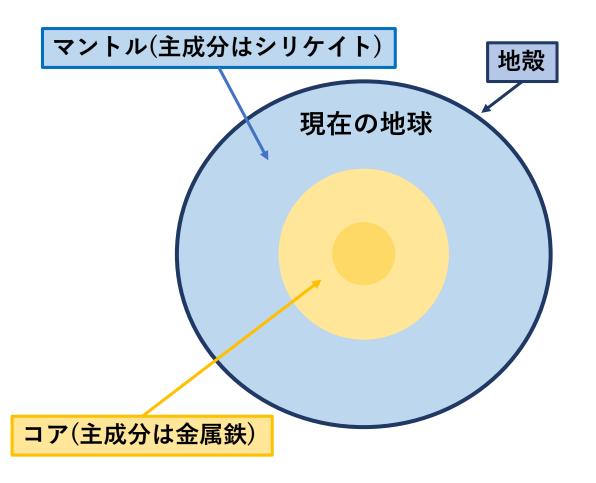
コア-マントル分離における微量元素の分配

地球内部ダイナミクス4年 菖蒲迫 健介

Introduction ① 現在の地球の構造と組成



地球に限らず、地球型惑星は、上図のような構造を持つ.

マントルはシリケイトで主に構成されており、主要成分は次の通り[2].

組成	重量比(wt%)				
SiO2	45				
MgO	37.8				
FeO	8.05				
Al2O3	4.45				
CaO	3.55				
	98.85				

コア(核)は主成分を金属鉄とする合金である.

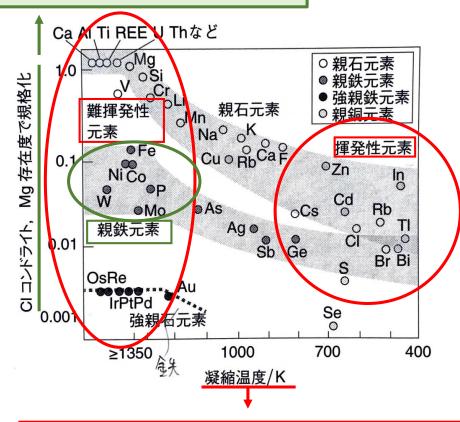
コア内の圧力は非常に高圧(135GPa<)のため、鉄は主に六方最密構造を取る。しかし、この構造の鉄密度から概算されるコアの質量は、現在のコアよりも10%近く重いことが分かっている[3]。

つまり、現在のコアには、鉄よりも軽い元素が入っている可能性が非常に高く、その"コア内の軽元素"の決定は、地球科学の未解決問題でもある。

そこで、コアの組成はマントル組成の様には詳しくは 求まっていない。

Introduction ② マントル中の微量元素と親鉄元素

図中下に行くほど、マントル中に少ない元素(微量元素)なので、金属コアの方により多く存在すると考えられる。(親鉄元素)。



ある元素のガスが50%凝縮する温度。 図中右に行くほど、低い温度で凝縮するので、 揮発性元素と考えられる。 右図は、縦軸が枯渇度、横軸が元素の凝縮温度を取った図である[3]. 枯渇度とは、「CIコンドライト隕石」のMgの存在度で規格化した、地球マントルの元素の存在度である. これを踏まえて、地球マントルの特徴を次のように言える.

- 1. 地球マントルは揮発性元素に乏しい
- 2. 親鉄元素(金属合金を作りやすい元素)は、マントルに乏しい、マントル中では、親鉄元素は微量元素と考える。

Niのパラドックス

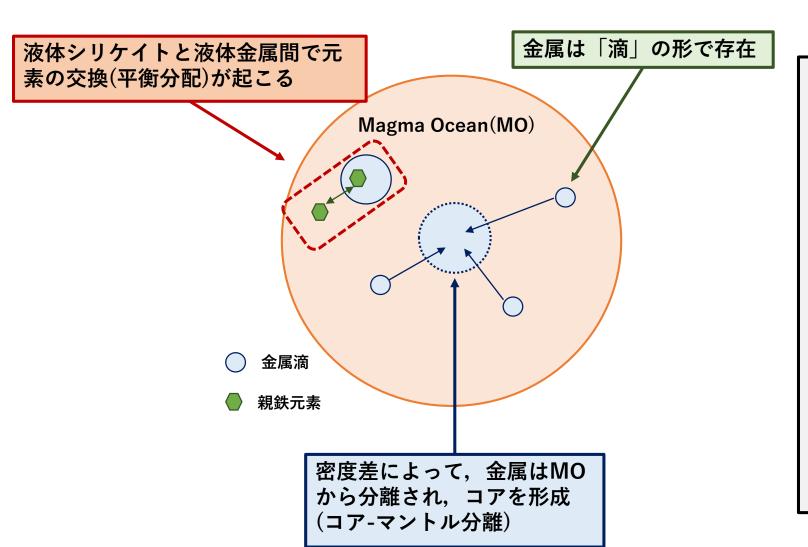
NiとCo(どちらも親鉄元素)は、現在のマントル中でCIコンドライトと比較して同じ程度の存在度であることが分かるが、常温常圧の実験によると、NiはCoよりも多く金属コアに含まれていないといけないことが分かった。

つまり、現在のマントルはNiが過剰に存在することを示している.

これを「Niのパラドックス」という[3].

しかし、高温の実験結果によって、Niのパラドックスが回避できることが分かり、現在の地球は高温を経験していることと考えられている[3][4].

Introduction ③ マグマオーシャンと親鉄元素の分配



- 一般的に広く受けられているコア形成史は次の通り[3].
- 1. 隕石集積によるエネルギーで. 金属もシリケイトも 溶けたドロドロのマグマの海(マグマオーシャン)が 初期地球には存在したと思われる[12].
- 2. この状態から、金属滴が密度差によって地球中心に 沈むことで、液体シリケイトから金属が分離された (コア-マントル分離).

当時は金属とシリケイトがMO中で高温高圧で液体のために、平衡状態にあったと考えられ、その金属とシリケイト間で微量元素(親鉄元素)の交換が起こったと考えられている[6],[8]-[11].

そこで、この微量元素の平衡分配を用いることで、「コア形成モデルに制約を与えたい」というが、本研究の目的である.

本研究の目的

初期地球のコアマントル分離における親鉄元素の平衡分配を考え、コア形成モデルの制約条件を考える.

研究の手法

マグマオーシャン内において、4つの微量元素(Ni,Co,Cr,V)の平衡分配を次の二つのモデル(D.C.Rubie(2003)[9]を参考にした)を計算し、計算によって求まった最終的な分配係数を、現在の実際の分配係数(=現在のある微量元素のコア中の濃度/現在のある微量元素のマントル中の濃度)と比較する.

モデル① 活発な対流がないとするモデル

モデル② 活発な対流があるとするモデル

〇 分配係数Dについて

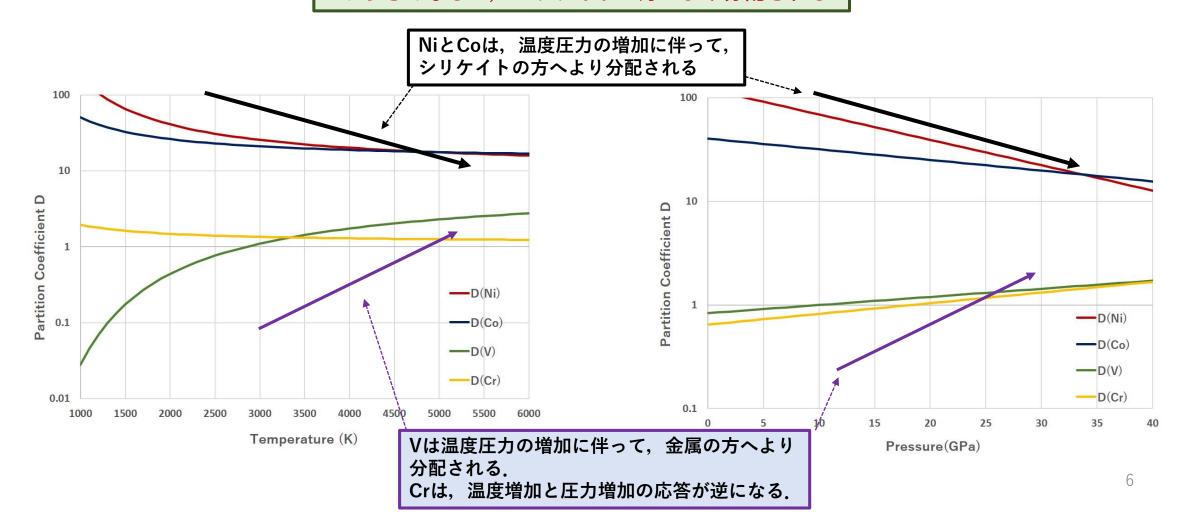
分配係数Dとは、温度T、圧力P、酸素フガシティーfO2、シリケイト組成Xsil、金属組成Xmetに依存し、 次のように定義される無次元量である。

$$D(T, P, fO_2, X_{sil}, X_{met}) = \frac{$$
ある微量元素の金属中の濃度 ある微量元素のシリケイト中の濃度

分配係数Dのパラメーターによる応答

今回の研究では、温度圧力のみを変数とし、他の値はRighter(2011)[14]を参考にし一定値とした。

D=(金属中の濃度)/(シリケイト中の濃度)なので、 Dが大きくなると、金属の方へより分配される Dが小さくなると、シリケイトの方へより分配される

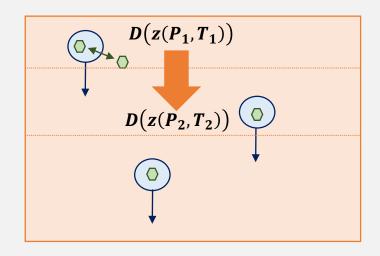


モデル①と②について

モデル① 活発な対流がないモデル

このモデルは、活発な対流が起こっていないという仮定のもと、 MOは一様化せず、上の層から順に平衡分配が終了するというモデ ルである。

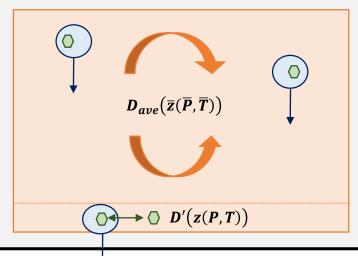
- 1. 各層の温度圧力からそれぞれの層での分配係数が決まり、それに応じて親鉄元素の分配が生じる。
- 2. その層での平衡分配が終了すると、金属滴が一つ下の層に沈降し、その新しい層での温度圧力に対応する分配係数によって、再度、親鉄元素の分配が生じる.
- 3. 以上のステップを一番下の層まで繰り返し、金属がMOから分離 する



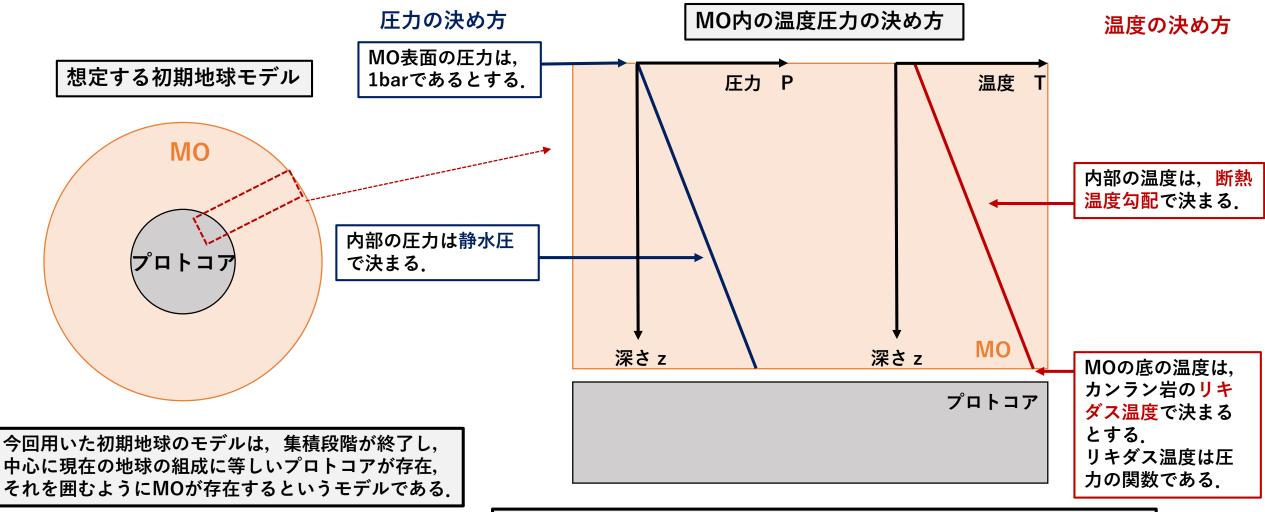
モデル② 活発な対流があるモデル

このモデルは、活発な対流が起こってるという仮定のもと、MO内部は直ぐに一様化し、内部は平均的な温度圧力を用いた平均分配係数 D_{ave} によって平衡分配が生じ、境界層付近では底の温度圧力を用いた分配係数D'によって平衡分配が生じるというモデルである。

- 1. 内部は平均的分配係数で分配が生じ、境界層付近では、異なる分配係数D'で分配が生じ、境界層のD'で決まった濃度でMOから分離する.
- 2. 分離した金属はもう平衡分配には関与せず、残った金属で再度 ステップ1を繰り返す.
- 3. こうして、MOから全ての金属が落ちるまで計算する.



計算の準備



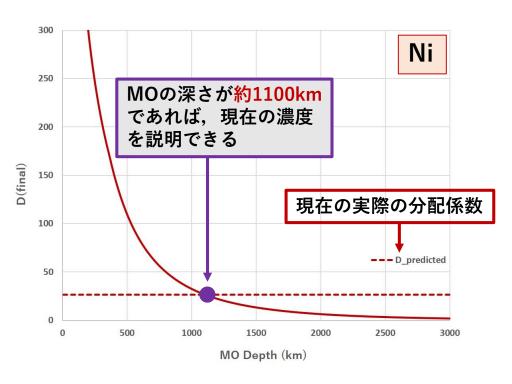
MO内の温度圧力は、単に表面からの深さの関数となる。 本研究では、分配係数が温度圧力の関数として考えているので、 MO内での分配係数は、MOの表面からの深さの関数として書ける。

結果

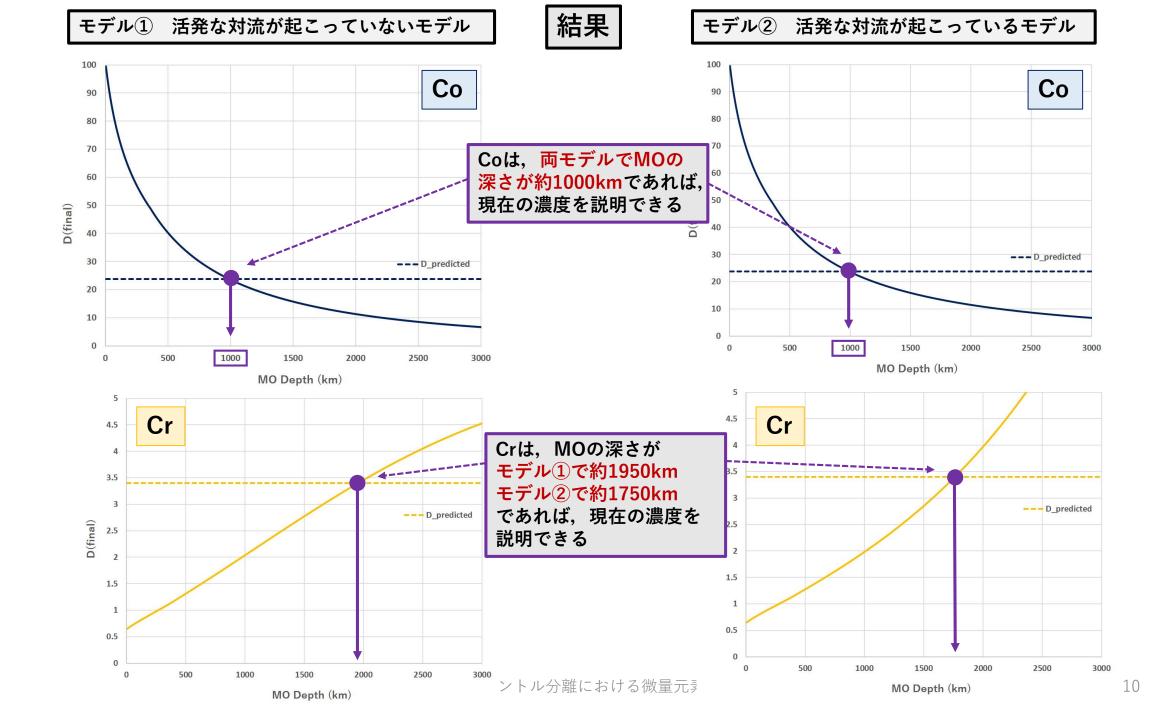
モデル① 活発な対流が起こっていないモデル

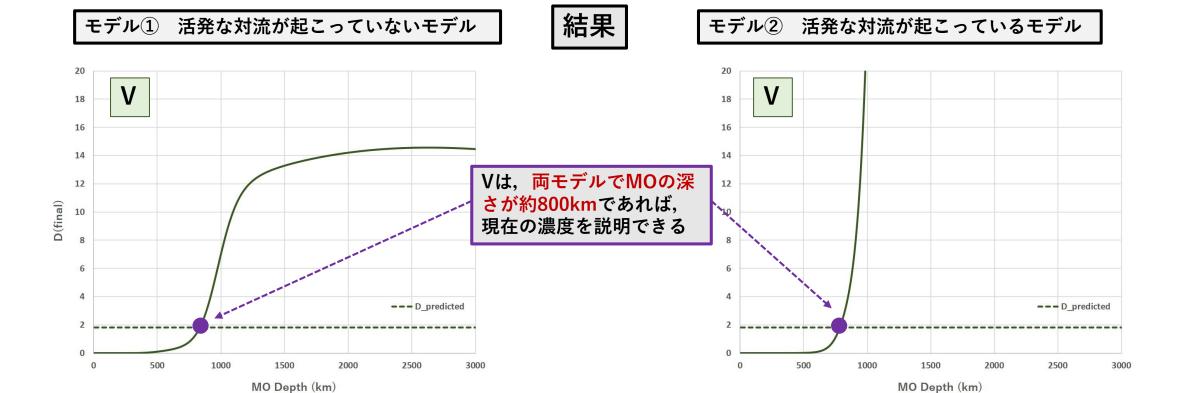
モデル② 活発な対流が起こっているモデル





・ 現在の実際の分配係数を説明するには、モデル①では約1000km, モデル②では約1100kmの MOが必要であることが推定される。



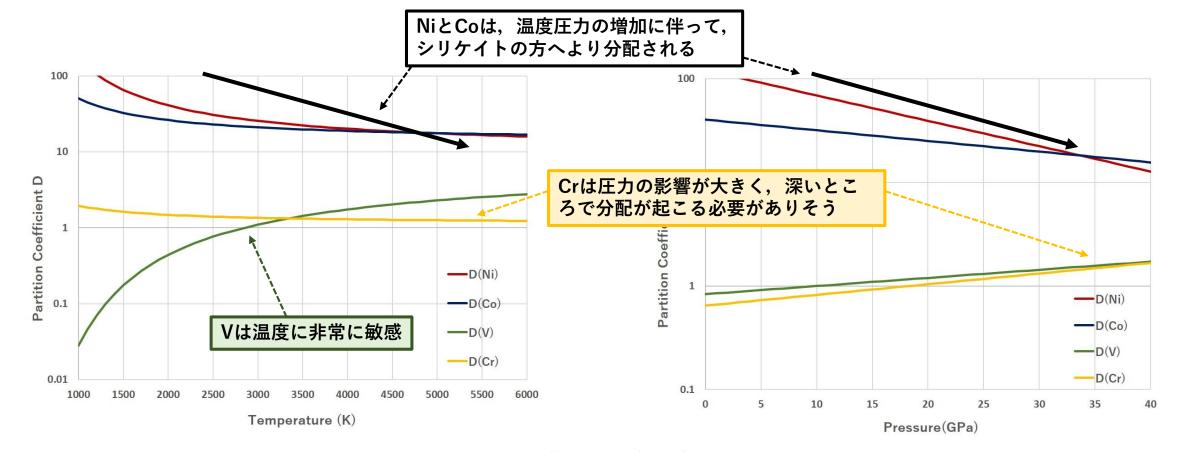




考察

- 1. NiとCoの示唆するMOの深さが同じであることは、分配係数の温度圧力による応答が同じ傾向にあることが考えられる。
- 2. Crの分配係数は、温度よりも圧力の影響が大きく、深いところでの分配が起こらないと、現在の分配係数(約3.4)を満たさないことが考えられる。
- 3. Vの分配係数は、温度に非常に敏感であり、現在の分配係数(約1.8)を満たすのに、 MOが浅くても温度が高ければ良いということが言える。

微量元素	モデル①	モデル②
Ni	1000km	1100km
Со	1000km	1000km
Cr	1950km	1750km
V	800km	800km



まとめ

4つの微量元素(Ni,Co,Cr,V)を用いた分配係数の計算より、今回の単純な二つのモデルでは、MOの深さが800kmから1950kmになることが予想されることが分かった。

これからの展望

コア形成モデルに制約を与えたい、というのが研究の目的であるため、次のようなことが今後の研究テーマである。

- 1. 今回は親鉄元素の分配から、MOの深さについての制約を考えた.
- 2. 冒頭でふれたように、コアには軽元素が含まれることが分かっているので、親鉄元素の分配でなく、<mark>軽元素の分配 (どの元素がどのような条件でどれだけコアに入っていくのか</mark>)を用いて、コア形成にどのような制約が与えられるのかを考えたい。

ご清聴ありがとうございました.

参考文献

- [1] A.M.Dziewonski, and D.L.Anderson (1978) Preliminary reference and Earth model, *Physics of the Earth and Planetary interiors*, **25**, 297-356
- [2] W.F.McDonough, and S-s.Sun (1995) The composition of the Earth, chemical Geology, 120, 223-253
- [3] 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
- [4] Ringwood (1975) Composition and Petrology of the Earth's Mantle, International series in the earth & planetary sciences, 176-193
- [5] B.J.Wood, M.J.Walter, and J.Wade (2006) Accretion of the Earth and segregation of its core, nature reviews, 411, 825-833
- [6] D.C.Rubie, and S.A.Jacobosn (2016) Mechanisms and Geochemical Models of Core Formation, Deep Earth First Edition, 181-190
- [7] A.Holzheid, and H.Palme (2007) The formation of eucrites: Constrains from metal-silicate partition coefficients, Meteoritics & Planetary Science, 42, 1817-1829
- [8] 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
- [9] D.C.Rubie, H.J.Melosh, J.E.Reid, C.Liebske (2003) Mechanisms of metal-silicate equilibration in the terrestrial magma ocean, *Earth and Planetary Science Letters*, **205**,239-255
- [10] 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
- [11] 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
- [12] P.H.Warren(1985) The magma ocean concept and lunar evolution, Earth and Planet Science, 13, 201-240
- [13] K.Righter, M.J.Drake, 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 composition, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **100**, 115-134
- [14] K.Righter (2011) Prediction of metal-silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal-silicate equilibrium accretion of the Earth, *Earth and Planetary Science Letters*, **304**, 158-167
- [15] J.Moteux et.al (2016) On the cooling of a deep magma ocean, Earth and Planetary Science Letters, 448,140-149

専門用語のまとめ

- CIコンドライト隕石…太陽系で最も始原的であると考えられている隕石である。始原的という意味は、分化作用や変成作用をあまり受けていない、という意味。太陽組成とよく一致しており、太陽系では太陽がその質量のほとんどを占めるので、この「CIコンドライト隕石」が太陽系の組成を反映していると考えられている。
- 枯渇度(depletion factor)…Clコンドライト隕石中のある元素Aの存在度と地球マントル中のAの存在度をMgの存在度で規格した値

- ・ カンラン岩…カンラン岩はマントル内の主要岩石である.
- リキダス温度…ある物質が完全に液体になる温度で,圧力の関数として書くことができる.また,このリキダス温度は物質によって異なる.

分配係数Dの各パラメーターについて $\ln D = a \ln f O_2 + \frac{b}{T} + \frac{cP}{T} + d + e \left(\frac{NBO}{T}\right) + f \ln(1 - X_s) + g \ln(1 - X_c)$

酸素フガシティー

酸素フガシティーは純鉄(Fe)とwustite(FeO)の反応から求める.

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 = FeO$$

この平衡反応の式は、熱化学から

$$ln\frac{a_{Fe0}}{a_{Fe}(fO_2)^{\frac{1}{2}}} = -\frac{\Delta_r G^o}{RT}$$

ここで、 $\Delta_r G^o$ は標準反応ギブズエネルギー(温度圧力の 関数)であり、aは活量である。

$$ln fO_2 = 2 rac{\Delta_{
m r} G^{
m o}}{
m RT} + 2 ln rac{a_{FeO}}{a_{Fe}}$$

 $a_{FeO} = a_{Fe} = 1$ という理想的な状況を考えると、この反応における酸素フガシティーは、

$$ln fO_2^{iw} = 2 \frac{\Delta_r G^0}{RT} \equiv F(T, P)$$

となる。この理想的な反応をIron-wustite buffer reaction(IW) という。このIWの右辺は実験によって圧力温度の関数として既知である。

そこで、この $ln f O_2^{iw}$ を用いて、酸素フガシティーを決める。

新たに、 $2log \frac{a_{Fe0}}{a(Fe)} \equiv \Delta IW$ と定義すると、次式を得る.

$$lnfO_2 = lnfO_2^{iw}(P,T) + ln10 \Delta IW$$

シリケイト組成のパラメーター NBO/T

シリケイト組成を表すパラメーターとして、NBO/Tという概念を導入する。

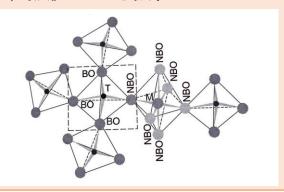
これは、マグマ内の非架橋酸素の数 "Non-Bridging Oxygens" と4配位の位置に入る陽イオンの数 "Tetrahedrally coordinated cations"の比で定義される.

$$\frac{NBO}{T} \equiv \frac{2 \times O - 4 \times T}{T}$$

ここで、Oは酸素イオンの数、Tは4配位の位置に入る陽イオンの数である。

マグマは基本構造として、SiO2のネットワークを基本としており、それらを繋いでいるのが「架橋酸素」である。そのネットワーク構造に、陽イオンが入り込むことで、「非架橋酸素」が生まれる。NBO/Tは、このネットワークの崩れ具合を見る指標になる(つまり、液体シリケイトの組成を表すと考える)。

全てSiO2の完全なネットワークで構成されているならば、NBO/T=0で、4配位の位置に陽イオンが入ると、その値が増え、最大値として4を取る。



金属組成を表すパラメーター Xs Xc

金属内の組成を表すパラメーターはあまり確立していないようだ.

実験的に、金属内に金属以外の元素(主に軽元素)を入れたときの分配係数の変化から、fとgの値が決めている。これを金属組成を表すパラメーターとして導入する。

本当ならば、SiやO、Hなども金属内に入って分配係数を変化させるパラメーターであるだろうが、まだそこまで実験がなされていないようである(菖蒲迫がこれらの元素の効果を含めた分配係数のデータの論文を見つけていない可能性も大いにある)

しかし、軽元素が分配係数に与える効果よりも、酸素 フガシティーや温度圧力の効果の方が大きそうである。

各パラメーターに対する分配係数の応答 $\ln D = a \ln f O_2 + \frac{b}{T} + \frac{cP}{T} + d + e \left(\frac{NBO}{T}\right) + f \ln(1-X_s) + g \ln(1-X_c)$

実験により求まっているa~gの係数

表 1:
$$\ln D = a \ln f O_2 + b \frac{1}{T} + c \frac{P}{T} + d + e (NBO/T) + f \ln 1 - X_s + g \ln 1 - X_c$$
 の係数 (Righter(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

実験により求まっているIWの酸素フガシティーと酸素フガシティーの関係

$$ln fO_2 = -\frac{63083}{T} + \frac{1.1375 \times 10^3 P[GPa]}{T} + 14.921 + ln 10 \Delta IW$$

赤色の部分がIWの酸素フガシティーである。

この二つを組み合わせて, それぞれの親鉄元素の分配係数の式が, 温度・圧力・ΔIW・NBO/T・Xs・Xcの関数として計算できる.

コアマントル分化を考えるにあたって大事なパラメーター

1. 分配係数 D

- 2. 現在の存在度から推定される最終分配係数 D'(final)
- 3. 最終分配係数 D(final)

1. 分配係数 D

分配係数の定義は $D = \frac{c_{metal}^{i}}{c_{silicate}^{i}}$

ここで、 C_{metal}^i は金属中に存在するある元素iの濃度(wt%)、 $C_{silicate}^i$ はシリケイト中に存在するある元素iの濃度(wt%)である.

分配係数は実験から、温度、圧力、酸素フガシティー、液体シリケイトの組成、液体金属の組成の関数であることが分かっており、 それらを用いて次のようにも書くことができる。

ln D

$$=a \ln fO_2 + \frac{b}{T} + \frac{cP}{T} + d + e\left(\frac{NBO}{T}\right) + f\ln(1 - X_s) + g\ln(1 - X_c)$$

ここで、 fO_2 は酸素フガシティー、Tは絶対温度、Pは圧力、NBO/Tは液体シリケイトの組成を表すパラメータ-、Xsは金属中の硫黄のモル分率、Xcは金属中の炭素のモル分率である。

また、a~gまでの係数は実験によって求まる定数である.

現在の存在度から推定される最終分配係数 D'(final)

この分配係数を現在のマントル中のある元素iと、核中のある元素i の濃度比と考えたときの分配係数をD'(final)とすると、

$$D = \frac{C_{present metal}^{i}}{C_{present silicate}^{i}} \equiv D'(final)$$

最終分配係数 D(final)

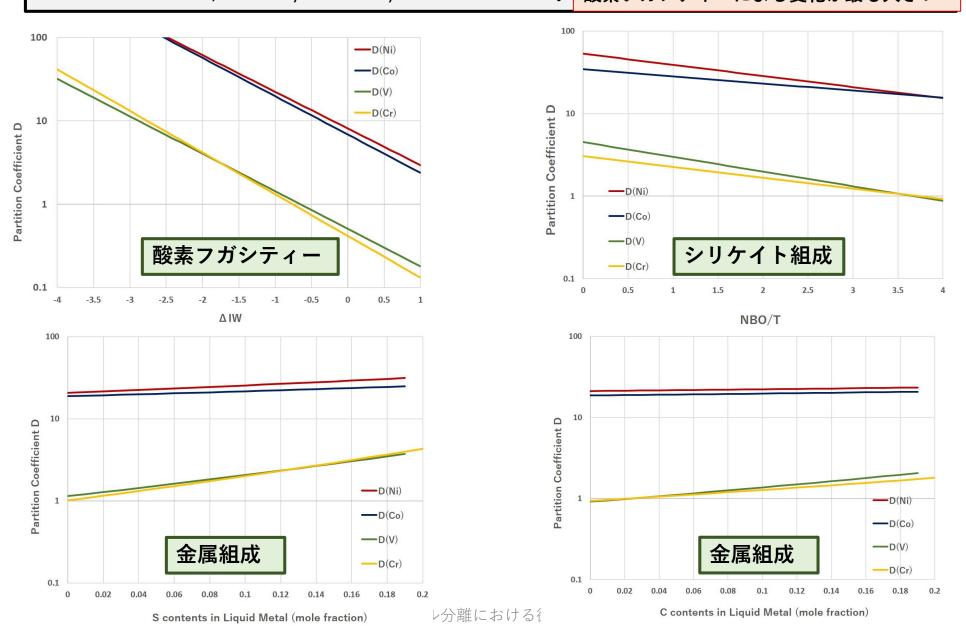
自分の分化モデルから求まった最後の金属滴の濃度を $C^i_{final\ metal}$ とし、残ったシリケイト中の濃度を $C^i_{final\ silicate}$ とした時の分配係数を最終分配係数D(final)とすると、

$$D = \frac{C_{final \, metal}^{i}}{C_{final \, silicate}^{i}} \equiv D(final)$$

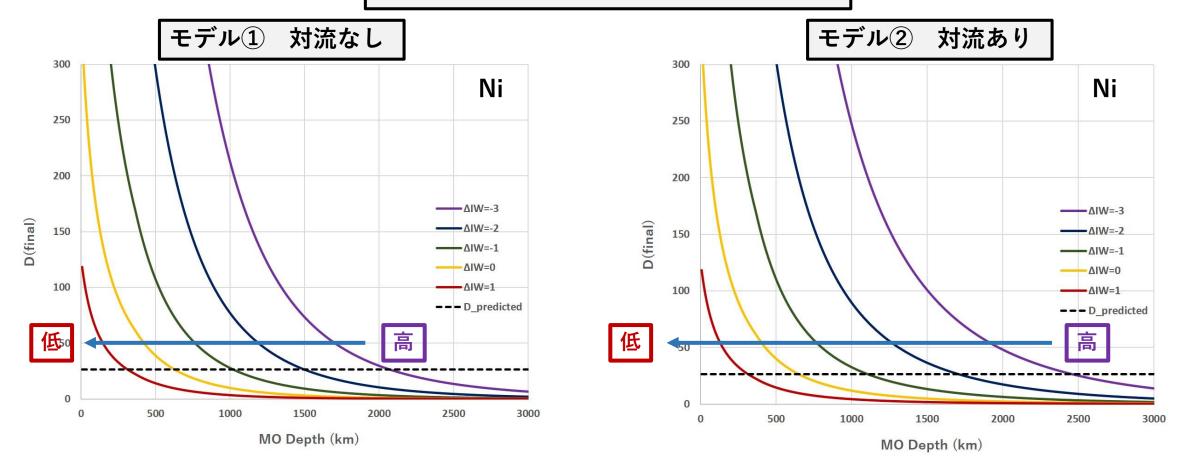
金属滴が落ちる際の平衡分配の具合は分配係数Dが決め、最後の分配が終わった後の金属相とシリケイト相の、それぞれの元素の濃度比が最終分配係数D(final)である。

このD(final)と、ゼノリスや隕石などの実際の岩石から求めた(推定の)マントル中の元素の濃度と核中の濃度の比の最終分配係数 D'(final)を比較することで、分化モデルの整合性を確かめる.

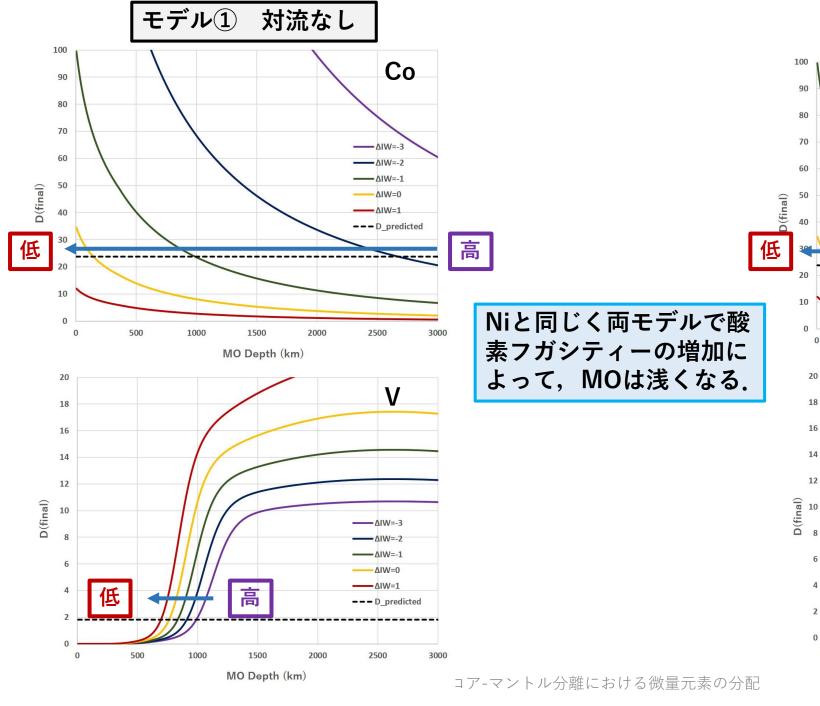
今回の研究では、温度圧力のみを変数とし、他の値はRighter(2011)[14]を参考にし、 Δ IW=-1.0 NBO/T=2.8, S=0.10, C=0.11とした。 $\frac{1}{1000}$ 酸素フガシティーによる変化が最も大きい



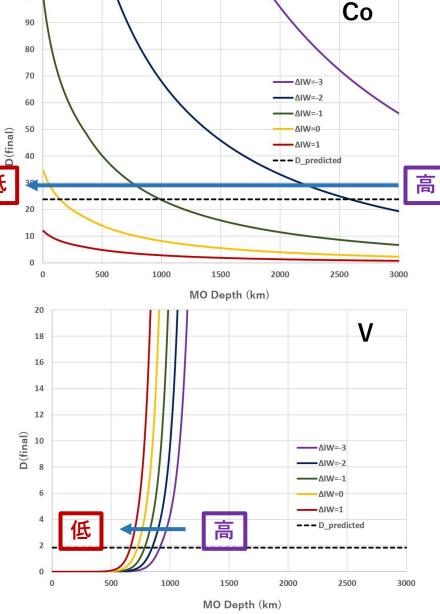
ΔIWの値の変化に対するモデル計算の結果



両モデルで、酸素フガシティーを大きくすると、浅いMOになることが分かる. これは、酸素フガシティーの増加に対して、Niの分配係数が減少することに由来する. つまり、MOの深いところまでいかなくても、現在の分配係数を満たせるということ.

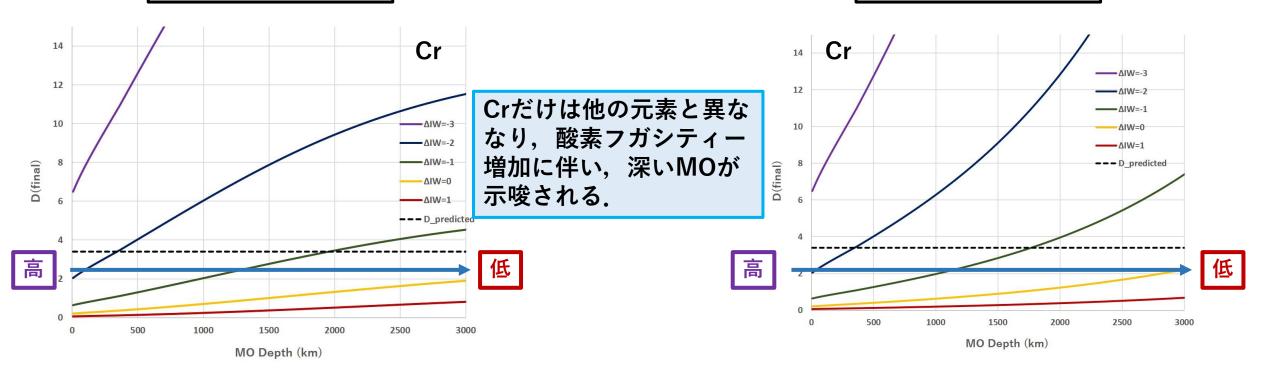


モデル② 対流あり





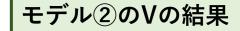
モデル② 対流あり

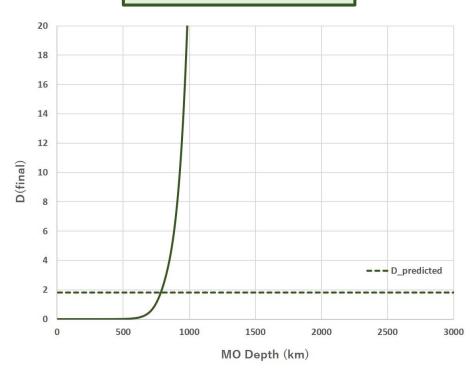


- 酸素フガシティーの変化に伴って、MOの深さが変わることは、分かった.
- しかし, MO内の酸素フガシティーについては未知であり, このパラメーターの任意性は大きい.

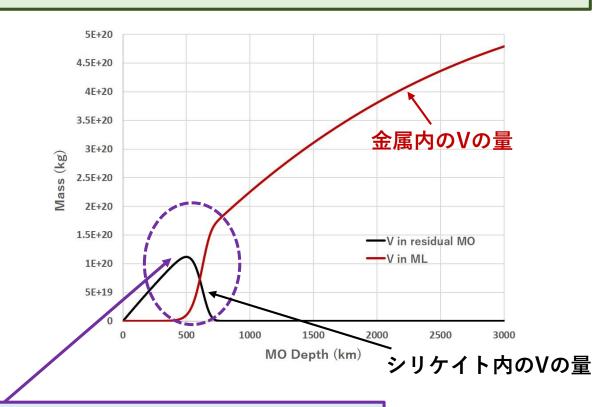
モデル②のVの謎挙動について

謎ポイント:モデル②では、最終的な分配係数がMOのある深さを超えると、過剰に大きい値を取る.





モデル②の最終的な金属内のV量とシリケイト内のV量



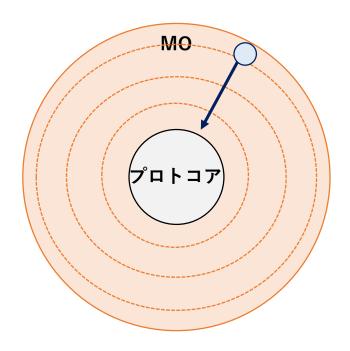
MOの深さが500kmを超えると、急に金属の方に多く分配されるようになる。これにより、最終的な分配係数=金属内のV量/シリケイト内のV量 が異常に大きくなる。

モデル1と2の詳しい情報

仮定①:プロトコアとMOの組成は最初同じ. つまり地球の組成はどこでも同じとする.

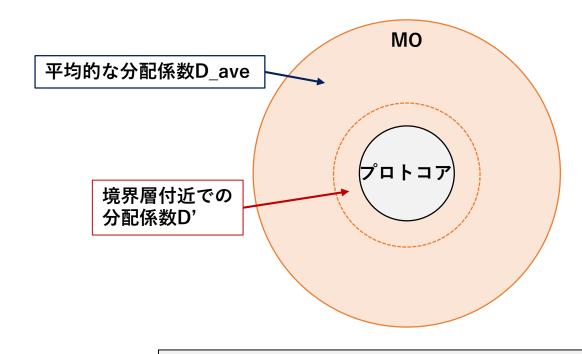
仮定②:金属とシリケイトは質量比で0.32:0.68(現在の地球と同じ)とする。

モデル① 活発な対流なし



MOを分割し、MO表面の層から中心に向かって、 金属滴が沈降、それぞれの層の温度・圧力に対応し て元素の分配が起こる。活発な対流がないので、金 **属滴は浮遊したりせず、またMOも均質化されない**、レトル分離における微量元素

モデル② 活発な対流あり



活発な対流のために、MO内部は平均的な温度・圧力で 分配され、MO底の境界層付近では、D'で分配。MOか ら境界層付近で金属を分離させる. これがコアになる。このコアを少しずつ太らせていく。

・ 静水圧の式

$$\frac{dP}{dz} = \rho g$$

ここで、Pは圧力、 z は表面からの深さ、 ho はMOの密度、 g は重力加速度、本当は、密度の深さ依存性も考慮する必要がある、 gは10m s-2と一定値にした。

• 断熱温度勾配

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{adi} = \frac{\alpha gT}{c_p}$$

ここで、Tは絶対温度、 α はMOの熱膨張率、cpは定圧比熱である。 α とcpはそれぞれ深さ依存性と、結晶化に伴う潜熱の効果で変化するが、本研究では、J.Monteux(2016)[15]を参考にして、 $\alpha=3\times10^{\circ}(-5)$ [K-1]、cp=1.8 \times 10 $^{\circ}$ 3 [JK-1kg-1] とした。

・ リキダス温度の決め方

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

$$(20GPa >) T_{liq} = 2006.8 \left(\frac{P}{34.65 \times 10^9} + 1\right)^{\frac{1}{1.844}}$$

T ligは、リキダス温度、それぞれ、J.Monteux(2016)[15]のA-modelのサイモンの式を用いている。

静水圧の式
$$rac{dP}{dz}=
ho g$$

