

論文の内容の要旨

論文題目 **An Experimental Study on Chlorine Partitioning in
the Earth during Core Formation**

(核形成期の地球における塩素分配に関する実験的研究)

氏名 桑原 秀治

第一章：概要

本研究は地球の塩素の存在量が始原天体の値と比較して異常に枯渇していること[1, 2]に着目し、その起源を実験的に探ることで地球形成過程への制約を試みた。惑星表層の化学組成は主に(1)核-マントル分化時における元素分配、(2)惑星同士の衝突や形成期の高温環境を反映した物質の宇宙空間への散逸、によって特徴付けられるが塩素枯渇の起源については制約がほとんどなされていない。本研究では地球深部 (i.e., 核、下部マントル鉱物) が塩素の貯蔵層に成り得るのかについて実験的に調べるということを行った。実験は東京大学物性研究所と愛媛大学地球深部センターに設置されているマルチアンビル高圧発生装置を用いてマグマオーシャン中における金属-ケイ酸塩間の塩素の分配係数、またマグマオーシャンが結晶化する際の塩素分配を推定するべくケイ酸塩メルト-鉱物間の塩素の分配係数をそれぞれ調べた。

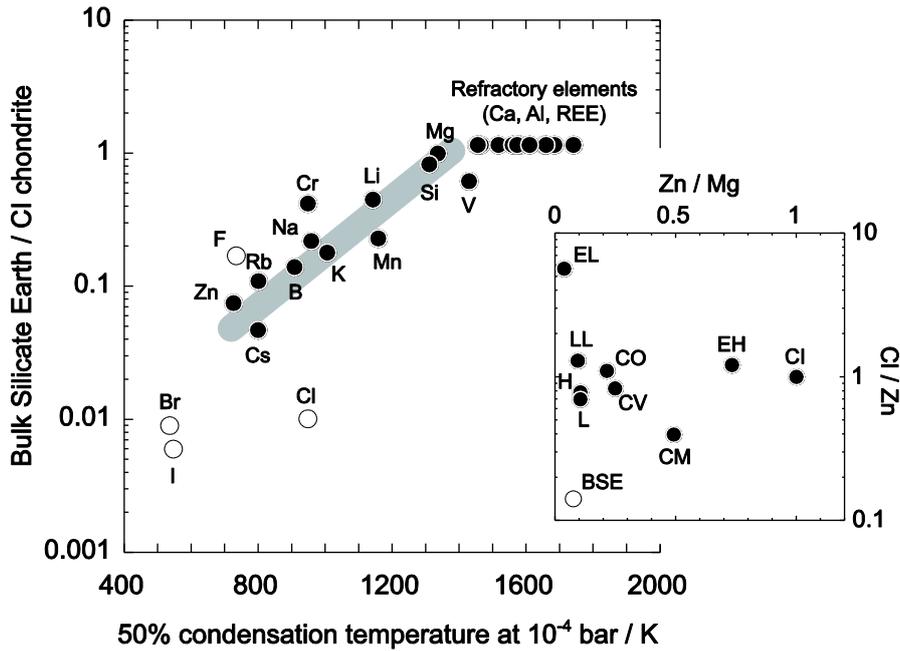


図 1：地球の親石性元素の枯渇度

縦軸は CI コンドライトと Mg の値で規格化した地球の親石性元素の存在量を示し、横軸は原始太陽系星雲における各元素の凝縮温度を示す。図中、黒丸で示した親石性元素の枯渇度と揮発性には一定の相関がみられ、高温環境を反映していると考えられる。一方で、塩素はこの傾向と比較して一桁程度、異常に枯渇しており、何等かの地球形成過程による分別機構が働いたことを示唆している。

第二章：金属液滴－ケイ酸塩液相間の塩素分配

本章では核－マントル分化時において塩素が金属核に取り込まれた可能性を実験的に検証した。圧力 4-23 GPa, 温度 1650-2400°C の範囲で金属－ケイ酸塩間の塩素分配を求めた。熱力学関係式を元に実験結果を良く説明するような温度圧力依存パラメータを重回帰分析によって求めたところ、任意温度圧力条件に適用可能な塩素分配のスケール式は以下のように記述できることがわかった。

$$\log D_{Cl}^{\text{met/sil}} = 8.27 - \frac{19,252}{T} - 280.31 \frac{P}{T} \quad (1)$$

ここで、 $D_{Cl}^{\text{met/sil}}$ は金属、ケイ酸塩それぞれの相に含まれる塩素の質量濃度の比で表した分配係数、 T, P はそれぞれ温度(K)、圧力(GPa)である。実験により、塩素の親鉄性は高温になるほど増し、高圧になるほど減少することが示唆された。こうした傾向は塩素の金属鉄－ケイ酸塩間における交換反応が吸熱反応($\Delta H > 0$)であること、体積変化が負の値を取ることに起因すると考えられる。(1)式を用いて橄欖岩の融解曲線[3, 4, 5]をもとに、任意のマグマオーシャン底部における温度圧力条件での塩素の金属－ケイ酸塩間の分配係数を求めた。そ

の結果、いかなる核-マントル分化条件でも塩素は親鉄性に非常に乏しく、そのほとんどがマントルに分配されることがわかった(図 3)。また核の主要軽元素のひとつとして考えられている硫黄が塩素の分配係数に与える影響についても調べた。その結果、硫化鉄-ケイ酸塩間の塩素分配係数は温度、圧力のいずれにも依存性を示さず、実験範囲内ではほぼ一定の値をとることが明らかとなった。

本章では塩素の核への取り込みはほとんどないことが明らかとなった。塩素をはじめとしたハロゲン元素は揮発性が高く、また流動体(気液相)-ケイ酸塩メルト間の分配係数は~10 程度であるため[6]、マグマオーシャンに分配された塩素の多くは水蒸気大気に分配される可能性が高い。一方で、最近マントル遷移層で安定なリングウッダイトやウォズリアイトといった鉱物に塩素が溶解することが報告されている[7]。本章の結果とこれらの先行研究を加味すると、この時点において地球の塩素枯渇の起源は(1)塩素が濃集した原始大気海洋の宇宙空間への散逸、(2)下部マントル鉱物への溶解、の二つである。これら二つの仮説はいずれも大気海洋の起源・進化を考える上で非常に重要な知見をもたらす。(1)が正しい場合、地球形成直後に降着した物質から供給される揮発性物質が初期の地球大気海洋の形成に寄与した可能性がこれまで考えられていたよりも大きいことを示唆する。また(2)が正しい場合、地球形成以来のマントル対流がマントル上部と深部の化学的不均質性を消し去らなかつたことを示唆し、これはマントル内の物質循環を考えるうえで重要な知見となる。

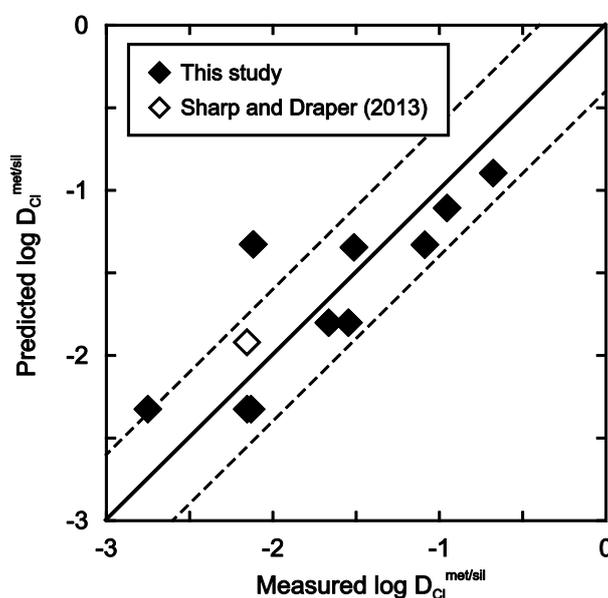


図 2 : 金属鉄-ケイ酸塩間の塩素分配係数の推定値と実測値の比較

縦軸は(1)式から推定される金属鉄-ケイ酸塩間の塩素の分配係数を示し、横軸は分析によって決定された分配係数を示す。実線は縦軸と横軸が 1 : 1 に対応する線を示し、破線は(1)式の標準誤差を表す。

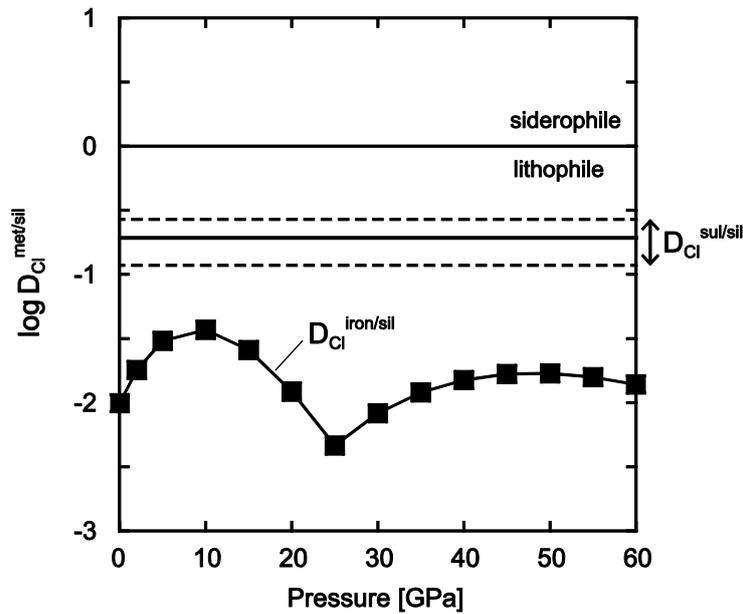


図3：橄欖岩の融解曲線上（任意のマグマオーシャン底部条件）
における金属－ケイ酸塩間の塩素分配係数の推定値

縦軸は塩素分配係数、横軸は圧力をそれぞれ示す。■は金属鉄－ケイ酸塩間の塩素分配についてマントルを構成する橄欖岩の融解曲線上に相当する温度圧力条件での塩素分配係数を(1)式から推定した値を示している。その上の実線は硫化鉄－ケイ酸塩間の塩素分配係数を示し、破線は 1σ を表す。

第三章：超高压下におけるケイ酸塩液相－固相間の塩素分配

金属－ケイ酸塩間塩素分配実験から示唆された塩素枯渇の起源にさらなる制約を加えるべく、下部マントル条件におけるケイ酸塩の液相－固相間のハロゲン元素分配について調べた。圧力 23GPa、温度 2100~2200°C の条件でパイロライト組成のケイ酸塩に 1wt.% の NaCl を加え、下部マントルを構成する主要鉱物のひとつであるフェロペリクレーズ ((Mg, Fe)O) とケイ酸塩メルトとの間の塩素分配を調べた。電子線マイクロプローブによる分析ではフェロペリクレーズ中の塩素は検出できなかったため、分析検出下限値以下 (<math>< 10\text{ppm}</math>) であることが示唆され、塩素が溶け込まないことが明らかとなった。この結果はマグマオーシャンが深部から固化する際に塩素が液相に濃集され表層に集まることを示唆している。

参考文献

- [1] Sharp, Z. D. & Draper, D. S. (2013) *Earth Planet. Sci. Lett.* 369-370, 71-77.
- [2] Campbell, I. H. & O'Neill, H. S. C. (2012) *Nature* 483, 553-558.
- [3] Rubie, D. C. et al. (2015) *Icarus* 248, 89-108.
- [4] Liebske, C. & Frost, D. J. (2012) *Earth Planet. Sci. Lett.* 345-348, 159-170.
- [5] Andraut, D. et al. (2011) *Earth Planet. Sci. Lett.* 304, 251-259.
- [6] Métrich, N. et al. (2001) *Journal of Petrology* 42, 1471-1490.
- [7] Roberge, M. et al. (2013). *Mineralogical Magazine* 77(5). 2068.