a laser heated diamond anvil cell indicate that the more than 9.9 wt% Si can be soluble in the solid hcp Fe alloy at the conditions of the Earth's inner core. These results show that the Fe-Si alloy in the inner core would explain the seismic anisotropy in the inner core.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：地球中心核 相平衡 高温高压実験

### 1. 研究開始当初の背景

地球の内核は主に固体の鉄-ニッケル合金からできていると考えられているが、地震波観測により得られた内核の密度と高压下での鉄や鉄-ニッケル合金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、高压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らる。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ているが、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。内核は、地球の冷却に伴って、外核の液体金属が固化することにより成長してきた。内核に含まれる軽元素の種類と量は、外核の液体金属が固化して内核が成長する際に、内核の固体鉄-ニッケル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、内核の化学組成や不均質構造について理解するためには、内核-外核境界の条件における鉄-ニッケル-軽元素合金の相平衡関係、特に個体鉄ニッケル合金への軽元素の固溶量を知る必要がある。

近年、地震波観測技術の進歩により、内核内部にも地震波速度異方性の不均質構造・層構造・東西半球の不均質構造・水平方向のより小さなスケールの不均質構造といった、複雑な不均質構造の存在が報告されている(例えば Souriau, 2007, Treatise on Geophysics などが詳しい)。これらの不均質構造の物質学的な起源として、液体の外核から固体の内核が結晶化する際の化学組成の変化や、内核内部の温度・圧力・組成などの変化に伴う内核物質の結晶構造や弾性的性質の変化などが考えられる。従って、これらの不均質構造の起源を明らかにするためにも、内核圧力における温度・圧力・組成を変数とした内核物質の相平衡関係及びそれぞれの相の結晶構造や弾性的性質といった物性を決定する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、地震波観測により観測される、地球内核の様々な不均質構造(例えば、地震波速度異方性の不均質構造・層構造・東西半球の不均質構造など)の物質学的起源を理解するうえで必要な、内核物質の相平衡関係および結晶構造を明らかにし、これら不均質構造の成因について議論することを目的とする。

### 3. 研究の方法

鉄及び鉄合金の高温高压実験はレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル高温発生装置を用いて行った。高温高压 X 線その場観察実験は放射光施設 SPrng-8 の BL10XU で行った。マルチメガバールの発生にはダブルベベルアンビルを用いた。鉄-ニッケル合金はアルゴン雰囲気下におけるアーク溶解により作成した。試料の化学組成は電界放出型 SEM を用いた。断熱材には主にシリカガラスを使用し、ガスケット材には Re を用いた。高温の発生は2つの SPI 社製ファイバーレーザーによる両側加熱法を用いた。それぞれのレーザー出力はサンプルの両面の温度が同じになるように調整した。角度分散による X 線回折データは Bruker 社製の X 線 CCD を用いて取得した。また波長約 0.41 Å の放射光 X 線を入射 X 線とした。また、第一原理分子動力学シミュレーションと組み合わせることにより内核の圧力温度条件での弾性的性質を推定し、内核の不均質構造の成員モデルを考察した。

### 4. 研究成果

まず、鉄及び、鉄-ニッケル合金について実験を行った。実験は約 300 万気圧 4500K までの温度圧力範囲で行った。代表的な X 線回折データを図 1 及び図 2 に示す。シリカガラスを断熱材として用いているため、加熱前の X 線回折データには hcp 構造の鉄合金からのシグナルのみが観測された。

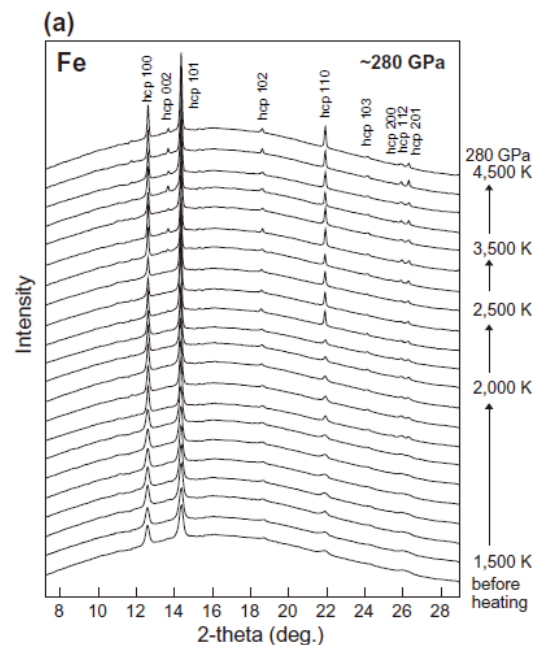


図 1 鉄の X 線回折パターン

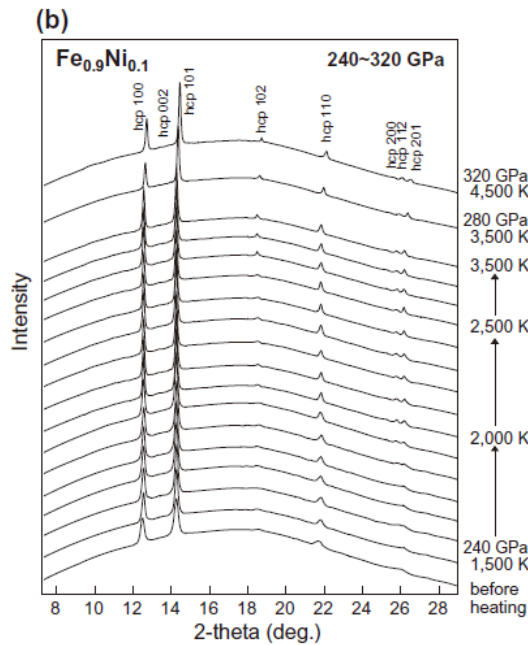


図1 鉄ニッケル合金の X 線回折パターン

これらの hcp 構造からの回折線は加熱と共にシャープになり、それ以外の回折線は一切観察されなかった。また 2 次元イメージにおいても hcp 相からの連続的な回折線のみが観察されるのが分かる (図 2)。これらのことは本実験の温度圧力範囲において、これらの hcp 相は、相転移を起こさないことを示す。また、このことは、加熱中に試料と断熱材やガasket 材、ダイヤモンドなどとの反応が、X 線回折でわかる範囲において起こっていないことを示す。これまでいくつかの研究では dhcp 構造や bcc 構造、fcc 構造への相転移といったものが繰り返し示唆されてきたが (Dubrovinsky et al., 2007 など)、このような現象は観察されなかった。

地球の内核は、地球の核の冷却に伴い、液体の外核が固化することにより成長している。したがって、液体から固化する際にどのような結晶構造を持った相が結晶化するか内核の物質科学を理解するうえで重要である。本研究では、5000K 以上まで試料を加熱したところ試料の融解が観測されたが、融解の直前まで hcp 構造の回折線のみが観察された。したがって、外核から内核ができる際に結晶化する鉄合金は hcp 構造を持つということが分かる。

地震波観測によると、地球の内核は異方的であることが分かっている。すなわち、内核の回転軸方向に伝搬する地震波は赤道面方向に伝搬する地震波よりも 3~4%速いということが言われている。これまでこの異方性を説明するためのいくつかのモデルが提案されてきたが、いずれのモデルも鉄の結晶の選択配向がもとになっている。物質の弾性的異

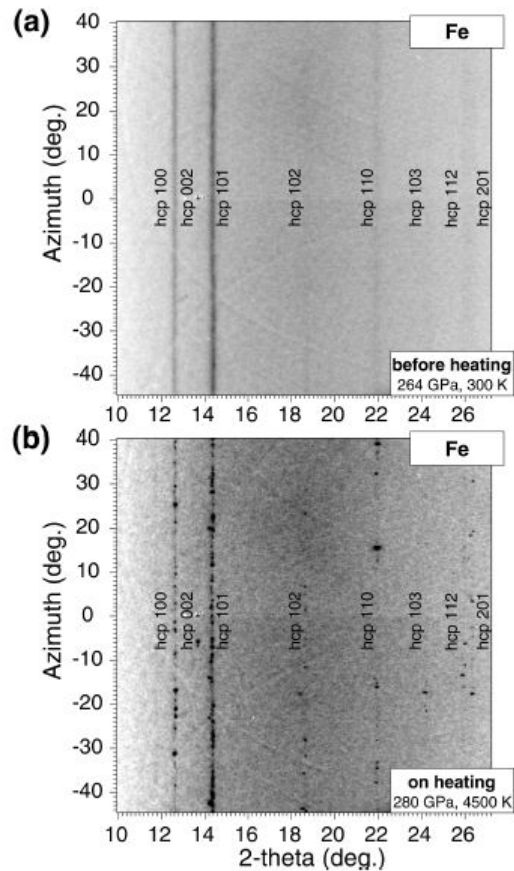


図2 鉄(a)および鉄ニッケル合金(b)の X 線 CCD 像

方性はその結晶構造と大きな関係があり、hcp 鉄に関してはこれまでその c 軸長/a 軸長比が指標として用いられてきた。たとえば初期の第一原理計算では、この c/a 比が温度と共に大きく変化し、それと同時に、hcp 構造の鉄のなかの弾性的異方性も大きく変化するという報告がなされた。また、最近では非常に小さな温度依存性と、それに伴い、非常に高温では鉄はほぼ等方的な弾性的性質を示すという計算結果も報告されている。そこで、本研究により得られた X 線回折データから c/a 比の温度依存性を算出した。その結果本研究結果は c/a 比の非常に小さな温度依存性を支持する結果が得られた。そこで、本研究ではこの c/a 比を基に、内核外核境界の温度圧力における、鉄及び鉄ニッケル合金の弾性波速度を第一原理分子動力学シミュレーションにより計算した。その結果、90 度異なる方向への弾性波速度の差は 0 K では最大 6%も異なるのに対して、5000 K では 1.2%以下と非常に小さくなることが分かった。この結果は格子動力学法により得られた、過去の計算結果 (Sha and Cohen 2010) と非常に調和的である。この結果から、鉄及び鉄ニッケル合金のみでは、内核内で観察される大きな異方性は説明できないことが分かる。しかし、実際の核には鉄やニッケルの他に軽元素と

よばれる鉄やニッケルよりも軽い元素が数%含まれている可能性が示唆されている。これまで核に含まれる軽元素の候補としては、水素、炭素、珪素、酸素、硫黄などがあげられてきた。このうち固体の内核に含まれる有力な候補は水素、珪素、硫黄である。そこで、本研究では、このうち珪素及び硫黄の鉄合金の弾性的異方性へ与える影響を調べた。弾性波速度の計算は同様に第一原理分子動力学シミュレーションにより行った。その結果、珪素や硫黄が鉄合金へ固溶すると、鉄合金の弾性定数  $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  がその固容量と共に小さくなり、また  $C_{13}$  が若干大きくなることが分かった。また、硫黄が固溶することによる  $C_{11}$  の減少率は珪素が固溶することによるそれに比べて小さいこともわかった。これらの結果を基に、内核で観測される異方性の大きさを説明するために必要な珪素または硫黄の量を計算したところ、内核で観測される異方性を説明するのに必要な珪素、または硫黄の量は合わせて約 11~15 at%であった。これらの結果から、内核の圧力温度条件ではほぼ等方的になる鉄または鉄ニッケル合金では内核の異方性は説明できないが、内核中にも珪素や硫黄といった軽元素が存在することによりこれらが説明できることが分かる。

外核が結晶化する際に、内核中にどれだけ軽元素が取り込まれるかは、固体鉄合金中へのそれぞれの軽元素の最大固容量によって決まる。そこで、本研究では、hcp 鉄合金中への珪素の最大固容量を決める実験も行った。実験は鉄および鉄ニッケル合金に関する実験と同様、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルと放射光施設 SPring-8 での X 線その場観察測定により行った。9.9wt%の珪素を含んだ鉄珪素合金で実験を行ったところ、約 250 GPa、4000 K 付近で 2 相への分解がみられたが、より高圧の実験では hcp 相のみが観察された。これは、約 250 GPa で 4000 K 以下の温度では hcp 相へ 9.9 wt%の珪素が固溶しうることを表す。低圧で行った実験結果と合わせると、この 2 相への分解の境界は正の勾配を持ち、内核外核境界での珪素の最大固容量は、9.9wt%以上であることが分かった。これは、先に第一原理計算で見積もった軽元素の量より十分大きく、したがって、内核で観測される異方性を説明するのに必要な量の珪素が内核中の鉄合金中に固溶しうことを示す。今後得られた、弾性定数と内核の異方性を比較することにより、より詳細な内核内部の異方性の成因について議論可能であると考えられる。

## 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 7 件)

1. Kimura, T., Kuwayama, Y., Yagi, T., Melting temperatures of H<sub>2</sub>O up to 72 GPa measured in a diamond anvil cell using CO<sub>2</sub> laser heating technique, *Journal of Chemical Physics*, 2014, 140, 74501.

2. Ohta, K., Fujino, K., Kuwayama, Y., Kondo, T., Shimizu, K., Ohishi, Y., Highly conductive iron-rich (Mg,Fe)O magnesio-wüstite and its stability in the Earth's lower mantle, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2014, DOI: 10.1002/2014JB010972, 査読有.

3. Fujino, K., Nishio-Hamane, D., Nagai, T., Seto, Y., Kuwayama, Y., Whitaker, M., Ohfuji, H., Shinmei, T., Irifune, T., Spin transition, substitution, and partitioning of iron in lower mantle minerals *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2014, 228, 186-191, 査読有.

4. Fujino, K., Nishio-Hamane, D., Kuwayama, Y., Sata, N., Murakami, S., Whitaker, M., Shinozaki, A., Ohfuji, H., Kojima, Y., Irifune, T., Hiraoka, N., Ishii, H., Tsuei, K.-D., Spin transition and substitution of Fe<sup>3+</sup> in Al-bearing post-Mg-perovskite, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2013, 217, 31-35, 査読有.

5. Tange, Y., Kuwayama, Y., Irifune, T., Funakoshi, K.-I., Ohishi, Y., P-V-T equation of state of MgSiO<sub>3</sub> perovskite based on the MgO pressure scale: A comprehensive reference for mineralogy of the lower mantle *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth*, 2012, 117, B06201, 査読有.

6. Kuwayama, Y., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y., Pressure-induced structural evolution of pyrite-type SiO<sub>2</sub>, *Physics and Chemistry of Minerals*, 2011, 38, 591-597, 査読有.

7. Dekura, H., Tsuchiya, T., Kuwayama, Y., Tsuchiya, J. Theoretical and experimental evidence for a new post-cotunnite phase of titanium dioxide with significant optical absorption, *Physical Review Letters*, 2011, 107, 45701, 査読有.

{ 学会発表 } (計 22 件)

1. Kuwayama, Y., Solubility of silicon in hcp-iron at high pressure, Japan Geoscience Union Meeting 2013, Chiba, Japan, May 21, 2013.

2. Kuwayama, Y., Solubility of silicon in hcp-iron at high pressure, AGU Fall Meeting 2012, San Francisco, December 3, 2012

3. 桑山靖弘, hcp 鉄への珪素の固溶量, 第 53 回高压討論会, 大阪大学会館, 2012 年 11 月 7 日

4. 桑山靖弘, 土屋卓久, 大石泰生, 地球核圧力における鉄合金の相平衡, 第 52 回高压討論会, 沖縄キリスト教学院, 2011 年 11 月 9 日

5. Kuwayama, Y., Tsuchiya, T., Ohishi, Y., Mineralogical modeling of the anisotropic inner core based on the phase relations and elasticity of iron and iron alloys under the Earth's core condition, AGU Fall Meeting 2011, San Francisco, CA, USA, December 9, 2011  
他

〔図書〕(計 1 件)

Kuwayama, Y., Pyrite phases (pyrite-structure phases) as high pressure polymorphs of dioxides and other compounds Pyrite: Synthesis, Characterization and Uses, 2013, 141-157.

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