

# Metal-silicate Fractionation Model and Implications for Magma Ocean Depth

菖蒲迫 健介

2020 年

## 概要と導入

地球のコア形成時におけるいくつかの分化モデルを検討した。また、親鉄元素の分配係数からマグマオーシャンの深さの推定を行った。ここで、「分化」とは、鉄とシリケイト (岩石) の分離、すなわち、核とマンツルの分離を意味する。

地球の形成時は、惑星集積による運動エネルギーと核分離の重力エネルギーの開放により、非常に高温であったと考えられており、集積物質がドロドロに溶けて地球表層および地球内部に及んでマグマの海 (マグマオーシャン) を形成していたと考えられている [1][2][9][11][13][15]。マグマオーシャン内では、分離した金属成分とシリケイト成分との間で、親鉄元素の分配が生じたと考えられている。一般に親鉄元素の分配は、温度、圧力、酸素フガシティー、金属メルト組成、シリケイトメルト組成に依存する [9]。そこで、様々な実験サンプルから求めた親鉄元素の分配係数と、実際のマンツル物質や隕石から求めた分配係数とを比較することで、どのような環境下 (条件下) で平衡が達成され、またどのような分化プロセスで、親鉄元素の平衡分配が起こったのかを推定することが行われてきた。これらの研究から、金属とシリケイトの平衡分配は、高温高圧下で進んだと考えられてる<sup>\*1</sup>。高圧という条件はすなわち、マグマオーシャンの深いところを意味し、そこで分配が起こったと考えられている。平衡分配はマグマオーシャン内で金属滴が沈降する際に生じ、一番最後の分配は、マグマオーシャンの底付近で起こるので、マグマオーシャンの深さを推定することが可能である<sup>\*2</sup>[2][6][11]。

本研究では、パラメーター (温度・圧力・酸素フガシティー・液体金属と液体シリケイトの組成) の変化に対する分配係数の応答を示し、分化モデルと組み合わせることで、マグマオーシャンの深さを推定することを試みる。

---

<sup>\*1</sup> 例えば、「ニッケルのパラドックス」を説明するためにはこのような環境下でないといけないと考えられている [1]。このパラドックスとは、C1 コンドライトで規格化した地球マンツルの Ni の存在度が、常圧、あるいは低圧下での実験から求まる Ni の鉄-シリケイト分配係数と比較して、大きな値を持つという矛盾である。これを解決するために、高圧環境下で Ni の分配が提案された。

<sup>\*2</sup> 一番最後の平衡分配はこの"底"で行われるはずであり、その一番最後の分配の結果が現在のマンツルと核の親鉄元素の存在度に保存されているはずである

## 1 重要な概念とパラメーター

### 1.1 分配係数 D

金属-シリケイトの分化, つまりは, コアとマンツルの分化を議論する際に, しばしば分配係数  $D$  というものが用いられる. これは, 平衡状態にある二つの物質間の, ある元素の分配の程度を表すパラメーターである. ここで, 二つの物質というのは, 例えば, 水と油, 金属とシリケイトのような完全には交じり合わない物質を選ぶ. コアマンツル分化を議論するときの分配係数  $D$  の定義は, 一般に次の通りである.

$$D = \frac{C_i^{met}}{C_i^{sil}} \quad (1)$$

ここで,  $C_i^{met}$  は, 金属相に存在するある元素  $i$  の濃度 (wt%) で,  $C_i^{sil}$  は, シリケイト相に存在するある元素  $i$  の濃度 (wt%) である. 惑星のコアマンツル分化, つまりは, 金属シリケイト分化を議論する際には, 数種類の「親鉄元素」をある元素  $i$  に取る. 例えば, ある元素  $i$  に, Ni, Co, P, Mo, W などが選ばれる. 一般に親鉄元素は金属相に含まれているが, いくつかの条件<sup>\*3</sup>を変えることで, 金属相からシリケイト相に入り込む (以降, この現象を単に"分配"と呼ぶことにする).

この平衡分配について定量的な議論がしたい. 例えば, 親鉄元素に Ni を選ぶと平衡分配は, 次のような反応として表現できる.



ここで,  $n$  は Ni の価数であり, 反応式中の "Ni" は還元的な金属 (金属内に含まれる Ni), "NiO" はシリケイト成分中の Ni を表している. この反応の平衡を考えて,

$$\begin{aligned} \ln \frac{a_{NiO_{n/2}}}{a_{Ni}} \frac{1}{(fO_2)^{n/4}} &= -\frac{\Delta_r G^o}{RT} \\ \ln \frac{a_{Ni}}{a_{NiO_{n/2}}} &= -\frac{n}{4} \ln fO_2 + \frac{\Delta_r G^o}{RT} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで,  $a_i$  はある元素  $i$  の活量,  $fO_2$  は酸素のフガシティー (以降, "酸素フガシティー" と呼ぶ),  $\Delta_r G^o$  は標準反応ギブズエネルギー,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度である. 活量  $a$  は, 活量係数  $\gamma$  と, 濃度  $C$  (wt%) を用いて,  $a = \gamma C$  と書けるので,

$$\begin{aligned} \ln \frac{a_{Ni}}{a_{NiO_{n/2}}} &= \ln \frac{\gamma_{Ni} C_{Ni}}{\gamma_{NiO_{n/2}} C_{NiO_{n/2}}} \\ &= \ln \frac{C_{Ni}}{C_{NiO_{n/2}}} + \ln \frac{\gamma_{Ni}}{\gamma_{NiO_{n/2}}} \\ &= \ln D + \ln \frac{\gamma_{Ni}}{\gamma_{NiO_{n/2}}} \end{aligned} \quad (4)$$

<sup>\*3</sup> 後で分かるが, 分配係数は, 圧力, 温度, 酸素フガシティー, シリケイトメルト組成, 液体金属組成に依存し, これらを"いくつかの条件"と表現している

最後の式には、式 (1) を用いた\*4. 従って、分配係数は次の式のように表現される.

$$\ln D = -\frac{n}{4} \ln fO_2 + \frac{\Delta_r G^o}{RT} - \ln \frac{\gamma_{Ni}}{\gamma_{NiO_{n/2}}} \quad (5)$$

つまり、分配係数  $D$  は、酸素フガシティーと標準反応ギブズエネルギー (温度圧力の関数)、そして活量係数に  
関係した形で書くことができる. ただし、この反応は”1bar での平衡分配” のことを指すので、これを任意の温  
度、圧力での平衡分配の式に変形したい. そこで、この標準反応ギブズエネルギー  $\Delta_r G^o(T = 298K, P = 1bar)$   
を任意の温度  $T$ 、圧力  $P$  における”新たな”標準反応ギブズエネルギー  $\Delta_r G^o(T, P)$  と結ぶ.

## 1.2 標準反応ギブズエネルギーの温度圧力応答

温度圧力が  $(T_0, P_0)$  での標準反応ギブズエネルギー  $\Delta_r G^o(T_0, P_0)$  と、任意の温度圧力  $(T, P)$  における標準  
反応ギブズエネルギー  $\Delta_r G^o(T, P)$  との関係を考える. まず、ギブズエネルギーの微小変化は熱力学の定義か  
ら次のように書ける.

$$dG = VdP - SdT \quad (6)$$

ここで、 $V$  は体積、 $S$  はエントロピーである. この式 (6) は、化学反応における全ての化学種に適用されるの  
で、(生成物)-(反応物) $=\Delta_r$  と決めれば、次式を得る.

$$d\Delta_r G(P, T) = \Delta_r V dP - \Delta_r S dT \quad (7)$$

ここで、 $\Delta_r G$  は反応ギブズエネルギー、 $\Delta_r V$  は反応における生成物と反応物の体積差、 $\Delta_r S$  は反応エントロ  
ピーである. エンタルピーを  $H$  とすると、ギブズエネルギーの定義から  $G = H - TS$  であるから、 $(P_0, T_0)$   
での反応ギブズエネルギーは

$$\Delta_r G(P_0, T_0) = \Delta_r H - T_0 \Delta_r S \quad (8)$$

となる. 式 (7) より、任意の温度圧力  $(P, T)$  での反応ギブズエネルギーは、式 (8) を用いて

$$\begin{aligned} \Delta_r G(P, T) &= \Delta_r G(P_0, T_0) + \Delta_r V(P - P_0) - \Delta_r S(T - T_0) \\ &= (\Delta_r H - T_0 \Delta_r S) + \Delta_r V(P - P_0) - \Delta_r S(T - T_0) \\ &= \Delta_r H + \Delta_r V(P - P_0) - T \Delta_r S \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、地球内部の話をするときは、 $P \gg 1bar$  で、 $P_0$  を 1bar とすれば、 $\underline{(P - 1)} = P$  なので、

$$\Delta_r G(P, T) = \Delta_r H + P \Delta_r V - T \Delta_r S \quad (10)$$

を最終的に得る. ここで、 $\Delta_r H$ 、 $\Delta_r V$ 、 $\Delta_r S$  は  $P = P_0 = 1bar$  で  $T = T_0$  における値であり、これは実験に  
より既知である.

\*4 式 (3) を見ると、この式はギブズエネルギーと関係しているので、最後の変形について、モル濃度でないといけない (ここでは  $C$  は質量パーセント濃度) と思うが、今考えているのはマントル内での微量元素だから問題ない. モル濃度と質量パーセント濃度において、溶質が微量であれば、定数倍 (分子量に関係) 程度であり、その定数倍の効果を考慮して他の項を考えれば問題ない.

この式 (10) を用いて、式 (5) を変形すると、

$$\begin{aligned}
 \ln D &= -\frac{n}{4} \ln fO_2 + \frac{\Delta_r G^o}{RT} - \ln \frac{\gamma_{Ni}}{\gamma_{NiO_{n/2}}} \\
 &= -\frac{n}{4} \ln fO_2 + \frac{1}{RT} \left( \Delta_r H + \Delta_r VP - T \Delta_r S \right) - \ln \frac{\gamma_{Ni}}{\gamma_{NiO_{n/2}}} \\
 &= -\frac{n}{4} \ln fO_2 + \left( \frac{\Delta_r H}{R} \right) \frac{1}{T} - \left( \frac{\Delta_r V}{R} \right) \frac{P}{T} - \frac{\Delta_r S}{R} - \ln \frac{\gamma_{Ni}}{\gamma_{NiO_{n/2}}}
 \end{aligned} \tag{11}$$

のようになる。ここで、

$$a = -\frac{n}{4}, \quad b = \frac{\Delta_r H}{R}, \quad c = -\frac{\Delta_r V}{R}, \quad d = -\frac{\Delta_r S}{R} \tag{12}$$

のように置くと、

$$\ln D = a \ln fO_2 + b \frac{1}{T} + c \frac{P}{T} + d - \ln \frac{\gamma_{Ni}}{\gamma_{NiO_{n/2}}} \tag{13}$$

ここで、a から d の係数はそれぞれ、親鉄元素の価数、標準反応エンタルピー、反応による体積差、標準反応エントロピーに関係し、これらは実験により求まる定数である。従って、分配係数は酸素フガシティー、温度、圧力を変数として、式 (13) で与えられることが分かる。では、酸素フガシティーはどのように決められているのかを次でまとめる。

### 1.3 酸素フガシティー $fO_2$

シリケイトと金属の分配を議論する際には、次の反応の酸素フガシティーがたびたび用いられる。



Fe は還元的な金属鉄を表し、FeO はシリケイトメルトを表す。この反応の平衡を考えると、

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{(a_{FeO})}{(a_{Fe})(fO_2)^{1/2}} &= -\frac{\Delta_r G^o}{RT} \\
 \ln fO_2 &= -2 \left[ \left( -\frac{\Delta_r G^o}{RT} \right) - \ln a_{FeO} + \ln a_{Fe} \right] \\
 \ln fO_2 &= 2 \left( -\frac{\Delta_r G^o}{RT} \right) + 2 \ln \frac{a_{FeO}}{a_{Fe}}
 \end{aligned} \tag{15}$$

式 (13) より標準反応ギブズエネルギーは温度圧力の関数として表現されるので、式 (15) について、酸素フガシティー  $fO_2$  が温度圧力、そして活量  $a_{FeO}$ 、 $a_{Fe}$  の関数として表現されることが分かる。

ここで、 $a_{FeO} = 1$ 、 $a_{Fe} = 1$  とした場合の酸素フガシティーを考える。この時、式 (15) は、

$$\ln fO_2^{IW} = 2 \left( -\frac{\Delta_r G^o}{RT} \right) = \frac{A}{T} + \frac{BP}{T} + C \tag{16}$$

ここで, A,B,C は実験によって求まる定数で, K.Richter et.al(1997) を参考にすると\*5, 式 (16) は

$$\ln f_{O_2}^{IW} = \frac{-63083}{T} + \frac{1.1375 \times 10^3 P}{T} + 14.921 \quad (17)$$

と書ける. ただし, T は絶対温度 [K], P は [GPa] 単位の圧力である.

この, 活量を 1 にした場合の特別な反応を "Iron-Wüstite Buffer Reaction" と呼ぶ (以下の "IW" は, この反応を表す).

さらに, 式 (15) 中の最後の項について, 次式を定義する.

$$2 \log_{10} \frac{a_{FeO}}{a_{Fe}} = \Delta IW \quad (18)$$

この定義により, 式 (16) は, 式 (18) を用いて,

$$\ln f_{O_2} = \frac{-63083}{T} + \frac{1.1375 \times 10^3 P}{T} + 14.921 + \ln 10 \Delta IW \quad (19)$$

のように表現される. つまり, 酸素フガシティーは, 温度, 圧力, さらに,  $\Delta IW$  の関数として書ける. 岩石学では酸素フガシティーを決めるにあたって, "IW の 2 桁下の酸素フガシティー" などと表現し, これは  $\Delta IW = -2$  ということの意味する.

ここで, 分配係数を表す式 (13) の酸素フガシティーが式 (19) のように表現されることが分かったので, 分配係数を ( $P, T, \Delta IW$  の関数として書くことができるようになった).

しかし, 実験によって分配係数は, 平衡分配を考えているシリケイトメルトの組成, 液体金属の組成にも依存することが実験により分かっており, これらを新たなパラメーターとして入れたい. これは, 式 (13) 中の活量係数の項に関係する効果でもある.

## 1.4 組成を表すパラメーター

### 1.4.1 シリケイトメルト組成のパラメーター NBO/T

シリケイトメルト組成 (マグマの構造) を表す一つの手段として, NBO/T (Non-Bridging Oxygens to Tetrahedrally coordinated cations) という考え方がある. 一般に, マグマの構造は,  $SiO_4$  四面体の網目構造を基本に考えることができる (図 1).

\*5 K.Richter et.al(1999) の注意にもある通り, 1997 年の論文での値は  $2Fe + O_2 = 2FeO$  の反応における数値で, これを 1/2 倍する必要がある. ここでの数値はこれを訂正した値である.

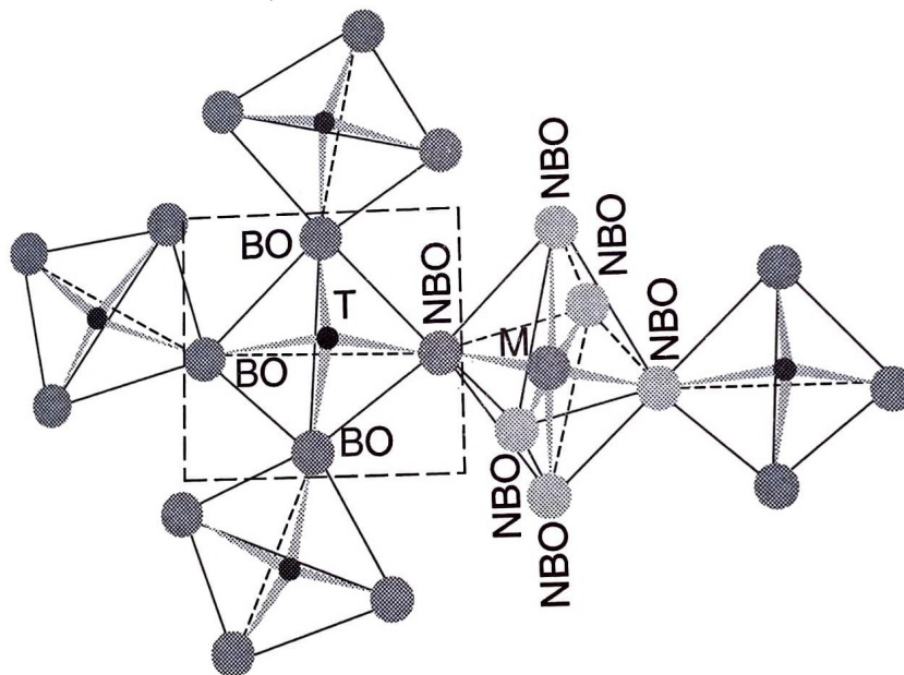


図 1: マグマの構造 (Mysen and Richet, 2005)

マグマが全てこの  $SiO_4$  構造で構成されるなら、マグマは完全なネットワークを形成する。しかし、実際は様々な陽イオンがこの網目構造に入り込むことによって、マグマの構造や性質を大きく変える。そこで、このマグマの構造を記述するのに用いられるのが、NBO/T という考え方である。NBO とは、"Non-Bridging Oxygens", すなわち、「非架橋酸素の数」を示し、T は "Tetrahedrally coordinated cations", すなわち、「4 配位の位置に入る陽イオンの数」である。T には、 $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $P^{5+}$  などの陽イオンが入る。その定義式は次式である。

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2 \times O - 4 \times T}{T} \quad (20)$$

ここで、O は酸素イオンの数である。

完全なネットワークを形成する場合には、 $NBO/T = 0$  であり、非架橋酸素が増える (ネットワークに陽イオンが入っていく) と、 $NBO/T$  の値は大きくなる。最大値は 4 である。

$NBO/T$  はシリケートメルト組成を記述するのに非常に便利であるが、一方で、高い圧力 (6GPa 以上) におけるマグマの構造を表すパラメータとしては適していない。圧力の増加により四面体構造を構成する代表的な  $Si, Al$  の O 元素に対する配位数が、5 や 6 を取るようになるからである。これにより、深部のシリケートメルトの構造を記述するパラメーターとしては適していないのかもしれない<sup>\*6</sup>。

<sup>\*6</sup> シリケートメルトの構造を記述するパラメーターとして、 $NBO/T$  以外に過剰熱力学量を用いた正則溶液を考えるものもある。これは、シリケートメルト中の各化学種の濃度を用いて記述するものであるが、葛蒲迫はまだ勉強が間に合っていないので、今回はこの  $NBO/T$  という概念を使ってシリケートメルトの構造 (組成) が表現されるとした。

### 1.4.2 金属組成のパラメーター $X_s$ , $X_c$

金属組成のパラメーターの定式化は、あまり確立していないようだ。というのは、ここでの「金属組成」とは、金属相に含まれる金属以外の元素(外核に含まれているという"軽元素")のことであり、これには任意性があるように思われる。今回採用する金属組成を記述するパラメーターは、金属内の炭素、硫黄のモル分率  $X_s, X_c$  である\*7。本当は、Si や O など金属組成のパラメーターとしても加えたいが、論文探しがそこまで及んでいない。しかし、これらが新たにパラメーターとして加わったとしても、硫黄、炭素の効果と同じぐらいの効果にしかならず、それらによる分配係数に与える効果は、他のパラメーター(温度、圧力、酸素フガシティー、 $NBO/T$ )に比べて小さい。

これまでの話をまとめると、分配係数はシリケートメルトと液体金属の組成の効果を加えることで、次のように表現されることになる。

$$\begin{aligned} \ln D &= a \ln fO_2 + b \frac{1}{T} + c \frac{P}{T} + d + \frac{-\ln \frac{\gamma_{Ni}}{\gamma_{NiO_{n/2}}}}{\gamma_{NiO_{n/2}}} \\ &= a \left( \frac{-63083}{T} + \frac{1.1375 \times 10^3 P}{T} + 14.921 + \ln 10 \Delta IW \right) + b \frac{1}{T} + c \frac{P}{T} + d \\ &\quad + e(NBO/T) + f \ln(1 - X_s) + g \ln(1 - X_c) \end{aligned} \quad (21)$$

ここで、e,f,g は実験により求まる定数である。

## 1.5 パラメーターと分配係数の関係

ここでは、実際の親鉄元素の実験から求まった式(36)中の係数を用いて、それぞれのパラメーターが分配係数に与える影響について書く。用いた親鉄元素は、Ni, Co, Cr, V の4元素である\*8。式(21)中の係数は、K.Richter(2011)を参考にして次の値を取る。

表 1:  $\ln D = a \ln fO_2 + b \frac{1}{T} + c \frac{P}{T} + d + e(NBO/T) + f \ln 1 - X_s + g \ln 1 - X_c$  の係数 (Richter(2011))

Element	a	b	c	d	e	f	g
Ni	-0.44	-19000	303	8.58	-0.31	-1.98	-0.49
Co	-0.46	-25200	440	8.86	-0.20	-1.32	-0.05
Cr	-0.50	-33490	652	6.66	-0.30	-6.49	-2.94
V	-0.45	-35800	575	8.08	-0.41	-5.63	-3.86

パラメーターを変化させた時のそれぞれの分配係数の変化は図2に示した。図2を見てわかる通り、Ni と Co のパラメーターに対する分配係数の応答は似ているが、V や Cr の応答は少し異なる。その理由を考えだす

\*7 K.Richter et.al(1997)では、硫黄の効果のみを考えていて、K.Richter and M.J.Drake(1999)では硫黄に加えて炭素の効果も考えるようになった。今回分配係数の係数を決めるにあたって参考にしたのは、K.Richter(2011)であり、ここでは、硫黄と炭素の効果を考えている。

\*8 この4つの元素は、分配係数の式中のシリケート組成のパラメーターとして  $NBO/T$  を用いているものを適当に選んだ。

と、大変になりそうなので、今回はそこまで考えない．また、図 2 から分かることは、分配係数は相対的に、温度、圧力、 $\Delta IW$ 、 $X_s$  に強く依存し、 $NBO/T$ (玄武岩マグマでは約 0.8 程度)、 $X_c$  にはあまり依存しないことが分かる．

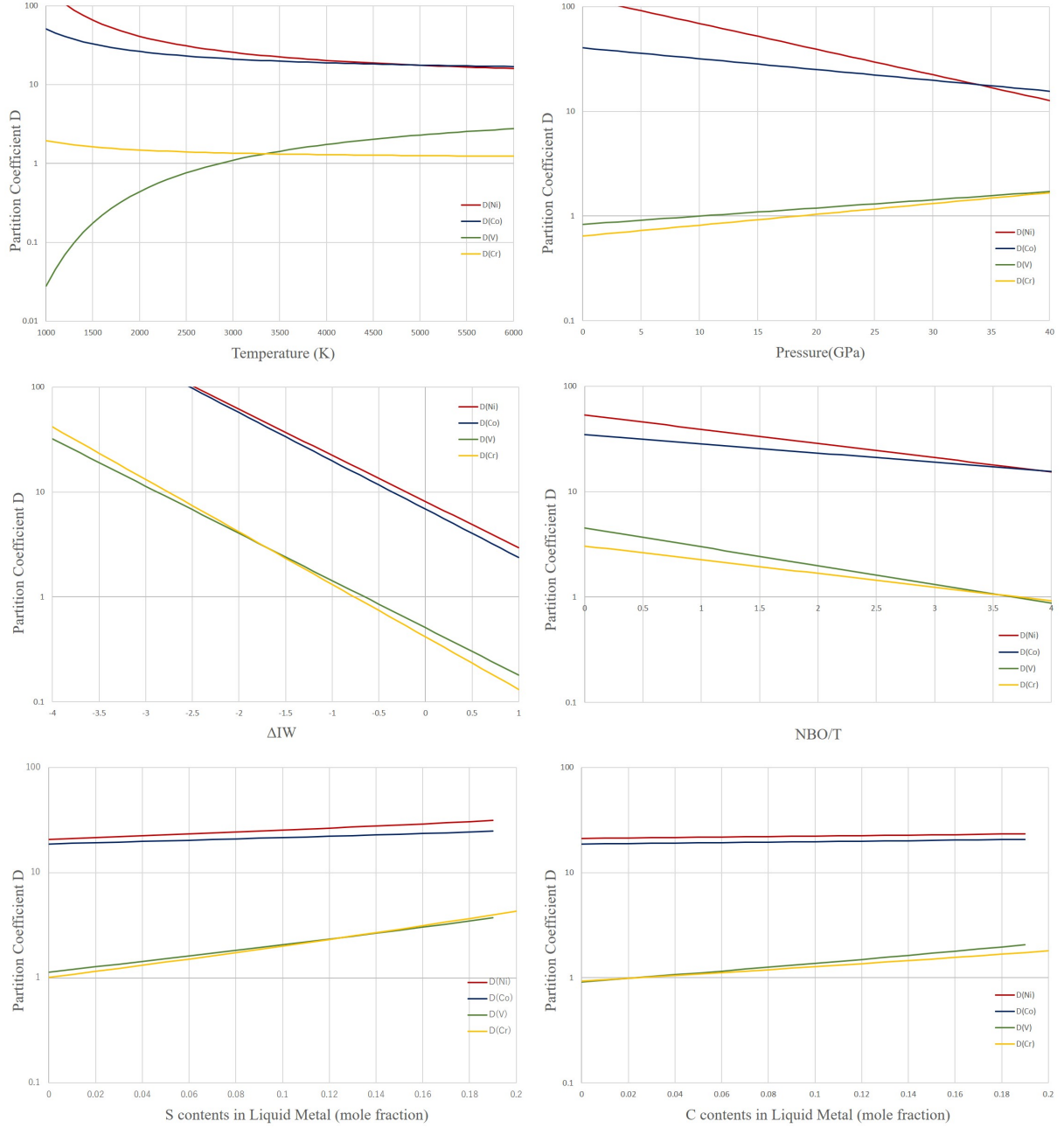


図 2: パラメーターと分配係数の関係

一つのパラメーターを動かす時は他のパラメーターは、次の値に固定した． $T = 3503K$ ,  $P = 30GPa$ ,  $\Delta IW = -1.0$ ,  $NBO/T = 2.8$ ,  $X_s = 0.04$ ,  $X_c = 0.11$



## 2 分配係数を用いた存在度の決定

### 2.1 マスバランスと分配係数

これまでの議論で、分配係数が温度、圧力、 $\Delta IW$ 、シリケイトメルトと液体金属の組成に依存するパラメータであることが分かったが、それを用いて何が分かるのかについて、ここで一度明確にしておきたい。以下の説明で、「濃度」というときは、常に質量分率 (wt%) のことを指す。

地球を含む地球型惑星は、主にシリケイト成分からなるマントルと、金属成分からなる核とに分けられる。そこで、ある元素  $i$  に着目し、そのマスバランスを考える。全惑星中の元素  $i$  の濃度を  $C_{bulk}$ 、シリケイト成分中の濃度を  $C_{sil}$ 、金属成分中の濃度を  $C_{met}$  とすると、マスバランスから、

$$C_{bulk} = xC_{sil} + (1-x)C_{met} \quad (22)$$

と書ける。ここで、 $x$  は惑星におけるシリケイト成分の質量分率である（つまり、 $(1-x)$  は金属成分の質量分率）\*<sup>9</sup>。今はここメルトについて考えているので、シリケイト成分のメルトの割合を  $p$ 、金属成分のメルトの割合を  $m$  で表すとすると、

$$C_{sil} = pC_{LS} + (1-p)C_{SS} \quad (23)$$

$$C_{met} = mC_{LM} + (1-m)C_{SM} \quad (24)$$

ここで、下付き添え字の  $L$  は "Liquid" を指し、 $S$  は "Solid" を指す。それぞれ変形して、

$$C_{sil} = C_{LS} \left( p + (1-p) \frac{C_{SS}}{C_{LS}} \right) = C_{LS} \left( p + (1-p) D_{SS-LS} \right) \quad (25)$$

$$C_{met} = C_{LS} \left( m \frac{C_{LM}}{C_{LS}} + (1-m) \frac{C_{SM}}{C_{LS}} \right) = C_{LS} \left( m D_{LM-LS} + (1-m) D_{SM-LS} \right) \quad (26)$$

ここで、

$$D_{SS-LS} = \frac{C_{SS}}{C_{LS}}, \quad D_{LM-LS} = \frac{C_{LM}}{C_{LS}}, \quad D_{SM-LS} = \frac{C_{SM}}{C_{LS}} \quad (27)$$

を新たに定義する。ゆえに、式 (22) は

$$C_{bulk} = x \left[ C_{LS} \left( p + (1-p) D_{SS-LS} \right) \right] + (1-x) \left[ C_{LS} \left( m D_{LM-LS} + (1-m) D_{SM-LS} \right) \right] \quad (28)$$

と書ける。マグマオーシャンでの分配を考える際は、 $p = 1$  なので、これを整理すると、シリケイト中のある元素  $i$  について

$$C_{sil} = \frac{C_{bulk}}{\left[ x + (1-x) \left( m D_{LM-LS} + (1-m) D_{SM-LS} \right) \right]} \quad (29)$$

\*<sup>9</sup> このマスバランスの式は「塩水の濃度問題」と同じように考えると分かりやすい

のように書くことができる。つまり、ある元素を親鉄元素に選べば、現在のマントル中に存在する親鉄元素が、惑星に存在する親鉄元素の濃度 (存在度) と、分配係数  $D_{LM-LS}$ ,  $D_{SM-LS}$  によって記述できる、ということはこの式 (29) は示している。現在の  $m$ (溶けている金属の割合) は 0.95 以上とされており、マグマオーシャンの存在した頃は今よりもずっと温度が高いと考ええると  $m=1$  としてもよさそうで、また今の地球のマントルと核の質量比より、 $x = 0.68$  であることを考えれば、式 (29) は最終的に以下のように書ける。

$$C_{sil} = \frac{C_{bulk}}{[0.68 + 0.32D_{LM-LS}]} \quad (30)$$

式 (30) は現在のマントル中の親鉄元素の存在度が、バルク存在度と分配係数  $D_{LM-LS}$  のみで記述されるということを表現している。この表現から分かること、注意を以下にまとめる。

1. バルクの存在度  $C_{bulk}$  は集積物質 (地球に集積した隕石) により異なる<sup>\*10</sup>。
2. 今のマントル中の濃度を  $C_{sil}$  が表現しているとする、最後の爆撃があった後にこの式が適用されるべきである。
3. 2に加えて、分配係数は式 (21) で表現され、温度、圧力、 $\Delta IW$ 、メルトの組成で書けると言ったが、この式 (30) の分配係数とは少し異なることに注意。式 (21) で表現されているのは、金属とシリケートが、"ある条件で平衡になるとき分配具合"であり、その一方で、式 (30) で表現されるのは、"最後の分配が終わった後の金属中の濃度とシリケート中の濃度の比"であるということだ (図 3)。
4. 3について。その"最終的な分配"はどのような分化プロセスがマグマオーシャン内で起こったのかに依存する。今回の菖蒲迫の研究テーマは、この「分化プロセス」を考えるということであり、以下でそのモデル概要と結果を示す。

3に記述したように、分配係数というときはそのニュアンスがややこしいので、最後の分配が起こった後の濃度比を表した分配係数を"最終分配係数  $D_{final}$ "と呼び、それ以外の分配係数については単に"分配係数  $D$ "と呼ぶことにする。

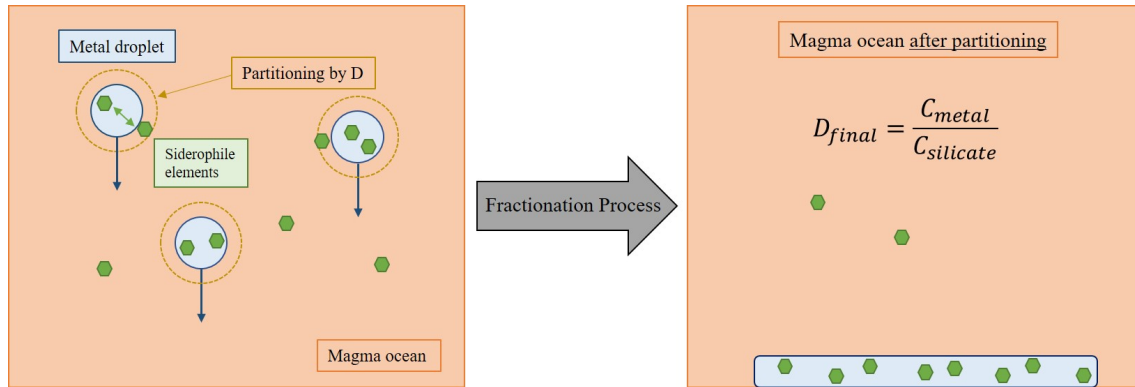


図 3: マグマオーシャン内の親鉄元素分配の模式図

(左) 沈降する金属滴が分配係数  $D(P, T, \Delta IW, NBO/T, X_s, X_c)$  で分配される様子 (右) 分配が終了した後のマグマオーシャン内の濃度  $C_{silicate}$  と底に溜まった金属層内の濃度  $C_{metal}$  とその比である最終分配係数  $D_{final}$

<sup>\*10</sup> 集積物質による濃度の差は 2 倍程度？

## 2.2 現在のマントル中の親鉄元素の存在度と最終分配係数 $D_{final}$

現在のマントル中の親鉄元素の存在度は, McDonough and Sun (1995) の Table 5 を参考にした<sup>\*11</sup>. 用いる親鉄元素は, 今モデルでは Ni, Co, Cr, V である. 集積物質としては始原的な CI コンドライト隕石を用いるので, これも合わせて表 2 に示した. さらに, 現在のマントル中の元素存在度と核内の元素存在度 (推定) から求まる最終分配係数も表 2 に示した.

表 2: CI コンドライト中の元素存在度, 現在のマントル中の存在度 (estimated by Pyrolite Silicate Earth Model), 最終分配係数  $D_{final}$

Element	CI (wt%)	Present Contents(wt%)	$D_{final}$
Ni	1.0500	0.196	26.5
Co	0.0500	0.0105	23.8
Cr	0.2650	0.2625	3.4
V	0.0056	0.0082	1.83

## 2.3 Metal-Layer Model vs Metal-Droplet Model

Rubie et.al(2003) によると, マグマオーシャン底だけで, 金属と液体シリケイトが平衡になるのは非現実的である. いわゆる, Single-State equilibration model と言われるものであり, 金属シリケイト分離の最も簡単なモデルでもある. 彼らは, マグマオーシャンの底でたまった金属層と周りのシリケイトメルトが平衡になる時間に比べて, マグマオーシャンの結晶化 (底からの結晶化を想定) にかかる時間が, 2,3 桁も小さいことを示した. また, 同時に金属滴がマグマオーシャン内を沈降する際の平衡に達するまでの時間も計算しており, その結果によると, こちらの場合は平衡になるまでの時間が短く, マグマオーシャンが完全に結晶化するまでにかかる時間に比べても小さい<sup>\*12</sup>.

従って, マグマオーシャン内での金属とシリケイトメルトの平衡は, 分散した金属滴が中心に向かって沈降する際に生じると思われる. なので, 今回は, 金属滴が均一に分散して, それが沈降する際の平衡を考える.

## 3 Model Set

### 3.1 マグマオーシャン内の温度分布

マグマオーシャン内の温度分布は, 次のようにして決める. マグマオーシャンの底が温度が「かんらん岩のリキダス温度」で決まるとし, 内部の温度は, 断熱温度勾配<sup>\*13</sup>で決まるとする. つまり, マグマオーシャンの

<sup>\*11</sup> 彼らは, Pyrolite Silicate Earth Model(Pyrolite とは, Ringwood が上部マントルの化学組成を記述際に用いた仮想的な岩石のこと)で, 人によって Pyrolite の組成は異なる. 例えば, Ringwood(1996) ではカンラン岩:玄武岩=3:1 の組成. ) から地球のマントル中に存在する元素の存在度を求めて, 核内の元素は, 地球が CI コンドライトの元素比と同じ元素比を持つとして求めたようである.

<sup>\*12</sup> 滴の方が, 底でたまった金属層よりも表面積が大きいことが大きな要因である.

<sup>\*13</sup> つまり, 底の温度さえ決めておけば, 内部の温度構造は深さの関数として書ける

底が結晶化の起こるギリギリの温度であり、内部は活発な対流が起こっているという想定である。

### 3.1.1 マグマオーシャンの底の温度

マグマオーシャンの底の温度は、カンラン岩のリキダス温度で決まるとする。Monteux et.al(2016) 中の A-chondritic liquidus を参考して、リキダス温度が圧力の関数として次のように書ける。

$$T_{liq} = 1982.1 \left( \frac{P[\text{Pa}]}{6.594 \times 10^9} + 1 \right)^{\frac{1}{5.374}} \quad (< 20 \text{ GPa}) \quad (31)$$

$$T_{liq} = 2006.8 \left( \frac{P[\text{Pa}]}{34.65 \times 10^9} + 1 \right)^{\frac{1}{1.844}} \quad (20 \text{ GPa} \leq) \quad (32)$$

### 3.1.2 マグマオーシャン内部の温度

内部の温度は、断熱温度勾配で決まるとする。断熱温度勾配は、次の式で書ける。

$$\left( \frac{dT}{dz} \right)_{adi} = \frac{\alpha g T}{c_p} \quad (33)$$

ここで、 $z$  は鉛直下向きを正とした深さ [m]、 $\alpha$  は熱膨張率、 $g$  は重力加速度、 $c_p$  は定圧比熱である。この式を積分して、内部の温度  $T$  は

$$T = C' \exp \left( \frac{\alpha g z}{c_p} \right) \quad (34)$$

ここで、 $C'$  は積分定数である。また、本当は  $\alpha$ 、 $g$ 、 $c_p$  は深さの関数であるが、ここでは深さに依存しない定数とした<sup>\*14</sup>。今、境界条件は「底の温度がカンラン岩のリキダス温度」であるので、マグマオーシャンの底の深さを  $z_{base}$  とおけば、式 (34) は

$$T = \left[ T_{liq} \exp \left( -\frac{\alpha g z_{base}}{c_p} \right) \right] \exp \left( \frac{\alpha g z}{c_p} \right) \quad (35)$$

と書ける。ここで、Rubie et.al(2003) と Monteux et.al(2016) を参考にして、 $\alpha = 4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $c_p = 1.8 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $g = 10 \text{ ms}^{-2}$  とすると、式 (35) について、マグマオーシャンの底の深さをこちらから指定するならば、内部の温度  $T$  は、深さの関数として表現できることになる。

## 3.2 マグマオーシャン内の深さと圧力の関係

分配係数は式 (21) で表現されるため、深さを圧力に読み替える必要がある。マグマオーシャンの内部が静水圧平衡で表現できるとするならば、深さと圧力の関係は次のように簡単に表現できる。

$$\left( \frac{dP}{dz} \right) = \rho g \quad (36)$$

<sup>\*14</sup> この仮定はそのうち訂正しないといけないので、要勉強

ここで  $\rho$  はマグマオーシャンの密度である。深さによらず、この密度が一定とすると\*<sup>15</sup>,

$$P = \rho g z + C'' \quad (37)$$

ここで、 $C''$  は積分定数。マグマオーシャン表面での圧力を 1bar とし\*<sup>16</sup>, Rubie(2003) から、 $\rho = 3750 \text{kgm}^{-3}$  とすると、

$$P = \left( 3.75 \times 10^4 z + 10^5 \right) \times 10^{-9} \quad (38)$$

ここで、 $z$  は表面からの深さで [m] 単位で、 $P$  は [GPa] 単位の圧力を示す。図 4 は、式 (38) を用いて求めた深さと圧力の関係である。

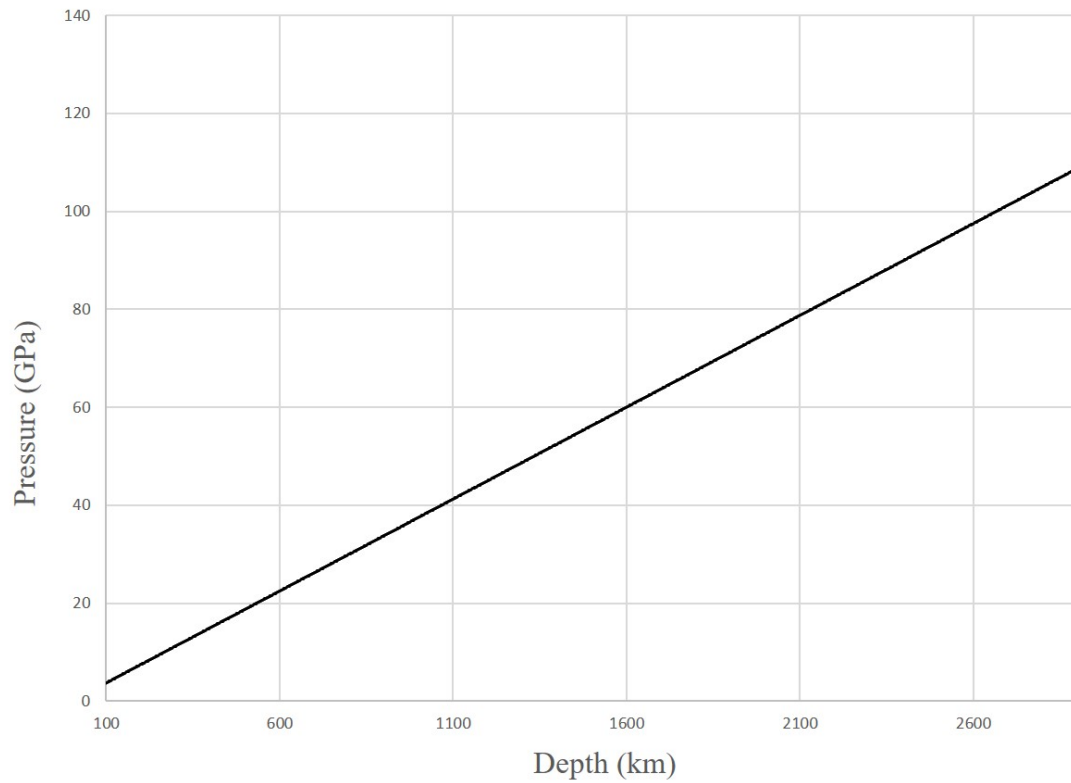


図 4: マグマオーシャンの深さ (km) と圧力 (GPa)

加えて、式 (31)(32) と式 (38) を用いて、マグマオーシャンの深さとリキダスの温度の関係、式 (35) と式 (38) を用いて求めた、マグマオーシャン内の断熱温度勾配を図 5 に示した。

\*<sup>15</sup> この仮定も怪しい。密度を深さの関数として考える必要がある (まだ参考文献を見つけれられてない)。

\*<sup>16</sup> この仮定も吟味する必要がある。初期地球に大気がどれほどあったのか。

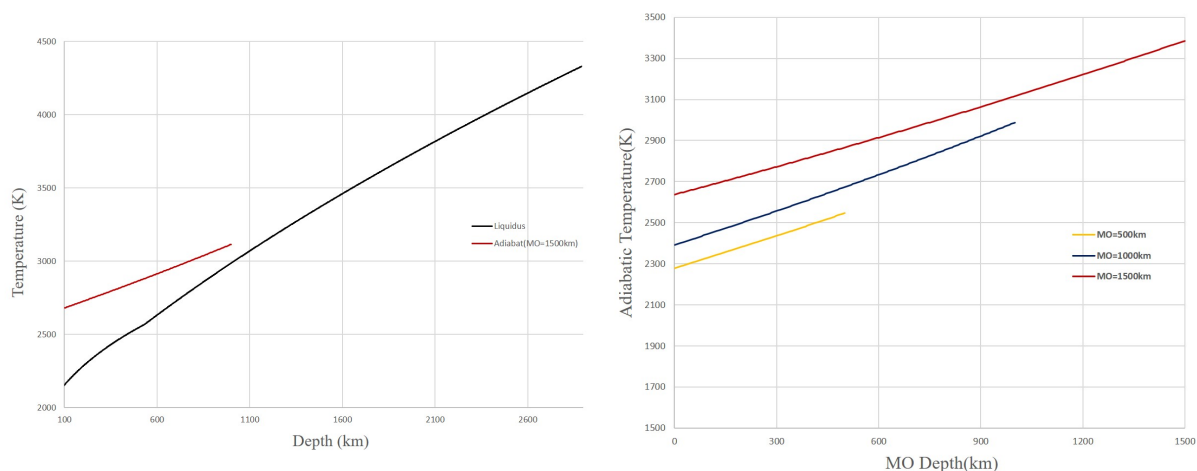


図 5: (左) マグマオーシャンの深さとリキダス温度の関係, (右) マグマオーシャン内の断熱温度勾配

以上から，マグマオーシャンの底の深さを指定することで，内部の温度構造，圧力が深さの関数として記述されることが分かった。

## 4 Model 1 Simple-Polybaric Fractionation Model

### 4.1 モデル概要

このモデルは，次の仮定に基づいた金属シリケイト分化モデルである。

1. マグマオーシャンを 1km 毎に分割し，上の層から順に平衡分配が起き，分配が終了したら下の層へ移動する
2. マグマオーシャン内で活発な対流が起きていない (一度平衡分配が終わったシリケイト層は，下の層の影響を受けない)
3. 一度沈降した金属滴は，浮遊せず，底の境界層まで沈降を続ける (金属滴は上昇せず，中心に向かって沈降する)

地球のシリケイト成分と金属成分は質量比で 0.68:0.32 であるので，層を 1km 毎に分割した時の分割数を  $n$  とする (つまり，マグマオーシャンを  $n$  分割するということ)。各層には，最初の状態として，シリケイト成分:金属成分 = 0.68 : 0.32 の質量比でそれぞれ存在し，親鉄元素は， $C_B(0) \times \frac{(0.32+0.68)}{n} = \frac{C_B(0)}{n}$  の量だけ存在することになる。ここで， $C_B(0)$  は分配が起こる前の全地球内の親鉄元素濃度である。このモデルの模式図は，次の図で示す。

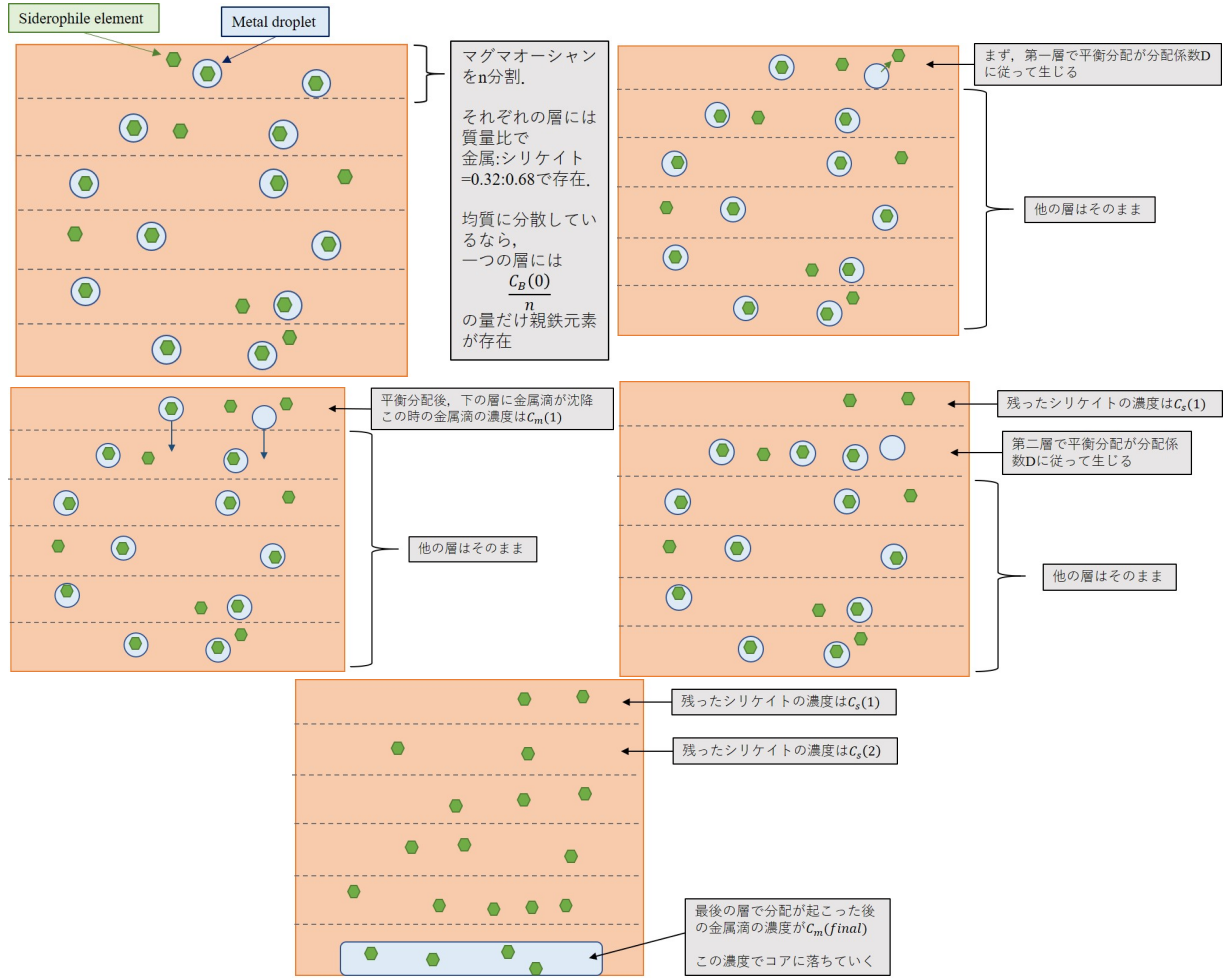


図 6: Model 1 Simple-Polybaric Fractionation Model の模式図

順番に1番上の層から考えていく.

1番目の層 (平衡前)

マスバランスから,

$$\frac{C_B(0)}{n} = C_m(0) \times 0.32 + C_s(0) \times 0.68 \quad (39)$$

ここで,  $C_m(0)$  は金属内の濃度,  $C_s(0)$  は液体シリケート内の濃度である.

1番目の層 (平衡後)

平衡後のマスバランスから,

$$C_B(1) = 0.32C_m(1) + 0.68C_s(1) = \frac{C_B(0)}{n} \quad (40)$$

ここで,  $C_B(1)$  は1番目の層のバルク濃度,  $C_m(1)$  は1番目の層の金属内の濃度,  $C_s(1)$  は1番目の層の液

体シリケイト内の濃度である。

この層の分配は、平衡定数  $D(1)$  に従うので、

$$D(1) = \frac{C_m(1)}{C_s(1)} \quad (41)$$

式 (40)(41) より  $C_s(1)$  を消去すると、

$$C_m(1) = \frac{C_B(1)}{0.32 + 0.68/D(1)} = \frac{\frac{C_B(0)}{n}}{0.32 + 0.68/D(1)} \quad (42)$$

この式は、 $C_B(0)$  を適当に決めると (集積物質の親鉄元素の濃度を与えると)、分配係数  $D(1)$  によって、その層の金属内の濃度が決まることを示す。式 (41) から、液体シリケイト内の濃度も同時に分かる。

2 番目の層に 1 番目の層の金属滴が降ってくる

2 番目の層には、そもそも  $\frac{C_B(0)}{n}$  だけ親鉄元素が存在する。ここに、平衡分配が終わった 1 番目の層の金属滴が降ってくる。この金属滴内の親鉄元素の量は  $0.32C_m(1)$  である。この時の 2 番目の層のバルク濃度  $C_B(0+1)$  はマスバランスから、

$$(1 + 0.32)C_B(0+1) = \frac{C_B(0)}{n} + 0.32C_m(1) \quad (43)$$

2 番目の層 (平衡後)

この時、マスバランスから

$$(1 + 0.32)C_B(2) = (0.32 \times 2)C_m(2) + 0.68C_s(2) = (1 + 0.32)C_B(0+1) \quad (44)$$

ここで、 $C_B(2)$  は 2 番目の層の平衡後のバルク濃度であり、 $C_m(2)$  は平衡後の金属内の濃度、 $C_s(2)$  は平衡後の液体シリケイト内の濃度である。この時の平衡分配は、分配係数  $D(2)$  に従う。

$$D(2) = \frac{C_m(2)}{C_s(2)} \quad (45)$$

式 (43)~(45) を用いて、 $C_s(2)$  を消去すると、

$$C_m(2) = \frac{(1 + 0.32)C_B(0+1)}{0.32 \times 2 + 0.68/D(2)} = \frac{\frac{C_B(0)}{n} + 0.32C_m(1)}{0.32 \times 2 + 0.68/D(2)} \quad (46)$$

この式は、2 番目の層の平衡後の金属内の濃度が、一つ前の層の平衡後の金属の濃度と、その層の分配係数によって決まることを示している。同時に、式 (45) から液体シリケイト内の濃度も決まる。

i 番目の層の平衡後の濃度

上記を繰り返していくと、i 番目の層について次の式を得る。

$$C_m(i) = \frac{\frac{C_B(0)}{n} + \left(0.32(i-1)\right) \times C_m(i-1)}{0.32i + 0.68/D(i)} \quad (47)$$

$$C_s(i) = \frac{C_m(i)}{D(i)}$$

これを  $i = 1$  から  $i = n$  まで繰り返すと、最終分配係数  $D(final)$  を次式より得る。

$$D(final) = \frac{C_m(n)}{\frac{0.64C_s(1)+0.64C_s(2)+\dots+0.64C_s(n)}{0.64n}} = \frac{C_m(n)}{\frac{C_s(1)+C_s(2)+\dots+C_s(n)}{n}} \quad (48)$$



## 4.2 結果

計算の結果は図の通りである。ただし,  $\Delta IW = -1.0$ ,  $NBO/T = 2.8$ ,  $X_s = 0.1$ ,  $X_c = 0.11$  とした。

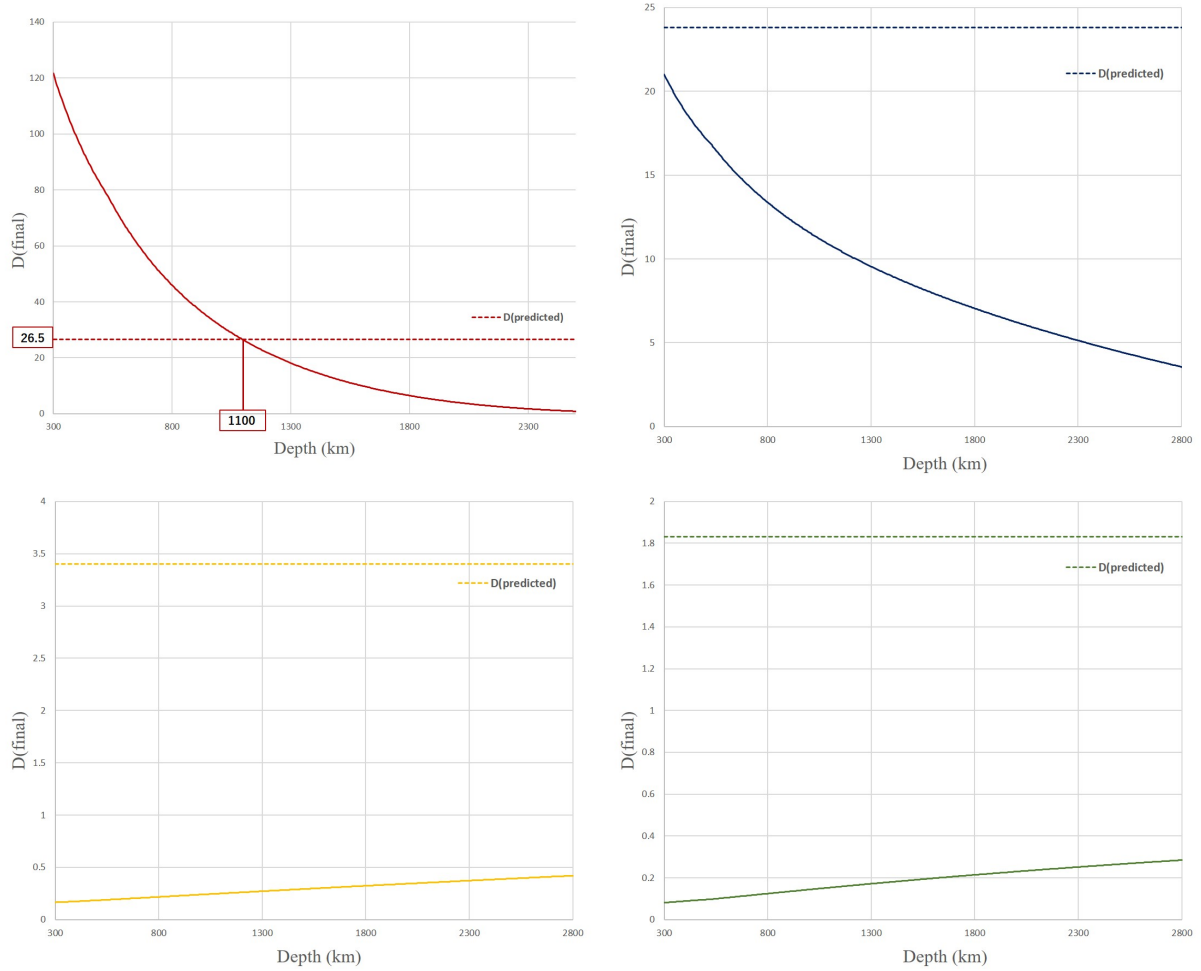


図 7: マグマオーシャンの深さと最終分配係数  $D_{final}$  (左上)Ni (右上)Co (左下)Cr (右下)V. ただし,  $\Delta IW = -1.0$ ,  $NBO/T = 2.8$ ,  $X_s = 0.1$ ,  $X_c = 0.11$ (Righter et.al(2011)) である。

## 4.3 考察

図 7 から分かるように, Righter et.al(2011) のパラメーターを用いた時, このモデルは現在の最終分配係数を説明できない. 従って, これらのパラメーター ( $\Delta IW$ ,  $NBO/T$ ,  $X_s$ ,  $X_c$ ) について考える. 図 2 を参考にすると, 分配係数は  $\Delta IW$ ,  $NBO/T$ ,  $X_s$ ,  $X_c$  の中で最も  $\Delta IW$  に依存することが分かる. そこで, この  $\Delta IW$  の値を変えたときの最終分配係数  $D_{final}$  を考えてみる.

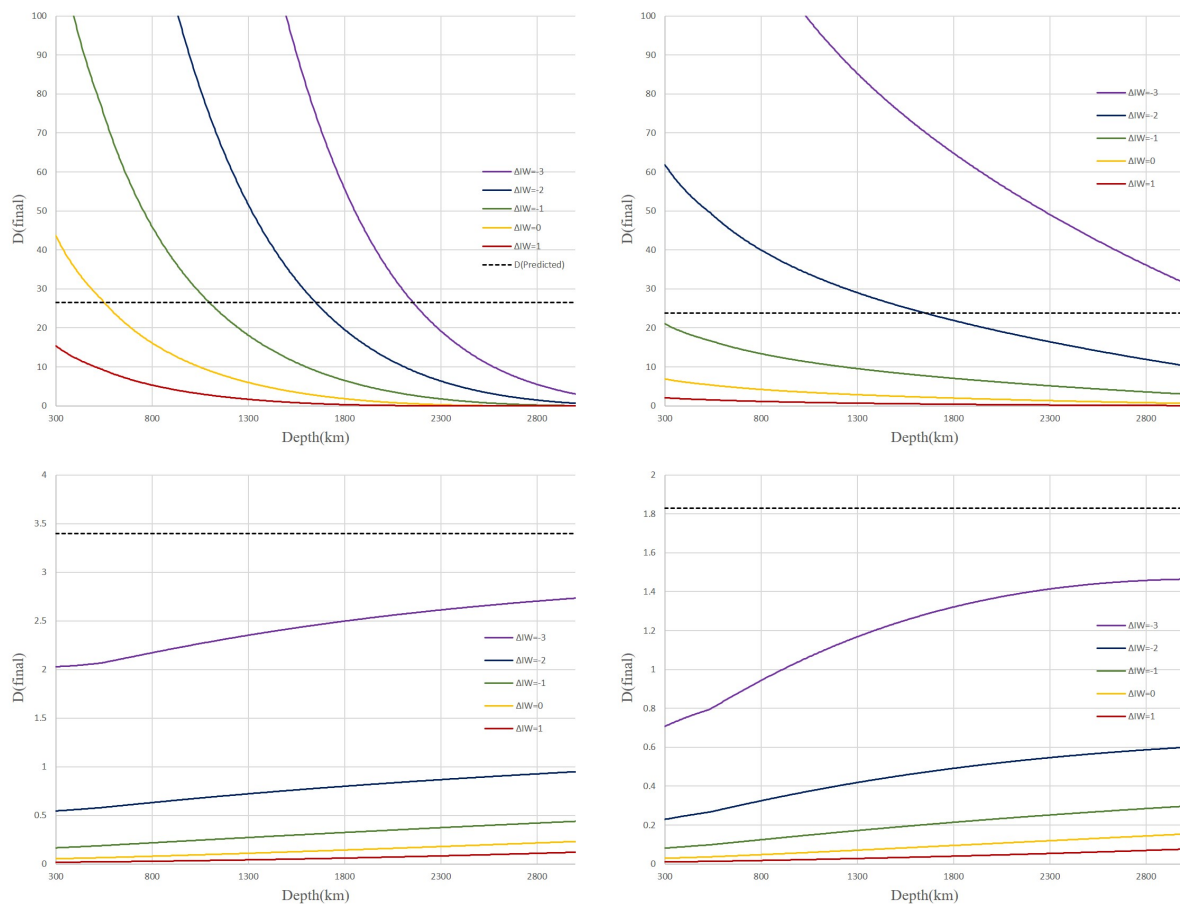


図 8: Model 1 における  $\Delta IW$  の変化に対する最終分配係数  $D_{final}$  の応答

図 8 は、 $\Delta IW$  を -3 から 1 まで変化させた時のモデル 1 から求めた最終分配係数の結果である。残りのパラメーターは、Richter et.al(2011) の値と同じである ( $NBO/T = 2.8$ ,  $X_s = 0.1$ ,  $X_c = 0.11$ )。Ni と Co については残りのパラメーターを動かしたときに、同じ深さでモデルから求めた最終分配係数と、現在の最終分配係数が一致する点が見つかるかもしれない<sup>\*17</sup>が、Cr,V についてはこのモデルで分化モデルを説明することは難しそうである。

結論として、この単純な分化モデルでは現在のマントル中の親鉄元素の濃度を説明するのは難しそうであることが分かった。

<sup>\*17</sup> つまり、このモデルで分化モデルを説明できるかもしれないということ。

## 5 Model 2 Boundary Layer Fractionation Model

### 5.1 モデル概要

### 5.2 結果

### 5.3 考察

## 参考文献

- [1] 大谷栄治 (2018) 『現代地球化学入門シリーズ 13 地球内部の物質科学』, 共立出版株式会社, **142-147**
- [2] D.C.Rubie, C.K.Gessmann, and D.J.Frost (2004) Partitioning of oxygen during core formation on the Earth and Mars, *Letters to nature*, **58-61**
- [3] D.Herzberg, and J.Zhang (1996) Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1: Composition of magmas in the upper mantle and transition zone, *Journal of Geophysical Research* vol.101, **8271-8295**
- [4] Eiji Ohtani (1983) Melting temperature distribution and fractionation in the lower mantle, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 33, **12-25**
- [5] B.Ronald Frost, "Introduction to Oxygen Fugacity and its Petrologic Importance", Chapter1
- [6] D.C. Rubie, H.J.Melosh, J.E.Reid, C.Liebske, and, K.Righter (2003) Mechanisms of metal-silicate equilibration in the terrestrial magma ocean, *Earth and Planetary Science Letters* 205, **239-255**
- [7] Bradley, R. Hacker, "Introduction to Thermodynamics", (<http://hacker.faculty.geol.ucsb.edu/geo124T/lecture.html>), Accessed in 2020/12/03
- [8] J.Myers, and H.P.Eugster (1983) The System Fe-Si-O: Oxygen Buffer Calibrations to 1500K, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **75-90**
- [9] Kelvin Righter, and Micheal J Drake (1999) Effect of water on metal-silicate partitioning of siderophile elements: a high pressure and temperature terrestrial magma ocean and core formation, *Earth and Planetary Science Letters* 171, **383-399**
- [10] A.Holzheid, and H.Palme (2007) The formation of eucrites: Constrains from metal-silicate partition coefficients, *Meteoritics & Planetary Science* 42, **1817-1829**
- [11] D.C.Rubie, and S.A.Jacobson (2016) Mechanisms and Geochemical Models of Core Formation, *Deep Earth First Edition*, **181-190**
- [12] Peter Atkins, and Julio de Paula 著, 中野元裕ら訳 (2017) 『アトキンス 物理化学 (上) 第 10 版』, 東京化学同人
- [13] 廣瀬敬 (2015) 『できたての地球-生命誕生の条件』 岩波科学ライブラリー
- [14] A.M.Dziewonski, and D.L.Anderson (1978) Preliminary reference and Earth model, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 25, **297-356**
- [15] S.D.Frank, and P.M.Davis 著, 本多了ら訳, 『地球の物理学 事典』, 朝倉書店
- [16] J.Monteux, D.Andrault, and H.Samuel (2016) On the cooling of a deep magma ocean, *Earth and Planetary Science Letters* 448, **140-149**
- [17] K.Righter, and M.J.Drake (1997) A magma ocean on Vesta: Core formation and petrogenesis of eucrites

- and diogenites, *Meteorites and Planetary Science* 32, **929-944**
- [18] K.Richter, M.J.Drake, and G.Yaxley (1997) Prediction of siderophile element metal-silicate partition coefficients to 20GPa and 2800K: the effects of pressure, temperature, oxygen fugacity, and silicate and metallic melt compositions, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 100, **115-134**
- [19] P.H.Warren(1985) The magma ocean concept and lunar evolution, *Earth Planet Science* 13, **201-240**
- [20] E.Takahashi (1986) Melting of a Dry Peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the Origin of Peridotite Upper Mantle, *Journal of Geophysical Research* 91, **9367-9382**
- [21] V.J.Hillgren, M.J.Drake, and D.C.Rubie (1994) High-Pressure and High-Temperature Experiments on Core-Mantle Segregation in the Accreting Earth, *Science* 264, **1442-1445**
- [22] Ringwood (1975) "Composition and Petrology of the Earth's Mantle", *international series in the earth & planetary sciences*, **176-193**
- [23] K.Richter (2011) Prediction of metal-silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal-silicate equilibrium during accretion of the Earth, *Earth and Planetary Science Letters*, 304, **158-167**
- [24] W.F.McDonough, and S.-s. Sun (1995) The composition of the Earth, *chemical Geology*, 120, **223-253**
- [25] B.J.Wood, M.J.Walter, and J.Wade (2006) Accretion of the Earth and segregation of its core, *nature reviews* 441, **825-833**