

論文の内容の要旨

論文題目 High pressure studies on Fe_xO :
Quasi-isothermal compression experiments
and applications to the Earth's core

高圧力下の Fe_xO に関する研究：
準等温圧縮実験と地球の核への応用

氏 名 佐 多 永 吉

地震学による地球内部の密度の観測は地球の核が純粋な鉄に比較して軽い物質からなることを示している。このことが地球の核にはいわゆる軽元素が含まれることの直接的な証拠である。軽元素としての最も基本的な条件は (1) 鉄よりも軽い物質であること、(2) 太陽系に十分存在することである。この制約条件から軽元素の候補は水素、炭素、酸素、硅素、硫黄に絞り込まれる。高温高圧実験の目的の一つは、地球の核に相当する圧力、温度での鉄の性質を調べるとともに、 Fe_3C 、 FeO 、 FeS_3 といった軽元素のホスト相の組成や性質を明らかにしていくことである。その結果を用いて、どの軽元素が地球の核に存在するのかを考察していくことができる。本研究では、軽元素の候補のうち、酸素についての研究を行った。はじめに、(1) 地球科学の高圧実験でよく用いられる状態方程式を、常圧での体積のかわりに高圧下での適当な基準点の体積を用いる形に変形した。この結果を、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル (DAC) と放射光X線を用いて求めた、室温における B2 構造 NaCl の状態方程式に適用した。次に (2) レーザー加熱 DAC を用いて、 FeO の高圧相の構造、転移圧、圧力と体積を求める目的の研究を行った。そして、(3) 得られた FeO の状態方程式と文献のデータを組み合わせることにより、軽元素が酸素のみと考えた場合の地球の核での酸素の量を見積もった。この結果を現在知られている Fe-FeO 系の相図と比較した。

(1) 地球科学に関連した高圧実験ではバーチ・マーナガン状態方程式とユニバーサル状態方

程式がよく用いられる。どちらの方程式も常圧での体積を基準として用いるが、高压相の中には高压下での構造を常圧で保てないものがあり、特にその構造が安定になる圧力が高い場合に問題となる。ここでは常圧での体積のかわりに、高压下での任意の体積を基準とするような変形を行った。バーチ・マーナガン状態方程式は、体積 V が常圧での体積 V_0 に近づく場合に、圧力 P は常圧に、体積弾性率 K とその圧力微分 K' はそれぞれの常圧での値 K_0 と K'_0 に近づくという条件で導出できる。ここでは、体積 V が基準点の体積 V_r に近づく時、 P 、 K と K' はそれぞれの基準点での値 P_r 、 K_r 、 K'_r に近づくという条件のもとに導出するという変形を行った。その結果、 P_r 、 K_r 、 K'_r を定数とし、体積 V の関数として、圧力 P と体積弾性率 K が次のように表される。

$$P = \left\{ P_r - \frac{1}{2}(3K_r - 5P_r) \left[1 - \left(\frac{V}{V_r} \right)^{-2/3} \right] + \frac{9}{8} K_r \left(K'_r - 4 + \frac{35P_r}{9K_r} \right) \left[1 - \left(\frac{V}{V_r} \right)^{-2/3} \right]^2 \right\} \left(\frac{V}{V_r} \right)^{-5/3},$$

$$K = K_r \left\{ 1 + \frac{1}{2}(5 - 3K_r) \left[1 - \left(\frac{V}{V_r} \right)^{-2/3} \right] + \frac{27}{8} K_r \left(K'_r - 4 + \frac{35P_r}{9K_r} \right) \left[1 - \left(\frac{V}{V_r} \right)^{-2/3} \right]^2 \right\} \left(\frac{V}{V_r} \right)^{-5/3}.$$

ユニバーサル状態方程式については常圧での体積を無限大にとる変形を行った。結果はやはり P_r 、 K_r を定数として、体積 V の関数として、圧力 P と体積弾性率 K は次のように表される。

$$P = P_r \left(\frac{V}{V_r} \right)^{-2/3} \exp \left\{ - \left(\frac{3K_r}{P_r} - 2 \right) \left[\left(\frac{V}{V_r} \right)^{1/3} - 1 \right] \right\},$$

$$K = \left\{ K_r + \left(K_r - \frac{2P_r}{3} \right) \left[\left(\frac{V}{V_r} \right)^{1/3} - 1 \right] \right\} \left(\frac{V}{V_r} \right)^{-2/3} \exp \left\{ - \left(\frac{3K_r}{P_r} - 2 \right) \left[\left(\frac{V}{V_r} \right)^{1/3} - 1 \right] \right\}.$$

B1構造の NaCl の状態方程式は 30 GPa 以下の圧力で、圧力を測定するためによく用いられる。NaCl はおよそ 30 GPa で構造相転移し B2 構造をとるが、その性質は十分には調べられていない。ここでは、レーザー加熱を用いて試料の応力を緩和することによって、高压下での B2 構造 NaCl の圧力と体積の関係をより正確に求める実験を行った。DAC と放射光 X 線を組み合わせた高压実験はアメリカ合衆国 Argonne National Laboratory にある Advanced Photon Source の GSECARS において行われた。レーザー加熱によって応力を緩和させることにより、より高い精度で圧力と体積の関係を求めることができた。得られた室温における圧力と体積の関係は、この研究で得られた変形した状態方程式に回帰した。基準点の体積を B1 - B2 相転移での B2 構造相の体積 27.17 \AA^3 にとり、その結果は、既知の Pt の状態方程式によって圧力を求めたときは、変形した 3 次のバーチ・マーナガン方程式の場合、 $P_r = 31.35 \pm 0.19 \text{ GPa}$ 、 $K_r = 137.2 \pm 0.42 \text{ GPa}$ 、 $K'_r = 4.85 \pm 0.35$ 、変形したユニバーサル状態方程式の場合、 $P_r = 31.14 \pm 0.14 \text{ GPa}$ 、 $K_r = 143.5 \pm 0.6 \text{ GPa}$ が得られた。

(2) FeO の高压相の構造は外熱式 DAC を用いた実験によってすでに観察されている。その

構造は B 8 構造で説明されている。一方、理論計算実験において通常の B 8 構造 (n B 8 構造) は金属、鉄と酸素を入れ替えた B 8 構造 (i B 8 構造) は絶縁体の性質を持つことがしめされている。しかし、外熱式 DAC の実験で観察された B 8 構造は n B 8 構造と i B 8 構造を積み重ねた構造で説明されているので、金属であるかどうかははっきりとしていない。FeO は金属化によって溶融鉄への溶解度が増すことが予測されていて、FeO の高压相の構造を調べることは酸素の軽元素としての可能性を調べる上で重要である。

この研究ではレーザー加熱 DAC を用いた $\text{Fe}_{0.91}\text{O}$ と $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ の準等温圧縮実験を行った。準等温圧縮実験の手順は次のようなものである。目的の圧力まで加圧し、その圧力で 1500K に試料を加熱、レーザーを遮断して室温に急冷、次の目的の圧力まで加圧。この手順を順にくり返す。単色光による X 線回折パターンを加熱前、加熱中、加熱後に観察した。圧力は加熱後に圧媒体兼断熱材に用いた B 2 構造 NaCl の状態方程式により決定した。 $\text{Fe}_{0.91}\text{O}$ の実験では 1500 K において、130 GPa までは B 1 構造であることを観察し、137 GPa において B 8 構造の相が出現するのを観察した。逆転移を観察するため、同様の実験方法で減圧し、123 GPa において B 8 構造相が減少するのを確認した。このことから 1500 K における B 1 - B 8 構造相転移は 130 ± 7 GPa であると推定した。この相境界は外熱式 DAC で観察された菱面对称 B 1 構造 (r B 1) と B 8 相との境界と衝撃圧縮実験で観測された密度不連続に比べて著しく高压である。観察された B 8 構造相は回折強度の考察から normal B 8 構造で説明できる。このことは高压相が金属の性質を持つことを支持する。 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ の実験では 1500 K において 147 GPa まで B 1 構造のみが観測され、アンビルはこの圧力で破壊した。これらのことから、地球の内部でもマントル全体に相当する圧力まで B 1 構造が安定であると考えられる。

本研究と外熱式 DAC による観察との食い違いの一つの説明は次のようなものである。FeO のすべての構造は鉄と酸素のシートの積み重ねで説明できる。そして、FeO のずれ弾性定数は他の鉄酸化物や同じ構造の MgO と比較して小さい。それに加えて、外熱式 DAC の中での応力状態は 70 ~ 85 GPa という圧力まで直接加圧しているので、大きなずれ応力がかかった状態にあると考えられる。このずれ応力が鉄、酸素シートのずれによって解放されるとすれば、r B 1 構造相のなかに部分的な B 8 構造を作るものと予期される。かつ、この部分的な B 8 構造は、安定でずれ応力のかかっていない r B 1 構造よりも高いエネルギーを持つことができる。もしこのようなことがおきたと考えると、外熱式 DAC の実験で観察された n B 8 構造と i B 8 構造を積み重ねた構造が説明可能である。

(3) 本研究で求めた $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ の 1500 K における圧力と体積の関係と、これまでに発表されている鉄の状態方程式と地震学で観察される地球の核の密度 (PREM) から、地球の核での酸素の量を見積もった。

鉄と PREM との密度の差 ($\Delta\rho_{\text{PREM}}/\rho_{\text{Fe}}$) は地球の推定温度において次の式で見積もられる。

$$\rho_{\text{PREM}} = \rho_{\text{Fe}} \left(1 + \frac{\Delta\rho_{\text{PREM}}}{\rho_{\text{Fe}}} \right).$$

鉄の融点から内核外核境界 (ICB) での温度 5300 ± 1000 K と見積もった。内核の温度は一定であると仮定した。外核は断熱温度勾配を仮定し、その時には Stacey [1994]が見積もった鉄の熱膨張率 α と比熱 C_p を用いた。1500 Kにおける Fe-FeO 混合物と純鉄と密度差 ($\Delta\rho_{\text{EOS}}/\rho_{\text{Fe}}$) を鉄と $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ の状態方程式から次の式で見積もった。

$$\rho_{\text{mixture}} \equiv \rho_{\text{Fe}} \left(1 + \frac{\Delta\rho_{\text{EOS}}}{\rho_{\text{Fe}}} \right) \equiv \frac{m_{\text{Fe}} \left(1 + X \frac{\Delta m}{m_{\text{Fe}}} \right)}{V_{\text{Fe}} \left(1 + X \frac{\Delta V}{V_{\text{Fe}}} \right)}$$

ここで X は混合物中の酸素の原子数比をあらわす。純粋な鉄からの質量の差 $\Delta V/V_{\text{Fe}}$ は本研究での $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ の観察結果から次のように計算した。

$$V_{\text{Fe}_{0.95}\text{O}} = V_{\text{Fe}} \left(1 + 0.513 \cdot \frac{\Delta V}{V_{\text{Fe}}} \right)$$

純粋な鉄からの質量の差 $\Delta m/m_{\text{Fe}}$ は $\Delta V/V_{\text{Fe}}$ と同様に計算したが、この値は圧力依存性を持たない。

PREMの密度と Fe-FeO 混合物の密度、それぞれの純粋な鉄からの密度差 ($\Delta\rho_{\text{PREM}}/\rho_{\text{Fe}}$ と $\Delta\rho_{\text{EOS}}/\rho_{\text{Fe}}$) を同じである仮定して、地球の核の圧力での酸素の量 X を見積もった。その量は ICBの外核側でおよそ 27 atomic %、内核側でおよそ 15 atomic %である。これらの結果は、これまでに衝撃圧縮実験から求めた圧力と密度の関係から推定した結果と調和的である。この計算における誤差は主に、地球の核の温度の見積もりの不確かさと、体積の見積もりの不確かさからくるものであり、 X において ± 6 atomic %と推定した。Ringwood and Hibberson [1990] が 16 GPaにおける Fe-FeO 系の相図を観察している。この相図上では Fe-FeO は大きな不混和領域をもち、共融組成は 7 atomic %で、酸素は固体の鉄にはほとんど溶け込まない。もし地球の核の軽元素が主に酸素であるとする、地球の核に相当する圧力で不混和領域がなくなること、また共融組成がおよそ 27 atomic %よりも多くなること、また固体の鉄への固溶量も 15 atomic %まで増大する必要がある。これらのことは FeO の高圧相の金属化によって達成されるかもしれない。しかしながら、現在の相図と比較するかぎり、地球の核の軽元素を主に酸素であるとして説明することは難しい。