

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25800298

研究課題名(和文) 内核外核境界における元素分別から探る地球中心核の化学組成

研究課題名(英文) Element partitioning at the inner-outer core boundary and implications for chemistry of the Earth's core

研究代表者

小澤 春香(OZAWA, Haruka)

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋地球生命史研究分野・技術研究員

研究者番号：10598832

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：地球中心核中のケイ素の量に制約を与えるため、高圧下における融解相関係を調べた。131万気圧における共融組成のケイ素量は2.6 wt%以下であり、共融組成のケイ素量は圧力と共に急激に減少することが分かった。ケイ素が外核の唯一の軽元素であると仮定すると、外核の密度を説明するためには約12wt%のケイ素が必要である。その場合、液体よりケイ素に富むCsCl型の鉄ケイ素合金が内核として結晶化する。これは、外核(液体)中の軽元素の量は内核(固体)中のそれよりも多いという地震波観測と矛盾するため、ケイ素は核の主要な軽元素ではないことを示唆している。

研究成果の概要(英文)：Melting phase relations in the Fe-FeSi system at high pressures were studied in order to put a constraint on the amount of silicon in the Earth's core. The results demonstrate that the Si amount in the eutectic liquid is less than 2.6 wt% at 131 GPa and that the Si content in eutectic liquid decreases rapidly with increasing pressure. If silicon is the only light element in the core, the outer core should include ~12 wt.% Si. However, such outer core liquid crystallizes the CsCl-type phase that is more enriched in silicon than coexisting liquid, which contradicts with the seismic observations. These suggest that silicon cannot be the sole light element in the core.

研究分野：高圧地球科学

キーワード：高圧高温実験 ダイヤモンドアンビルセル 地球中心核 軽元素

## 1. 研究開始当初の背景

地球中心核は鉄ニッケルを主成分とし、さらに 10%ほどの不純物を含むとされる。これは“地震波観測に基づいた核の密度プロファイル”と“同条件下における純鉄の密度”との比較から理解される。両者の不一致が不純物、すなわち軽元素（水素、炭素、酸素、ケイ素、硫黄）の存在を示唆する。しかしながら、核が超高压超高温下におかれているが故、実験的アプローチが困難であり、元素種の特定およびその量については、60 年以上研究者を悩ませてきた。

地球中心核は地球質量の約 30%を占める。液体外核の対流は地球磁場を発生させると同時に、地球内部の熱輸送や物質循環に大きな役割を担っている。核の化学組成は地球の形成と進化を考える上での根本的な情報である。

本研究において着目するケイ素は軽元素の有力な候補の一つである。上部マントルの Mg/Si 比が CI コンドライトのそれに比べて高いことから、核中に 5-7wt%のケイ素が提案されてきた。また、近年、地球の岩石と隕石のケイ素同位体比の違いを説明する為に、核中にケイ素の存在が支持されている。

## 2. 研究の目的

地球中心核中の主要な軽元素は、地震波観測に基づいた核の密度プロファイルを説明出来なければならない。本研究では、地球の冷却に伴う外核の結晶化により、内核が成長してきたことに注目し、結晶化の際の相平衡関係から核中のケイ素を議論する。鍵となる重要な観測事実は「外核(液体)中の軽元素量>内核(固体)中の軽元素量」である。核の軽元素は、結晶分別作用によりこの観測を満たすような鉄合金を作らなければならない。本研究課題においては、核中のケイ素量に制約を与えるために、高压下において Fe-FeSi 系の融解相関係と液体-固体間のケイ素の分配を明らかにする。

## 3. 研究の方法

レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて 22-131 万気圧で鉄ケイ素合金の融解実験を行った。目標圧力に応じて、使用したアンビルのキュレット径は 150 もしくは 300 $\mu\text{m}$ であった。出発物質としては、4, 6.5, 9 wt%のケイ素を含む 3 種類の鉄ケイ素合金を用いた。試料を厚さ 10-20 $\mu\text{m}$ の円盤状に整形し、レニウムガasketに穴をあけた試料室に断熱材とともに封入した。断熱材としては、単結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  サファイア、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末、アルゴンを用いた。試料封入後、393K 以上の真空オーブン中で乾燥させ、アルゴン雰囲気下で加压を行った。目標圧力まで加压後、2本の 100W シングルモード Yb ファイバ

ーレーザーを用いて両面から加熱を行い、試料を融解させた。試料中に生じる半径方向の温度勾配を最小化するため、ビームシェイパーを用いてガウシアンからフラットトップのエネルギー分布へ変換した。レーザー加熱径は直径約 15 $\mu\text{m}$ であった。加熱中の温度は熱放射スペクトル測定により測定した。急激な温度勾配による化学的不均質の生成を避けるため、加熱は約 1 秒間行った(Sinmyo & Hirose, 2010; Nomura et al., 2011)。ただし、加熱時間の影響を調べるため、60 秒間加熱した実験も 1 回行った。融解実験に加え、加熱中の圧力を見積もるために、大型放射光施設 SPring-8 の BL10XU において、高压高温その場 X 線回折測定を行った。見積もられた熱圧力は +0.5%/100K であった。その他の実験に関しては、融解実験後に、室温においてダイヤモンドアンビルキュレットのラマンシフトにより圧力を決定し(Akahama & Kawamura, 2004)、熱圧力の補正を行った。

融解実験後、脱圧開放した試料の化学分析の前処理として、イオンスライサ(JEOL EM-09100 IS) (Tateno et al., 2009)、もしくは集束イオンビーム加工装置(FEI Versa™ 3D DualBeam™)を用いて、加压軸方向の断面を研磨した。得られた試料に対して、電界放出型電子線マイクロアナライザー(FE-EPMA; JEOL JXA-8500F)もしくは電界放出型走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光器(FE-SEM/EDS; FEI Versa™ 3D DualBeam™)を用いて、組織観察、元素マッピング、および部分溶解液とリキダス相の組成分析を行った。FE-EPMA を用いた分析においては、加速電圧 10kV、電流値 12nA、FE-SEM/EDS においては加速電圧 15kV で分析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 主な成果

22-131 万気圧の圧力範囲で、合計 7 回の融解実験を行った。45 万気圧からの回収試料の電子顕微鏡像を図 1 に示す。断熱材である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶粒間に金属鉄合金が浸透している組織が観察された。これは試料が融解していたことを示す。さらに、レーザー加熱式 DAC を用いたケイ酸塩の融解実験の回収試料と同様に試料室内の温度勾配を反映した組織が観察された。ただし、ケイ酸塩試料の場合においては、両面加熱を行った場合、加压軸方向の中央が最高温となるため、同心状の組織となる(Nomura et al., 2011)。一方、金属試料の場合は、試料表面でレーザーが吸収されるため、試料表面が最も高温となる(Campbell et al., 2009)。そのため、砂時計のようにくびれた組織が観察された。温度勾配に沿って、レーザー加熱中心から部分溶解液、リキダス相、混合物固体と解釈できる。FE-EPMA により元素マッピング、及び、部分溶解液とリキダス相の化学分析を行った。過去の研究から少なくとも 400 万気圧まで

Fe-FeSi 系は共融系をとることが明らかになっている(Tateno et al., 2015)。化学分析の結果、液体は固体に比べてケイ素に枯渇しており、その量は 8.6 wt%である事が分かった。この事から、共融組成は液体よりもケイ素に枯渇している(<8.6wt%)と考えられる。

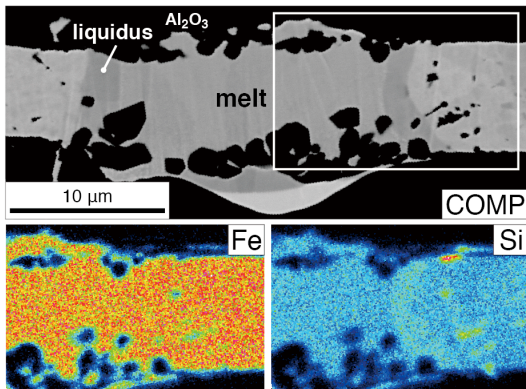


図 1. 45 万気圧からの回収試料の電子顕微鏡像

また、回収試料の電子顕微鏡像と半径方向の温度分布に基づいて、リキダス温度を見積もった(図 2)。部分熔融液とリキダス相が接している場所に対応する温度がリキダス温度と考えられる。しかしながら、研磨した断面が必ずしも最高温部とは限らないため、このようにして見積もった温度は、リキダス温度の上限を与えるにすぎない。測温が出来なかった実験に関しては、Fischer et al. (2013) に従って、熱圧力を計算するための温度を見積もった。

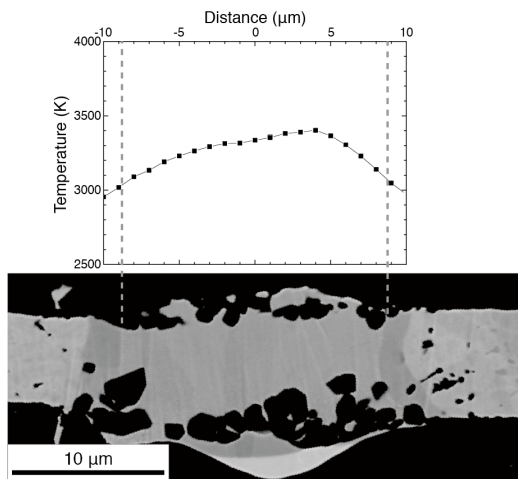


図 2. リキダス温度の見積り

さらに、46 万気圧からの回収試料の電子顕微鏡像を示す(図 3)。FE-EPMA による化学分析の結果、液体は固体に比べてケイ素に富んでおり、その量は 6.6wt%であった。この結果は、共融組成は液体よりもケイ素に富む(>6.6wt%)ことを示している。

同様に、部分熔融液と共存するリキダス相の組成分析を行った。その結果を図 4 に

示す。そして、化学分析結果をもとに、共融組成に制約を与えた。共融組成の圧力依存性を図 5 に示す。圧力とともに共融組成のケイ素量が急激に減少することがわかった。約 50 万気圧において、先行研究(Fischer et al., 2013)と矛盾する結果となった。これは、本研究では回収試料の化学分析により共融組成を見積もっているのに対し、Fischer らはその場 X 線回折測定を用いているという研究手法の違いによると考えられる。

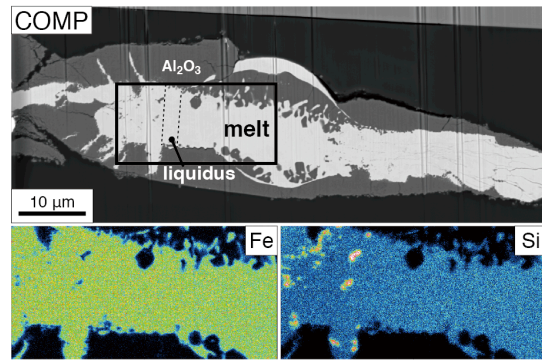


図 3. 46 万気圧からの回収試料の電子顕微鏡像

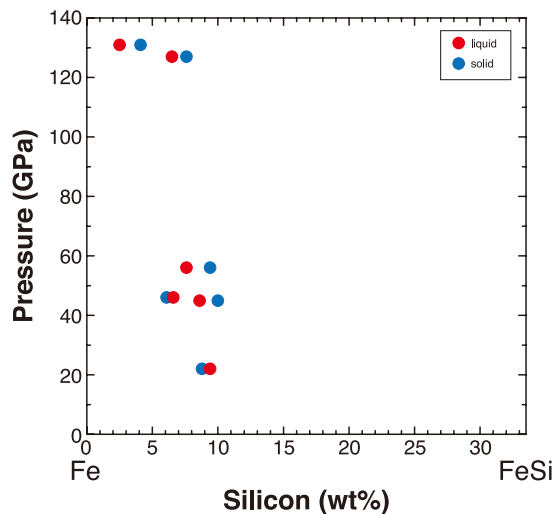


図 4. 部分熔融液とリキダス相の化学組成

共融組成は核中に含まれ得る最大量を決める。なぜなら、共融組成よりケイ素に富む外核から結晶化する内核は外核よりケイ素に富み、地震波観測事実と矛盾するからである。131 万気圧における共融組成は 2.6wt%未満であり、共融組成のケイ素量の圧力依存性は負である。また、ケイ素が外核の唯一の軽元素であると仮定すると、外核の密度を説明するためには 7-12wt%のケイ素(図 5 中の灰色で示した領域)が必要である(Alfè et al., 2002; Sata et al., 2010)。以上のことから、ケイ素は核の主要な軽元素ではないことが強く示唆される。

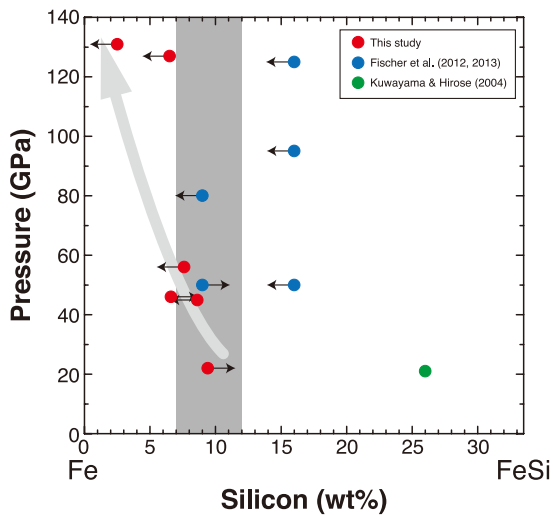


図5. 共融組成の圧力依存性

### (2) 位置づけとインパクト

Fe-FeSi系の融解相関係はマルチアンビル装置と化学分析を組み合わせることで研究されてきたが、マルチアンビル装置の発生圧力は27万気圧以下と限られている。レーザー加熱式DACによってもFe-FeSi系の融解相関係の研究は行われているが、その場合X線回折測定のみで、回収試料の化学分析は行われていない。しかし、融解相関係を正確に理解するためには、回収試料の化学分析が不可欠である。本研究課題はレーザー加熱式DACによる融解実験の回収試料に対し、化学分析を行い、Fe-FeSi系の融解相関係を決定した初めての研究である。

本研究結果により、ケイ素が核の主要な軽元素となり得ないことが明らかになった。これは、地球の形成と進化を考える上で重要な情報となる。ケイ素は地球化学的研究により核の軽元素として強く支持されてきた。例えば、上部マントルのMg/Si比がCIコンドライトのそれに比べて高い”Missing Si”問題から、核中に5-7wt%のケイ素の存在が提案されてきた。しかし、本研究の結果では核中のケイ素量は2.6wt%未満であり、”Missing Si”問題は解決出来ない。ケイ素のリザーバーは核ではなく、マントル深部に存在するのかもしれない。

一般的に核の軽元素は核形成時に取り込まれたと考えられている。ケイ酸塩と溶融鉄の化学反応によりケイ素と酸素が溶融鉄に溶け込むが、その量は酸素雰囲気によって強く依存する(Malagergne et al., 2004)。ケイ素が主要な軽元素でないことから、核形成は酸化的な条件で起こったことが示唆される。

### (3) 今後の展望

本研究課題においては、131万気圧まで融解実験を行った。本来は内核外核境界の圧力(330万気圧)における融解相関係に基づいて議論する必要がある。今後はさらに高圧における実験を行う。

また、他の軽元素が同時に含まれることにより、液体-固体間の元素分配が変わる可能性がある。他の軽元素(酸素や硫黄など)の影響を調べる必要がある。

### 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 6件)

① 小澤春香, 2014. 謎に満ちた地球の内核。パリテイ(丸善出版)10月号, 2-8. (翻訳記事、査読無し)

② Y. Tatsumi, T. Suzuki, H. Ozawa, K. Hirose, T. Hanyu, Y. Ohishi, 2014. Accumulation of ‘anti-continent’ at the base of the mantle and its recycling in mantle plumes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 143, 23-33. doi: 10.1016/j.gca.2013.11.019. (査読有り)

③ R. Caracas, H. Ozawa, K. Hirose, H. Ishii, N. Hiraoka, Y. Ohishi, N. Hirao, 2014. Identifying the spin transition in Fe<sup>2+</sup>-rich MgSiO<sub>3</sub> perovskite from X-ray diffraction and vibrational spectroscopy. *American Mineralogist* 99, 1270-1276. doi: 10.2138/am.2014.4783. (査読有り)

④ Y. Asahara, K. Hirose, Y. Ohishi, N. Hirao, H. Ozawa, M. Murakami, 2013. Acoustic velocity measurements for stishovite across the post-stishovite phase transition under deviatoric stress: Implications for the seismic features of subducting slabs in the mid-mantle. *American Mineralogist* 98, 2053-2062. doi: 10.2138/am.2013.4145. (査読有り)

⑤ C. Kato, K. Hirose, T. Komabayashi, H. Ozawa, Y. Ohishi, 2013. NAL phase in K-rich portions of the lower mantle. *Geophysical Research Letters* 40, 5085-5088. doi: 10.1002/grl.50966. (査読有り)

⑥ H. Ozawa, K. Hirose, T. Suzuki, Y. Ohishi, N. Hirao, 2013. Decomposition of Fe<sub>3</sub>S above 250 GPa. *Geophysical Research Letters* 40, 4845-4849. doi:10.1002/grl.50946. (査読有り)

[学会発表] (計 2件)

① K. Hirose, H. Ozawa, Iron-rich eutectic liquid composition in Fe-Si system at core pressures: Ex-situ textural and chemical characterization of DAC samples. American Geophysical Union Fall meeting 2014, 2014.12.16., San Francisco, USA

② 小澤春香, 廣瀬敬, 高圧下におけるFe-FeSi系の融解実験, 第54回高圧討論会,

2013.11.14., 朱鷺メッセ（新潟県新潟市）

6. 研究組織

(1)研究代表者

小澤 春香（OZAWA, Haruka）

独立行政法人海洋研究開発機構・海洋地球

生命史研究分野・技術研究員

研究者番号：10598832