

修士論文

地球化学的水循環とマンツルの酸化還元度の進化

Geochemical water cycle and evolution of mantle redox state

佐古 孝介

Kosuke SAKO

北海道大学 大学院理学研究科
地球惑星科学専攻 惑星物理学研究室

2007年1月31日

概要

本研究は、地球化学的水循環によるマンツルの酸化還元状態およびマンツルから脱ガスする気体組成の進化について数値モデルを構築して調べた。

地球大気組成の進化は、これまでに CO_2 と O_2 については尤もらしい推定がなされている (*Kasting, 1993*) が、他の気体 (H_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 , etc.) については良く分っていない。大気組成、特に酸化還元度の進化を明らかにすることは、地球の表層環境だけでなく生命の起源や進化を論じる上で重要だが、地球初期に遡るほど不明な点が多い。

大気の酸化還元度は、酸化的小よび還元的分子種の大気への供給と大気からの消失のバランスによって決定される。そこで、本研究では、最も豊富に存在する親気性元素である H と O に着目して、大気海洋系への H_2 と H_2O の脱ガスフラックスをマンツル組成の変化も考慮して定量的に見積もる数値モデルを構築した。

脱ガスの場合は、地球上で最もマグマ生産率が高い中央海嶺とした。脱ガス気体の成分には H_2 と H_2O のみを考え、その量比はマンツルが融解して生成されるマグマの化学平衡計算から求めた。そこで考慮する化学反応式は $\text{H}_2\text{O} + 2\text{FeO} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ である。マンツルの組成には、現実的な上部マンツル組成を与え、また時間と共に変化するマンツル中の Fe_2O_3 と H_2O の濃度の現在値には、観測で制約されている値を与える。マグマ生産率は海洋地殻生産率と等しいとして、マンツルの組成および脱ガスフラックスの時間変化を求めた。その際に、マンツル温度およびマグマ生産率の時間変化も考慮する。このとき、海水量が不変という仮定 (*Kasting and Holm, 1992*) をおき、マンツルから脱ガスする H_2O 量と沈み込みによる H_2O のマンツルへの流入量が等しいと見なした。この場合、マンツル中の H_2O 量の時間変化は脱ガスした H_2 量の積分値と等価である。

脱ガスする気体の組成と、マンツル中の FeO と Fe_2O_3 の量比の関係を調べると、相対的に Fe_2O_3 が少ないほど、 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 比が高くなる。マンツル中の Fe_2O_3 濃度の現在値には不確定性がある。 Fe_2O_3 濃度が観測的下限值に近い 0.1 wt% の場合、40 億年前のマンツル中の Fe_2O_3 濃度は 0.04 wt%, H_2 の脱ガスフラックスは 6.5×10^{12} mol/yr と現在値 7.8×10^{11} mol/yr の約 10 倍の値が得られた。また、40 億年間で 0.4 海洋質量の H_2O がマンツルから失われた。現在の Fe_2O_3 濃度が観測の上限值に近い 0.4 wt% の場合、40 億年前のマンツル中の Fe_2O_3 濃度は 0.38 wt%, 脱ガスする H_2 フラックスは 2.7×10^{12} mol/yr と現在値 0.95×10^{11} mol/yr の約 30 倍の値が得られた。また、40 億年間で 0.15

海洋質量の H_2O がマントルから失われた。

宇宙空間への散逸フラックス (*Tian et al.*, 2005) と脱ガスフラックスを釣り合わせると、大気中の H_2 濃度は、40 億年前には 2 ~ 50 vol% であった可能性がある。以上の結果は、地球史の初期では、大気は現在よりも還元的であったことを示唆する。

ABSTRACT

A numerical model is constructed to simulate the evolution of gas composition and flux degassing from mantle and that of mantle redox state through geochemical water cycle.

For the evolution of the Earth's atmospheric composition, plausible estimates have been done about CO_2 and O_2 so far (*Kasting, 1993*). However, other gas species such as H_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 remain to be studied. It is important to clarify the evolution of atmospheric composition, particularly redox state, for understanding not only the evolution of surface environment of the Earth but also the origin and evolution of life. There exist, however, many uncertainties especially for the early Earth.

The redox state of the atmosphere is controlled by the balance of supply and loss of oxidized and reduced molecules for the atmosphere. Therefore, this study focuses on H and O which are the most abundant volatile elements and the numerical model of H_2 and H_2O degassing from mantle to atmosphere-ocean system is formulated taking into account the change in mantle composition due to redox reaction.

In our model, degassing occurs from mid-oceanic ridge where magma production rate is the highest on the Earth. The ratio of H_2O and H_2 in degassing gas is obtained from the chemical equilibrium calculation between gas and magma generated by partial melting of mantle. Here we consider the reaction $\text{H}_2\text{O} + 2\text{FeO} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. A realistic upper mantle composition is given for model mantle while the present concentrations of Fe_2O_3 and H_2O in the mantle are given by observational constraints. The magma production rate is assumed to be equal to the oceanic crust production rate which changes with mantle temperature. Supposing that the volume of seawater is constant (*Kasting and Holm, 1992*), H_2O inflow flux to mantle is balanced with H_2O degassing flux from mantle. In this case, the secular change of H_2O concentration in mantle is equivalent to the integrated amount of degassing H_2 .

The $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ratio of degassing gas rises as the concentration of Fe_2O_3 in mantle is lower. The estimate of Fe_2O_3 concentration in mantle includes uncertainty. In the case of present Fe_2O_3 concentration at 0.1 wt%, which is near the lower estimate

from observation, its concentration was as low as 0.04 wt% 4 billion years ago. For 4 billion years, the H₂ degassing flux decreases from 6.5×10^{12} mol/yr to the present value 7.8×10^{11} mol/yr. During this period, 0.4 ocean mass of H₂O was lost from mantle. In the case of present Fe₂O₃ concentration at 0.4 wt%, which is near the upper estimate from observation, its concentration was as low as 0.38 wt% 4 billion years ago. The H₂ degassing flux decreases from 2.7×10^{12} mol/yr to the present value 0.95×10^{11} mol/yr. In this case, 0.15 ocean mass of H₂O was lost from mantle for 4 billion years.

These results suggest that the degassing flux of H₂ was 10 - 30 times larger and that atmospheric H₂ concentration might be as high as 2 - 50 vol% 4 billion years ago when the degassing flux is balanced with H₂ escape flux from atmosphere to space (*Tian et al.*, 2005). Hence, the Earth's early atmosphere might have had significantly reduced composition.

目次

1	背景	3
1.1	大気の酸化還元状態	3
1.2	地球大気の進化	3
1.2.1	地質学的証拠からのアプローチ	3
1.2.2	惑星形成論からのアプローチ	4
1.3	本研究の目的	4
2	モデル	6
2.1	地球化学的水循環	6
2.2	マントルから脱ガスする気体の酸化還元度の定式化	6
2.2.1	脱ガスする H_2 と H_2O の比	7
2.2.2	マグマと共存気体における反応	8
2.3	マグマの成分	10
2.3.1	マントルの融解モデル	10
2.3.2	カンラン石の固液分配	12
2.4	酸化還元平衡における質量保存	15
2.5	脱ガスフラックスおよび進化のモデル	17
2.5.1	一般論	17
2.5.2	マントル温度およびマグマ生産率が一定の場合	18
2.5.3	マントル温度およびマグマ生産率を変化させた場合	19
2.6	モデル・パラメータ	20
3	計算結果および考察	21
3.1	マントル物質の融解によるマグマの組成	21
3.2	脱ガス気体の組成およびフラックス	22
3.3	マントルの酸化還元状態および H_2 の脱ガスフラックスの進化	24
3.3.1	マントルの平均温度が一定の場合	24
3.3.2	マントルの温度が変化する場合	27
3.4	大気中の H_2 濃度	30
4	まとめ	31

目次		2
5	謝辭	32
6	參考文獻	33

1 背景

1.1 大気の酸化還元状態

大気の酸化還元状態は、大気中に含まれる酸化的分子種と還元的分子種の相対量によって決まる。大気組成は地球史を通して変化する。現在までに行われてきた様々な推定は次節で述べる。

大気の酸化還元状態も地球の歴史を通して変化してきた。しかし、特に初期の状態については不明な点が多い。初めから H_2 や CH_4 などの還元的な気体成分が少なかったとする見解がある一方、比較的長期間還元的であったとする見解もある。過去の酸化還元状態を調べるのが重要なのは、それが地球表層環境だけでなく、生命の起源や進化とも密接に関係しているからである。たとえば、還元的分子種は大気の温室効果を変化させる。また、生命の材料となる分子の全生物的合成には還元的分子種の割合が高いほうが有利と考えられている^{*1}。

地球上において、揮発性物質の主な元素は、H, O, C, S である。それらが大気中で取りうる主な分子種と酸化還元状態は、表 1 に示した。

表 1 大気中主要元素の酸化還元状態

	還元型	酸化型
H	H_2	H_2O
C	CH_4, CO	CO_2
N	NH_3	N_2
S	H_2S	SO_2, S

1.2 地球大気の進化

1.2.1 地質学的証拠からのアプローチ

これまでに行われてきた大気組成進化の推定には、酸素 O_2 、二酸化炭素 CO_2 についてがある。 O_2 の分圧は、様々な地質学的証拠より、地球史を通して概ね増加していると推定

^{*1} いわゆる、ミラーの実験。

されている (Kasting, 1993) (図 1).

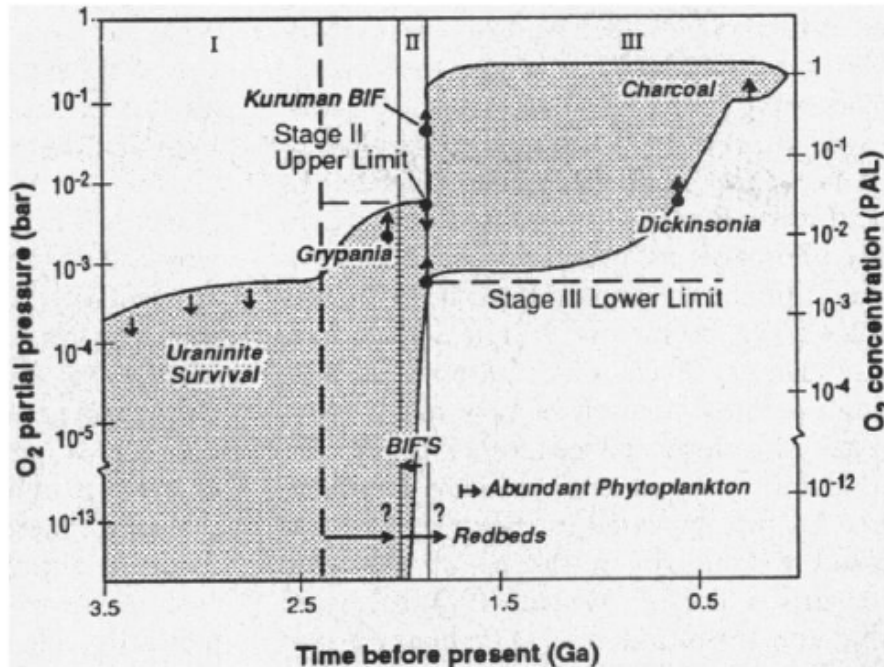


図 1 大気中の酸素分圧の進化の推定 (Kasting, 1993).

1.2.2 惑星形成論からのアプローチ

形成過程にある原始地球上での、惑星材料物質のガス・ケイ酸塩・金属鉄間の元素分配を、理論的に推定した *Kuramoto and Matsui* (1996) によると、微惑星中に取り込まれていた C はマントルに配されず主に金属核へ分配され、大気へは CO, CH₄ として分配される。一方、H は H₂O として大量にマントルへ分配される。また、原始大気へ分配されるガス中の H₂ / H₂O の比は約 10 : 1 である。

こうした還元的な組成のガスが生じるのは、形成期の地球では、表層においてもケイ酸塩と金属鉄が共存する還元的な化学状態にあるためである。つまり、地球初期には、マントルに H₂O が多く分配され、同時に大気とマントルは、マントルと金属核が分化した直後には、極めて還元的だったことになる。

1.3 本研究の目的

Kuramoto and Matsui (1996) は、はじめ還元的な組成を持っていた地球大気は、H₂ の宇宙空間への散逸によって徐々に酸化的な組成に変化したと予想した。しかし、これがど

のくらいの時間スケールで起きえたのかについては定量的な推定は行われていない。地球大気の酸化還元状態の進化を明らかにするには、固体地球と大気海洋系の揮発性成分の交換と、宇宙空間への散逸を定量化する必要がある。

本研究では、もっとも存在度の大きな H と O に着目して、マントルから脱ガスする H_2 と H_2O の組成とフラックスを評価できる地球化学的水循環モデルを構築することによって、地球大気の酸化還元度の進化の理解を試みる。そして、このモデルの結果を大気散逸過程についての理解と組み合わせることによって、地球大気が過去に取り得た酸化還元状態を推定する。

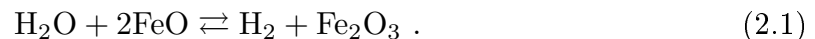
2 モデル

2.1 地球化学的水循環

H₂O は、大気海洋系とマントルの間をゆっくりと循環している。マントル中には H は H₂O として含まれており、その現在の総質量は約 10 海洋質量である (*Hirth and Kohlstedt, 1996*)。マントル中の H₂O は、火成活動によって大気海洋系へ脱ガスする。この際に、H₂O は岩石中の FeO 成分と反応して、一部 H₂ へ還元される。H₂ は揮発性に富む軽い分子であるため、ゆっくりと宇宙空間へ散逸する。一方、海洋の H₂O の一部は、主に中央海嶺における熱水活動によって海洋地殻に含水鉱物として取り込まれ、プレートの沈み込みによってマントルへ還流する。脱ガスは火成活動の起こっている中央海嶺、島弧、ホットスポットで起こる。これらのテクトニクス場の中でもっともマグマ生産率が高いのが中央海嶺である。

2.2 マントルから脱ガスする気体の酸化還元度の定式化

Fe はマントル (ケイ酸塩) 中では、二価 (FeO) あるいは三価 (Fe₂O₃) の酸化物として存在する。一方、Fe 以外の主な元素 (親石元素) は、一種類の価数で存在している (例えば、SiO₂, MgO, Al₂O₃, CaO, Na₂O, ...)。中央海嶺下では、プレートの拡大に伴う補償流として、深部からマントル物質が上昇している (図 2)。ここで、断熱的減圧が起こり、上昇してきたマントル物質は部分融解してマグマが生じる。その後、マグマがさらに上昇すると減圧に伴って溶解していた気体成分が遊離する。気体の組成は、遊離気体-マグマ間の化学反応によって決まる。マントルの非揮発性成分の中で、酸化剤と還元剤を入れ替え得るのは FeO (Fe₂O₃) である。つまり、マントルから大気海洋系への脱ガス気体の組成は、以下の化学反応によって左右される*²。



*² ただし、他の揮発性元素 C, S 等が共存すると、より複雑になると考えられるが、相対的に存在度が低いいため、その影響は限定的と考えられる

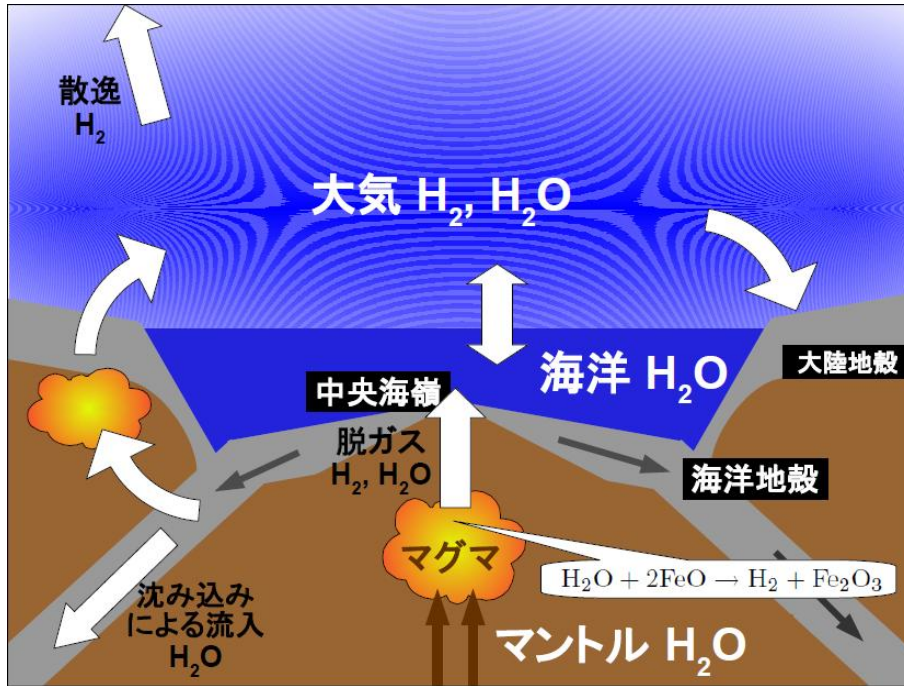


図 2 地球化学的水循環.

2.2.1 脱ガスする H_2 と H_2O の比

定式化の便のため、式 (2.1) を O_2 を導入して以下の 2 式に分解する.



式 (2.2) から、化学平衡の法則 (質量作用の法則) より、

$$\frac{f_{\text{H}_2} f_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}} = K_g(T), \quad (2.4)$$

$$\therefore \frac{f_{\text{H}_2}}{f_{\text{H}_2\text{O}}} = K_g(T) f_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.5)$$

ここで、 f_i は i 成分のフガシティ、 $K_g(T)$ は平衡定数である. 式 (2.5) は、 H_2 と H_2O の分圧比を表わしており、これが脱ガスする $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比に反映する. また、式 (2.3) についても、質量作用の法則より、

$$\frac{f_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} a_{\text{FeO}}^2}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = K_m(T). \quad (2.6)$$

ここで, a_i は i 成分の活動度, $K_m(T)$ は平衡定数である. したがって, マグマの組成から a_{FeO} および $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ と平衡定数 $K_g(T)$, $K_m(T)$ を与えれば, 式 (2.5) と式 (2.6) より, マグマから脱ガスする $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比が分かる.

$K_g(T)$ は以下のように与えられる. 式 (2.2) より,

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \quad (2.7)$$

ここで μ_i は i 成分の化学ポテンシャルである. 式 (2.7) は μ_i の定義より,

$$\Delta G_{\text{H}_2}(P_0, T) + RT \ln f_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \{ \Delta G_{\text{O}_2}(P_0, T) + RT \ln f_{\text{O}_2} \} = \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(P_0, T) + RT \ln f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \quad (2.8)$$

ここで, ΔG は標準生成自由エネルギー^{*3}, $P_0 = 1\text{atm}$ (標準大気圧), T は温度である. 式 (2.8) を変形すると,

$$\frac{f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}} = \exp \left[\frac{\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(P_0, T) - \left\{ \Delta G_{\text{H}_2}(P_0, T) + \frac{1}{2} \Delta G_{\text{O}_2}(P_0, T) \right\}}{RT} \right] \cdot \quad (2.9)$$

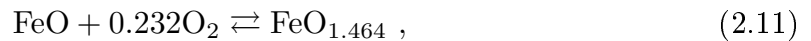
式 (2.5) と比較すると,

$$K_g(T) = \exp \left[\frac{\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(P_0, T) - \left\{ \Delta G_{\text{H}_2}(P_0, T) + \frac{1}{2} \Delta G_{\text{O}_2}(P_0, T) \right\}}{RT} \right] \cdot \quad (2.10)$$

$K_m(T)$ の表現も同様に導くことができる.

2.2.2 マグマと共存気体における反応

現実的な系では, a_{FeO} , $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ を表わすには, 非理想性を考慮しなくてはならない. ここでは, そのための方法として, *Kress and Carmichael* (1988, 1991) の定式化を利用する. 彼らは, FeO と $\text{FeO}_{1.464 \pm 0.003}$ が理想混合すると仮定すると, 広範な酸化還元実験データが説明できることを示した. 彼らの表式を用いると,



$$\ln \frac{X_{\text{FeO}_{1.464}}}{X_{\text{FeO}}} = 0.232 \ln f_{\text{O}_2} - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{1}{RT} \sum \Delta W_i X_i \cdot \quad (2.12)$$

^{*3} $\Delta G_{\text{H}_2} = 0$, $\Delta G_{\text{O}_2} = 0$ である. また, $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$ は, 概ね温度と線形の関係にある (図 3).

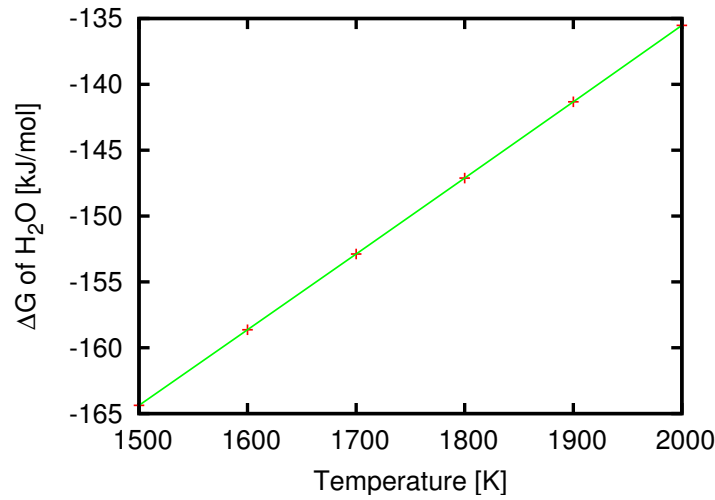


図 3 H₂O の標準生成自由エネルギー。赤い十字は熱力学データ (Chase, Jr., 1998), 緑の破線はそれを線形補間したもの。本研究で用いる約 1500 ~ 2000 K の範囲では、ほぼ線形の関係にある。

ここで、 X_i は成分 i のモル分率、 ΔW は定数である。式 (2.12) の最後の項 $-\{1/(RT)\} \Sigma \Delta W_i X_i$ は組成による効果を表わしている (表 2)。

表 2 酸化還元平衡モデルのための係数 (Kress and Carmichael, 1988)

Coefficient	Value	Units
ΔH	- 95.93	kJ
ΔS	- 46.05	J/K
$\Delta W_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	49.04	kJ
ΔW_{CaO}	- 48.87	kJ
$\Delta W_{\text{Na}_2\text{O}}$	-106.04	kJ
$\Delta W_{\text{K}_2\text{O}}$	-110.46	kJ

(2.11) (2.12) を用いるために、岩石の組成を表わす時に通常用いられる、FeO, Fe₂O₃ の割合を、FeO, FeO_{1.464} を独立成分に取った場合の割合に変換する必要がある。Kress and Carmichael (1988) によると、

$$13[\text{FeO}_{1.464}] = [\text{FeO}] \cdot 6[\text{Fe}_2\text{O}_3] \quad (2.13)$$

であるので,

$$X_{\text{FeO}} = X'_{\text{FeO}} - \frac{1}{6}X'_{\text{Fe}_2\text{O}_3}, \quad (2.14)$$

$$X_{\text{FeO}_{1.464}} = \frac{13}{6}X'_{\text{Fe}_2\text{O}_3}. \quad (2.15)$$

ここで, X_i は, FeO と FeO_{1.464} を独立成分に取った場合, X'_i は, FeO と Fe₂O₃ を独立成分にとった場合の, 成分 i のモル分率である.

2.3 マグマの成分

2.3.1 マントルの融解モデル

本研究では, 火成活動を起こすテクトニクス場の中で中央海嶺からのみ脱ガスが起こると仮定する. これは, 中央海嶺が島弧とホットスポットに比べてマグマ生産率が卓越しているためである. 中央海嶺下では減圧融解によってマグマが生じる. 上部マントルの代表的組成としては KLB-1 *⁴ のそれ (表 3) を用いる.

表 3 代表的な上部マントル構成岩石のひとつ, KLB-1 の化学組成 (巽好幸, 1995).

	重量 %
SiO ₂	44.47
MgO	39.21
FeO	8.10
CaO	3.32
Al ₂ O ₃	3.59
Na ₂ O	0.30
TiO ₂	0.16
K ₂ O	0.02

減圧融解とは, 断熱的に圧力が下がり物質が融けることである. これは, 中央海嶺においてプレート (その上部が海洋地殻) を生成する仕組みとなっている.

マントル物質は純物質ではないため, ある温度範囲において液体と固体が共存する. 図 4 は KLB-1 の融解実験による相平衡図である. 融け始める所を固相線 (ソリダス), 融け切

*⁴ ニューメキシコ州 Kilborn 産のカンラン岩.

る所を液相線 (リキダス) という。中央海嶺における融解度は地球史を通して 20 % 以上であると考えられている。

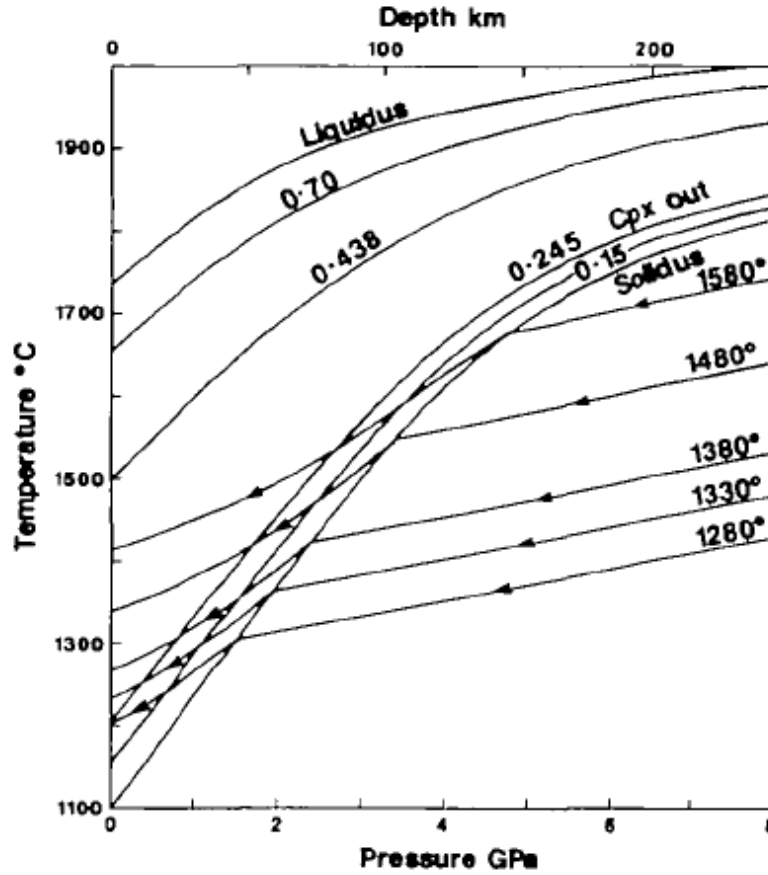


図 4 未分化マントルカンラン岩の融解モデル (McKenzie and Bickle, 1988). ソリダスとリキダスの間の数字は, その温度・圧力下における融解度を表わしている。また, 1280° ~ 1580° の矢印付き線は, 断熱的に圧力を上昇させた場合の温度変化を表わしており, 左端 (1Pa) はそのポテンシャル温度に相当する。

マントル物質の塊が部分融解し, 液相 (liq) と固相 (sol) に分かれたとする. i 成分の j 相におけるモル分率を X_i^j のように表わすと, 固相および液相におけるモル分率は, 質量保存の関係を満たさなければならない。

$$f X_i^{\text{liq}} + (1 - f) X_i^{\text{sol}} = X_i^{\text{total}} . \quad (2.16)$$

ここで, X_i^{total} は成分 i の融解前の全モル数, f は融解度である。

融解度が 20 % 以上の場合, 固相には, カンラン石のみが分配されると見なすことができる。カンラン石の化学式は $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ であり, MgO, FeO, SiO₂ の集合体であ

る. Mg と Fe は化学的性質が類似しているため互いに置換されうる. 固相がカンラン石のみであった場合, カンラン石を構成する MgO, FeO, SiO₂ 以外の分子は, 全て融解したマグマ (液相) 中に入る, したがって, 式 (2.16) において $X_i^{\text{sol}} = 0$ より,

$$X_{\text{CaO}}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{CaO}}^{\text{total}}}{f}, \quad (2.17)$$

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{total}}}{f}, \quad (2.18)$$

$$X_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{total}}}{f}, \quad (2.19)$$

$$X_{\text{TiO}_2}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{TiO}_2}^{\text{total}}}{f}, \quad (2.20)$$

$$X_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{total}}}{f}, \quad (2.21)$$

$$X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{total}}}{f}, \quad (2.22)$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{total}}}{f}. \quad (2.23)$$

融解度 f を温度 T の関数として記述する必要がある. KLB-1 融解実験における一気圧におけるリキダス, ソリダスは, 各々約 1150°C, 1750°C である (高橋, 1996). 本研究においては, 融解度と温度はほぼ線形の関係にあると見なして, 図 4 のポテンシャル温度のリキダスとソリダスを線形補間し, 次式のような与えた. (図 5

$$f = \frac{1}{600}T[\text{K}] - 2.372. \quad (2.24)$$

2.3.2 カンラン石の固液分配

マグマ (液相) 中における MgO, FeO, SiO₂ のモル分率 X_{SiO_2} , X_{MgO} , X_{FeO} は, 以下のように導出した.

まず, 仮定より,

$$X_{\text{SiO}_2}^{\text{sol}} = \frac{1}{3}, \quad X_{\text{MgO}}^{\text{sol}} + X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} = \frac{2}{3}. \quad (2.25)$$

また, SiO₂, MgO, FeO 成分の質量保存から

$$fX_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} + (1-f)X_{\text{SiO}_2}^{\text{sol}} = X_{\text{SiO}_2}^{\text{total}}, \quad (2.26)$$

$$fX_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + (1-f)X_{\text{MgO}}^{\text{sol}} = X_{\text{MgO}}^{\text{total}}, \quad (2.27)$$

$$fX_{\text{FeO}}^{\text{liq}} + (1-f)X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} = X_{\text{FeO}}^{\text{total}}. \quad (2.28)$$

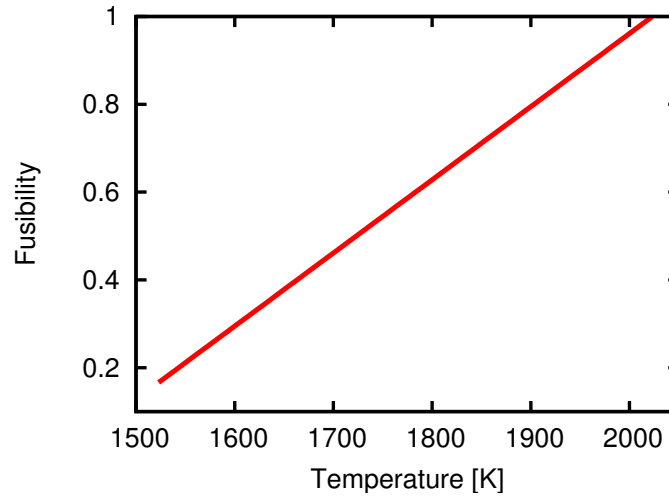


図5 融解度と温度の相関. *MaKenzie and Bickle* (1988) の相平衡図におけるポテンシャルマントル温度 (PMT) のリキダスとソリダスを線形補間したもの.

(2.25) および (2.27)+(2.28), (2.25) および (2.26) より,

$$(X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + X_{\text{FeO}}^{\text{liq}})f + \frac{2}{3}(1-f) = X_{\text{MgO}}^{\text{total}} + X_{\text{FeO}}^{\text{total}}, \quad (2.29)$$

$$X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}f + \frac{1}{3}(1-f) = X_{\text{SiO}_2}^{\text{total}}. \quad (2.30)$$

(2.30)(2.29) を整理すると,

$$X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{SiO}_2}^{\text{total}} - \frac{1}{3}(1-f)}{f}, \quad (2.31)$$

$$X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} + X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{MgO}}^{\text{total}} + X_{\text{FeO}}^{\text{total}} - \frac{2}{3}(1-f)}{f}. \quad (2.32)$$

これで, f の関数として液相中の SiO_2 濃度が求まった.

MgO と FeO の割合を決定するために, ここで分配係数 K_D を用いる.

$$K_D \equiv \frac{\left(\frac{X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}}{X_{\text{MgO}}^{\text{sol}}} \right)}{\left(\frac{X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}}{X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}} \right)}. \quad (2.33)$$

これは, 液相と固相間の FeO/MgO の比が, 平衡状態では融解度に依らずほぼ一定という

経験的事実に基づく．これと以下3式を連立して解く．

$$X_{\text{MgO}}^{\text{sol}} + X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} = \frac{2}{3}, \quad (2.34)$$

$$X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{MgO}}^{\text{total}} + X_{\text{FeO}}^{\text{total}} - \frac{2}{3}(1-f)}{f}, \quad (2.35)$$

$$fX_{\text{FeO}}^{\text{liq}} + (1-f)X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} = X_{\text{FeO}}^{\text{total}}, \quad (2.36)$$

ここで, $X_{\text{MgO}}^{\text{sol}} + X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} = A$, $X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} = B$ とおくと, (2.33) は,

$$\begin{aligned} \frac{X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}}{A - X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}} &= K_D \frac{X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}}{B - X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}}, \\ &= K_D \frac{fX_{\text{FeO}}^{\text{liq}}}{fB - fX_{\text{FeO}}^{\text{liq}}}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

これに (2.36) を代入すると,

$$\frac{X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}}{A - X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}} = K_D \frac{X_{\text{FeO}}^{\text{total}} - (1-f)X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}}{fB - X_{\text{FeO}}^{\text{total}} + (1-f)X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}}. \quad (2.38)$$

ここで, $(X_{\text{FeO}}^{\text{total}})/(1-f) = C$, $(fB - X_{\text{FeO}}^{\text{total}})/(1-f) = D$ とおくと,

$$\frac{X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}}{A - X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}} = K_D \frac{C - X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}}{D + X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}}. \quad (2.39)$$

これを, $X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}$ について整理すると,

$$(1 - K_D)X_{\text{FeO}}^{\text{sol}^2} + [D + K_D(A + C)]X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} - K_DAC = 0, \quad (2.40)$$

$$\therefore X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} = \frac{-[D + K_D(A + C)] + \sqrt{[D + K_D(A + C)]^2 + 4K_D(1 - K_D)AC}}{2(1 - K_D)} .$$

(2.41)

$$\left\{ \begin{array}{l} A = X_{\text{MgO}}^{\text{sol}} + X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} = \frac{2}{3} , \\ B = X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{MgO}}^{\text{total}} + X_{\text{FeO}}^{\text{total}} - \frac{2}{3}(1 - f)}{f} , \\ C = \frac{X_{\text{FeO}}^{\text{total}}}{1 - f} , \\ D = \frac{fB - X_{\text{FeO}}^{\text{total}}}{1 - f} = \frac{X_{\text{MgO}}^{\text{total}} - \frac{2}{3}(1 - f)}{1 - f} . \end{array} \right.$$

ゆえに, (2.34)(2.35)(2.36) より,

$$X_{\text{MgO}}^{\text{sol}} = \frac{2}{3} - X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} , \quad (2.42)$$

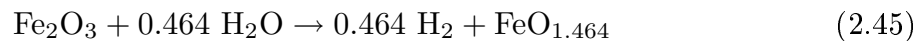
$$X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} = \frac{X_{\text{FeO}}^{\text{total}} - (1 - f)X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}}{f} , \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} &= \frac{X_{\text{MgO}}^{\text{total}} + X_{\text{FeO}}^{\text{total}} - \frac{2}{3}(1 - f)}{f} - X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} \\ &= \frac{X_{\text{MgO}}^{\text{total}} + (1 - f) \left(X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} - \frac{2}{3} \right)}{f} . \end{aligned} \quad (2.44)$$

よって, (2.43)(2.44) から $X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}$, $X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}$ が求まる.

2.4 酸化還元平衡における質量保存

気液平衡反応



における反応量を定量的に扱う.

脱ガス前後 (i:前, f:後) のマグマ中の FeO , $\text{FeO}_{1.464}$, H_2O のモル数を各々, $[\text{FeO}]^i$, $[\text{FeO}_{1.464}]^i$, $[\text{H}_2\text{O}]^i$, $[\text{FeO}]^f$, $[\text{FeO}_{1.464}]^f$, $[\text{H}_2\text{O}]^f$, 脱ガスした H_2O , H_2 のモル数を,

$[\text{H}_2\text{O}]^{\text{Degas}}$, $[\text{H}_2]^{\text{Degas}}$ とする. ここで, 溶解度の極めて小さな H_2 はマグマ, マントル中には溶け込まないとした. Fe, O, H の質量保存はそれぞれ,

$$\text{Fe:} \quad [\text{FeO}]^{\text{f}} + [\text{FeO}_{1.464}]^{\text{f}} = [\text{FeO}]^{\text{i}} + [\text{FeO}_{1.464}]^{\text{i}}, \quad (2.46)$$

$$\text{O:} \quad [\text{FeO}]^{\text{f}} + 1.464[\text{FeO}_{1.464}]^{\text{f}} + [\text{H}_2\text{O}]^{\text{f}} + [\text{H}_2\text{O}]^{\text{Degas}} = [\text{FeO}]^{\text{i}} + 1.464[\text{FeO}_{1.464}]^{\text{i}} + [\text{H}_2\text{O}]^{\text{i}}, \quad (2.47)$$

$$\text{H:} \quad 2[\text{H}_2\text{O}]^{\text{f}} + 2[\text{H}_2\text{O}]^{\text{Degas}} + 2[\text{H}_2]^{\text{Degas}} = 2[\text{H}_2\text{O}]^{\text{i}}, \quad (2.48)$$

である.

酸化還元反応は,

$$\frac{f_{\text{H}_2} f_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}} = K_g(T) \quad (2.49)$$

および (2.45) で表わされる. (2.45) で, $X_{\text{FeO}_{1.464}}/X_{\text{FeO}} = [\text{FeO}_{1.464}]^{\text{f}}/[\text{FeO}]^{\text{f}}$ である. また, 理想気体を仮定して, (2.49) では, $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{H}_2} = [\text{H}_2\text{O}]^{\text{Degas}}/[\text{H}_2]^{\text{Degas}}$ であるので, (2.45)(2.49) から f_{O_2} を消去する.

まず,

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]^{\text{Degas}}}{[\text{H}_2]^{\text{Degas}}} \cong K_g(T) f_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}},$$

$$\frac{[\text{FeO}_{1.464}]^{\text{f}}}{[\text{FeO}]^{\text{f}}} = K_m(T) f_{\text{O}_2}^{\frac{0.464}{2}}.$$

ここで,

$$\ln K_m(T) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{1}{RT} \sum \Delta W_i X_i \quad (2.50)$$

である. したがって,

$$\frac{[\text{FeO}_{1.464}]^{\text{f}}}{[\text{FeO}]^{\text{f}}} = K_m(T) K_g(T)^{-0.464} \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]^{\text{Degas}}}{[\text{H}_2]^{\text{Degas}}} \right)^{0.464}. \quad (2.51)$$

この式から, $[\text{FeO}_{1.464}]^{\text{f}}$, $[\text{FeO}]$, $[\text{H}_2\text{O}]^{\text{Degas}}$ を消去する.

$$(2.46) - (2.47) + \frac{1}{2} \times (2.48) \text{ より,} \quad [\text{FeO}_{1.464}]^{\text{f}} = [\text{FeO}_{1.464}]^{\text{i}} + \frac{1}{0.464} [\text{H}_2]^{\text{Degas}}, \quad (2.52)$$

$$(2.52) - (2.46) \text{ より,} \quad [\text{FeO}]^{\text{f}} = [\text{FeO}]^{\text{i}} - \frac{1}{0.464} [\text{H}_2]^{\text{Degas}}, \quad (2.53)$$

$$(2.48) \text{ より,} \quad [\text{H}_2\text{O}]^{\text{Degas}} = ([\text{H}_2\text{O}]^{\text{i}} - [\text{H}_2\text{O}]^{\text{f}}) - [\text{H}_2]^{\text{Degas}}. \quad (2.54)$$

これらを (2.51) へ代入すると,

$$\frac{0.464 [\text{FeO}_{1.464}]^i + [\text{H}_2]^{\text{Degas}}}{0.464 [\text{FeO}_{1.464}]^i - [\text{H}_2]^{\text{Degas}}} = K_m(T)K_g(t)^{-0.464} \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]^i - [\text{H}_2\text{O}]^f - [\text{H}_2]^{\text{Degas}}}{[\text{H}_2]^{\text{Degas}}} \right)^{0.464} . \quad (2.55)$$

ここで, H_2O はすべて脱ガスすると考え, $[\text{H}_2\text{O}]^f = 0$ とする. (2.55) の左辺は $[\text{H}_2]^{\text{Degas}}$ の単調増加関数, 右辺は $[\text{H}_2]^{\text{Degas}}$ の単調減少関数である. これは二分法で数値的に解くことができる. そして, $[\text{H}_2\text{O}]^{\text{Degas}}/[\text{H}_2]^{\text{Degas}} = f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{H}_2}$, および (2.52)(2.53) より,

$$[\text{H}_2\text{O}]^{\text{Degas}} = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2}} [\text{H}_2]^{\text{Degas}} . \quad (2.56)$$

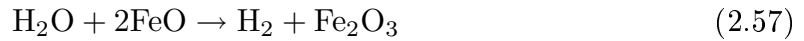
$$[\text{FeO}_{1.464}]^f = [\text{FeO}_{1.464}]^i + \frac{1}{0.464} [\text{H}_2]^{\text{Degas}} , \quad (2.52)$$

$$[\text{FeO}]^f = [\text{FeO}]^i - \frac{1}{0.464} [\text{H}_2]^{\text{Degas}} . \quad (2.53)$$

2.5 脱ガスフラックスおよび進化のモデル

2.5.1 一般論

酸化還元反応



における質量保存を考える. これは, 脱ガスする H_2 とマントル中で生成される Fe_2O_3 が等モル数であることを表わしている. したがって, マントル組成と脱ガスフラックスの関係は,

$$\frac{d[\text{Fe}_2\text{O}_3]_{\text{mantle}}}{dt} = D_{\text{H}_2} , \quad (2.58)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{FeO}]_{\text{mantle}}}{dt} = D_{\text{H}_2} , \quad (2.59)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]_{\text{mantle}}}{dt} = D_{\text{H}_2\text{O}} + D_{\text{H}_2} - R_{\text{H}_2\text{O}} . \quad (2.60)$$

ここで, $[i]_{\text{mantle}}$ はマントル中の成分 i の総モル数, D_i , R_i , はそれぞれ成分 i のマントルからの単位時間当たりの脱ガス量 (モル数) とプレートの沈み込みによるマントルへの流入量 (モル数) を表わしている (図 6). ここで, 海水量が不変という仮定 (*Kasting and Holm, 1992*) を用いて,

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = R_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.61)$$

とする. この場合, 式 (2.58) ~ (2.60) は,

$$\frac{d[\text{Fe}_2\text{O}_3]_{\text{mantle}}}{dt} = D_{\text{H}_2} , \quad (2.62)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{FeO}]_{\text{mantle}}}{dt} = D_{\text{H}_2} , \quad (2.63)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]_{\text{mantle}}}{dt} = D_{\text{H}_2} . \quad (2.64)$$

これらを時間積分することで, マントル組成および脱ガスフラックスの進化が分かる.

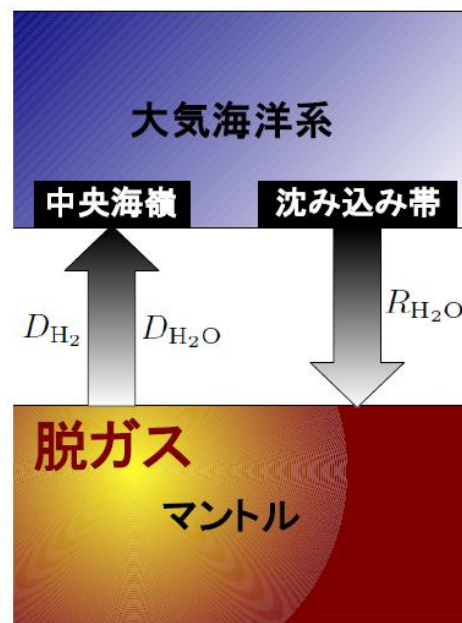


図6 大気海洋系 - マントル間の水循環モデルの概念図.

2.5.2 マントル温度およびマグマ生産率が一定の場合

(2.62) ~ (2.64) を計算するに際して, 時間変化は現在から過去へ向かって解くこととする. なぜなら, 現在のマントル物質の組成および温度, Fe_2O_3 の濃度, 海洋地殻生産率のいずれも, 誤差はあるが観測データが存在するからである. そこで, まずは, 温度およびマグマ生産率 (海洋地殻生産率) が一定の場合を考える. 現在の海洋地殻拡大率およびマントルの平均温度は, 観測から $6.0 \times 10^{16} \text{ g/yr}$ (高橋, 1997), 1280°C と推定されている.

現在の Fe_2O_3 濃度は, マントルにおける重量 % で $0.1 \sim 0.4$ (Canil *et al.*, 1994) という推定を用いる. H_2O は不確実性が高いが, 現在マントル中には海水量の約 10 倍存在するという推定 (Hirth and Kohlstedt, 1996) より, $0.15 \text{ wt}\%$ とする.

2.5.3 マントル温度およびマグマ生産率を変化させた場合

さらに、温度およびマグマ生産率の時間変化も考慮する。Richter (1988) によると、太古代初期におけるマントルの平均温度は現在よりも $100 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 高いと推定されている。本研究では、40 億年前が現在よりも 200 K 高く、時間と共に一定の割合で冷却したと仮定する。それを定式化すると、温度 $T \text{ [K]}$ 、" 現在から過去に遡った " 時間を TIME [yr] とすると、

$$t \text{ [K]} = (5.0 \times 10^{-8}) \text{ TIME [yr]} + 1553 \quad (2.65)$$

となる (図 7 左)。

また、プレートの拡大率が不変とすると、マグマ生産率は、温度が高いほど中央海嶺下のより深部から部分融解が起こるようになるため増加する。そして、温度が $1553 \sim 1753 \text{ K}$ の範囲では、温度とほぼ線形の関係にある。マグマ生産率を M_{magma} とすると、そのマントル温度との関係は

$$M_{\text{magma}} \text{ [g/yr]} = (1.36 \times 10^{-2} M_{\text{magma}}^{\text{Present}}) t \text{ [K]} - 20.1 M_{\text{magma}}^{\text{present}} \quad (2.66)$$

と表わされる (図 7 右)。

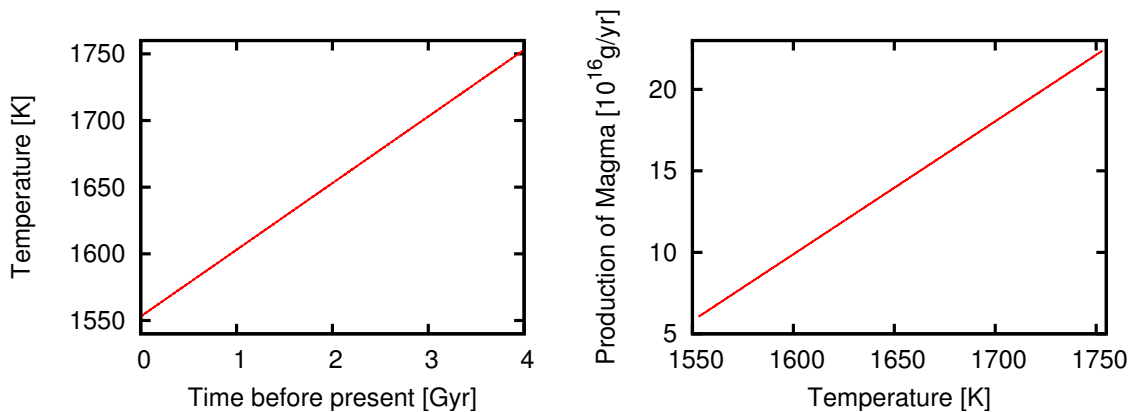


図 7 (左) 計算で用いる単純化したマントルの平均温度の時間変化。Richter (1988) によると、太古代初期は現在よりも $100 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 高いと推定されているので、40 億年前が現在よりも 200 K 高く、一定の変化をしたと仮定した。(右) 温度とマグマ生産率の関連付け。MaKenzie and Bickle (1988) から、 $1553 \sim 1753 \text{ K}$ の範囲では、線形の関係にあると仮定した

2.6 モデル・パラメータ

本研究で用いたパラメータを図 4 に示した。

マンツルの組成は、上部マンツルの代表的な組成を表わすと考えられる KLB-1 に、 Fe_2O_3 濃度、 H_2O 濃度を変数として与えた。境界条件として、 Fe_2O_3 濃度と H_2O 濃度には、現在の推定値を与えた。

マンツルの温度は、現在値を 1553 K、40 億年前を 1773 K として一定の割合で冷却したと考えた。マグマの生産率は、現在値を 6.0×10^{16} g/yr として、40 億年間一定の割合で変化したと考えた。 FeO と MgO の固液分配係数 K_D は実験値から、0.30 ~ 0.37 とした。

表 4 本研究で用いたモデル・パラメータ

マンツル組成	KLB + (Fe_2O_3 , H_2O)
マンツル中の Fe_2O_3	(現在値) = 0.1 ~ 0.4 wt%
マンツル中の H_2O	(現在値) = 0.15 wt%
マンツルの平均温度	(現在値) = 1553 K
海洋地殻生産率	(現在値) = 6.0×10^{16} g/yr
分配係数 K_D	0.30 ~ 0.37

3 計算結果および考察

3.1 マントル物質の融解によるマグマの組成

KLB-1 組成のマントル物質を融解してできるマグマの組成を図 8 に示す。ここでは、 Fe_2O_3 が 0.4 wt% の場合を示した。マグマ組成は温度依存性が強いことが分かる。

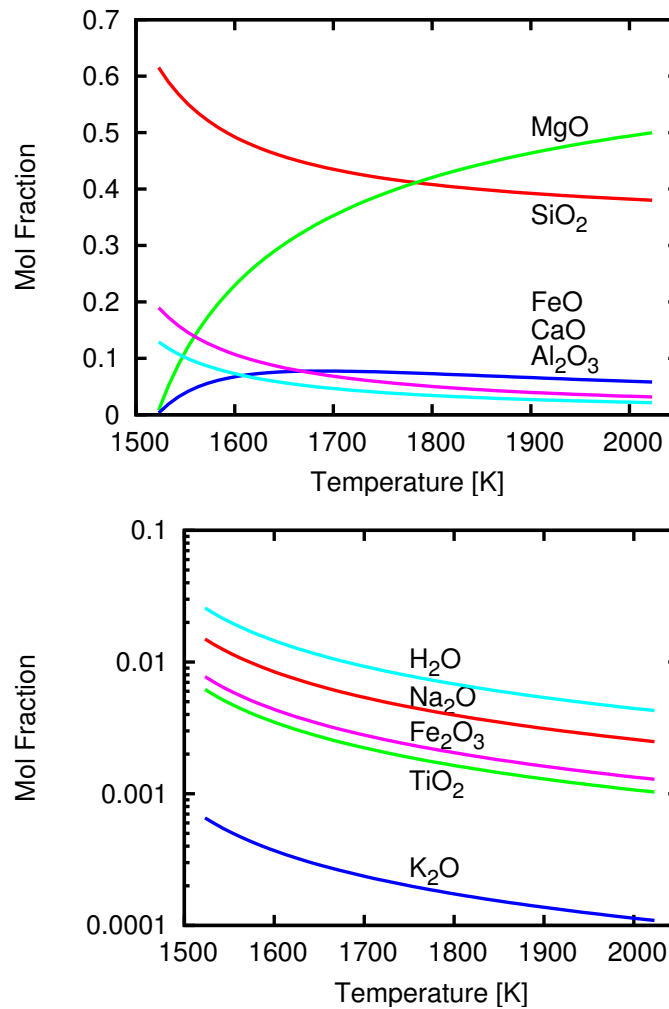


図 8 マントル物質を融解させたときのマグマの組成。マントル物質は、KLB-1 に H_2O および Fe_2O_3 をパラメータとして加えた。ここでは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.4$ wt%, $\text{H}_2\text{O} = 0.15$ wt% の場合を示した。

また、マグマ中の FeO と MgO のモル分率の分配係数 K_D に対する依存性を示したものが図 9 である。実験データより、 $K_D = 0.30 \sim 0.37$ の範囲で計算した。図 9 から、依存性は殆んどないと思わせることが分かる。これ以降は $K_D = 0.30$ として計算を行う。

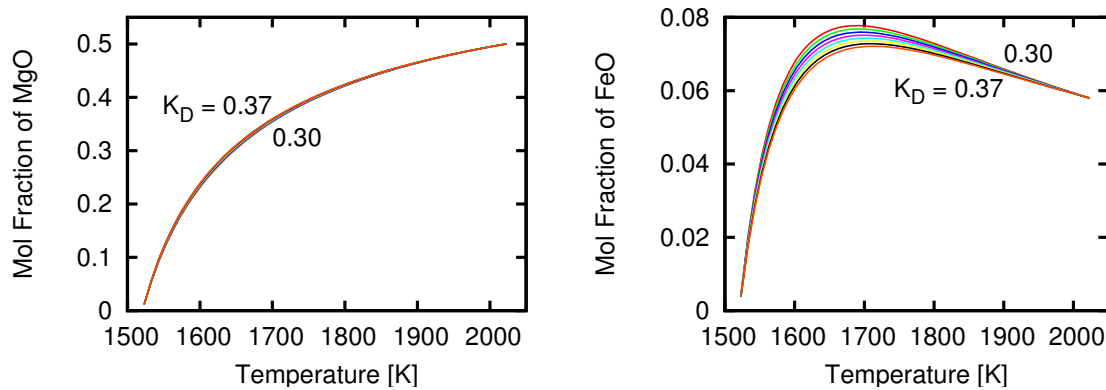


図 9 MgO (左) と FeO (右) のモル分率の分配係数依存性. $K_D = 0.30 \sim 0.37$ の場合を示した。

3.2 脱ガス気体の組成およびフラックス

脱ガスする H_2 と H_2O が、温度および FeO と Fe_2O_3 の濃度比にどのように依存するかを示した。温度は 1523 ~ 2023 K の範囲を示した。マントル中の Fe_2O_3 濃度が、0.00004, 0.004, 0.04, 0.4 wt% の場合について計算した。

図 10 (上) は、マグマ中の FeO と Fe_2O_3 のモル分率の比である。はじめに与えた Fe_2O_3 濃度の違いがモル分率の違いに反映されている。1600 K 以下で比が急減しているのは、マグマ中の FeO のモル分率が急減するからである (図 8)。

図 10 (下) は、マグマと共存する H_2 と H_2O のフガシテの比である。図 10 (上) と対応させると、FeO に対して Fe_2O_3 が多ければ多いほど、 H_2O に対して H_2 のフガシテが低い。すなわち、 H_2O に対して H_2 として脱ガスする割合が低いことを示している。

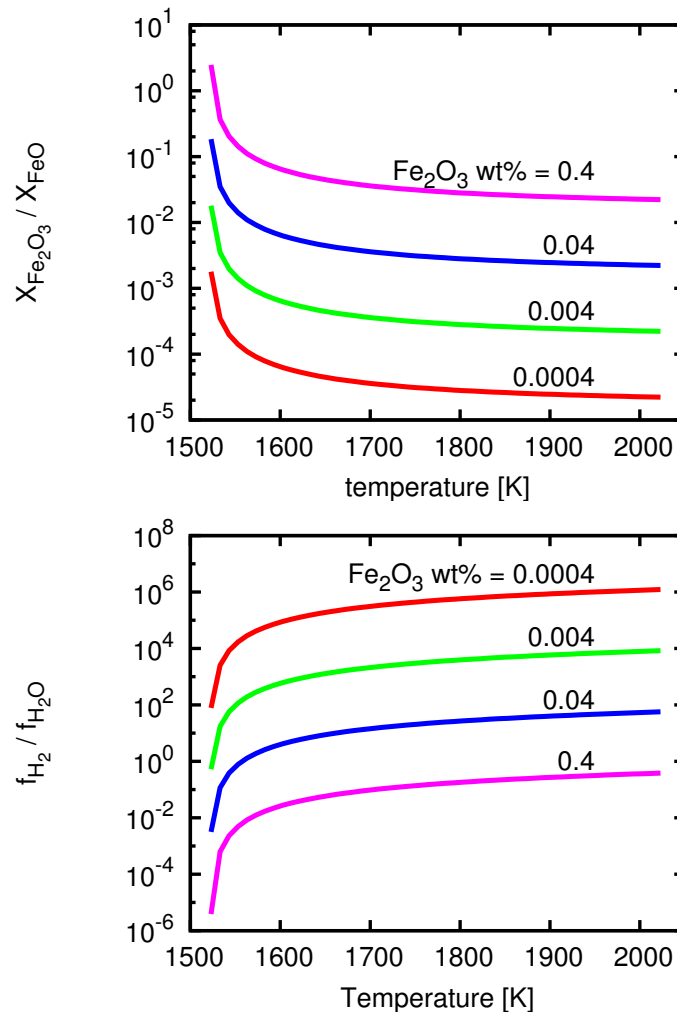


図 10 FeO 濃度を一定にして Fe₂O₃ 濃度を変えた場合の, FeO と Fe₂O₃ のモル分率の比 (上), それに対応する H₂ と H₂O のフガシティの比 (下).

3.3 マントルの酸化還元状態および H₂ の脱ガスフラックスの進化

3.3.1 マントルの平均温度が一定の場合

マントルの平均温度が、現在値 1280°C で 40 億年間一定とした場合の計算を行った。マントル中の Fe₂O₃、H₂O の重量 %、および、H₂ の脱ガスフラックスの進化を、各々図 11 に示した。また、マントル中の FeO、Fe₂O₃、H₂O の進化をセットにして描いた (図 12)。

過去に向かって、マントル中の Fe₂O₃ は減少し、H₂O は増加し、脱ガスする H₂ フラックスは増加している。また、マントル中の H₂O の増加率は Fe₂O₃ 濃度の変化率に比例していることが分かる。Fe₂O₃ の現在値が低いほど、その変化率は大きい。これは、Fe₂O₃ 濃度が低いほど脱ガス気体組成が還元的になり、 $2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$ の反応が進みやすくなるためである。

40 億年間の変化率が最も大きい、Fe₂O₃ 濃度の現在値が 0.1% の場合、40 億年前のマントル中の Fe₂O₃ 濃度と H₂O 濃度は、それぞれ 0.0864% と 0.1514% となる。そして、H₂ の脱ガスフラックスは、40 億年前の 8.6×10^{11} mol/yr から現在の 7.7×10^{11} mol/yr へと変化した。つまり、マントルが等温でマグマ生成率が不変だとすると、現在と初期地球ではそれほど H₂ の脱ガスフラックスに変化は起きないことになる。この変化量の大きさについては、次節で、マントル温度とマグマ生産率が変化する場合との比較で再び取り上げる。

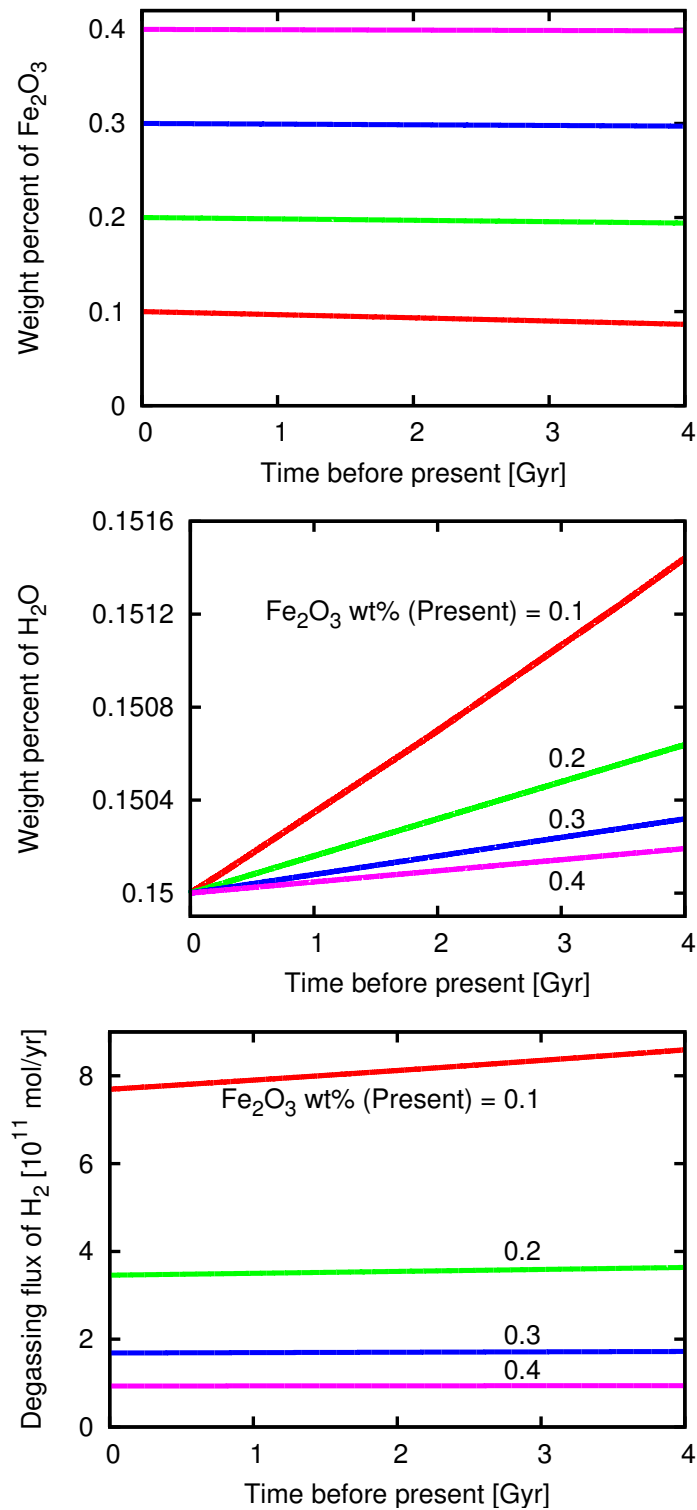


図 11 マントル温度を一定としたときの、マントル中の Fe_2O_3 濃度 (上) と H_2O 濃度 (中) の進化. および, H_2 (下) の脱ガスフラックスの進化.

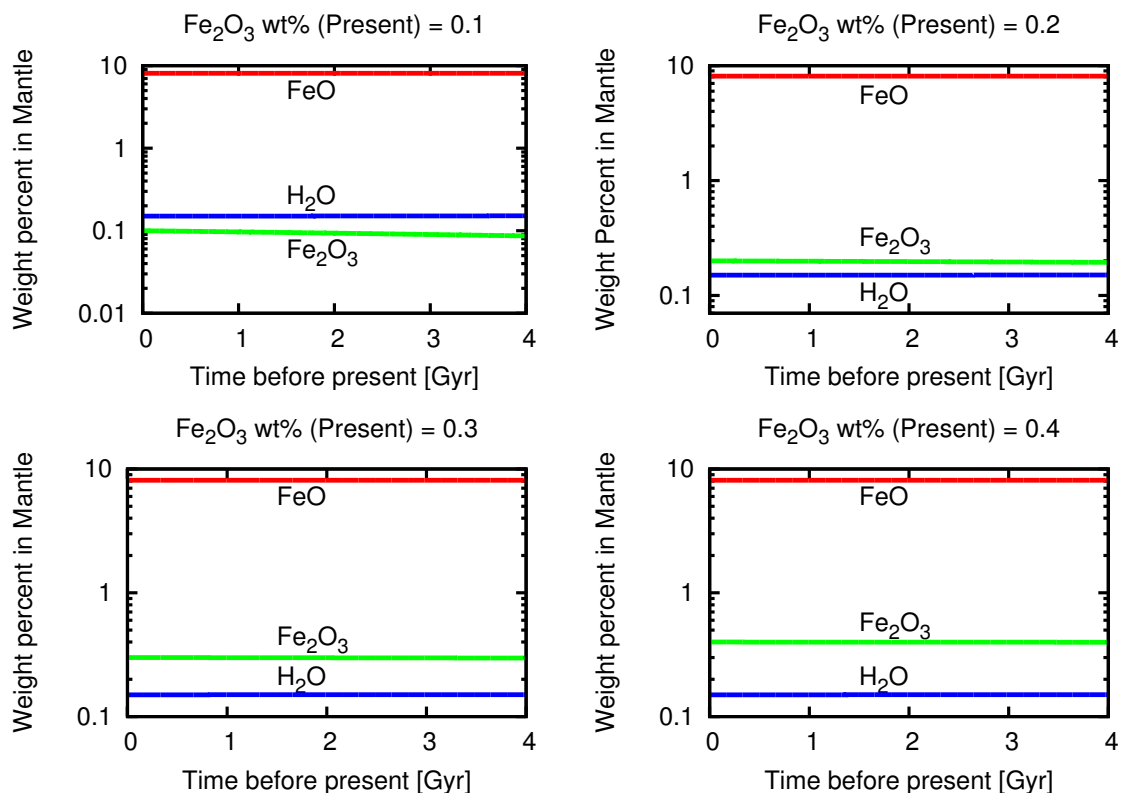


図 12 温度を一定としたときの、マントル中の FeO, Fe₂O₃, H₂O 濃度の進化. 上段左から下段右に向かって、現在の Fe₂O₃ 重量 % = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 の場合.

3.3.2 マントルの温度が変化する場合

マントルの平均温度が、40 億年前から現在まで一定の変化率で 200 K 低下した場合の計算結果について説明する。マントル中の Fe_2O_3 、 H_2O 濃度、および脱ガスする H_2 フラックスの進化を、図 13 に示した。また、参考のために、マントル中の FeO 、 Fe_2O_3 、 H_2O 濃度の進化をセットで描いた (図 14)。

温度が一定である場合 (図 11) と同様に、 Fe_2O_3 濃度の現在値が低いほど、その変化率は高くなる。そして、その変化率は温度が一定の場合と温度が変化する場合では大きく異なっている。これは、マグマ生産率が温度と伴に上昇することで、 $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$ の反応がより進むためである。

現在の Fe_2O_3 濃度が観測的下限值に近い 0.1 wt% の場合、40 億年前のマントル中の Fe_2O_3 濃度は 0.04 wt%、 H_2 の脱ガスフラックスは、 6.5×10^{12} mol/yr と現在値 7.8×10^{11} mol/yr の約 10 倍の値が得られた。これは、大気圧で 45 気圧分の H_2 が脱ガスしたことに相当する。また、マントル中の H_2O 濃度は、現在値が 0.15 wt%、40 億年前が 0.157 であった。これは、40 億年間で 0.4 海洋質量の H_2O がマントルから失われたことに相当する。

現在の Fe_2O_3 濃度が観測的上限值に近い 0.4 wt% の場合、40 億年前のマントル中の Fe_2O_3 濃度は 0.38 wt%、 H_2 の脱ガスフラックスは、 2.67×10^{12} mol/yr と現在値 0.095×10^{11} mol/yr の約 30 倍の値が得られた。これは、大気圧で 120 気圧分の H_2 が脱ガスしたことに相当する。また、マントル中の H_2O 濃度は、現在値の 0.15 wt% に対して 40 億年前は 0.152 であった。これは、40 億年間で 0.15 海洋質量の H_2O がマントルから失われたことに相当する。

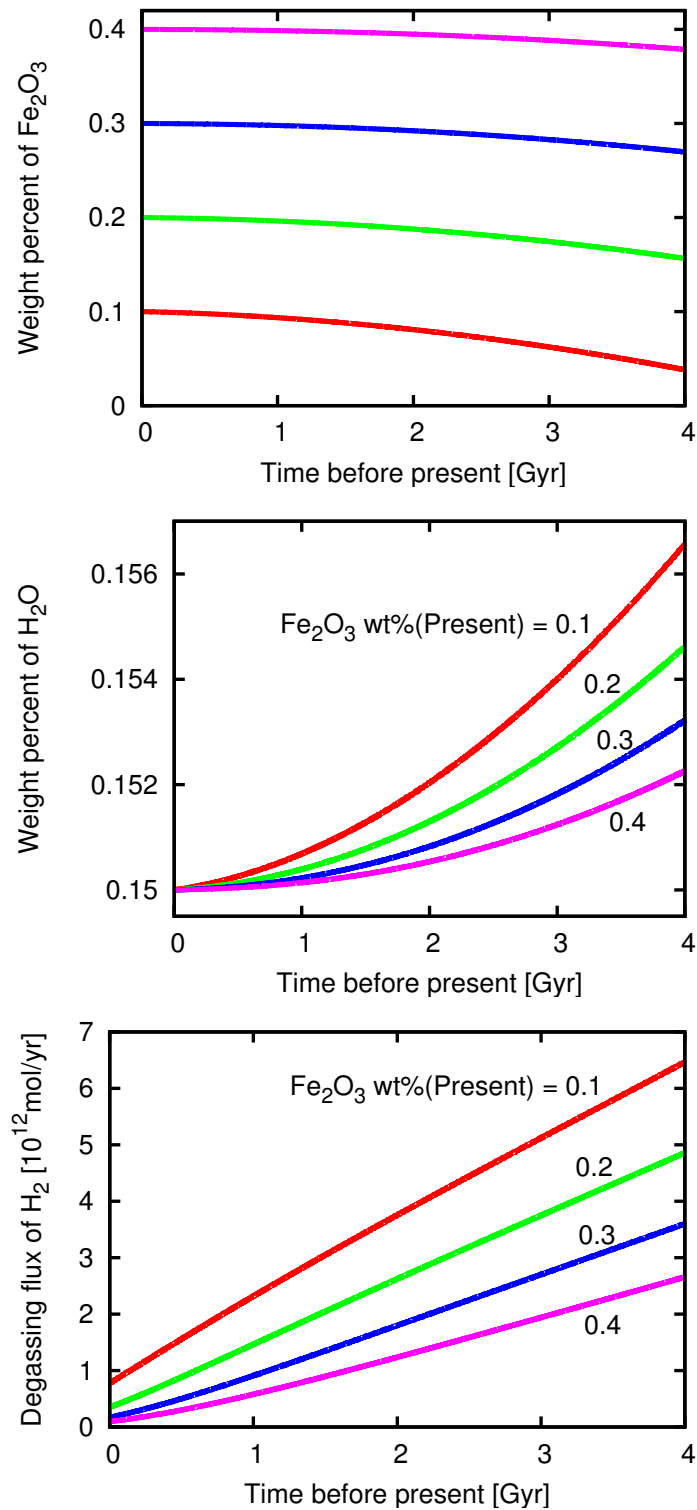


図13 マントル温度を変化させたときの、マントル中の Fe₂O₃ 濃度 (上) と H₂O 濃度 (中) の進化. および, H₂ (下) の脱ガスフラックスの進化.

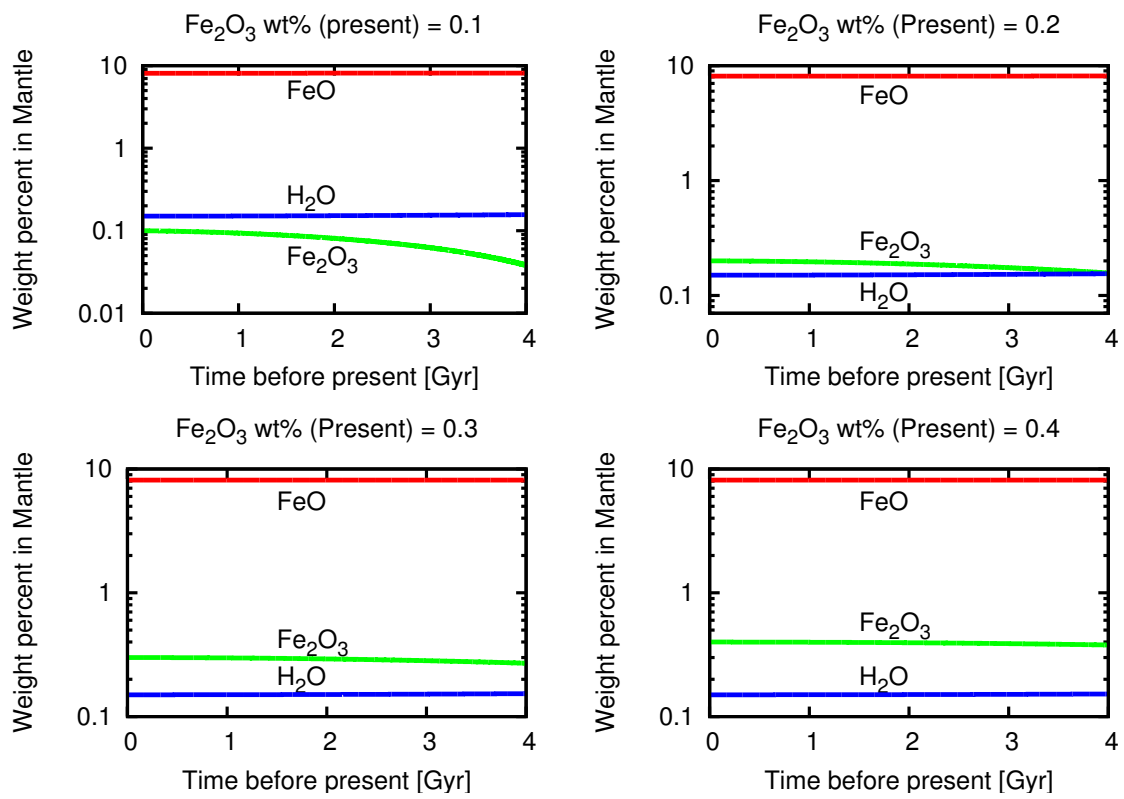


図 14 温度を変化させたときの、マントル中の FeO, Fe₂O₃, H₂O 濃度の進化. 上段左から下段右に向かって、現在の Fe₂O₃ 重量 % = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 の場合.

3.4 大気中の H₂ 濃度

以上の結果から得られた H₂ の脱ガスフラックスを, 宇宙空間への散逸フラックスと照らし合わせ, 地球大気中の H₂ 分圧を推定する.

Tian et al. (2005) によると, 宇宙空間への H₂ の脱ガスフラックスは, 均質圏界面における水素濃度と太陽の極端紫外線フラックスの関数である (図 15). 彼らの結果から, H₂ の脱ガスフラックスと, 散逸フラックスのつりあう水素濃度を求めると, 40 億年前の地球大気中では 2 ~ 50 vol% と求まる. ただし, ここでは太陽極端紫外線のフラックスが現在値の 1 ~ 5 倍であったと仮定した. また, 当時の大気には遊離酸素はほとんど存在せず, 水素分子や水素原子が大気中で酸化されて水分子になる過程は無視した. これは, 地質学的に推定される当時の地球大気中の低い酸素分圧と矛盾しない仮定である. マントルからの活発な H₂ の脱ガスによって, 初期地球の大気は高濃度の H₂ を含む状態に保たれていたのかもしれない.

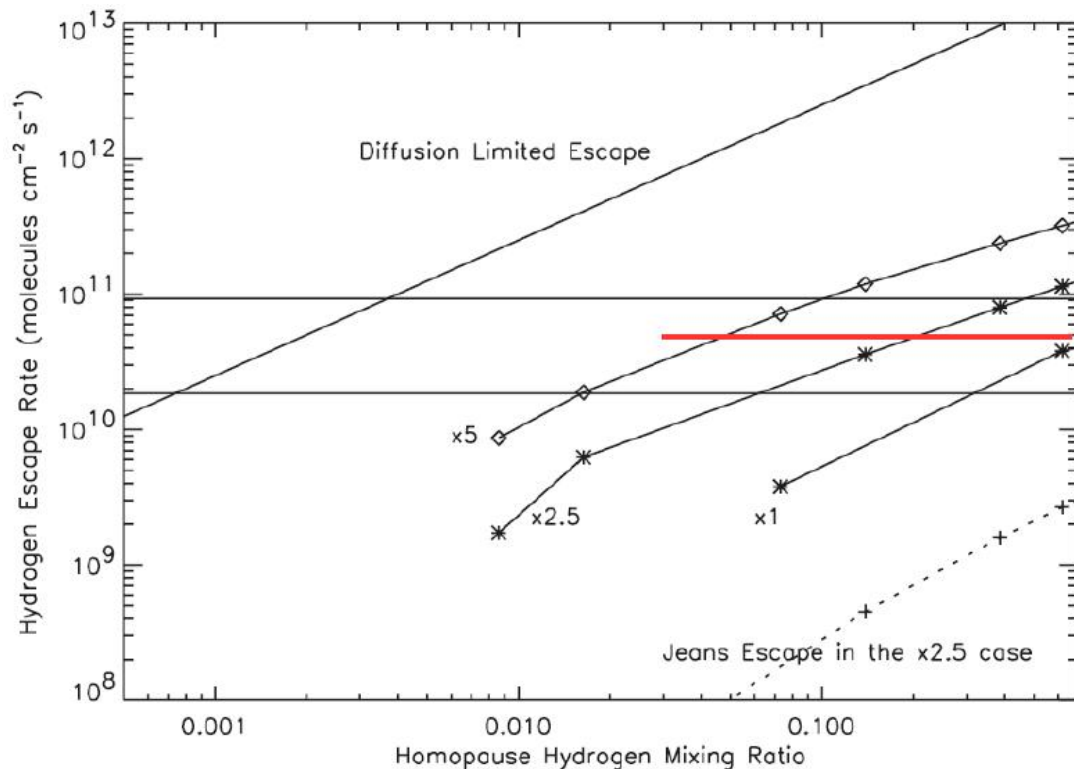


図 15 宇宙空間への H₂ の散逸率と, 大気中の H₂ 濃度 (*Tian et al., 2005*). 赤線は, Fe₂O₃ 濃度の現在値が 0.1 の場合の, 40 億年前の脱ガスフラックスを表わしている.

4 まとめ

本研究では、最も豊富に存在する親気性元素である H と O に着目して、大気海洋系への H_2 と H_2O の脱ガスフラックスをマントル組成の変化も考慮して定量的に見積もる数値モデルを構築した。

脱ガスの場合は、地球上で最もマグマ生産率が高い中央海嶺とした。脱ガス気体の成分には H_2 と H_2O のみを考え、その量比はマントルが融解して生成されるマグマの化学平衡計算から求めた。そこで考慮する化学反応式は $H_2O + 2FeO \leftrightarrow H_2 + Fe_2O_3$ である。マントルの組成には、現実的な上部マントル組成を与え、また時間と共に変化するマントル中の Fe_2O_3 と H_2O の濃度の現在値には、観測で制約されている値を与える。マグマ生産率は海洋地殻生産率と等しいとして、マントルの組成および脱ガスフラックスの時間変化を求めた。その際に、マントル温度およびマグマ生産率の時間変化も考慮する。このとき、海水量が不変という仮定 (*Kasting and Holm, 1992*) をおき、マントルから脱ガスする H_2O 量と沈み込みによる H_2O のマントルへの流入量が等しいと見なした。この場合、マントル中の H_2O 量の時間変化は脱ガスした H_2 量の積分値と等価である。

脱ガスする気体の組成と、マントル中の FeO と Fe_2O_3 の量比の関係を調べると、相対的に Fe_2O_3 が少ないほど、 H_2 / H_2O 比が高くなる。マントル中の Fe_2O_3 濃度の現在値には不確定性がある。 Fe_2O_3 濃度が観測的下限值に近い 0.1 wt% の場合、40 億年前のマントル中の Fe_2O_3 濃度は 0.04 wt%, H_2 の脱ガスフラックスは 6.5×10^{12} mol/yr と現在値 7.8×10^{11} mol/yr の約 10 倍の値が得られた。また、40 億年間で 0.4 海洋質量の H_2O がマントルから失われた。現在の Fe_2O_3 濃度が観測的上限值に近い 0.4wt% の場合、40 億年前のマントル中の Fe_2O_3 濃度は 0.38 wt%, 脱ガスする H_2 フラックスは 2.7×10^{12} mol/yr と現在値 0.95×10^{11} mol/yr の約 30 倍の値が得られた。また、40 億年間で 0.15 海洋質量の H_2O がマントルから失われた。

宇宙空間への散逸フラックス (*Tian et al., 2005*) と脱ガスフラックスを釣り合わせると、大気中の H_2 濃度は、40 億年前には 2 ~ 50 vol% であった可能性がある。以上の結果は、地球史の初期では、大気は現在よりも還元的であったことを示唆する。

5 謝辞

本研究を遂行するにあたり、惑星物理学研究室の倉本圭助教授には多大なるご指導を受け賜りました。その類稀なる能力によって、平凡な私でも、地球惑星科学の世界を垣間見ることができました。何度も挫けそうになった私を最後まで暖かく励まして頂き、誠に感謝しております。

また、研究やコンピュータ全般に関して、惑星物理学研究室および地球流体力学研究室の皆さんには、大変お世話になりました。特に、惑星物理学研究室の山田学氏、光田千紘氏、小松研吾氏、福井隆氏、大石尊久氏、広瀬祐輔氏、地球流体力学研究室の森川靖大氏、土屋貴志氏には、常日頃からご指導受けました。この場を借りて、御礼申し上げます。

6 参考文献

1. Hart, M. H., 1978, The Evolution of the Atmosphere of the Earth, *Icarus*, 33, 23-29.
2. Hirth, G., Kohlstedt, D. L., 1996, Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere, *Earth and Planetary Science Letters*. 144, 93-108. 1996,
3. Holland, H. D., 2002, Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, Vol.66, No.21, pp. 3811-3826.
4. Kasting, J. F., 1993, Earth's Early Atmosphere, *Science*, Vol.259, No.5097, pp.920-926.
5. Kasting, J. F., Catling, D., 2003, Evolution of a Habitable Planet, *Annual Rev. of Astronomy and Astrophysics*, 41, 429-463
6. Kasting, J. F., Holm, N. G., 1992, What determines the volumes of the oceans?, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 109, 507-515.
7. Kress, V. C., Carmichael. I.S.E., 1988, Stoichiometry of the iron oxidation reaction in silicate melts, *American Mineralogist*, Vol.73, p1267-1274.
8. Kress, V. C., Carmichael. I.S.E., 1991, The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108, 82-92.
9. Kuramoto, K., Matsui, T., 1996, Partitioning of H and C between the mantle and core during the core formation in the Earth: Its implications for the atmospheric evolution and redox state of early mantle, *Journal of Geophysical Research*, Vol.101, pp.14909-14932.
10. MaKenzie, D. P., 1988, The Volume and Composition of Melt Generated by Extension of the Lithosphere, *Journal of Petrology*, Vol.29, part.3, pp.625-679.
11. Chase, Jr. M. W., 1998, NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, PartII, p.1324.
12. Richter, F. M., 1988, A major change in the thermal state of the Earth at the Archean-Proterozoic boundary: Consequences for the nature and preservation of continental lithosphere. *J. Petrol., Spec. Lithosphere Issue*, 39-52.

13. Takahashi, E. et al., 1993, , Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 342,
14. 高橋栄一, 1997, マントルダイナミクス III 物質, 岩波講座 地球惑星科学 10, 地球内部ダイナミクス, 岩波書店,
15. Tajika, E., Matsui, T., 1993, Evolution of Terrestrial Planet, Origin of Earth, Oxford Univ. Press.
16. 巽好幸, 1995, 沈み込み帯のマグマ学, 東京大学出版, p186.