

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23340159

研究課題名(和文)鉄メルトの密度・弾性波速度におよぼす軽元素の影響：地球外核の軽元素の解明

研究課題名(英文)The effect of light elements on density and elastic wave velocity of liquid Fe:  
Implication to light elements in the Earth's outer core

研究代表者

寺崎 英紀(Terasaki, Hidenori)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50374898

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、地球核中の軽元素解明のために鉄合金メルトの密度と音速に与える軽元素の影響を調べることを目的として、高温高圧下における密度・弾性波速度同時測定法を開発した。この結果Ni-Sメルトの密度・縦波速度の同時測定に初めて成功し、密度と縦波速度の線形関係を明らかにした。またFe-Ni-C液体の密度・音速同時測定、Fe-C、Fe-O液体密度の圧力・温度依存性の決定、Fe-Ni-Cの縦波速度圧力依存性といった液体物性を得ることができた。溶融鉄の密度・縦波速度に与える軽元素の影響について定量的な議論が可能となった点で本研究の意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the effects of light elements on density and elastic wave velocity of liquid Fe-alloy and to constrain the terrestrial core compositions, we have developed simultaneous measurement system of density and sound velocity for liquid materials under pressure. Density and elastic wave velocity were obtained simultaneously for liquid Ni-S and it is found that there is a linear relationship between these two physical properties. We also obtained following results; density and sound velocity of liquid Fe-Ni-C, effect of pressure on density of Fe-C and on sound velocity of Fe-Ni-C. These results provide important aspects for understanding the effect of light elements on the elastic properties of liquid Fe.

研究分野：高圧地球科学

キーワード：鉄合金 密度 弾性波速度 液体 中心核 高圧

### 1. 研究開始当初の背景

地球の中心核は鉄-ニッケル合金を主成分に構成され、液体である外核中には 10wt%程度の軽元素の存在が示唆されている。この軽元素の存在により鉄合金の物性は大きく変化する。これまで核中の軽元素として S, Si, C, O, H が有力候補に挙げられ、これら軽元素と鉄との高圧下での相平衡関係や固体密度が重点的に調べられてきた。しかしこれら軽元素の影響は純鉄に対し一様に融点降下や密度減少といった同じ傾向を示すため、どの軽元素が核中に入りうるかを評価・特定することはできていない。

核の軽元素を解明するアプローチとして、我々やフランスのグループは鉄-軽元素メルトの密度を X 線吸収法を用いて求め、得られた密度とその圧力変化である体積弾性率から縦波弾性波速度を計算した。その結果、鉄中に溶解する軽元素種によって弾性波速度に与える影響が異なることが予測された (Sanloup et al. 2000, 2004, Terasaki et al. 2010)。これは核中の軽元素を特定する唯一の判断基準となる。

上記研究より核の軽元素特定へのヒントが示されたが、この弾性波速度は密度から計算された値で直接測定ではない。さらに実際は密度測定の圧力範囲が狭いため体積弾性率の誤差が特に大きく、結果的に得られた弾性波速度の誤差が大きいと言わざるを得ない。従って核中の軽元素を決定するためには、鉄-軽元素メルトの弾性波速度を直接測定することが必要であった。更にこれまで密度と縦波速度は単純な線形関係にあるという Birch の法則に基づいて、地震波速度から核の密度の議論が行われてきた。しかし鉄-軽元素メルトについてこの関係が適用できるかは明らかでなく、これを検証するためには密度と縦波速度を同時に測定する事が必須であった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、高圧下における鉄合金メルトの密度と弾性波速度の同時測定を行い、これら物性に与える軽元素の効果を明らかにすること、およびこれら 2 つの物性の関係を明らかにすることである。得られた結果から熔融核中の軽元素特定に向けた制約を与えることを最終的な目標としている。研究期間内に達成すべき具体的な点としては次の 3 点である。

1. X 線吸収法による密度・体積弾性率の決定: CT プレスを用いて X 線吸収法により合金メルトの密度と体積弾性率を求める。更にその結果から縦波速度を算出する。

2. 超音波法による縦波速度の直接測定: CT プレスに弾性波速度測定用の超音波計測装置を導入する。得られる速度データの精度を検証し、装置を最適化した上で合金メルトの縦波速度の直接測定を行う。

3. 密度・弾性波速度に与える軽元素の影響

の解明: 1, 2 のデータから軽元素 (S, Si, C) が純鉄の密度、弾性波速度へおよぼす影響を調べる。同時に密度-縦波速度データから Birch の法則の検証を行う。

このため我々は、主に X 線 CT 用に開発した高圧プレス (CT プレス) に、密度と弾性波速度測定装置を導入し、同時測定システムの開発を行った。

### 3. 研究の方法

本研究では、鉄-軽元素メルトの密度・弾性波速度同時測定を目的としているため、密度測定と弾性波速度測定の各手法確立を並行して行った。X 線を用いた実験は SPring-8 放射光施設の 2 つのトモグラフィームライン (BL20B2, BL20XU) にて実施した。高温高圧発生は、CT 測定用に開発した垂直対向加圧方式で水平方向に広い開口角をもつ CT プレスを用いた (Urakawa et al. 2010)。

密度は、X 線吸収法および X 線 CT 撮像による試料体積の 2 つの方法から求めた。X 線吸収法は透過 X 線強度、試料厚みから密度を求める手法である。我々は高分解能 CCD カメラ検出器を用い、回転ステージで CT プレスを回転させ、0.5-1° 刻みで撮影した試料の二次元画像を統合させ試料の 3 次元情報を得た (X 線 CT 像)。これより高圧下の試料の厚さと体積を正確に求めることができた。使用する単色 X 線エネルギーは、試料の十分なコントラストが得られ、屈折効果を低減させるエネルギー波長領域 (30-51 keV) を用いた。

弾性波 (縦波) 速度測定は超音波法 (パルスエコー法) を用いて行った。我々は弾性波測定用に特殊形状のアンビルを製作した。このアンビルでは底面に振動素子用のスペースが確保され、試料部は下面が振動素子面と平行な円錐上の形状となる。この形状により試料容積を稼ぐことができ、十分な信号強度が取得できる。超音波発生用に、信号発生器、弾性波検出用の高時間分解能オシロスコープ及び試料からのシグナル増幅用のアンプを導入し、測定には 21-45 MHz の比較的低い周波数帯域の波を使用した。加圧用の超硬アンビル背面に貼付した振動素子から試料に波を送り、試料からの反射波を再び振動素子で検知して、試料上面と下面両端の反射波の到達時間差から波の伝搬時間を求め、X 線イメージから試料長を求めた。伝搬時間と試料長から弾性波速度を算出した。

### 4. 研究成果

本課題で得られた成果について、各年度毎に下記に記す。

(H23 年度) 弾性波速度測定用に波形発生器、パルス発生器および高分解能オシロスコープから成る音速速度測定システムを導入し、さらに高圧発生用の超硬アンビル形状および高圧プレスのシリンダ部を音速測定用対応できるように改造を実施した。まず常圧下における金属試料の縦波速度測定を行い、各測

定機器の最適化をおこなった。次に放射光 X 線 (単色 X 線: 45, 51 keV) を用いた高圧下での密度・音速同時測定を SPring-8 BL20B2 ビームラインで実施した。H23 年度は、ビームラインに弾性波速度測定装置を導入し、装置の立ち上げを実施した (図 1)。

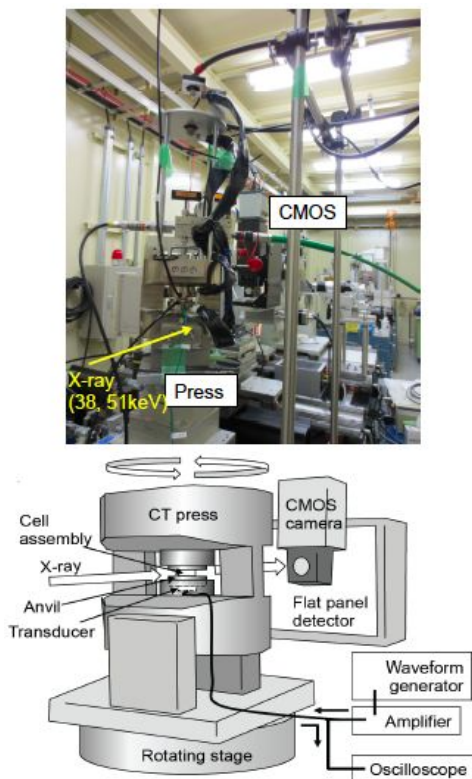


図1 密度・弾性波同時測定装置

密度測定においては、固体の鉄合金試料 (Fe ロッドおよび  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{FeSi}$ ) を用いて常温下で各圧力における測定を行い、X 線吸収法による測定結果と回折 X 線から得られる密度を比較して、測定精度の評価を行った。X 線 CT を用いることでこれまでは直接測定が不可能であった X 線方向の試料厚みを初めて正確に求めることができた。この結果、Fe,  $\text{Fe}_3\text{C}$  試料については、常温の圧縮曲線を得て、吸収法と回折線からの密度値が良い一致を示すことを確認した。またそれぞれ密度測定条件において、縦波速度についても測定を行い、高圧常温下での鉄合金固体の密度と音速の同時測定法を確立することができた。

(H24 年度) 高温用の弾性波速度・密度測定セルを開発し、高温高圧下での合金固体および融体の弾性波速度・密度の同時測定を実施した。高温下での測定を実現するため、グラファイト抵抗ヒーターを入れたセルを用い、熱電対を用いて関係を複数の圧力条件下でセルの温度較正を行った。また新たにプランジャーポンプから成る油圧自動加圧装置を導入することにより、精密な加圧制御が可能となった。

次に SPring-8 CT ビームライン (BL20B2) にて、高圧高温下での密度・弾性波速度同時測定を行った。試料には Ni-S 合金を用いた。実験は、0.5-1.0 GPa の圧力において 1673 K までの温度条件で測定に成功した。この結果、試料の融解とともに縦波速度が大きく減少することが明らかとなった。さらに固体と液体で縦波速度の温度依存性に変化が見られた。密度については融解に伴う密度変化は小さいことがわかり、常圧の密度値からの傾向と良い一致を示した。これによって高温高圧下における液体の密度と弾性波速度を同時に測定することが初めて可能となった。

(H25 年度) これまでに導入した測定システムを用いて、引き続き Fe-Ni-Si, Fe-Ni-C, Ni-S 試料について BL20XU, BL20B2 ビームラインにて、密度・音速測定を実施した。実験は 2 GPa までの圧力条件において 1973 K までの温度条件で測定を行うことができた。

この結果、Ni-S 融体については、圧力増加と共に縦波速度は急増し、さらに密度の増加と共に縦波速度が単調増加する、すなわち密度と縦波速度の変化は線形関係にあるという重要な知見が得られた (図 2)。

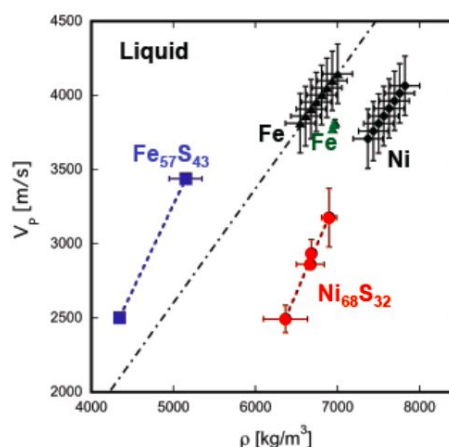


図2 Ni-Sと合金融体の密度と縦波速度の関係

また本研究で得られた密度と弾性波速度データより、これまで誤差の大きかった融体の断熱体積弾性率やその圧力依存性について、それぞれ  $K_{S0}=31(1)\text{GPa}$ ,  $K_{S0}'=8.44$  と精密に決定することができた。また Fe-Ni-Si メルトについては、Fe 中への Si 固溶によって密度は減少し、密度の圧力変化の傾向はこれまでに報告されている Fe-Si メルトの圧縮曲線と調和的な結果となった。一方、縦波速度に関しては Si 固溶によって縦波速度は増加し、Si 含有量が増えるほど、密度は減少していくが縦波速度は増加する傾向があることがわかった。この Si の縦波速度に与える効果は、これまでに報告されている S の効果と逆であり、すなわち軽元素の種類によって Fe の縦波速度に与える効果が大きく異なることが、

初めて直接的な測定結果より示された。

加えて縦波速度のより広い圧力依存性を調べるために、BL04B1 ビームラインにてマルチアンビルプレスを用い、Fe-Ni-C, Fe-Ni 系融体の測定を 6.5GPa までの圧力条件で行った。Fe-Ni 融体については、Fe よりも縦波速度はやや(数%)小さくなることがわかった。また密度については、BL22XU ビームラインにて Fe-C, Fe-O 系融体の測定を 6 GPa までの条件で行い、これら融体の密度の圧力依存性を得ることに成功した。純鉄と比較して、炭素・酸素共に密度を下げる効果があるが、圧縮性については炭素の固溶により圧縮率は大きくなるのに対し、酸素は大きく変化させないことがわかった。これらの結果から溶融鉄の密度・縦波速度に与える様々な軽元素の影響について議論することが可能となった。本研究の知見は、地震波速度との比較から核中の軽元素特定に制約を与えることができ、この点で大きな意義を持つ。加えて金属メルトについての Birch の法則の検証が可能となった点でも学術的インパクトは大きい。

本課題に関連して、地球中心核の物性・ダイナミクスの解明に焦点を当てた "Approach to the centre of the Earth" シンポジウム (2013/2/20-22、宮城県仙台) を開催した。このシンポジウムでは数多くのフランスから研究者が参加し、中心核の物性測定や理論計算に関して活発な議論を行うことができた。また American Geophysical Union Fall meeting において、2012、2013 年にセッションを企画し、地球深部の物性測定や観測についての学術交流をおこなった。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 19 件)

1. Kamada, S., E. Ohtani, H. Fukui, T. Sakai, H. Terasaki, S. Takahashi, Y. Shibazaki, S. Tsutsui, A.Q. Baron, N. Hirao, Y. Ohishi, The sound velocity measurements of Fe3S, *American Mineralogist*, 査読有, 99, 98-101, 2014.
2. Sakamaki, T., A. Suzuki, E. Ohtani, H. Terasaki, S. Urakawa, Y. Katayama, K. Funakoshi, Y. Wang, J.W. Hernlund, M.W. Ballmer, Ponded melt at the boundary between the lithosphere and asthenosphere, *Nature geoscience*, 査読有, 6, 1041-1044, 2013.
3. Shimoyama, Y., H. Terasaki, E. Ohtani, S. Urakawa, Y. Takubo, K. Nishida, A. Suzuki, Y. Katayama, The dependence of pressure and temperature on liquid Fe-3.5wt% C density and comparing with other light elements, *Physics of Earth and Planetary Interiors*, 査読有, 224, 77-82, 2013.
4. Takahashi, S., E. Ohtani, H. Terasaki, Y. Ito, Y. Shibazaki, M. Ishii, K. Funakoshi, Y. Higo, Phase relations in the carbon-saturated C-Mg-Fe-Si-O system and C and Si solubility in liquid Fe at high pressure and temperature: Implications for planetary interiors, *Physics and Chemistry of Minerals*, 査読有, 40, 647-657, 2013.
5. Nishida, K. Y. Kono, H. Terasaki, S. Takahashi, M. Ishii, Y. Shimoyama, Y. Higo, K. Funakoshi, T. Irifune, E. Ohtani, Sound velocity measurements of liquid Fe-S at high pressure: Implications for Earth's and lunar cores, *Earth and Planetary Science Letters*, 査読有, 362, 182-186, 2013.
6. Kamada, S., E. Ohtani, H. Terasaki, T. Sakai, M. Miyahara, Y. Ohishi, N. Hirao, Melting relationships in the Fe-Fe3S system up to the outer core conditions, *Earth and Planetary Science Letters*, 査読有, 359-360, 26-33, 2012.
7. Terasaki, H., S. Urakawa, D.C. Rubie, K. Funakoshi, T. Sakamaki, Y. Shibazaki, S. Ozawa, E. Ohtani, Interfacial tension of Fe-Si liquid at high pressure: Implications for liquid Fe-alloy droplet size in magma oceans, *Physics of Earth and Planetary Interiors*, 査読有, 202-203, 1-6, 2012.
8. Terasaki, H., E. Ohtani, T. Sakai, S. Kamada, H. Asanuma, Y. Shibazaki, N. Hirao, N. Sata, Y. Ohishi, A. Suzuki, K. Funakoshi, Stability of Fe-Ni hydride after the reaction between Fe-Ni alloy and hydrous phase ( $\delta$ -AlOOH) up to 1.2 Mbar: Possibility of H contribution to the core density deficit, *Physics of Earth and Planetary Interiors*, 査読有, 194-195, 18-24, 2012.
9. Sakai, T., E. Ohtani, S. Kamada, H. Terasaki, N. Hirao, Compression of Fe<sub>88.1</sub>Ni<sub>9.1</sub>Si<sub>2.8</sub> alloy up to the pressure of Earth's inner core, *Journal of Geophysical Research*, 査読有, 22, B02210, 2012.
10. Asanuma, H., E. Ohtani, T. Sakai, H. Terasaki, S. Kamada, N. Hirao, Y. Ohishi, Static compression of Fe<sub>0.83</sub>Ni<sub>0.09</sub>Si<sub>0.08</sub> alloy to 374 GPa and Fe<sub>0.93</sub>Si<sub>0.07</sub> alloy to 252 GPa: Implications for the Earth's inner core, *Earth and Planetary Science Letters*, 査読有, 310, 113-118, 2011.
11. Tateyama, R., E. Ohtani, H. Terasaki, K. Nishida, Y. Shibazaki, A. Suzuki, T. Kikegawa, Density measurements of liquid Fe-Si alloys at high pressure using the sink-float method, *Physics and Chemistry of Minerals*, 査読有, 38, 801-807, 2011.
12. 寺崎英紀、柴崎裕樹、高温高圧下における FeSi および FeS 合金の水素化、*高圧力の科学と技術*, 査読有, 21(3), 197-205, 2011.
13. Sakai, T., E. Ohtani, H. Terasaki, S. Kamada, N. Hirao, Y. Ohishi, N. Sata,

- Phase stability and compression study of  $(\text{Fe}_{0.89}, \text{Ni}_{0.11})_3\text{S}$  up to pressure of the Earth's core, *American Mineralogist*, 査読有, 96, 1490-1494, 2011.
14. 鎌田誠司, 寺崎英紀, 大谷栄治, 境毅, 高圧下における鉄-硫黄系の相平衡・融解関係: 地球核への適用, 高圧力の科学と技術, 査読有, 21(2), 77-83, 2011.
  15. Terasaki, H., S. Kamada, T. Sakai, E. Ohtani, N. Hirao, N. Sata, Y. Ohishi, Liquidus and solidus temperatures of a Fe-O-S alloy up to the pressures of the outer core: Implication for the thermal structure of the Earth's core, *Earth and Planetary Science Letters*, 査読有, 304, 559-564, 2011.
  16. Sakamaki, T., E. Ohtani, S. Urakawa, H. Terasaki, Y. Katayama, Density of carbonated peridotite magma at high pressure using an X-ray absorption method, *American Mineralogist*, 査読有, 96, 553-557, 2011.
  17. Nishida, K., E. Ohtani, S. Urakawa, A. Suzuki, T. Sakamaki, H. Terasaki, Y. Katayama, Density measurement of liquid FeS at high pressures using synchrotron X-ray absorption, *American Mineralogist*, 96, 査読有, 864-868, 2011.
  18. Shibazaki, Y., E. Ohtani, H. Terasaki, R. Tateyama, T. Sakamaki, K. Funakoshi, Effect of hydrogen on melting temperature of FeS at high pressure: Implications for core of Ganymede, *Earth and Planetary Science Letters*, 査読有, 301, 153-158, 2011.
  19. Terasaki, H., Y. Shibazaki, T. Sakamaki, R. Tateyama, E. Ohtani, K. Funakoshi, Y. Higo, Hydrogenation of FeSi under high pressure, 査読有, *American Mineralogist*, 96, 93-99, 2011.
- [学会発表](計 81 件)
1. Terasaki, H. (INVITED) Measurements on physical properties of liquid alloys under high pressure, Paris-Edinburgh Cell workshop, Chicago, USA, May 23-24, 2013.
  2. 寺崎 英紀, 西田 圭佑, 浦川 啓, 上杉 健太郎, 田窪 勇作, 桑原 荘馬, 肥後 祐司, 河野 義生, 近藤 忠, 高圧下における合金融体の音速・密度測定, 地球惑星科学連合大会, 5/19-24, 2013.
  3. Terasaki, H., K. Nishida, S. Urakawa, K. Uesugi, S. Kuwabara, Y. Takubo, Y. Shimoyama, A. Takeuchi, Y. Suzuki, Y. Kono, Y. Higo, T. Kondo, The effect of pressure and temperature on sound velocity and density of Ni-S liquid, AGU Fall meeting, San Francisco, USA, 12/9-13, 2013.
  4. 寺崎英紀, 液体合金の密度と音速測定, SPRUC 拡大研究会・SPring-8 利用ワークショップ, 2/1-2, 2014.
  5. 寺崎英紀, 柴崎裕樹, 鉄-軽元素系合金への水素固溶の探索, 日本鉄鋼協会第 167 回春期講演大会, 3/21-23, 2014.
  6. Terasaki, H., Nishida, K., Urakawa, S., Uesugi, K., Takubo, Y., Kuwabara, S., Higo, Y., Kono, Y., Kondo, T. (Invited), Sound velocity and density of liquid and solid alloys under pressure, The 3rd Global-COE international symposium on Deep Earth Mineralogy, Matsuyama, March 4-6, 2013.
  7. Terasaki, H., Nishida, K., Urakawa, S., Uesugi, K., Takubo, Y., Kuwabara, S., Higo, Y., Kono, Y., Kondo, T., Sound velocity and density measurement of Ni-S liquid at high pressure, Workshop on Approach to the centre of the Earth, Sendai, February 20-22, 2013.
  8. Terasaki, H., K. Nishida, S. Urakawa, K. Uesugi, Y. Takubo, S. Kuwabara, A. Nakatsuka, M. Hoshino, Y. Kono, Y. Higo, T. Kondo, Development for sound velocity and density measurements of liquid metal at high pressures AGU Fall meeting 2012, San Francisco, December 3-7, 2012.
  9. Terasaki H., Urakawa S., Uesugi K., Ohtani E. (Invited) Permeability of core-forming melt in asteroids based on in situ X-ray tomography. G-COE International Symposium "Achievements of G-COE Program for Earth and Planetary Dynamics and the Future Perspective, Sendai, September 25-28, 2012.
  10. 寺崎英紀, 西田圭佑, 浦川啓, 上杉健太郎, 星野真人, 田窪勇作, 桑原荘馬, 近藤忠, 河野義生 高温高圧下における液体の密度・音速同時測定法の開発, 第 53 回高圧討論会, 大阪, 2012 年 11 月 7-9 日
  11. Terasaki H., Shibazaki Y., Nishida K., Takahashi S., Ishii M., Ohtani E., Higo Y. Hydrogen solubility into Fe-C and Fe-Si alloys at high pressure. Japan Geoscience Union Meeting 2012, Chiba, May 20-25, 2012.
  12. Terasaki H., Fate of water in the deep Earth interior, 日独先端科学シンポジウム, 10 月 28-30 日, 2011, ホテルニューオータニ, 東京.
  13. Terasaki H., Urakawa S., Uesugi K., Nakatsuka A., Funakoshi K., Ohtani E., Boundary pressure of inter-connection of Fe-Ni-S melt in olivine based on in-situ X-ray tomography: Implication to core formation in asteroids, AGU Fall Meeting, 12/5-9, 2011, San Francisco, USA.
  14. Terasaki H., Urakawa S., Rubie DC., Funakoshi K., Sakamaki T., Shibazaki Y., Ozawa S., Ohtani E., Droplet size of

liquid Fe-alloy in terrestrial magma ocean,  
Joint symposium of Misasa-2012 and  
Geofluid-2 (招待講演), 3/18-21, 2012,  
Blanc Art Misasa, Tottori.

15. Terasaki H., Kamada S., Sakai T., Ohtani E., Hirao N., Ohishi Y., Melting relation of Fe-O-S alloy at the outer core condition, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 5月 22-27 日, 2011, 幕張メッセ、千葉.
16. 寺崎英紀, 浦川啓, 上杉健太郎, 中塚明日美, 舟越賢一, 大谷栄治, 高温高压 CT 測定による Fe-Ni-S 融体の浸透特性に対する圧力・組成の効果, 第 52 回 高压討論会, 11 月 9-11 日, 2011, 沖縄キリスト教学院、沖縄.
17. 寺崎英紀, 微惑星および地球型惑星の核/マントル分化過程, 第 4 回アストロバイオロジーネットワークワークショップ(招待講演), 11 月 26-27 日, 2011, 神戸大学、兵庫

ほか 64 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

寺崎 英紀 (TERASAKI, Hidenori)  
大阪大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 50374898

### (2) 研究分担者

浦川 啓 (URAKAWA, Satoru)  
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号: 30201958

### (3) 連携研究者

上杉 健太郎 (UESUGI, Kentaro)  
(財)高輝度光科学研究センター・利用促進部門・研究員  
研究者番号: 80344399

舟越 賢一 (FUNAKOSHI, Ken-ichi)  
(財)総合科学研究機構 東海事業センター・利用研究促進部・次長  
研究者番号: 30344394