

令和元年6月13日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13902

研究課題名(和文)鉄と鉄-軽元素合金の液体構造と密度測定

研究課題名(英文)Density measurements and structure of Fe and Fe-light elements alloy liquid

研究代表者

鎌田 誠司(Kamada, Seiji)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：30611793

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文):地球外核の密度を実験的に研究するために、X線吸収法を用いた非晶質物質の密度測定法の確立を行なった。高圧発生にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。結晶試料である鉄を用いて、X線吸収法による密度測定とXRDによる密度測定を行なった。両者は2%以内で一致した。X線吸収法によって精度よく密度を測定可能となった。非晶質物質である金属ガラスの密度もX線吸収法によって測定し、X線透過イメージや1次元透過強度プロファイルから密度を求め、両者がよい一致を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、液体鉄合金の密度測定を行なうためにX線吸収法を用いた。これまで本手法での密度測定が完全に確立されていなかったため、結晶性の鉄の密度をXRDとX線吸収法によって求め、手法の比較を行なった。本研究から両手法によって求められた密度は2%以内の差で一致した。本研究の成果によって液体鉄合金の直接密度測定の可能性が開かれ、地球核の密度や組成についてより正確な議論が期待できる。

研究成果の概要(英文):The Earth core is divided into liquid and solid cores. Densities of the cores were estimated seismologically and they are smaller than those of pure Fe, suggesting light elements exist in the cores. Therefore, it is very important to investigate densities of core materials. However, it is difficult to measure densities of liquid phases. In this study, I have measured densities of crystalline Fe under high pressures based on an X-ray absorption method in order to establish the method. The densities of Fe were obtained based on the X-ray absorption method and XRD. The densities of Fe based on the X-ray absorption method were consistent with those based on XRD. The difference were less than 2%. This suggests that the X-ray absorption method is a strong method to measure densities, especially liquid and amorphous.

研究分野：高温高圧地球物質科学

キーワード：地球核 ダイヤモンドアンビルセル 密度測定 X線吸収法 非晶質物質 放射光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

地球内部は表層から地殻、マントル、核と層構造をなしている。地殻は深さ 0~30 km (圧力 1 GPa)、マントルは深さ 30 km~2900 km (~136 GPa, ~2500 K)、核は深さ 2900 km~6400 km (136 GPa~364 GPa, ~6000 K) の条件に存在する。さらに、地球核は液体外核と固体内核に分かれる。このような層構造は地震波観測から明らかにされている (PREM; Dziewonski and Anderson, 1981)。また、同時に密度も明らかにされているため、地球内部物質候補の密度や音速を調べ、観測データと比較することで地球内部物質を明らかにすることが可能である。このような手法から核は主に鉄とニッケルからなると考えられてきた (e.g., Birch, 1964)。しかしながら地球核の密度は厳密には鉄ニッケル合金の密度より小さいため、核の密度を小さくする軽元素 (H, C, O, Si, S など) が鉄ニッケルに加えて核に含まれていると考えられている (e.g., Poirier, 1994)。

地球核の化学的・物理的性質を明らかにするためには核条件での研究が重要である。地球核の主成分である鉄は高压下での密度測定や相平衡の研究が行われてきた。レーザー加熱型ダイヤモンドアンビル (LHDAC) により 3000 K を超える高温までの実験が可能となり、近年では地球核中心圧力条件である 360 GPa、5000 K 以上での実験が行われた (e.g., Tateno et al., 2010)。これまで固体条件での音速や密度、相平衡に関する研究は鉄や鉄 - 軽元素合金において精力的に行なわれてきた (e.g., Fischer et al., 2013; Kamada et al., 2010; Tateno et al., 2015)。これらの研究から地球内核の地震波速度や密度について議論が行われてきた。一方、地球外核は液体であるため、外核の物理的・化学的性質を明らかにするためには鉄や鉄 - 軽元素系のメルト条件での研究が必要である。内核外核境界は固体と液体が共存するため、核物質の融解関係から内核外核境界温度を推定することが可能となる。外核条件まで融解を調べた研究として Anzellini et al. (2013) や Kamada et al. (2012) などがある。融解関係については外核条件まで調べられつつあるが、メルト自身の物理的性質については現在までに外核条件において実験的には明らかにされていない。そこで本研究では、地球外核の物理的性質を明らかにするために鉄や鉄 - 軽元素系においてメルトの密度や液体構造を明らかにするために難易度の高い密度測定や構造解析方法に果敢に挑戦し開発することを目的とする。

### 2. 研究の目的

前述の通り、液体鉄の密度測定や液体構造を明らかにするために本研究に取り組んできたが、液体の構造を解析するには精度の良い密度が重要であることが分かったため、密度測定に重点をおいて研究を進めた。従来から行われていた X 線吸収法を用いた密度測定を鉄に適用し、手法の確立を行なった。本研究で確立した手法を用いて、金属ガラスの高压下での密度測定まで着手した。

### 3. 研究の方法

高压発生装置には先端径 600  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドアンビルセルを用いた。試料室を 3 つ用意し、それぞれ参照試料 (KCl, KBr、または RbBr)、鉄を封入した。XRD パターン取得と X 線透過率は、放射光施設 SPring-8 の BL10XU と BL22XU にて行なった。実験圧力は、参照試料の XRD パターンから得た体積と状態方程式から求めた圧力の平均値とした。X 線透過率は、試料入射前の強度をイオンチャンバーにて測定し、試料透過後の強度をフォトダイオード (BL10XU) またはイオンチャンバー (BL22XU) にて測定した。これらの値から透過率を求め、ランベルト・ベールの法則 ( $I = I_0 \exp(-\mu \rho t)$ ) から密度を求めた。質量吸収係数は、NIST のデータベースのものを X 線エネルギーに応じて用いた。

### 4. 研究成果

まず常圧において様々な種類の金属板の厚みを測定し、XRD パターンから密度を求めた。これらの金属板の透過率を測定し、密度・厚み・質量吸収係数から見積もられる透過率を比較した (図 1)。図 1 に示したように両者は、透過率 0.2~1.0 の間で直線的な関係を示した。この

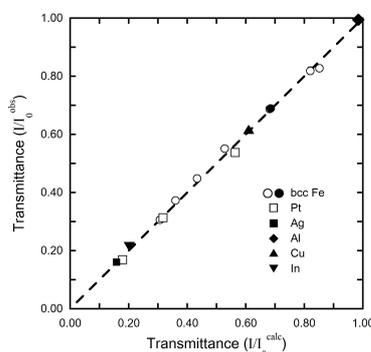


図 1. 実測値と理論値の関係

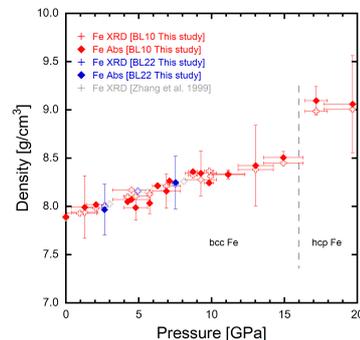


図 2. 高压下での鉄の密度

ことから本測定系では透過率 0.2~1.0 の範囲内での吸収法による密度測定に支障がないこと

が確認された。また、結晶性の鉄の密度を XRD と X 線吸収法の二パターンで求め比較したものを図 2 に示す。吸収法で求めた密度は誤差が大きいですが、密度自体は XRD から求めたものと比較して 2%以内の差で一致した。これらの結果を踏まえて、金属ガラスの常圧から高圧下での密度測定に取り掛かっており、結果を現在解析中である。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. Kamada, S., Fukui, H., Yoneda, A., Gomi, H., Maeda, F., Tsutsui, S., Uchiyama, H., Hirao, N., Ishikawa, D., Baron, A.Q.R., Elastic constants of single crystal Pt measured up to 20 GPa based on inelastic X-ray scattering: Implication for establishment of an equation of state, *Comptes Rendus Geoscience*, doi: 10.1016/j.crte.2018.11.003, 査読有.
2. Takahashi, S., Ohtani, E., Sakamaki, T., Kamada, S., Fukui, H., Tsutsui, S., Uchiyama, H., Ishikawa, D., Hirao, N., Ohishi, Y., Baron, A.Q.R., Sound velocity of Fe<sub>3</sub>C at high pressure and high temperature determined by inelastic X-ray scattering, *Comptes Rendus Geoscience*, doi: 10.1016/j.crte.2018.09.005, 査読有.
3. Kamada, S., Suzuki, N., Maeda, F., Hirao, N., Hamada, M., Ohtani, E., Masuda, R., Mitsui, T., Ohishi, Y., Nakano, S., Electronic properties and compressional behavior of Fe-Si alloys at high pressure, *American Mineralogist*, 103, 1959-1965, 2018, 査読有.
4. Takubo, Y., Terasaki, H., Kondo, T., Mitai, S., Kamada, S., Kikegawa, T., Machida, A., Variations of lattice constants and thermal expansion coefficients of indium at high pressure and high temperature. *High Pressure Research*, 38(4), 406-413, 2018, 査読有.
5. Takubo, Y., Terasaki, H., Kondo, T., Mitai, S., Kamada, S., Kikegawa, T., Machida, A., Development of density measurement for metals at high pressures and high temperatures using X-ray absorption imaging combined with externally heated diamond anvil cell. *Comptes Rendus Geoscience*, doi: 10.1016/j.crte.2018.04.002, 査読有

〔学会発表〕(計 14 件)

1. 鶴岡 椋, 寺崎英紀, 鎌田誠司, 前田郁也, 近藤忠, 平尾直久, 「外熱式 DAC を用いた X 線吸収法による高圧下での液体 Ga 密度測定」, 日本金属学会 2019 年春季講演大会, 東京電機大学, 3月20 - 22日, 2019 .
2. Maeda, F., Horioka, Y., Kamada, S. (presenter), Aoyama, S., Ozawa, S., Satish-Kumar, M., Suzuki, A., “ Sulfur and carbon isotope fractionation under mantle conditions ” , Joint symposium of Misasa 2019 & Core-Mantle Coevolution, Misasa, Mar. 17-21, 2019.
3. Yoneda, A., Kobayashi, S., Kamada, S., “ GHz ultrasonic velocity measurement in diamond anvil cell ” , Joint symposium of Misasa 2019 & Core-Mantle Coevolution, Misasa, Mar. 17-21, 2019.
4. 鎌田誠司, 前田郁也, 「MORB, FeO, Fe-Si 合金中の鉄の電子状態 ~ 地球内部への応用 ~ 」, 第 12 回核共鳴散乱研究会, 名古屋工業大学, 2019 年 3 月 8 日 .
5. Kamada, S., Suzuki, N., Maeda, F., Hirao, N., Masuda, R., Mitsui, T., “ Electronic and compressional properties of Fe-Si alloys at high pressure ” , Workshop on properties of planetary interiors, Osaka Univ., 2019.1.30.
6. 鎌田誠司, 寺崎英紀, 田窪勇作, 前田郁也, 河口沙織, 平尾直久, 町田晃彦, 「高圧下における X 線吸収法を用いた鉄の密度測定」, 第 59 回高圧討論会, 3D01, 岡山理科大学, 岡山, 2018 年 11 月 26 - 28 日 .
7. 鎌田誠司, 前田郁也, 堀岡祥生, 青山慎之助, M. Satih-Kumar, 小澤信, 鈴木昭夫, Jay D. Bass, 「核マントル反応から探る核中軽元素 ~ 硫黄・炭素同位体分別の解明への試み ~ 」, 新学術領域研究「核 - マントルの相互作用と共進化 ~ 統合的地球深部科学の創成 ~ 」合同班会議, 仙台, 2018 年 10 月 18 - 20 日 .
8. Maeda, F., Kamada, S., Miyajima, N., Petitgirard, S., Hirao, N., Sakamaki, T., McCammon, C., Frost, D.J., Ohishi, Y., Suzuki, A., “ Reaction of MgCO<sub>3</sub> high-pressure carbonate and metallic iron in the deep lower mantle ” , 56th EHPRG, Aveiro, Portugal, Sept. 2-7, 2018.
9. 鎌田誠司, 福井宏之, 米田明, 前田郁也, 筒井智嗣, 内山裕士, 平尾直久, 石川大介, Alfred Q.R. Baron, 「Elastic constants of single crystal Pt under high pressure based on IXS and primary pressure scale」, 日本地球惑星科学連合 2018 年大会, 千葉, 2018 年 5 月 20 - 24 日 .
10. Zedgenizov, D., Kagi, H., Ohtani, E., Tsujimori, I., Komatsu, K., Kamada, S., “ Deep Carbon: Diamond formation and carbon speciation in Earth and planetary processes ” , Japan Geoscience Union Meeting 2018, Chiba, May 20-24, 2018.
11. Ohtani, E., Sakairi, T., Sakamaki, T., Fukui, H., Kamada, S., Tsutsui, S., Uchiyama, H., Baron, A.Q.R., “ Compressional velocity of hcp Fe-Si alloy by inelastic X-ray scattering and composition of the inner core ” , Japan Geoscience Union Meeting 2018, Chiba, May 20-24, 2018.
12. Yuan, L., Ohtani, E., Ikuta, D., Kamada, S., Tsuchiya, J., Hirao, N., Ohishi, Y.,

Suzuki, A., "Chemical reactions between Fe and H<sub>2</sub>O up to megabar pressures and implications for water storage in the Earth's mantle and core", Japan Geoscience Union Meeting 2018, Chiba, May 20-24, 2018.

13. 米田明, 鎌田誠司, 「GHz-DAC 音速法: KCl による予察的測定」, 日本地球惑星科学連合 2018 年大会, 千葉, 5月20 - 24日, 2018.

〔図書〕(計 1 件)

1. 鎌田誠司, Madhusoodhan Satish-Kumar, 海洋出版株式会社, 核に隠れている軽元素, 月刊地球「核 マントルの相互作用と共進化」, Vol.40(No.6), 352-359, 2018.

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 寺崎 英紀

ローマ字氏名: TERASAKI, Hidenori

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。