

マントルから脱ガスする気体の 酸化還元度の進化

地球大気の進化を理解するために

佐古孝介

惑星物理研 M2

DM2ゼミ 2006/12/04

目次

- 背景
- 本研究
 - 手法
 - 計算結果と考察
 - 今後の目標

背景

- 地球大気組成の進化
 - 地質学的証拠から還元的→酸化的
 - O₂増加
 - 初期地球の大気
- 生命の起源
- 物質循環
- 脱ガス

大気中主要元素の 酸化還元状態

	還元型	酸化型
H	H ₂	H ₂ O
C	CH ₄ 、CO	CO ₂
N	NH ₃	N ₂
S	H ₂ S	SO ₂ 、S

(酒井均「地球と生命の起源」より)

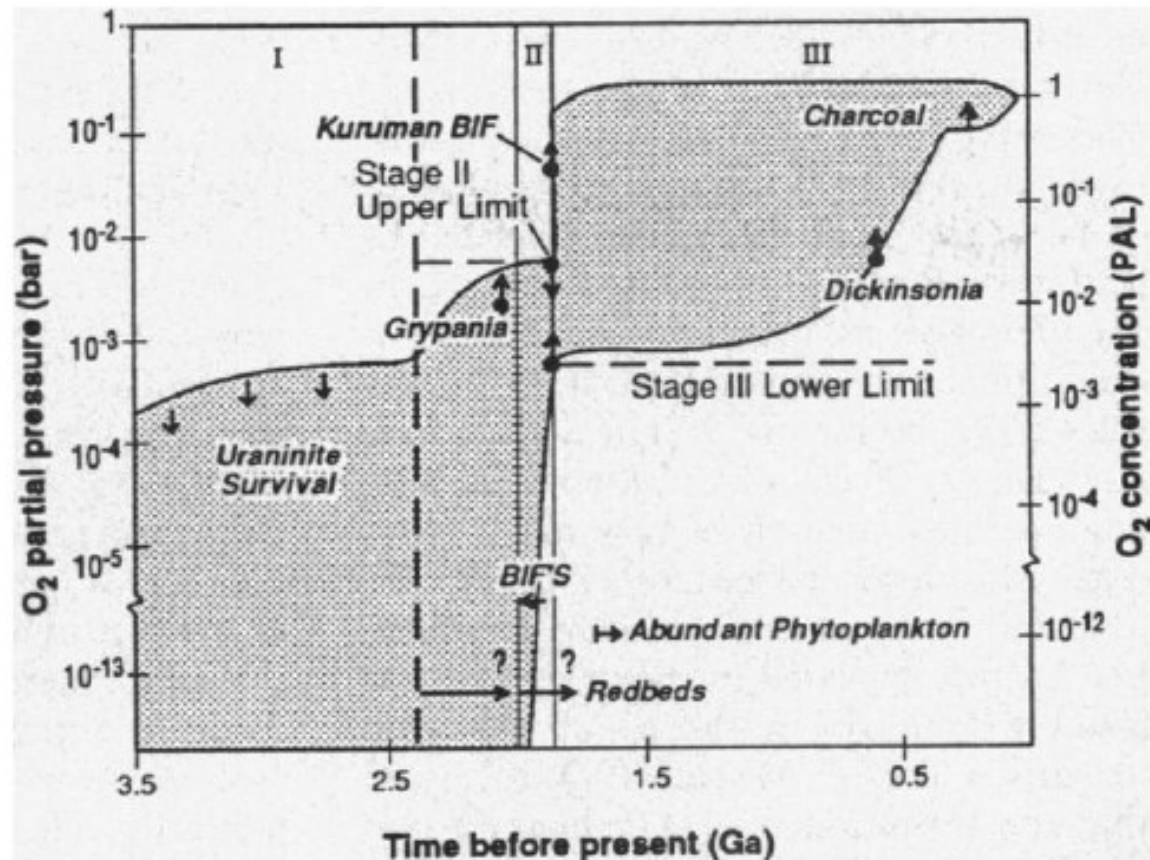
酸化と還元の定義

	酸化	還元
定義1	0を得る	0を失う
定義2	Hを失う	Hを得る
定義3	eを失う	eを得る

(3が普遍的な定義)

地球の大気O₂分圧の推定

Fig. 4. Estimated change in atmospheric O₂ levels over geologic time. The shaded area represents the range of O₂ concentrations permitted by the data. The solid vertical lines represent the most likely dates for the transitions between stages. The dashed vertical line at 2.4 Ga indicates a possible earlier date for the beginning of stage II that is consistent with some disputed redbed data (77) and with the early appearance of *Grypania*. The dashed horizontal lines show the theoretical limits on the partial pressure of O₂ (pO_2) derived from the three-box model. The upper limit on Archean pO_2 from uraninite survival is derived from equation 7.30 of (26) for CO₂ partial pressures from Fig. 2. The point labeled "Kuruman BIF" is a lower limit on pO_2 based on a paleoweathering rate analysis (81). The lower limits on Late Proterozoic and Phanerozoic pO_2 labeled "Dickinsonia" and "Charcoal" are from (83) and (84), respectively. The arrow labeled "Abundant Phytoplankton" is from (34). Other constraints on pO_2 are described in the text.



theoretical limits on the partial pressure of O₂ (pO_2) derived from the three-box model. The upper limit on Archean pO_2 from uraninite survival is derived from equation 7.30 of (26) for CO₂ partial pressures from Fig. 2. The point labeled "Kuruman BIF" is a lower limit on pO_2 based on a paleoweathering rate analysis (81). The lower limits on Late Proterozoic and Phanerozoic pO_2 labeled "Dickinsonia" and "Charcoal" are from (83) and (84), respectively. The arrow labeled "Abundant Phytoplankton" is from (34). Other constraints on pO_2 are described in the text.

(kasting,1993)

初期の地球大気

- 酸化的案
 - 酸化的late veneer (Wanke et al., 1984)
 - マントル組成が現在と変わらない (Holland, 1984)
- 還元的案
 - 均一集積 (Kuramoto and Matsui, 1996)
 - 大気は還元的、マントルには大量の H_2O
 - H_2 の散逸で徐々に酸化的に

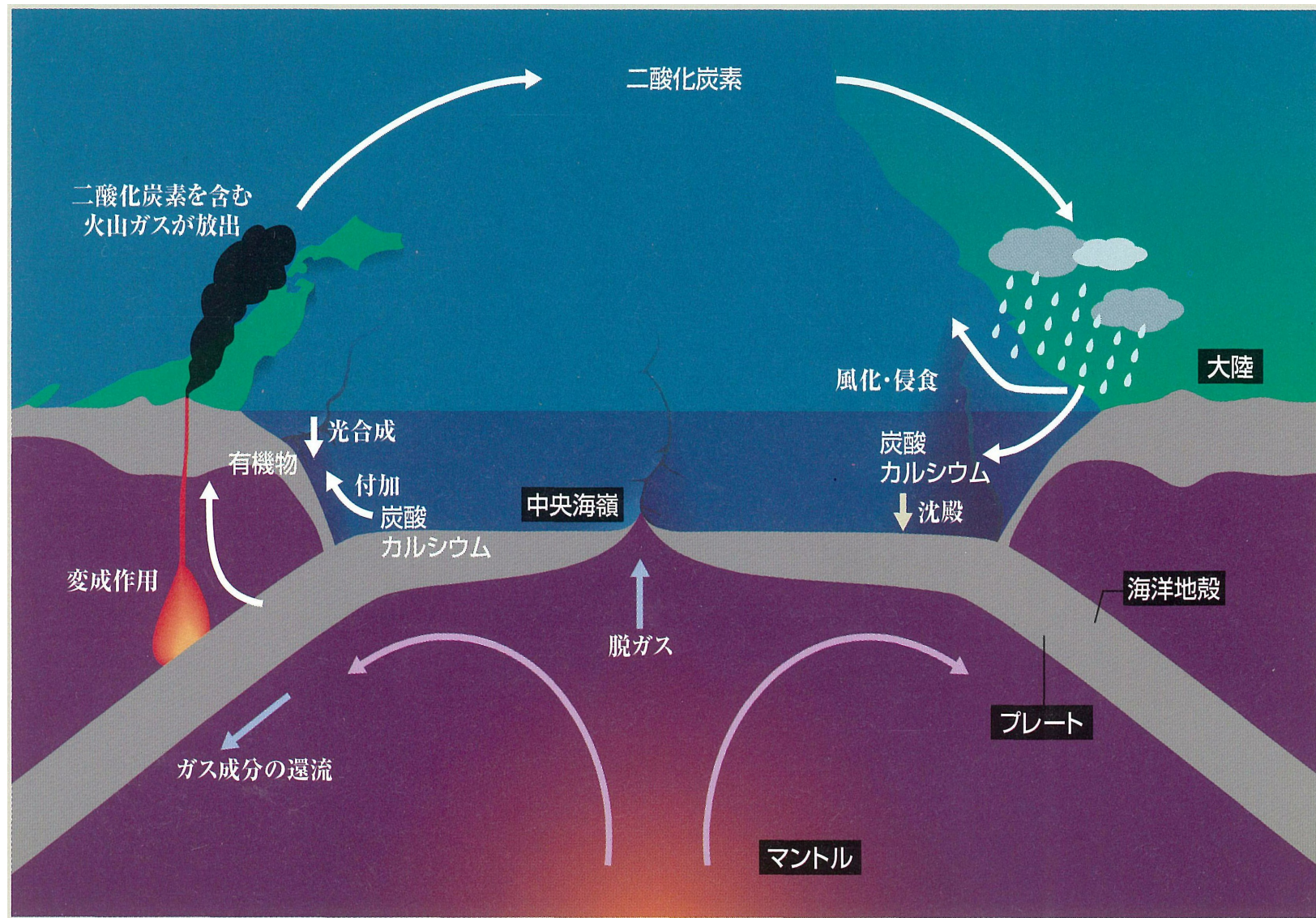
生命の起源

- 地球形成後、数～十億年
- 化学進化によって誕生
 - 還元的大気組成の方が有利（ミラーの実験）
- いつまで大気は還元的大気なのか？

物質循環

- 大気CO₂量
 - 炭素循環 (Tajika and Matsui, 1992)
- 大気の酸化還元度 - 本研究
 - 還元型分子種の供給は脱ガス、消失は宇宙空間への散逸、光合成起源のO₂との反応
 - 今回は供給部分を押さえる

炭素循環



(田近英一, 地球大進化2, 2004)

脱ガス

- 脱ガスする場 ー 中央海嶺、ホットスポット、島弧
- 中央海嶺が最も大きな寄与

中央海嶺 総マグマ生成率=21km³/年

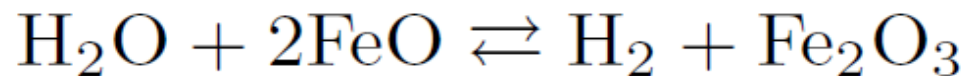
沈み込み帯・島弧 2.9～8.6km³/年

ホットスポット 1.9～4.0km³/年

地表・海洋底への噴出率はそれぞれこの 1/5 程度

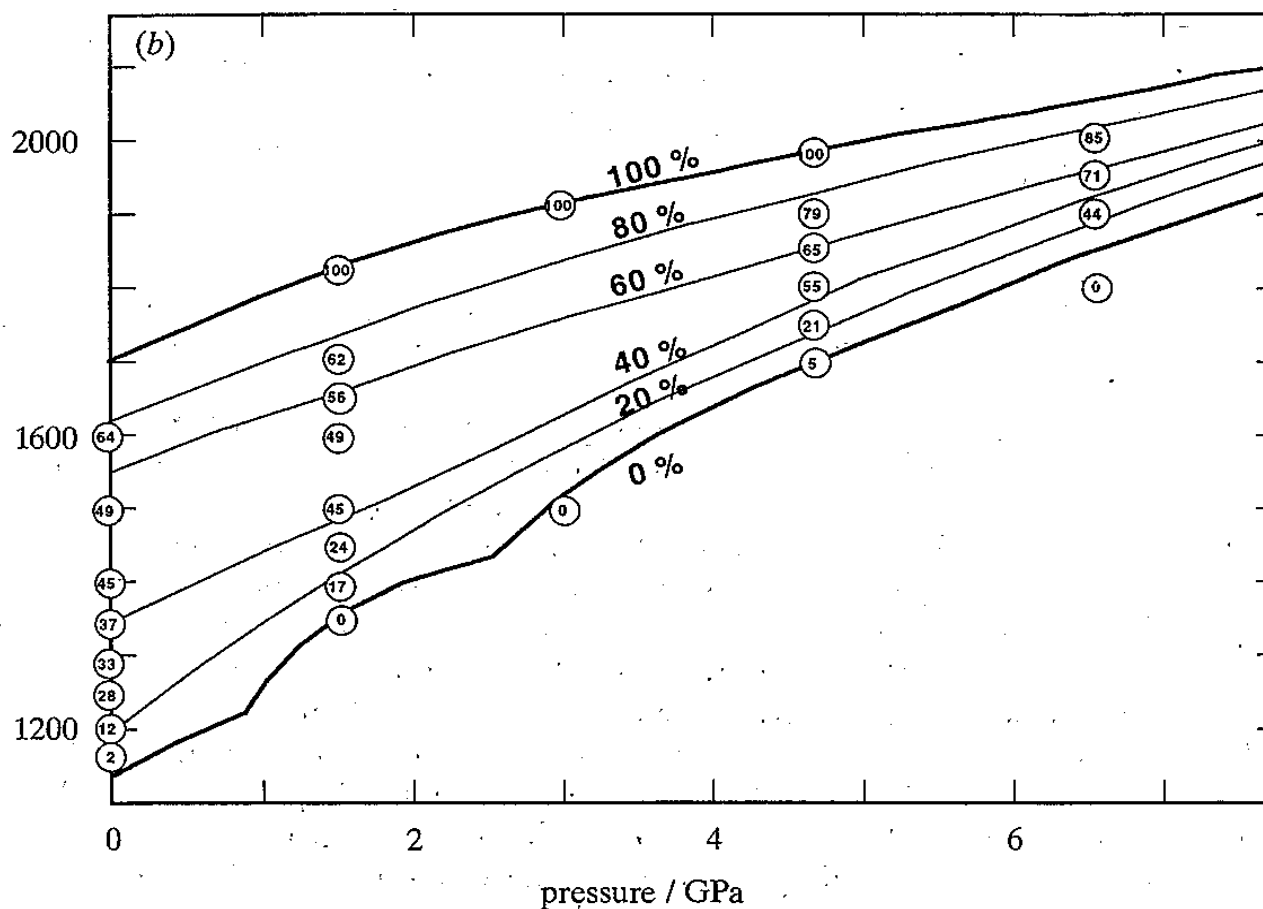
<http://www.ep.sci.hokudai.ac.jp/~keikei/chigaku1/arch2006/No08.pdf>

- 中央海嶺の脱ガスの仕組みー減圧融解
- ガスの組成はマグマとの化学反応で決まる



減圧融解

- 中央海嶺では、プレートの拡大を補償する上昇流のため減圧融解が生じる



KLB-1の相図－融解実験データ(Takahashi et al., 1993)

脱ガス気体の組成

- 現在は酸化的
 - マントル中にFe(III)が多く、温度が比較的低い

表 3.1 火山ガスの化学組成

No.	火 山	岩 石	温 度 (K)	組 成(mol%)							
				H ₂ O	CO ₂	SO ₂	H ₂ S	HCl	H ₂	CO	N ₂
1	マウナロマ, ハワイ	玄武岩	1373	73.4	4.15	21.0	0.56	0.16	0.48	0.16	—
2	スルツェイ, アイ スランド	〃	1400	86.2	4.97	3.3	—	0.40	4.74	0.38	0.07
3	エルタアレ, エチ オピア	〃	1407	79.4	10.4	6.5	—	0.42	1.49	0.46	0.18
4	メラピ, インドネ シア	安山岩	1173	94.0	4.3	0.5	0.5	0.2	0.5	<0.01	<0.1
5	薩摩硫黄島, 日本	〃	843	98.1	0.47	0.82	0.05	0.49	0.07	1E-4	1E-3
6	昭和神山, 日本	石英安山 岩	1073	98.0	1.2	0.043	4E-4	0.05	0.63	3E-3	0.06
7	有珠山, 日本	〃	936	96.0	2.64	0.22	0.54	0.16	0.34	5E-3	0.06

(松尾禎士, 地球化学, 1989)

- 過去は異なっていたかもしれない
 - 温度、Fe(III)

本研究について

[大目標] 地球大気組成の進化を掴む

— 物質循環モデルを作る

[直近の目標] 脱ガス気体の酸化還元度

— マグマの組成、温度から求める

手法

- マグマの組成をマンツルの組成と温度の関数として求める(固液平衡)



- マグマと共存する気体の組成を化学平衡計算により求める(気液平衡)

マグマの組成

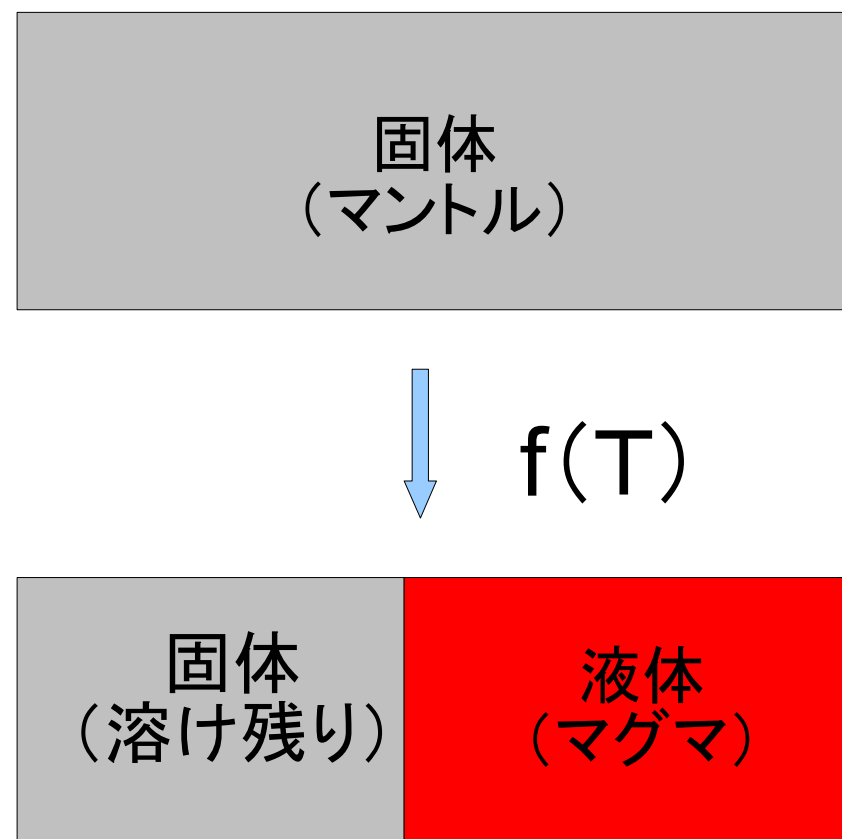
- マントルの組成、温度 $\rightarrow$ (融解度 f) $\rightarrow$ マグマの組成

- マントルの組成 = $\text{KLB1} + (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O})$

- $f > 20\%$ の時、溶け残りはカンラン石のみと仮定

※ KLB-1: 上部マントルを代表する実在のカンラン岩

※ カンラン石: $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$



マントルの組成

•KLB-1

•Fe₂O₃ : パラメータ

- 上限は現在の推定値:
0.1~0.4wt%(Canil et al,
1994)

•H₂O : パラメータ

- MORB 中に
0.01±0.05wt%(Hirth and
Kohlstedt, 1996)
- H, O以外の揮発性元素は無
視(Kuramoto and Matsui,
1996)

表 3-5 代表的な上部マントル構成岩石の化学組成¹³⁾

	パイロライト	PHN1611*	KLB-1*
SiO ₂	45.20	44.55	44.47
TiO ₂	0.71	0.25	0.16
Al ₂ O ₃	3.54	2.80	3.59
FeO	8.47	10.24	8.10
MnO	0.14	0.13	0.12
MgO	37.47	37.94	39.21
CaO	3.08	3.32	3.44
Na ₂ O	0.57	0.34	0.30
K ₂ O	0.13	0.14	0.02
P ₂ O ₅	0.06		0.03
Cr ₂ O ₃	0.43	0.29	0.31
NiO	0.20		0.25
Total	100.00	100.00	100.00

* 実在のカンラン岩

(松久幸敬・赤木右, 地球化学概説, 2005)

カンラン石の固液分配

- マグマ中のMgO, FeO, SiO₂のモル分率を求める

$$\begin{aligned} X_{\text{SiO}_2}^{\text{sol}} &= \frac{1}{3}, & X_{\text{MgO}}^{\text{sol}} + X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} &= \frac{2}{3} \\ f X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} + (1-f) X_{\text{SiO}_2}^{\text{sol}} &= X_{\text{SiO}_2}^{\text{total}} \\ f X_{\text{MgO}}^{\text{liq}} + (1-f) X_{\text{MgO}}^{\text{sol}} &= X_{\text{MgO}}^{\text{total}} \\ f X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} + (1-f) X_{\text{FeO}}^{\text{sol}} &= X_{\text{FeO}}^{\text{total}} \end{aligned} \quad K_D \equiv \frac{\left(\frac{X_{\text{FeO}}^{\text{sol}}}{X_{\text{MgO}}^{\text{sol}}} \right)}{\left(\frac{X_{\text{FeO}}^{\text{liq}}}{X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}} \right)}$$

(X:モル分率, sol:固相, liq:液相, total:マントル, f :融解度, K_D :分配係数)

※ K_D は実験データより0.30~0.37とする(Takahashi et al, 1993)

マグマと共存気体の化学平衡



- FeO, Fe₂O₃の活動度 → O₂のフガシティ

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{FeO}$$

$$\frac{f_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} a_{\text{FeO}}^2}{a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = K'(T)$$

$$K'(T) = \exp \left[\frac{\Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}(P_0, T) - \left\{ \frac{1}{2} \Delta G_{\text{O}_2}(P_0, T) + 2 \Delta G_{\text{FeO}}(P_0, T) \right\}}{RT} \right]$$

$$a_{\text{FeO}} = \frac{[\text{FeO}]}{[\text{FeO}] + [\text{Fe}_2\text{O}_3] + [\text{SiO}] + [\text{MgO}] + \dots}$$

$$a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3]}{[\text{FeO}] + [\text{Fe}_2\text{O}_3] + [\text{SiO}] + [\text{MgO}] + \dots}$$

([] は各元素のモル数)

- O₂のフガシティ → H₂, H₂Oのフガシティ比

$$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$$

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

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

(*f*:フガシティ, *a*:活動度, *K*:平衡定数, *G*:ギブス・エネルギー, *R*:気体定数, *T*:絶対温度)

- Fe₂O₃の代わりにFeO_{1.464}を独立成分と考えると、理想混合を仮定して広範な実験データが説明できる

$$\text{FeO} + 0.232\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{FeO}_{1.464}$$

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

(X:モル分率, f :フガシティ, H :エンタルピー, S :エントロピー, ΔW : 定数項, R :気体定数、 T :絶対温度)

(Kress and Carmichael, 1988)

- $13\text{FeO}_{1.464} = \text{FeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 変数変換

$$X_{\text{FeO}}, X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \rightarrow X_{\text{FeO}'}, X_{\text{FeO}_{1.464}}$$

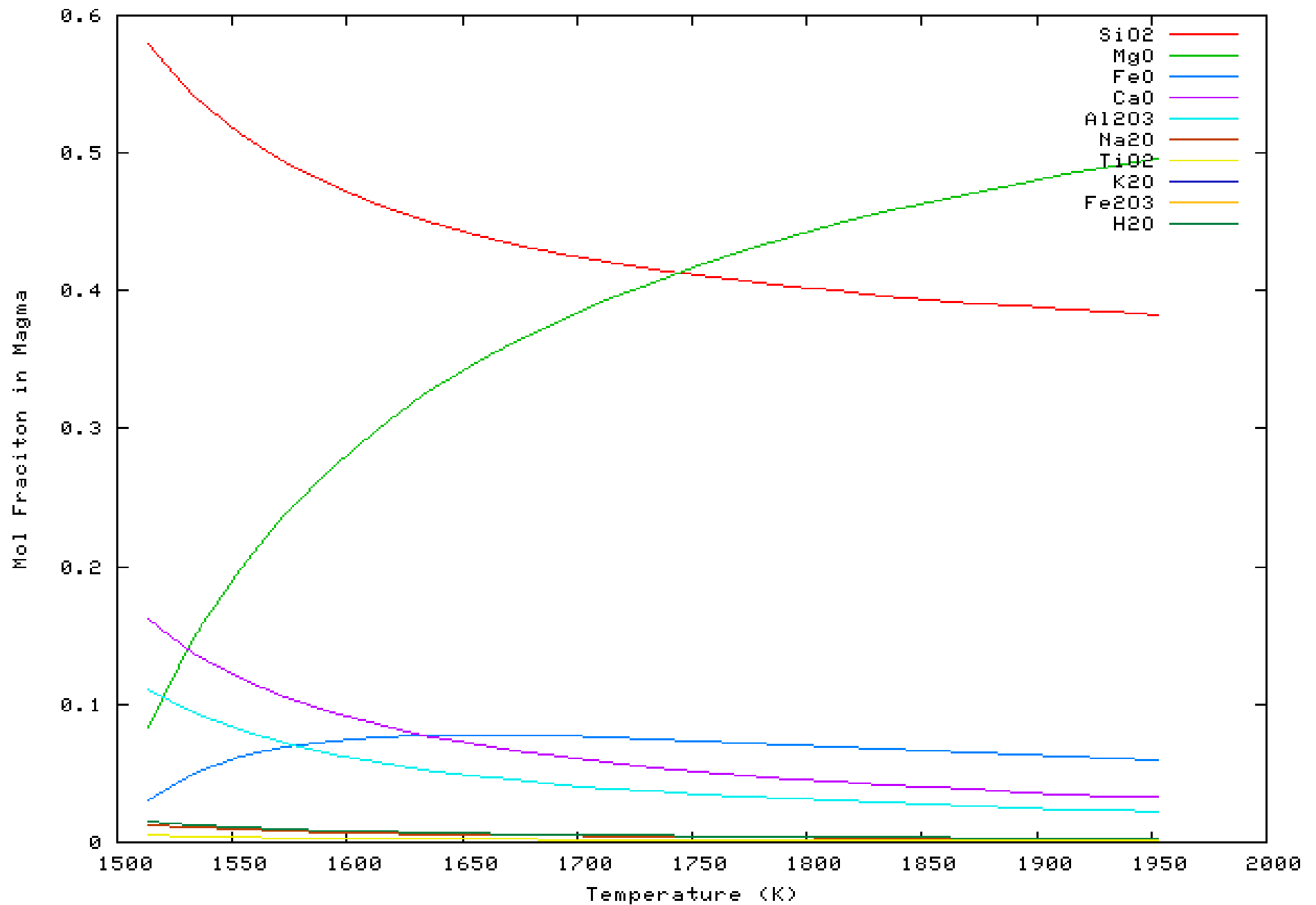
$$X_{\text{FeO}'} = X_{\text{FeO}} - (1/6)X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$X_{\text{FeO}_{1.464}} = (13/6)X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

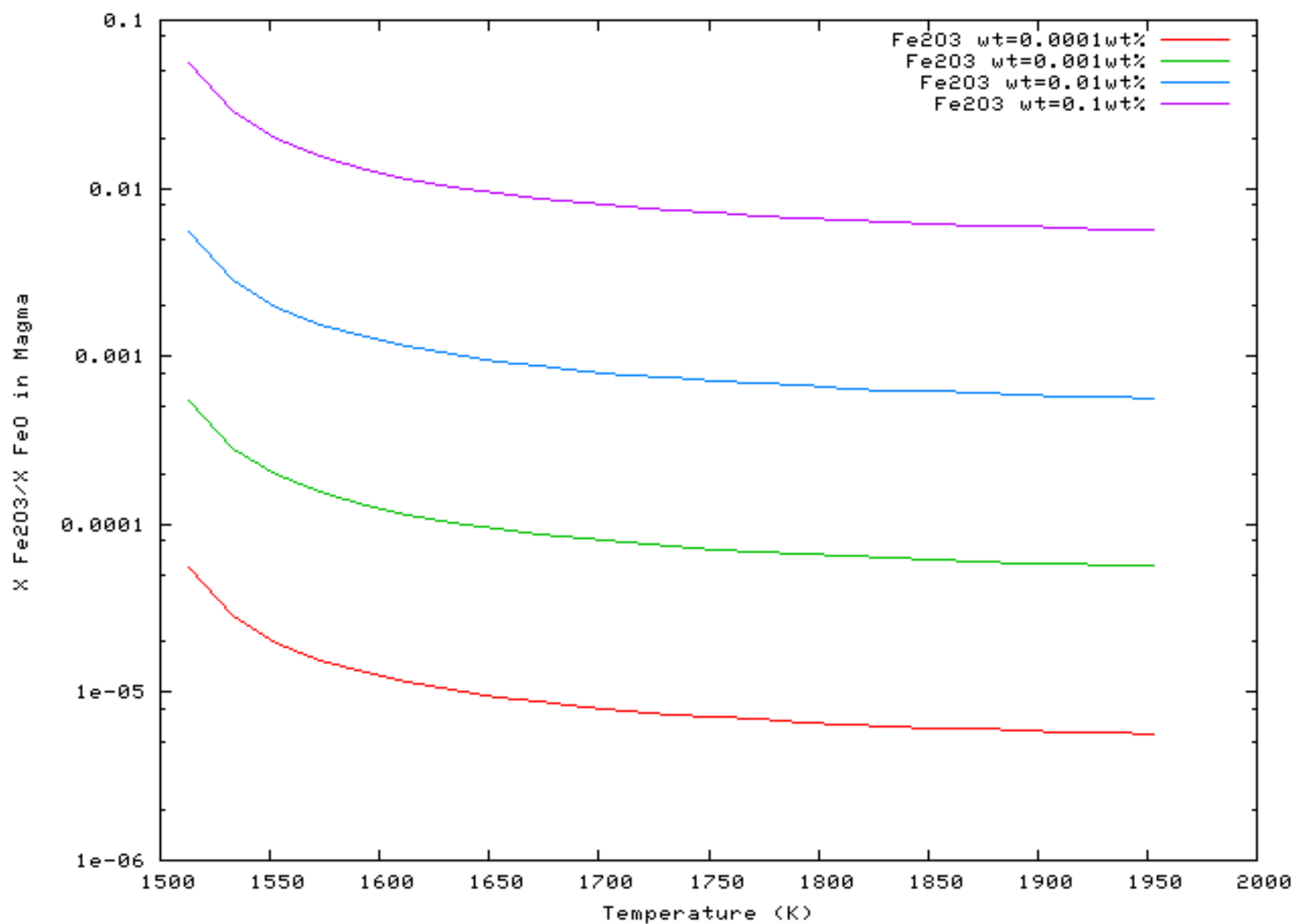
計算結果と考察

- マグマの組成(T)
 - MORB (Mid Ocean ridge Basalt) と比較?
 - $\text{Fe(III)} / \text{Fe(II)}$
- 脱ガス気体の酸化還元度(T)
 - $f_{\text{H}_2\text{O}} / (f_{\text{H}_2} + f_{\text{H}_2\text{O}})$
 - マントルの $\text{Fe(III)} / \text{Fe(II)}$ の依存性
 - 現在の火山ガスと比較?

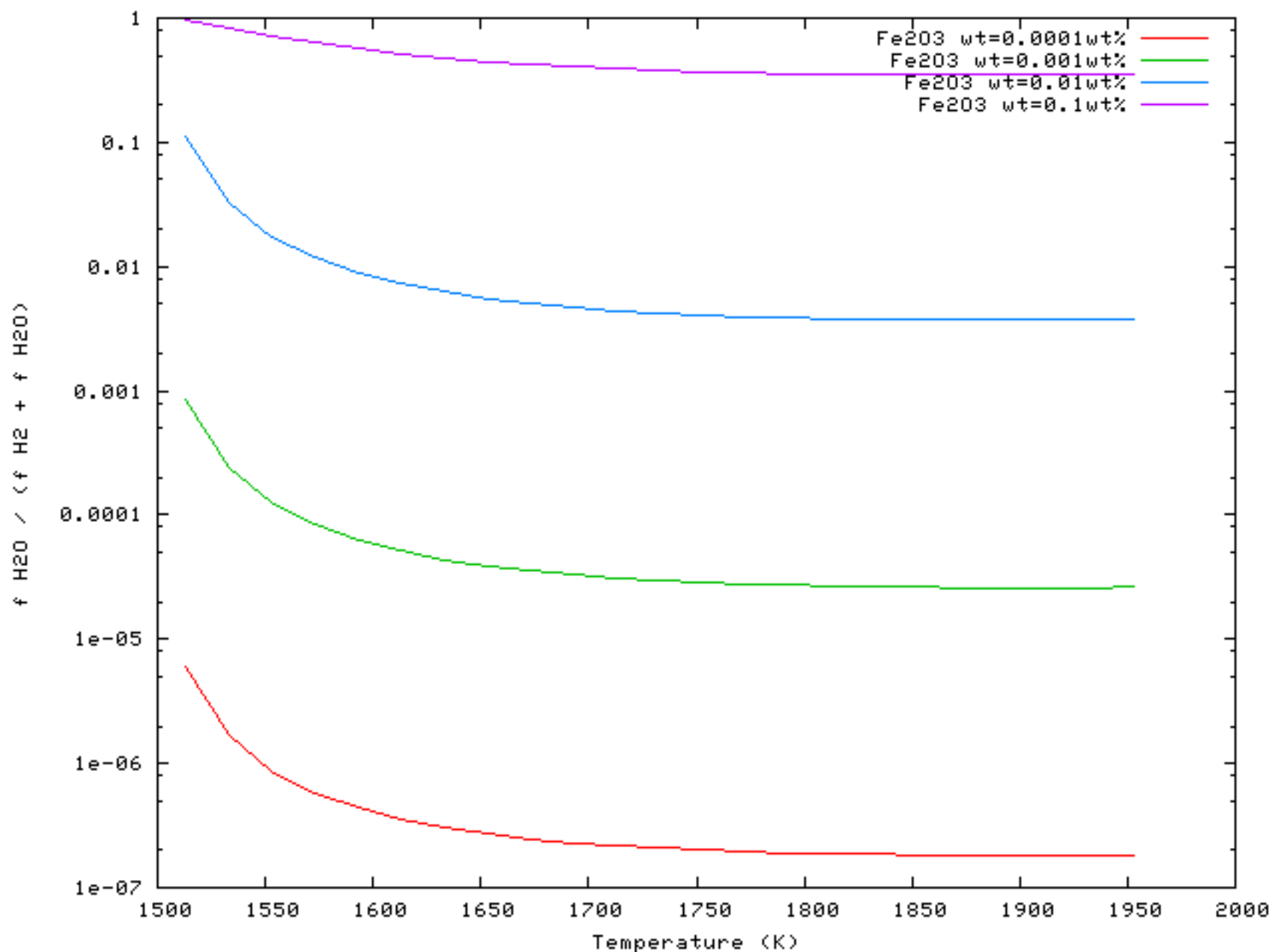
マグマの組成



マグマ中の $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/X_{\text{FeO}}$



脱ガス気体中のH₂Oの割合



今後

- 質量保存
 - H_2O , H_2 , FeO , Fe_2O_3 の質量分配
- 各成分の脱ガスフラックス
 - マントルの温度、組成、熱流量の関数
- 進化モデルの構築
 - マントル中の Fe_2O_3 量、温度の変化