

特集 「惑星地球の形成と進化」

地球核形成モデルとマンツルの化学組成

大谷栄治¹

1. はじめに

地球は核、マンツル、地殻という層構造をもっている。現在の惑星形成理論によると、このような層構造が地球の集積によって形成されたとは考えにくい。むしろ、地球の集積と同時または集積の直後に金属と珪酸塩が分離したと考えるのが一般的である。それは、集積の初期に金属鉄のみを集めて核を作ることが、惑星形成の理論や凝縮モデルからも困難だからである。

核が地球の集積と同時または集積直後に形成されたとすると、原始地球内部において金属鉄と珪酸塩の反応が起こったはずである。この反応の程度が現在の核とマンツルの化学組成を規定していくことになる。したがって、現在のマンツルの化学組成特に親鉄元素の存在度は核の分離形成過程を反映していることになる。このような考えから、金属鉄と珪酸塩が平衡に共存する場合の分配係数を測定し、予想されるマンツルの元素存在度が求められる。常圧高温で決定された金属鉄と珪酸塩の分配係数を用いると、現在のマンツルの組成は金属鉄と珪酸塩の化学平衡とは矛盾することが、多くの人達によって指摘されてきた。特にマンツル中のニッケルの元素存在度は、常圧のもとで高温での化学平衡モデルから期待される値に比べてはるかに大きく、この問題はリングウッドによって、ニッケルのパラドックスと言われてきた。また、マンツルの酸素分圧はQFMバッファ(Quartz-

fayalite-magnetite buffer)付近にあり核と平衡に共存する場合に期待されているIWバッファ(Iron-wustite buffer)の酸素分圧よりも大きいことも重要な特徴である。このような金属鉄と珪酸塩の化学平衡と現在のマンツル組成との不一致は繰返し多くの研究者によって指摘されてきた。そしてこの問題は、核の形成のプロセスについての重要な制約を与えるものと考えられている。

図1には、マンツルの化学組成の特徴(McDounough and Sun, [1])を示す。この図から明かなように、マンツル組成は揮発性元素と親鉄および親銅元素について様々な程度に枯渇しているという特徴がある。この特徴は以下のように要約される。マンツルの元素存在度はC1-chondriteで規格化し、さらにMgの存在度で規格化したとき

- (1)Ca, Al, REEなどの難揮発性元素はC1-chondriteの約1.16倍
- (2)SiはC1-chondriteの約0.83倍
- (3)V, Cr, MnはC1-chondriteの約0.23-0.62倍
- (4)Fe, Ni, Co, Wなどの親鉄元素はC1-chondriteの約0.08-0.15倍
- (5)Na, KなどはC1-chondriteの約0.18-0.22倍
- (6)Pt, Irなどの白金族の元素, ReなどはC1-chondriteの約0.003倍
- (7)S, Cd, Seなどの非常に揮発性の大きな元素はC1-chondriteの約 10^{-4} - 10^{-2} 倍

このような元素の存在度の特徴は地球を作った材料物質の組成的特徴と核の形成過程を反映して

¹東北大学理学部地球物質科学科

いと解釈されている。したがって、マントルの化学組成は、地球の集積と核の分離の過程を解明するための鍵となる。上記のマントルの化学組成の特徴について、これまでパラドックスとして議論されてきた(4)および(6)の問題についてもう少し詳しく説明しよう。

上記の(4)で説明したように親鉄元素であるNi, Co, Cu, WなどはC1-chondriteの0.08-0.15倍程度しか存在しない。一方、金属鉄と珪酸塩マグマの間のこれらの元素の分配係数を1気圧で高温の様々な酸素分圧のもとで決定すると、金属鉄と共存するような酸素分圧のもとでは、Niの分配係数が非常に大きく3000程度となっており、核とマントルが平衡に共存した場合には、実際のマントル中のNiの量よりも一桁以上も小さくなくてはならない。さらに、(6)で述べた白金族の元素Au, Pt, Irなどは、C1-chondriteの0.003程度存在する。これらの

元素の相対的な存在度はC1-chondriteの存在度に近いことも重要な特徴である。しかしながら、1気圧高温のもとで決定されたこれらの元素の金属と珪酸塩マグマ間の分配係数は 10^3 - 10^6 と非常に大きく、もし核とマントルが平衡にあったならば、実際のマントル存在度の1/30から1/300程度の量に過ぎないはずである。このように白金族の元素の過剰とC1-chondrite的な相対的存在度もマントルの組成の重要な特徴である。

2. 地球型惑星の二成分モデル

地球の化学組成を説明するもっとも簡単なモデルとして二成分モデルがRingwood[2]およびWänke[3]によって提案されている。このモデルは地球が低温成分と高温成分の二成分の混合物として説明できるというものである。低温成分として

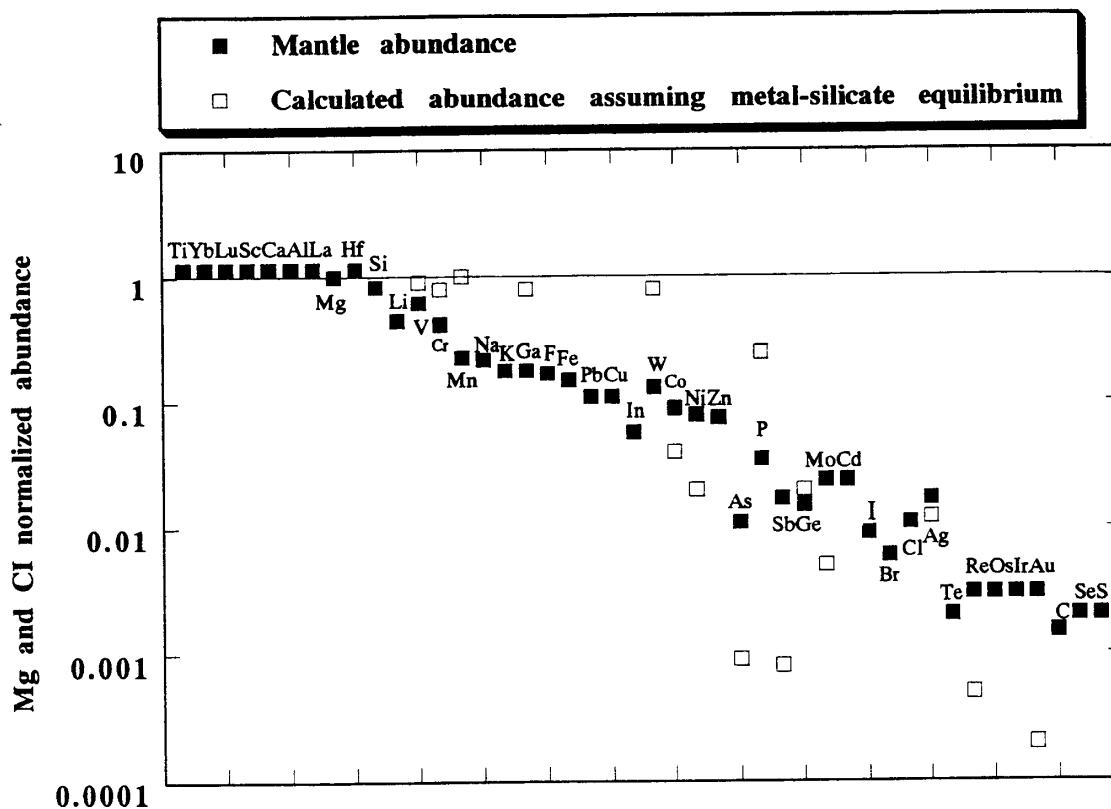


図1 マントルの元素存在度(MacDonough and Sun [1]). C1コンドライト存在度とMgの濃度で規格化したマントルの元素存在度を■で示す。常圧高温のもとで決定した金属鉄-珪酸塩間の分配係数を用いて計算したマントルの元素存在度を□で示した(Newsom [4]).

は、C1コンドライトをまた高温成分としてはC1コンドライトを還元的な高温で処理し揮発成分を蒸発させた組成を採用している。また、高温成分として還元的なコンドライト隕石としてしられるエンスタイトコンドライトを用いることもある。このようなモデルによると、地球の化学組成は低温成分10%高温成分90%の混合物(Ringwood-Wänke model), 地球より太陽からの距離の大きい火星は低温成分が多く20-30%, 高温成分70-80%の混合物であるとして説明されている。表1にRingwood[2]によって提案されている二成分の化学組成を示す。

3. 核形成モデルとマンツルの化学組成

図1には、マンツルの元素存在度とともに常圧高温のもとで得られた金属と珪酸塩の間の元素分配係数に基づいて、核とマンツルが平衡にある場合に期待されるマンツルの化学組成の計算値も示す[4]。分配係数としては核の形成時にありそうな酸素分圧($\log \Delta f_{O_2}(IW) = -2$)に対する値を用いている。図から明かのように両者の一致はよくない。この

表1 地球の二成分モデル(Ringwood, 1979)

化学組成	低温成分 A成分 (Orgueil)	高温成分 B成分
Metallic Fe-Ni	-	34.1
SiO ₂	21.7	32.8
TiO ₂	0.1	0.2
Al ₂ O ₃	1.6	2.8
Cr ₂ O ₃	0.35	0.2
MnO	0.2	0.1
FeO	22.9	-
NiO	1.2	-
MgO	15.2	27.7
CaO	1.2	2.3
Na ₂ O	0.7	-
K ₂ O	0.07	-
P ₂ O ₅	0.3	-
water	19.2	-
Organic Compounds	9.7	-
Sulfur	5.7	-

ような不一致を解釈するために、核の形成過程に関していくつかのモデルが提案されてきた。以下ではマンツルの化学組成を説明するために核形成についてどのようなモデルが提案されているかについて紹介しよう。

3.1 不均質集積モデル(Wänke [5])

地球の集積過程を3段階にわけて考察する。第一ステップとして最初の約93%の集積の時期には、表1に示したような還元的な高温成分が集積する。これによって、核の鉄の量を説明する。第二ステップとして表1に示した酸化的な低温成分が約7%集積する。これによって、P,W,Co,Niなどの親鉄元素を現在のマンツルの濃度まで増加させる。第三ステップとして、上記の親鉄元素の濃度を枯渇させずに、0.08%の金属鉄を核に分離し、非常に親鉄性の強い白金族の元素をマンツルから枯渇させる。さらに、核の分離後に第四ステップとして、約1%程度のC1コンドライト的物質を集積させ、白金族の元素を現在のレベルに増加させる。このモデルの問題点は、プロセスが複雑であることとともに、0.08%という少量の金属鉄を分離することが困難である点である。

3.2 高温化学平衡モデル(Murthy [6])

図1に示したように、常圧で決定した分配係数を使用した場合には、鉄-珪酸塩の化学平衡で実際のマンツルの化学組成を説明することはできない。一方、Murthyはこの分配係数を高温に外挿した場合、3000Kから3500Kの温度の分配係数を用いると、マンツルの親鉄元素の存在度を説明し得ることを示した。このような高温平衡モデルは、地球に巨大微惑星が衝突し地球の一部と衝突した巨大微惑星から月ができたとするジャイアントインパクト説と調和するモデルである。それは、ジャイアントインパクトによって地球はほぼ全熔融す

る可能性が大きいからである。この高温への外挿は熱力学的考察にもとづいているので、この外挿が正しい否かの実験的検証もいくつか行われている。それによると、分配係数の温度依存性は予想されたほど大きくはなく、温度のみならず圧力などの効果も検討する必要があることを示している [8]。

3.3 高温高圧下での分配係数と高圧下における金属鉄-珪酸塩化学平衡モデル

(1) 分配係数

金属鉄と珪酸塩の平衡を論ずるとき、共存する元素の濃度(重量%またはatom%)の比で定義される分配係数Dと鉄とある元素の交換平衡を表す交換分配係数(Exchange partition coefficient $K=(X_{metM}/X_{silMO_y})(X_{silFeO}/X_{metFe})$, ここでXはモル分率)が良く用いられる。分配係数は一般に温度、圧力、酸素分圧、硫黄分圧などの依存性がある。特に高圧実験においては酸素分圧の制御が困難であり、酸素分圧依存性を正確に調べるのが困難な現状である。このように測定が困難な高圧下での酸素分圧を議論する際に、二つの方法が便宜的に使われている。第一の方法は上記の交換分配係数Kを用いる方法である。交換分配係数Kは、鉄とある元素

の間の交換平衡を定義するもので、鉄と同じ二価の陽イオンに体しては、温度一定のもとで酸素分圧依存性が無視できる。二価以外のイオンに対しても、酸素分圧依存性が通常の分配係数Dを用いるよりも小さくなる。したがって、元素分配様式の圧力依存性を論ずる場合には交換分配係数が便利である。

第二の方法は、酸素分圧の基準としてIWバッファ(Iron-wüstite buffer)の酸素分圧を基準にし、それからの差を見積もる方法である。実験条件のIWバッファからのずれは熱力学的考察より、 $\Delta f_{O_2}(IW)=2\log(a_{FeO}/a_{Fe})$, ここで a_{FeO} と a_{Fe} はそれぞれ珪酸塩中のFeOの活動度と鉄中のFeの活動度であり、理想溶液を仮定すれば a_{FeO} と a_{Fe} はそれぞれ珪酸塩中のFeOと金属鉄中のFeのモル分率で近似できる。

(2) CoとNiのマンツル存在度

高温高圧下での金属鉄と珪酸塩の平衡分配によって、マンツルの親鉄元素、特にCoとNiの存在度が説明できるか否かは、近年大きな問題として多くの研究者によって調べられている。図2にNiとCoの高圧での熔融金属と珪酸塩融液の間の分配係数の圧力変化を示した。図はThibault and Walter [8], Ohtani et al. [9], および Ito and Suzuki [10]の

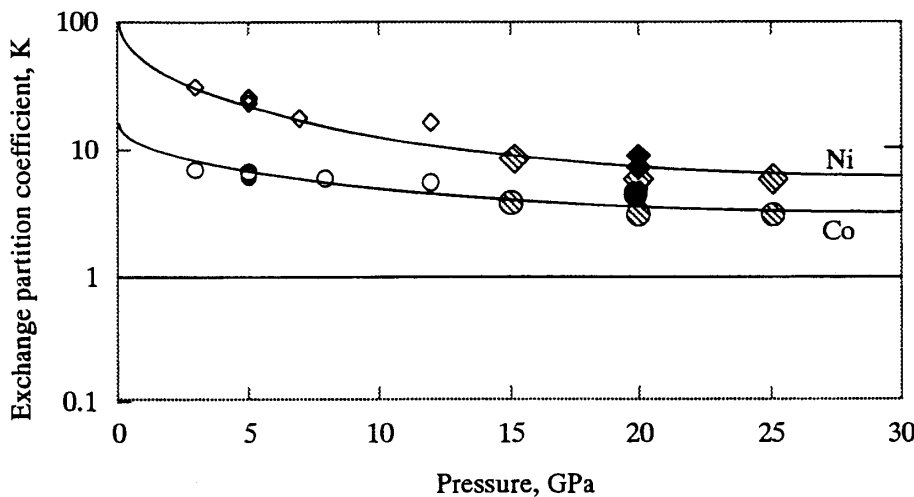


図2 熔融金属と珪酸塩融液間のCo, NiのFeとの交換分配係数Kの圧力変化。12GPa以下はThibault and Walter [8], 20GPaの結果はOhtani et al.[9], 15,20,25 GPaの結果はIto and Suzuki [10]による。Co, Niの分配係数が等しくなる圧力は30GPa以上おそらく40-100GPa程度であろうと予想される。

結果をまとめたものである。圧力によって、CoとNiの分配係数はいずれも減少する傾向がある。NiとCoのマントル存在度に関して、存在度の絶対値については議論があるが相対存在度がコンドライトの比であることはかなり確からしい。このようなコンドライト的な相対存在度を説明するためには、CoとNiの分配係数が等しくなる必要がある。Li and Agee [11]は圧力25-30 GPaの条件で両者の分配係数が等しくなると予想し、この深さのマグマオーシャンの底で金属鉄と珪酸塩の平衡が達成され、その後鉄が分離し核が形成されたと主張し

た。一方、Richter et al. [12]も既存の実験結果の熱力学的外挿にもとづいて、金属鉄と珪酸塩が圧力27GPa, 2200 K程度の条件で平衡になったと考えている。一方、図2に示した結果はこのような25-30GPaでの金属鉄と珪酸塩平衡を支持していない。図2は、CoとNiの交換分配係数Kが一致する圧力は2500°Cで30GPa以上、おそらく40-100GPa程度であろうと考えられる。この深さのマグマオーシャンの底で金属鉄と珪酸塩の平衡が達成され、その後鉄が分離し核が形成された可能性がある。

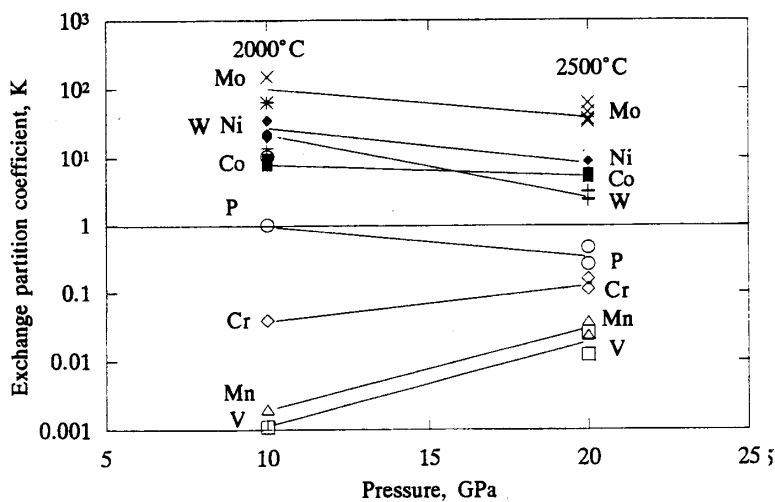


図3 交換分配係数Kの温度と圧力による変化[9,13]。圧力と温度の増加とともにKはNi, Co, W, Moでは減少し、V, Cr, Mnなどでは上昇する。

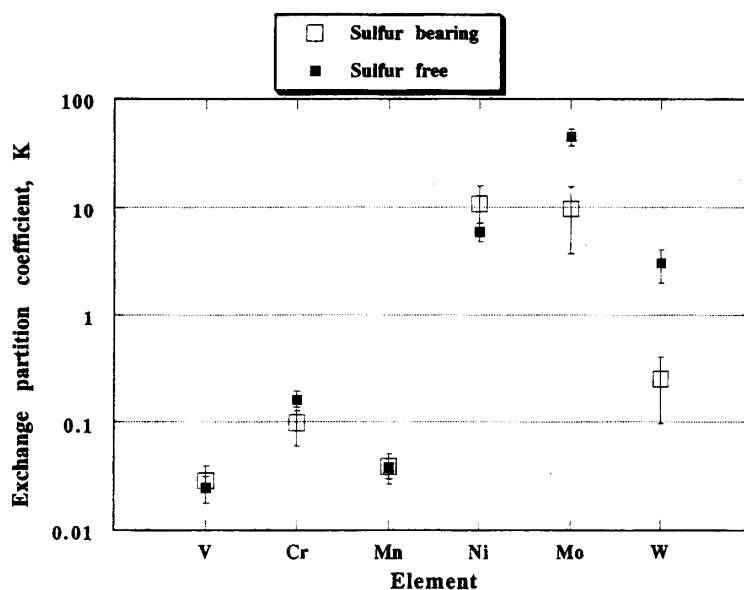


図4 交換分配係数に対する硫黄の効果。硫黄を入れた場合と入れない場合ではV, Cr, Mn, Niの交換分配係数はほとんど変化を受けないが、MoとWの交換分配係数は大幅に減少する。

(3) MoとWのマントル存在度

図3にOhtani et al. [9]によって決定された20GPa, 2500°Cの交換分配係数とHillgren et al. [13]によって決定された10GPa, 2000°Cの交換分配係数を示す。図にはMo, WとともにNi, Co, P, V, Cr, Mnの交換分配係数も示す。Mo, Wの交換分配係数はCo, Niと同様に温度と圧力の増加にともなって減少することがわかる。Wのマントル存在度は実験よりも高い温度圧力での平衡で説明できそうである。一方Moについては交換分配係数の値が非常に大きく金属珪酸塩平衡で期待されるマントル存在度は実際よりも一桁近く小さい。したがって、温度と圧力の効果のみでこの不一致を説明するのは困難なように見える。

図4は20GPa, 2500°Cの条件で硫黄を含む系と含まない系に対して溶融金属鉄と珪酸塩マグマの間のFeと遷移金属の交換分配係数を示したものである[9]。この図より明らかのように、硫黄を添加してもV, Cr, Mn, Niの分配係数はほとんど変化しないのに対して、MoとWについては大きく減少することがわかる。このことから、マントルのMo

とWの元素存在度を説明するためには、少量の硫黄が存在する必要があるであろう。

(4) 深いマグマオーシャン内部での金属-珪酸塩平衡と核形成モデル

図5にOhtani et al. [9]で20GPa, 2500°Cで決定された溶融金属と珪酸塩マグマの間の17元素の交換分配係数に基づいて計算されたマントルの元素存在度を示している。この図には硫黄が存在する場合に期待されるWとMoのマントル存在度も図示した。図には溶融金属と珪酸塩融液の平衡分配から期待されるマントル存在度とともに、溶融金属と下部マントル鉱物の平衡から期待されるマントル組成も示した。また、地球化学的考察から推定されているマントルの元素存在度も図5に示している。さらにP, K, Cr, Mn, Cuについては、Newsom[4]にしたがって揮発性の補正を行っている。この図によると、Co, Ni, Cuは計算値がやや小さい値を示している。図3に示した、交換分配係数の温度圧力依存性から明らかのように、CoとNi(そしておそらくCu)の存在度は下部

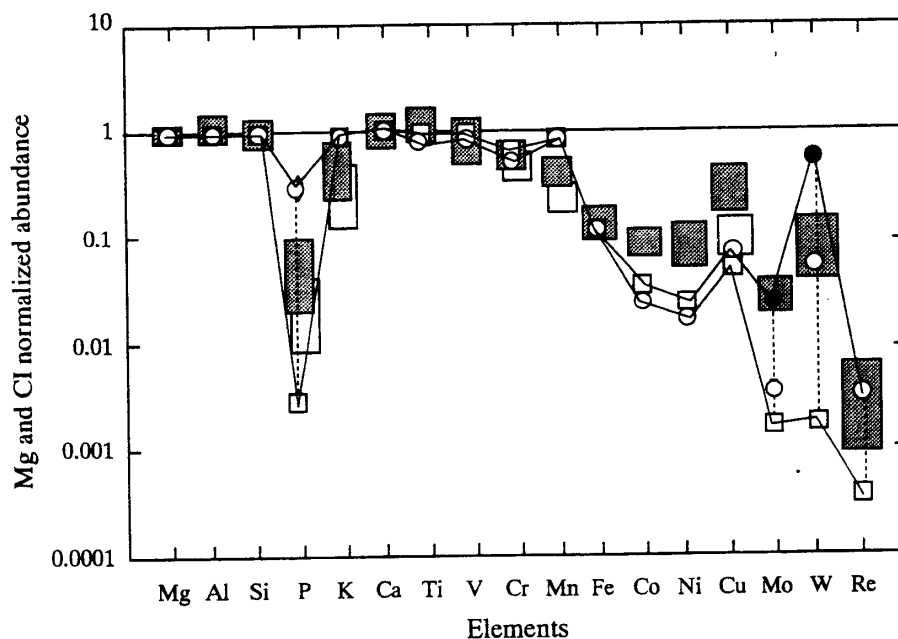


図5 超高压実験によって得られた元素の交換分配係数から計算されたマントルの元素存在度。金属鉄融液と珪酸塩融液の平衡分配から期待されるマントル組成を○、金属鉄融液と下部マントル鉱物(マグネシオプスタイトとペロプスカイト)の平衡から期待されるマントルの組成を□で示す。WとMoに関しては硫黄を含む場合を●で示す。地球化学的考察から推定されるマントルの元素の存在度を■で表わす。またP, K, Cr, Mn, CuについてはNewsom [4]にしたがって揮発性の補正を行っている(図中の□は揮発性の補正前のマントル存在度である)。

マントル深部における金属と珪酸塩の平衡で説明できると思われる。またMoとWの存在度は少量の硫黄の効果によって説明可能であろう。このようにP, K, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Wという多くの元素のマントル存在度がこれまでの実験条件よりもさらに高圧の下部マントルの条件での硫黄を含む金属鉄融液, 珪酸塩融液, 下部マントル鉱物間の平衡分配で説明できる。

参考文献

- [1] MacDonough, W.F. and Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223-253.
- [2] Ringwood, A.E., 1979. *Origin of the Earth*, Springer-Verlag, New York, 295pp.
- [3] Wänke, H., 1981. Constitution of the terrestrial planets. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser A* **303**, 287.
- [4] Newsom, H.E., 1990. Accretion and core formation in the earth, evidence from siderophile elements. in *Origin of the Earth* (Newsom, H.E. and Jones, J.H., Eds.), Oxford Univ. Press, New York, 273-288.
- [5] Wänke, H., Dreibus, G., and Jagoutz, E., 1984. Mantle chemistry and accretion history of the Earth. in *Archean Geochemistry* (Kröner, A., Hanson, G.N., and Goodwin, A.M., Eds.), Springer-Verlag, New York.
- [6] Murthy, V.R., 1991. Early differentiation of the Earth and the problem of mantle siderophile elements: A new approach. *Science* **265**, 1202-1203.
- [7] Walker, D., Norby, L., and Jones, J.H., 1993. Superheating effects on metal-silicate partitioning of siderophile elements. *Science* **262**, 1858-1861.
- [8] Thibault, Y. and Walter, M.J., 1995. The influence of pressure and temperature on metal-silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model C1 chondrite and implications for metal segregation in a deep magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 991-1002.
- [9] Ohtani, E., Yurimoto, H., and Seto, S., 1996. The element partitioning between metallic liquid, silicate liquid, and lower mantle minerals: Implications for the core formation of the Earth. *Phys. Earth Planet. Inter.*, in press
- [10] Ito, E. and Suzuki, T., 1994. Partitioning of Fe, Ni, and Mn between magnesiowustite, silicate liquid, and molten iron up to 25 GPa. *Abstract of the 1994 Joint meeting of Earth and Planetary Science Societies in Japan*, Tokyo.
- [11] Li, J. and Agee, C.B., 1996. Geochemistry of mantle-core formation at high pressure. *Nature*, in press.
- [12] Righter, K., Drake, M.J., Yaxley, G., 1996. Prediction of siderophile element metal/silicate partition coefficients to 20 GPa and 2800°C: the effects of pressure, temperature, oxygen fugacity, and silicate and metallic melt compositions. *Phys. Earth Planet. Inter.*, in press.
- [13] Hillgren, V.J., Drake, M.J., Rubie, D.C., 1994. High pressure and high temperature experiments on core-mantle segregation in the accreting earth. *Science* **264**, 1442-1445.