

形成期の水星におけるコア-マントル間の硫黄の分配

学生番号 20123066

笹森 映里

北海道大学大学院 理学院 宇宙理学専攻
惑星宇宙グループ

指導教官 倉本 圭

2015年2月27日

要旨

水星は太陽系で最も内側を公転し、また最も半径の小さい惑星である。その密度は 5427 kg/m^3 で、地球の密度 (5514 kg/m^3) よりも低い。自重による圧縮の効果を除くと太陽系で最も高密度の惑星であり、大きなコアを持つことが示唆されている。近年、水星周回探査機 MESSENGER に搭載された X 線スペクトロメータと γ 線スペクトロメータを用いた観測により、水星表面の元素組成が初めて詳しく求められた (Nittler et al., 2011)。その結果、Fe 濃度は、地球や火星の地殻中の濃度よりも著しく低いことが確かめられた。これは、水星の材料物質が酸化鉄に乏しい還元的な環境で形成したとする考えを支持する。一方で水星表面の S 濃度は予想外に高く、最大で約 4 wt% にも達する。S は揮発性が高いため惑星材料物質から失われたり、コア形成時に金属相に分配されやすいため、太陽系の岩石惑星の岩石圏では一般に存在度が低いと考えられている。例えば地球の大陸地殻には 0.04 wt% 程しか含まれておらず、水星表面になぜ高濃度の硫黄が存在するのかわかっていない。

他方、隕石学的な考察から、水星の軌道領域で E コンドライトが形成する可能性があることが指摘されてきた (Wasson, 1988)。実際、MESSENGER の観測により求められた水星表面の組成と、実験的に得られた E コンドライトの部分溶融メルトの組成は互いに似る (Nittler et al., 2011)。しかし、この隕石の全岩組成をそのままあてはめると金属鉄に富む水星全体の組成を説明できず、水星の材料物質が何なのかははっきりしていない。

一般的に硫黄はコア形成時に金属相に選択的に分配されると考えられている。しかし硫黄分配の傾向は酸化還元状態によって変化し、還元的な雰囲気下ではケイ酸塩メルトに分配される硫黄が多くなることが知られている。そのため、還元的な物質から形成したと考えられる水星の表層に見られる高濃度の硫黄は、コア形成時にケイ酸塩相に分配された硫黄に由来する可能性がある。

そこで本研究では、形成期の水星におけるコア-マントル間の硫黄の分配を、工業化学分野で経験的に知られている硫化物メルトへの硫化物溶解度モデルを拡張して調べ、そして水星表面の組成から水星の材料物質を推定することを試みた。

ケイ酸塩メルト相と鉄溶相間での化学平衡を考えることによって、任意に与えた水星材料物質組成に対して、硫黄分配を支配する重要な熱力学量の一つである酸素フガシティー f_{O_2} が得られ、そして硫化物溶解度モデルからケイ酸塩メルト中の S 濃度を求めることができる。硫化物の溶解度を示すサルファイドキャパシティーには Taniguchi et al. (2009) のモデルを採用した。水星材料物質の組成は、次のように仮定する。まず E コンドライト平均組成における相対元素存在度を保持して、酸化物と非鉄系（陽イオンが親石元素）の硫化物を混ぜたものをケイ酸塩メルトの基準組成モデルとする。また同様に金属鉄と硫化鉄を混ぜたものを溶鉄の基準組成モデルとする。そこから出発組成や圧力を変化させて元素分配計算を行った。材料物質組成に対する依存性は、FeO/Si 比、非鉄系硫化物/Si 比、金属相の S 濃度を変化させることで調べた。温度は全溶融を仮定し 2000 K とし、圧力依存性は、反応による体積変化から推定し、1–10 GPa の範囲で計算を行った。

基準組成モデルに対して元素分配計算を行った場合、ケイ酸塩相に分配される S 濃度、FeO 濃度はそれぞれ 1.6 wt%、0.024 mol% と、S 濃度は観測値とほぼ一致するが、FeO 濃度は観測され

る Fe 濃度を説明するには、2 桁小さい値が得られる。材料物質の FeO/Si 比を大きくするほど分配される S 濃度は小さくなる。また、非鉄系硫化物/Si 比を大きくするほど FeO 濃度は小さくなり、S 濃度と FeO 濃度の増減は逆相関の関係にある。溶鉄の S 濃度を上げると、ケイ酸塩メルトの S 濃度はあまり変化せずに、最大 0.06 mol% まで FeO 濃度が大きくなる。S の分配結果に圧力依存性はほとんど見られなかったが、圧力が上がるにつれて分配される FeO 濃度がやや減少した。

以上のようにケイ酸塩メルトと金属相メルトに E コンドライトの組成に近い出発組成を与えて分配計算を行うと、幅広い条件で観測値を説明できる濃度の S がケイ酸塩相に分配される。これは水星の材料物質が実際に E コンドライト様の物質であることを支持する。しかしながら、同時にケイ酸相中に分配される FeO 濃度は Fe の観測値を説明するには小さすぎるように見える。観測原理上、水星表面の Fe の酸化還元状態は現時点では不明なことには注意が必要である。水星表面の Fe は、コア形成後に水星表面に付加した Fe や、隕石衝突により薄い水星マントルを貫いて掘削され放出されたコア由来の Fe で説明できるかもしれない。

目次

1	はじめに	1
1.1	水星	1
1.2	スラグ-溶鉄間の S の分配	4
1.3	研究目的	4
2	モデルの定式化	5
2.1	サルファイドキャパシティ	6
2.2	酸素フガシティー	8
2.3	硫黄フガシティー	8
2.4	溶鉄中の Fe と S の活動度：格子モデル	9
2.5	ケイ酸塩メルト中の FeO の活動度係数	10
2.6	モデルの設定	10
2.7	緩和法による平衡分配計算	13
3	結果	14
3.1	基準組成モデル	14
3.2	組成依存性	15
3.3	圧力依存性	18
4	考察	20
4.1	水星の材料物質	20
4.2	水星表面の鉄の起源	20
5	まとめ	22
	付録	23
A	物理化学の基礎	23
B	格子モデル	24
C	各物質のモル体積	27

1 はじめに

1.1 水星

水星は太陽系で最も内側を公転し、また半径が 2440 km と、最も小さな惑星である。水星の密度は 5427 kg/m^3 であり、非圧縮密度に換算すると、太陽系の惑星の中で最も高密度であり（表 1）、ここから水星は大きな金属コアを持つと考えられている（図 2）。また、磁場の存在や秤動の大きな振幅から、金属コアの少なくとも一部は液体であると考えられている（Margot et al., 2007）。

水星は地上望遠鏡や探査機によって観測されてきた。ただし太陽に軌道が近接しているため、地上観測には限界があり、また太陽の重力や放射の影響を強く受けるため、これまで水星に向かった探査機は Mariner 10 と MESSENGER の 2 機のみとなっている。Mariner 10 は水星と金星の観測のために 1973 年に打ち上げられ、探査機の 3 度の水星フライバイの際に、全球の 40 % 程度の表面の撮影、重力や磁場の測定などを行った。2 つ目の探査機 MESSENGER は 2004 年に打ち上げられ、2011 年に軌道投入された水星初の周回衛星であり、地形、重力場、大気、表面組成などを詳しく観測した。特に、表面の元素組成の詳しい観測はこれが初めてであり、ここから水星のユニークな化学的特徴が明らかになってきた。

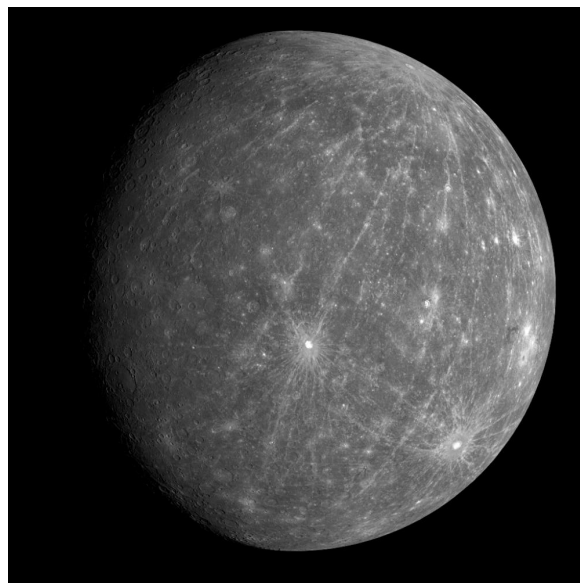


図 1 探査機 MESSENGER の MDIS (Mercury Dual Imaging System) で撮影された水星 (NASA/Johns Hopkins University Applied Physics Laboratory/Carnegie Institution of Washington)

表 1 地球型惑星の平均半径，密度（NASA），自重の効果を取り除いた非圧縮密度（Hoolst et al., 2007）の比較

	水星	金星	地球	火星
平均半径 [km]	2440	6052	6371	3390
密度 [kg/m ³]	5427	5423	5514	3933
非圧縮密度 [kg/m ³]	5300	4000	4100	3800

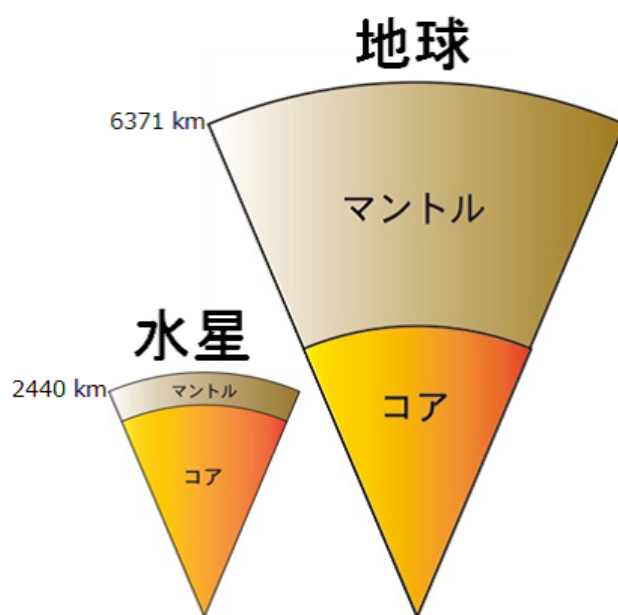


図 2 水星と地球の内部構造の概略図．水星は地球に比べてコアが高い割合を占める．地球は半径の約 1/2，水星は約 80 % がコアであると考えられている．

1.1.1 表面組成の特徴

MESSENGER は、X 線スペクトロメータおよび γ 線スペクトロメータを用いて、水星表面の元素組成を求めた。X 線スペクトロメータは太陽 X 線により励起した原子から放出される X 線のスペクトルを測定するもので、Mg, Al, S, Ca, Ti, Fe の元素存在度が求められている。また γ 線スペクトロメータは放射性元素や宇宙線によって励起した原子核から放出される γ 線を測定するもので、Al, Ca, S, Fe, および Na の元素存在度が求められている。以下では、水星の表面組成を特徴付けている Fe と S の存在度について述べる。

Nittler et al. (2011) は 10 回の太陽フレアの際に観測された X 線スペクトルのデータをまとめ、水星表面の Fe/Si 比は 0.01–0.15 であると推定した。これを Fe 濃度に換算すると 0.3–4 wt% に対応し、FeO 濃度に換算すると 0.4–5.1 wt% となる。一方、Evans et al. (2012) は γ 線スペクトロメータによる観測から、FeO 濃度換算で 1.9 ± 0.3 wt% という Fe 存在度を得ている。フレア毎に測定する領域が異なるため、これにより求められた値の幅は地域による差を反映していると考えられる。他方、 γ 線スペクトロメータの観測値は、軌道の関係から南緯 20° より北部の表面の平均値と、その誤差を表す。これらの値の範囲は地球マンツルの ~ 8 wt% や火星表面の ~ 18 wt% (Rubie et al., 2004) よりも低く、過去の水星の反射スペクトルの地上観測の結果 (Vilas et al., 1984) と調和的である。

S 濃度は、X 線スペクトロメータの測定から 1.5–2.3 wt% (Weider et al., 2013)、 γ 線スペクトロメータの測定から 2.3 ± 0.4 wt% (Evans et al. 2012) と、それぞれ推定されている。これらは地球の大陸地殻の硫黄存在度 (0.026 wt%, Taylor, 1964) よりもかなり大きな値である。硫黄は鉄と共融系を作るためコア形成時にコアに選択的に分配されると考えられており、水星表面になぜ高濃度の S が存在するのかわかっていない。火星や金星表面の S 濃度はそれぞれ 0.2–3.1 wt% (Reider et al., 1997), 1.9 ± 0.6 wt% (Jun et al., 2011) と高い値を持つが、これは火星においては水との相互作用、金星においては大気との相互作用による、表皮に限られた特徴であると考えられている。もちろん水星には濃い大気や水はない。

1.1.2 水星の材料物質

水星は金属鉄の割合が高く、FeO 濃度が低いため、還元的な物質から形成されたと考えられる。惑星材料物質が生じた原始太陽系星雲は太陽から近いほど還元的、遠いほど酸化的な環境であり、水星の位置 (~ 0.4 AU) でエンスタタイトコンドライト (E コンドライト) が形成した可能性がある (Wasson, 1988)。また、Nittler et al. (2011) は MESSENGER 探査機の X 線スペクトロメータの観測で得られた表面組成と、実験的に得られている各種コンドライトの部分溶融メルトの Mg/Si 比, Al/Si 比, Ca/Si 比や硫黄存在度を比較し、完全には一致しないが水星表面が部分溶融した E コンドライトと似た組成を持つことを示した。しかし E コンドライトの組成をそのままあてはめると金属鉄に富む水星全体の組成を説明できず、水星の材料物質が何なのかははっきりとわかっていない。

1.2 スラグ-溶鉄間の S の分配

硫黄分配の傾向は酸化還元状態によって変化する。工業化学分野では、製鉄の際に、スラグ（溶鉄から分離する熔融酸化物）中の FeO 濃度が小さいほどスラグ中の S 濃度が大きくなることが知られている（図 3）。従って、実際に水星が FeO に乏しい材料物質から形成されたなら、水星のコア形成時にケイ酸塩メルトに S が豊富に分配された可能性がある。

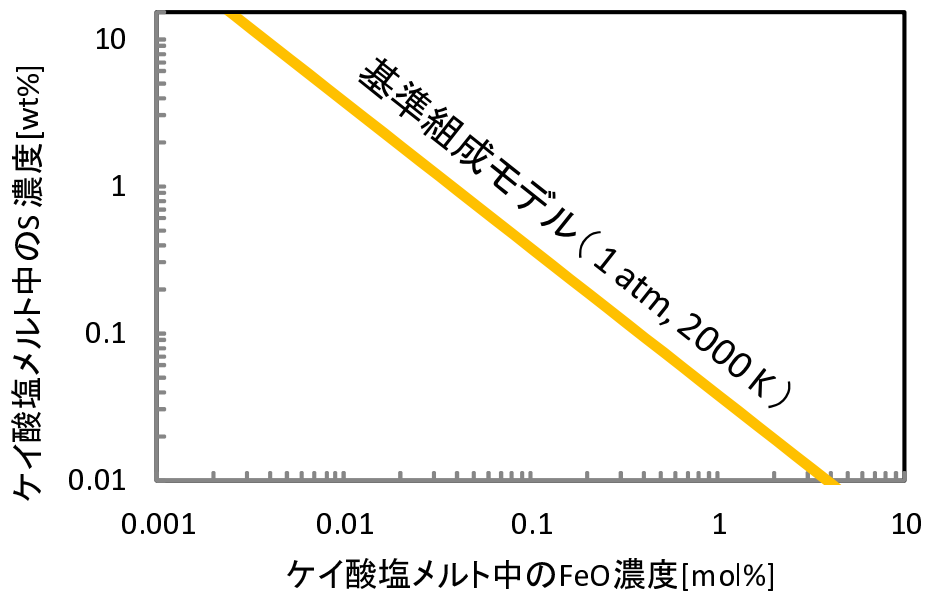


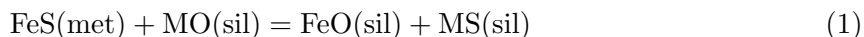
図 3 ケイ酸塩メルト-溶鉄間の S の分配。モデルについては後述。

1.3 研究目的

そこで本研究では、形成期の水星におけるコア-マントル間の硫黄の分配を、工業化学分野で経験的に知られている酸化物メルトへの硫化物溶解度モデルを水星に適用し、コア-マントル間の S の分配を記述する熱力学モデルを構築し、惑星材料物質の組成に対するマントルへの S 分配量の依存性を明らかにする。そして E コンドライトモデルの水星材料物質としての妥当性を検証する。

2 モデルの定式化

水星形成期のコア - マントル間の S の分配が、溶鉄とケイ酸塩メルト間の化学平衡によって決まるものと仮定する．具体的には、次のような各相に含まれる硫化物と酸化物の平衡を考える．



ここで met は溶鉄相，sil はケイ酸塩メルト相，そして M は金属元素 (Ca, Mg など) を表している．

酸化物，硫化物，金属を含む材料物質は惑星形成時に集積エネルギーの解放により完全に溶解し，ケイ酸塩メルトと溶鉄を形成する．この時の化学過程を次のように考える．まず，ケイ酸塩メルトは酸化物と陽イオンが親石性元素の硫化物，溶鉄は金属鉄と陽イオンが親鉄性元素の硫化物がそれぞれ均一に溶解するものとする．両者が接すると式 (1) の反応によって Fe と S がメルト間を移動し平衡状態に達する (図 4) ．

両相間の S の分配は，工業化学の分野で用いられている溶融スラグへの硫黄の溶解能であるサルファイドキャパシティのモデルを拡張して推定する．

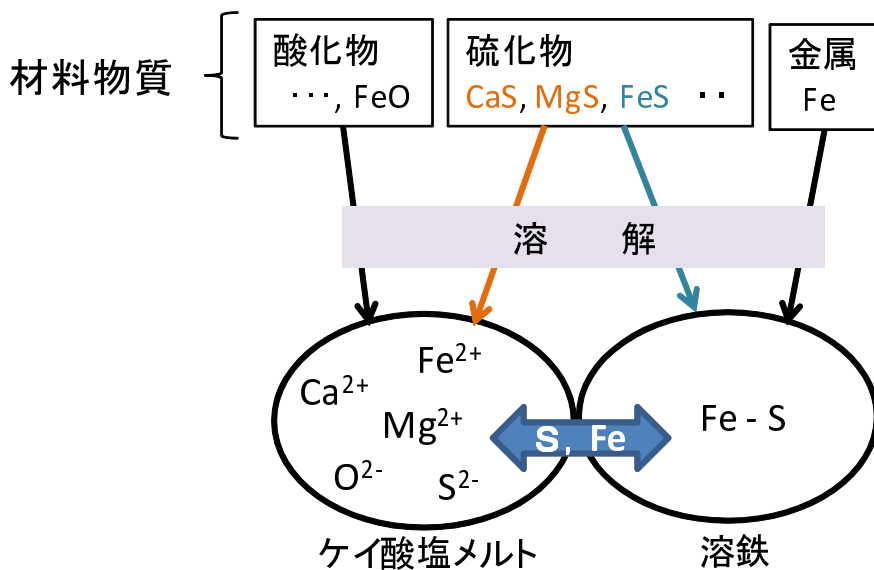
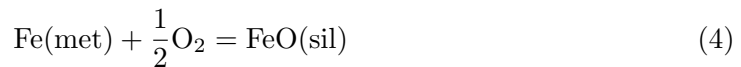
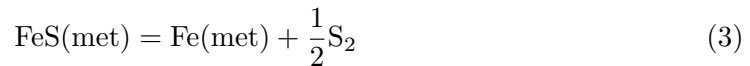
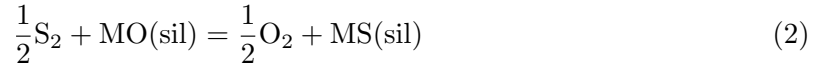


図 4 コア - マントル形成期に溶解した材料物質は溶鉄とケイ酸塩メルトに分かれる．材料物質の硫化物のうち親石性元素の硫化物の陽イオンはケイ酸塩メルトに，FeS は溶鉄に溶解する．このときの金属メルト-ケイ酸塩メルト間の S と Fe の分配を考える．

2.1 サルファイドキャパシティ

反応 (1) は以下のように酸素 (O_2) フガシティーと硫黄 (S_2) フガシティーの緩衝反応を用いて表すことができる。



サルファイドキャパシティ C_S は、ケイ酸塩メルトへの硫化物の溶解度を表す値であり、反応 (2) より以下のように定義される。

$$C_S = (S\%) \frac{f_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{f_{S_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

ここで、 f_{O_2} と f_{S_2} はそれぞれ酸素と硫黄のフガシティーである。この式の対数を取ると、以下のようなケイ酸塩メルト中の硫黄の質量濃度 (S%) と酸素や硫黄のフガシティー、サルファイドキャパシティの関係式が得られる。

$$\log(S\%) = -\frac{1}{2}\log f_{O_2} + \frac{1}{2}\log f_{S_2} + C_S \quad (6)$$

サルファイドキャパシティはケイ酸塩メルトの組成に大きく依存し、実験をもとにモデル化されている。

サルファイドキャパシティ C_S の圧力依存性は以下のように考える。まず、以下の仮定を置く。

- 主要親石性元素の硫化物のうち、もっとも熱力学的に安定な CaS が、ケイ酸塩メルト中における主要な硫化物成分である
- 活動度係数が一定とみなせる

反応 (2) の平衡定数は次のように記述できる。

$$K_3 = \frac{a_{MS} f_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{MO} f_{S_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

従って、 C_S は平衡定数 K_3 を用いて以下のように書ける。

$$\begin{aligned} C_S &= (S\%) \frac{f_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{f_{S_2}^{\frac{1}{2}}} \\ &= \alpha_{CaO} K_3 \end{aligned} \quad (8)$$

ここで α は定数である．一方で，圧力 P における平衡定数は式 (A.11) より

$$\begin{aligned} K_3(P) &= \exp \left[-\frac{\Delta G_0 + \int_{1\text{atm}}^P \Delta v dP'}{RT} \right] \\ &= K_3(1\text{atm}) \exp \left[-\frac{\int_{1\text{atm}}^P \Delta v dP'}{RT} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

$$\Delta v = v_{\text{MS}} - v_{\text{MO}} \quad (10)$$

と書ける．ここで T は温度， R は気体定数， ΔG_0 は 1 atm における (2) 式の反応の標準化学ポテンシャル変化， Δv はケイ酸塩メルト中での硫化物と酸化物のモル体積差である．従って，圧力 P における C_S は

$$\begin{aligned} C_S(P) &= \alpha X_{\text{CaO}} K_3(P) \\ &= \alpha X_{\text{CaO}} \cdot K_3(1\text{atm}) \exp \left[-\frac{\int_{1\text{atm}}^P \Delta v dP'}{RT} \right] \\ &= \alpha X_{\text{CaO}} \cdot \frac{C_S(1\text{atm})}{\alpha X_{\text{CaO}}} \exp \left[-\frac{\int_{1\text{atm}}^P \Delta v dP'}{RT} \right] \\ &= C_S(1\text{atm}) \exp \left[-\frac{\int_{1\text{atm}}^P \Delta v dP'}{RT} \right] \end{aligned} \quad (11)$$

と書ける．

本研究では，常圧下におけるサルファイドキャパシティに Taniguchi et al. (2009) のモデルを用いた．このモデルは非常に広い範囲のスラグ組成を与えた実験データに基づいており，地球のマagmaを想定した硫黄溶解度の実験データ (O'Neill and Mavrogenes, 2002) とも調和的である．その具体的な形は以下の通りである．

$$\begin{aligned} \log C_S &= 7.350 + 94.89 \log \Lambda - \frac{10051 + \Lambda(-338\text{MgO} + 287\text{MnO})}{T} \\ &\quad + 0.2284\text{SiO}_2 + 0.1379\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.0587\text{MgO} + 0.0841\text{MnO} \end{aligned} \quad (12)$$

ここで Λ は光学塩基度，化学式はその化学種の質量濃度を表している．

光学塩基度は以下のように表される．

$$\Lambda = \sum_i y_i \Lambda_i \quad (13)$$

ここで y_i は酸化物 i と結合している酸素原子のモル濃度， Λ_i は光学塩基度係数であり，Duffy(1996) の値 (表 2) を用いる．

表 2 光学塩基度係数 (Duffy, 1996).

FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
1.0	0.48	0.60	1.0	1.0	0.78	1.4	1.15

2.2 酸素フガシティー

酸素フガシティーは、緩衝反応 (4) から求める事ができる。この反応の平衡定数は以下のように書ける。

$$K_1 = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} f_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$

ここで a_{Fe} と a_{FeO} はそれぞれ Fe と FeO の活動度である。活動度は活動度係数とモル分率の積で表されることに注意して、この式対数を取ると、以下のように酸素フガシティーを表すことができる。

$$\frac{1}{2} \log f_{\text{O}_2} = \log X_{\text{FeO}} + \log \gamma_{\text{FeO}} - \log K_1 - \log a_{\text{Fe}} \quad (15)$$

ここで γ_{FeO} はケイ酸メルト中の FeO の活動度係数である。圧力依存性は反応による体積変化から以下のように考慮した。圧力が P のとき、圧力による自由エネルギーの変化 ΔG は

$$\Delta G = \int_{1\text{atm}}^P \Delta v dP' \quad (16)$$

$$\Delta v = v_{\text{FeO}} - v_{\text{Fe}} \quad (17)$$

と書ける。ここで、 v_{FeO} と v_{Fe} は FeO と Fe のモル体積である (それぞれの値は付録 C を参照)。よって圧力 P における平衡定数 K_1 は式 (A.11) より以下のように表される。

$$K_1 = \exp \left[-\frac{\Delta G_1 + \int_{1\text{atm}}^P \Delta v dP'}{RT} \right] \quad (18)$$

ここで R は気体定数、 T は温度、 ΔG_1 は 1 atm における (4) 式の反応の標準化学ポテンシャル変化である。

2.3 硫黄フガシティー

硫黄フガシティーは、溶鉄中の硫黄元素と硫黄気体の平衡から求める。

$$\underline{S}(\text{met}) = \frac{1}{2} \text{S}_2 \quad (19)$$

下線は溶鉄中に溶解した元素を表す．この反応の平衡定数は以下のように書ける．

$$K_2 = \frac{f_{\underline{S}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_S} \quad (20)$$

従って，硫黄フガシティーは

$$f_{\underline{S}_2}^{\frac{1}{2}} = K_2 a_S \quad (21)$$

となる．また，反応 (19) の自由エネルギーは，日本学術振興会製鋼第 19 委員会 (1984) より

$$\Delta G_2 = 125100 - 52.17T \text{ [J]} \quad (22)$$

と書ける．この式を含め，以下では絶対温度 T の単位には K を用いる．

圧力依存性は酸素フガシティーの場合と同様に考えることができ，圧力 P における平衡定数 K_2 は式 (A.11) より以下のように表される．

$$K_2 = \exp \left[-\frac{\Delta G_2 + \int_{1\text{atm}}^P \Delta v dP'}{RT} \right] \quad (23)$$

$$\Delta v = -v_{\underline{S}} \quad (24)$$

溶鉄中の硫黄の部分モル体積 $v_{\underline{S}}$ は付録 C に記した．

2.4 溶鉄中の Fe と S の活動度：格子モデル

式 (15) や式 (21) に現れる鉄元素と硫黄元素の活動度は Ban-ya et al. (1983) の方法に従って求められる．

純物質を基準にとったとき，一般に溶解成分の自由エネルギーと活動度には以下のような関係がある．

$$\Delta G_i = RT \ln a_i = \Delta H_i - T \Delta S_i \quad (25)$$

ここで ΔH_i と ΔS_i は，溶解成分 i の混合エンタルピーと混合エントロピーである．

溶鉄が面心立方格子構造を持つと仮定し，鉄原子が主格子位置を占め硫黄原子がその隙間に侵入して溶解することを考える．原子の配置から混合エントロピーと混合エンタルピーを求めることにより，鉄と硫黄それぞれの活動度は次のように記述できる（付録 B）．

$$\log(a_{\text{Fe}}) = -\frac{1}{2}\theta Y^2 + \ln(1 - Y) \quad (26)$$

$$\log(a_S) = \theta Y + \pi Y^2 + \ln Z \quad (27)$$

本研究では，これにさらに 2 次の相互作用係数を導入した Wang et al. (1991) の表式を用いて鉄の活動度を記述した．

$$\log(a_{\text{Fe}}) = -\frac{1}{2}\theta Y^2 - \frac{2}{3}\pi Y^3 + \ln(1 - Y) \quad (28)$$

ここで Y , Z はそれぞれ以下のように定義される原子比（鉄原子と硫黄原子の比）と格子比（充填されている侵入位置と空いている侵入位置の比）である．

$$Y = \frac{N_S}{N_{\text{Fe}}} \quad (29)$$

$$Z = \frac{N_S}{N_{\text{Fe}} - N_S} \quad (30)$$

N_{Fe} , N_S はメルト中の Fe 元素の数, S 元素の数である．また, θ , π は相互作用係数と呼ばれ実験的に以下のように求められている．

$$\theta = -250/T - 7.71 \quad (31)$$

$$\pi = -7500/T + 9.980 \quad (32)$$

2.5 ケイ酸塩メルト中の FeO の活動度係数

FeO の活動度係数には, Ban-ya (1993) のモデルを適用し以下のように記述する．

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = & -18660 X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 + 7110 X_{\text{MnO}}^2 \\ & -41840 X_{\text{SiO}_2}^2 + 33470 X_{\text{MgO}}^2 - 31380 X_{\text{CaO}}^2 \\ & +44930 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{MnO}} - 93140 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{SiO}_2} \\ & +17740 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{MgO}} + 45770 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{CaO}} \\ & +40580 X_{\text{MnO}} X_{\text{SiO}_2} - 21340 X_{\text{MnO}} X_{\text{MgO}} \\ & +67780 X_{\text{MnO}} X_{\text{CaO}} + 58570 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{MgO}} \\ & +60670 X_{\text{SiO}_2} X_{\text{CaO}} + 102510 X_{\text{MgO}} X_{\text{CaO}} \end{aligned} \quad (33)$$

ここで X_i は成分 i の陽イオンのモル分率である．

2.6 モデルの設定

2.6.1 組成

基準組成モデルとして, ケイ酸塩メルトは平均 E コンドライト組成 (表 3) の酸化物と親石性元素の硫化物を足し合わせた組成 (表 4), 溶鉄は金属鉄と硫化鉄を足し合わせた組成 (表 5) を与える．また, 溶鉄が十分多量に存在し, 酸化還元反応に伴って溶鉄の組成は変化しないものと仮定する．この組成から [Fe 以外の金属元素/Si] 比を固定し, FeO/Si 比, 非鉄系硫化物/Si 比, 金属の S

濃度を変化させることにより，分配の組成依存性を調べる．FeO/Si 比は基準組成モデルの 0.5 倍，2–5 倍，非鉄系硫化物/Si 比は 0.5 倍，2 倍，3 倍，金属メルトの S 濃度は 20–40，49 mol% の範囲で変化させた．

表 3 E コンドライトの平均的な組成 (質量 %)(Javoy et al., 2010).

	酸化物	硫化物	金属
O	48.0 ± 0.47	-	-
Si	29.7 ± 1.91	-	2.05 ± 0.92
Mg	19.5 ± 2.50	2.41 ± 2.11	-
Al	1.36 ± 0.35	0.24 ± 0.79	-
Ca	0.17 ± 0.08	4.43 ± 2.62	-
Fe	0.33 ± 0.57	52.1 ± 5.30	90.5 ± 1.36
Ni	-	0.02 ± 0.04	7.09 ± 0.90
S	-	37.4 ± 1.39	-
Ti	0.01	0.70	-
Mn	0.03	2.11	-
Cr	0.13	1.56	-
Co	-	-	0.31
Na	1.04	0.22	-
K	0.09	0.17	-
割合	68.3 ± 8.50	11.6 ± 4.09	20.1 ± 9.36

表 4 基準組成モデルケイ酸塩相の組成 (質量%)

成分	濃度 [wt%]
SiO ₂	60.7
MgO	30.9
Al ₂ O ₃	2.45
CaO	0.227
FeO	0.405
TiO ₂	0.0159
MnO	0.0370
Cr ₂ O ₃	0.181
Na ₂ O	1.34
K ₂ O	0.104
MgS	0.907
Al ₂ S ₃	0.108
CaS	1.29
TiS ₂	0.266
MnS	0.542
Cr ₂ S ₃	0.487
Na ₂ S	0.0606
K ₂ S	0.0389

表 5 基準組成モデル金属相の組成 (質量%)

成分	濃度 [wt%]
Fe	69.3
FeS	30.7

2.6.2 温度・圧力

材料物質の全溶融を仮定し、温度は 2000 K とした。McCoy et al. (1999) が行った E コンドライトの溶融実験では、1500 で完全に融解することが確かめられている。

水星のコア-マントル境界は 3–9 GPa であると推定されている (Rivoldini et al., 2009)。本研究では 1 atm, そして 1 GPa から 10 GPa まで 1 GPa 刻みで分配を計算した。

2.7 緩和法による平衡分配計算

ケイ酸塩メルトの酸素および親石性元素の総量を保ちつつ、化学平衡関係を満たすように S と Fe を移動させることにより平衡組成を求めた。

具体的には以下のような緩和法を用いた。まずケイ酸塩メルトと溶鉄の出発組成から、酸素フガシティー、硫黄フガシティーを求める。これとサルファイドキャパシティーを用いて、ケイ酸塩メルト中の S 濃度を計算する。この計算値は出発組成における S 濃度とは必ずしも一致しない。もしも計算された S 濃度が出発組成より低ければ、MS の一部が MO に変化し、それに必要な O が FeO の還元によりもたらされたとして、ケイ酸塩メルト中の FeO 濃度を下げる。逆に計算された S 濃度が出発組成よりも高ければ、MO の一部が MS に変化し、吐き出された O によって Fe が酸化されるものとしてケイ酸塩メルト中の FeO 濃度を上げる。こうして新たに求めたケイ酸塩メルトの組成に対して同じ計算手順を繰り返し、組成の変化が十分に小さくなった段階で平衡組成が得られたものとして計算を打ち切る。この逐次計算の収束は非常に早く、2~3 回で十分であった。

3 結果

3.1 基準組成モデル

分配過程を理解するために、FeO 濃度をパラメータとして常圧下におけるケイ酸塩メルト中の S 濃度を求めると、図 5 の実線のようになる。ここではケイ酸塩メルトの FeO 濃度と S 濃度以外は、基準組成を仮定した。FeO 濃度が低いほど S 濃度は高くなる傾向が見られる。これは式 (1) の反応において、FeO 濃度が小さくなると、化学平衡を保つには反応が右に進み、これに伴ってケイ酸塩メルト中の酸化物が還元されて硫化物を作るためである。

酸素の質量収支も考慮して平衡状態の組成を求めると、初期組成 FeO : 0.30 mol% , S : 1.8 wt% に対して、FeO : 0.024 mol% (0.032 wt%) , S : 1.6 wt% となった。この初期組成の FeO 含有量は S 含有量に比べて小さい。そのため FeO の還元反応が起きても、それによって硫化物が共役的に酸化される割合は限定的であり、分配される S 濃度は初期組成とほぼ同じである。そのため、図 5 を見ると、初期組成から平衡な組成までほぼ横軸に平衡に移動している。

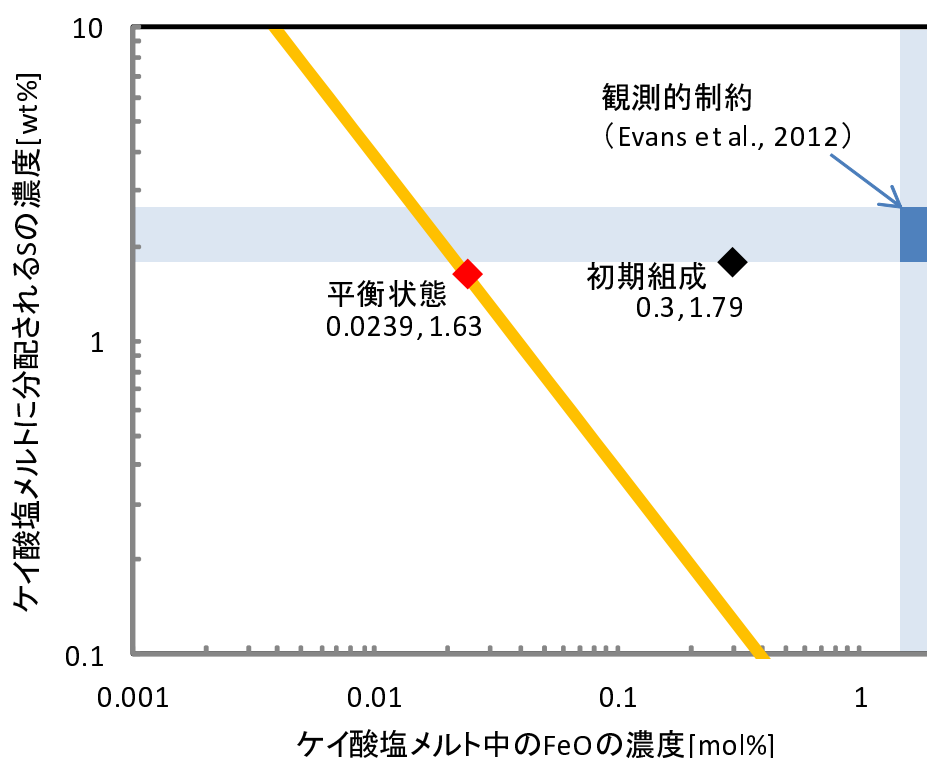


図 5 基準組成モデルを用いたときのケイ酸塩相への硫黄の分配。黄色の線は、平衡状態におけるケイ酸塩メルト中の FeO 濃度と S 濃度の関係を表している。黒は出発組成、赤が平衡状態に達したときの組成を表している。以降、網掛けは Evans et al.(2012) による水星表面の S 濃度と Fe 濃度を FeO 濃度に換算したおよその組成範囲を表している。

3.2 組成依存性

3.2.1 FeO/Si 比, 非鉄系硫化物/Si 比

基準組成モデルから [Fe 以外の金属元素/Si] 比を固定し, FeO/Si 比を変化させたときの結果を図 6 と表 6 にまとめた. 出発組成の FeO/Si 比を大きくすると, 分配される S 濃度は小さくなる. これは式 (1) の反応において, FeO 濃度が大きくなると, 左方向へ反応が進むためである.

また, 非鉄系硫化物/Si 比を変化させたときの結果が図 7 および表 7 である. 非鉄系硫化物/Si 比を大きくすると, 分配される FeO 濃度は小さくなる. これは式 (1) の反応において, MS の濃度が大きくなると, 左方向へ反応が進むためである.

いずれの場合も S 濃度と FeO 濃度の増減が逆相関の関係にある.

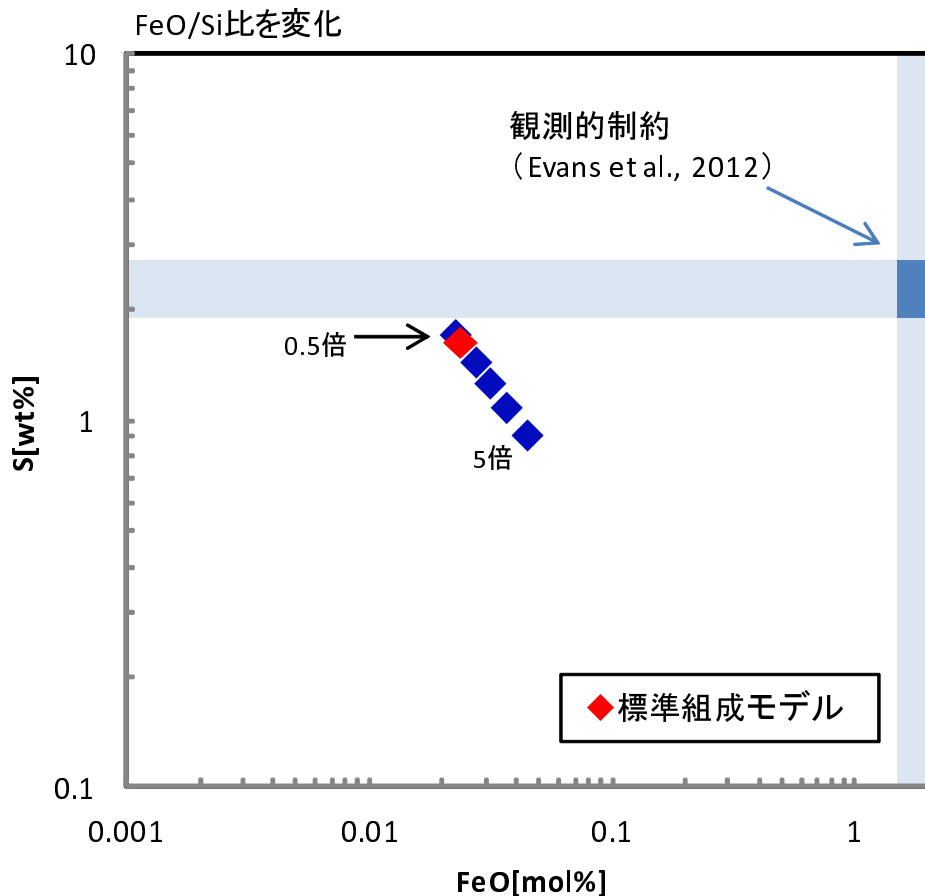


図 6 ケイ酸塩メルトに分配される S 濃度と FeO 濃度. 基準組成モデルから FeO/Si 比を変化させたとき. 赤は基準組成モデルの結果を表している.

表 6 FeO/Si 比を変化させた場合

[FeO/Si]/[FeO/Si] _{基準組成モデル}	S[wt%]	FeO[mol%]	FeO[wt%]
0.5	1.7	0.023	0.031
2	1.5	0.028	0.037
3	1.3	0.031	0.043
4	1.1	0.037	0.050
5	0.92	0.045	0.061

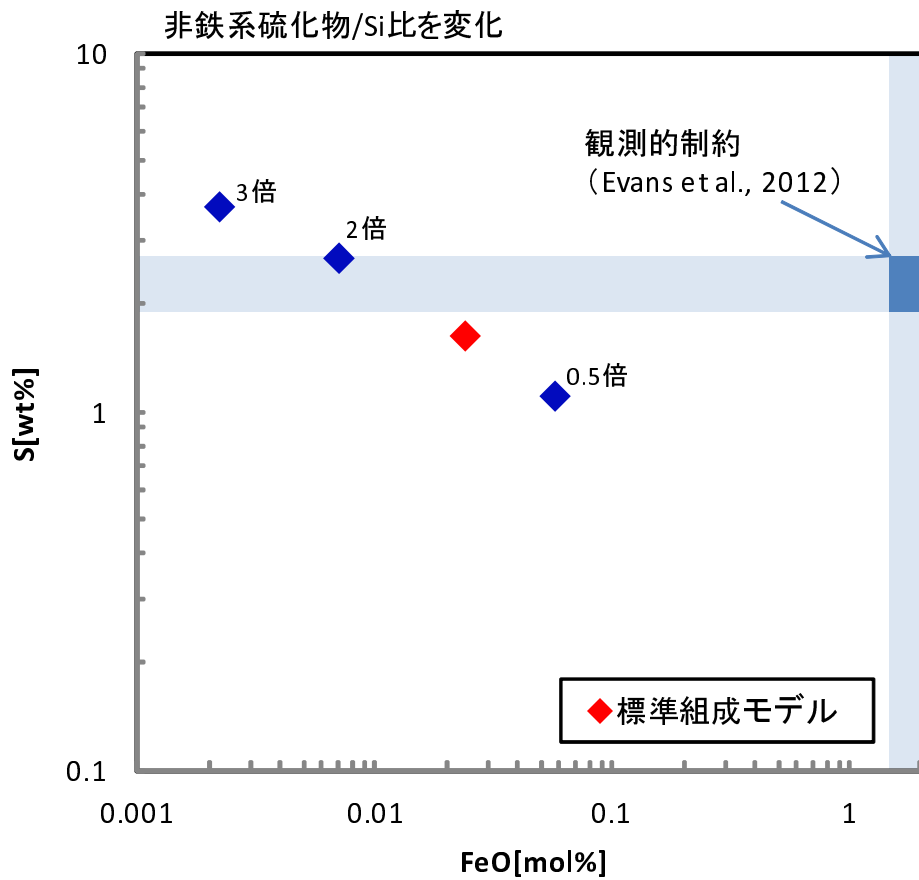


図 7 ケイ酸塩メルトに分配される S 濃度と FeO 濃度．基準組成モデルから非鉄系硫化物/Si 比を変化させたとき．赤は基準組成モデルの結果を表している．

表 7 非鉄系硫化物/Si 比を変化させた場合

[非鉄系硫化物/Si]/[非鉄系硫化物/Si] _{基準組成モデル}	S[wt%]	FeO[mol%]	FeO[wt%]
0.5	1.1	0.057	0.077
2	2.7	0.0070	0.0094
3	3.7	0.0022	0.0030

3.2.2 FeS 濃度

出発組成の溶鉄中の FeS 濃度を大きくすると、ケイ酸塩メルトに分配される FeO 濃度が大きくなる (図 8, 表 8)。これは、金属メルト中の S 濃度が大きくなると、Fe の活動度が減少し、酸素フガシティーが上昇するためである。金属メルトの S 濃度を 50 mol% に近づけると最大で 0.06 wt% まで FeO 濃度が大きくなる。

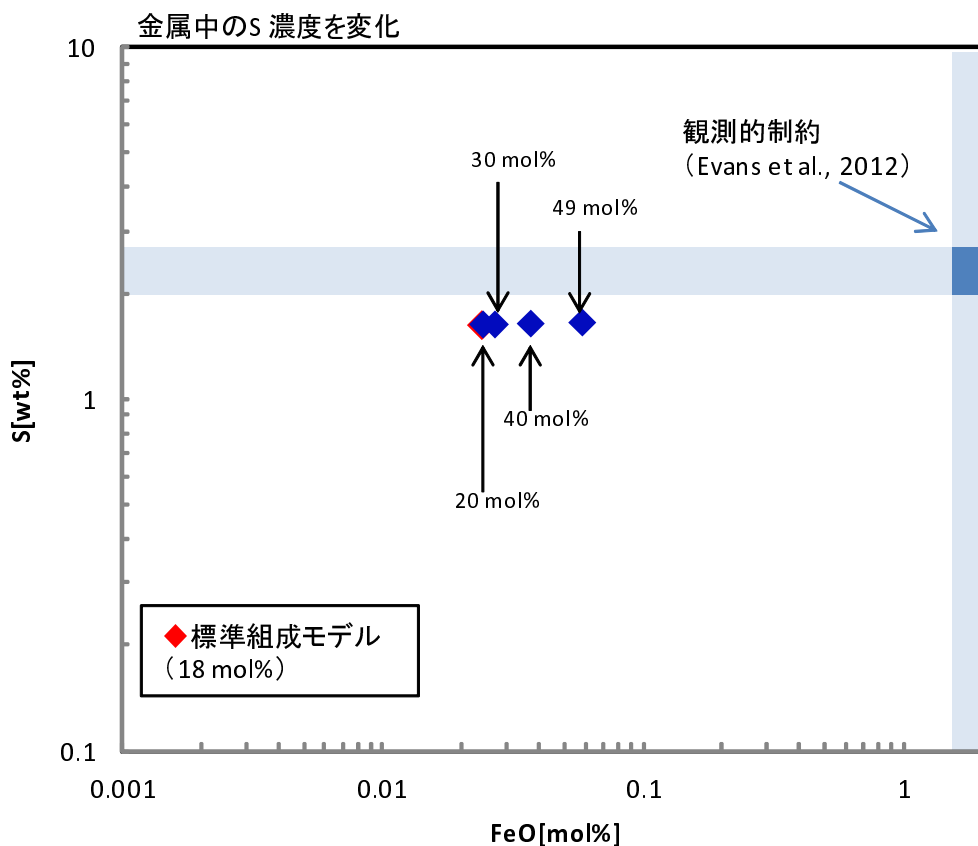


図 8 ケイ酸塩メルトに分配される S 濃度と FeO 濃度。基準組成モデルから金属メルトの S 濃度を変化させたとき、赤は基準組成モデルの結果を表している。

表 8 金属メルトの S 濃度を変化させた場合

金属メルトの S 濃度 [mol%]	S [wt%]	FeO [mol%]	FeO [wt%]
20	1.6	0.024	0.033
30	1.6	0.027	0.037
40	1.6	0.037	0.050
49	1.7	0.058	0.079

3.3 圧力依存性

1GPa から 10GPa まで圧力を変化させ分配の圧力依存性を調べた (図 9, 表 9). 金属元素 M には Ca の他に硫化物を構成するもう一つの主要な元素である Mg を用いて計算を行ったが, 結果に大きな差は見られなかった (図 10, 表 10). 10 GPa までの圧力範囲では, 圧力が上がるほど系の体積が小さくなる方向, つまり FeO が還元される方向に反応が進むため, FeO 濃度の減少がみられた.

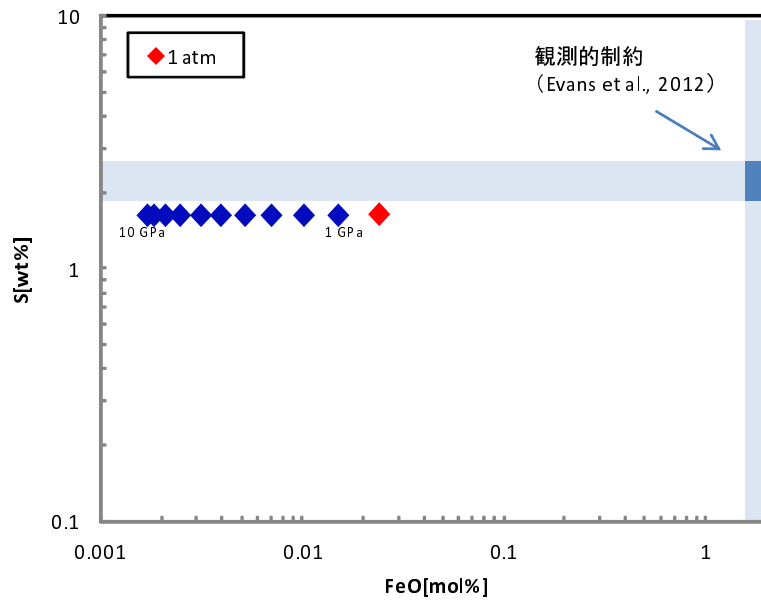


図 9 ケイ酸塩メルト中の S と FeO 濃度の圧力依存性. M=Ca の場合. 赤は 1 atm のときの結果を表している.

表 9 圧力を変化させた場合 (M=Ca)

圧力 [GPa]	S [wt%]	FeO [mol%]	FeO [wt%]
1	1.6	0.015	0.020
2	1.6	0.010	0.014
3	1.6	0.0070	0.010
4	1.6	0.0052	0.0071
5	1.6	0.0040	0.0054
6	1.6	0.0032	0.0042
7	1.6	0.0025	0.0034
8	1.6	0.0021	0.0029
9	1.6	0.0018	0.0025
10	1.6	0.0017	0.0023

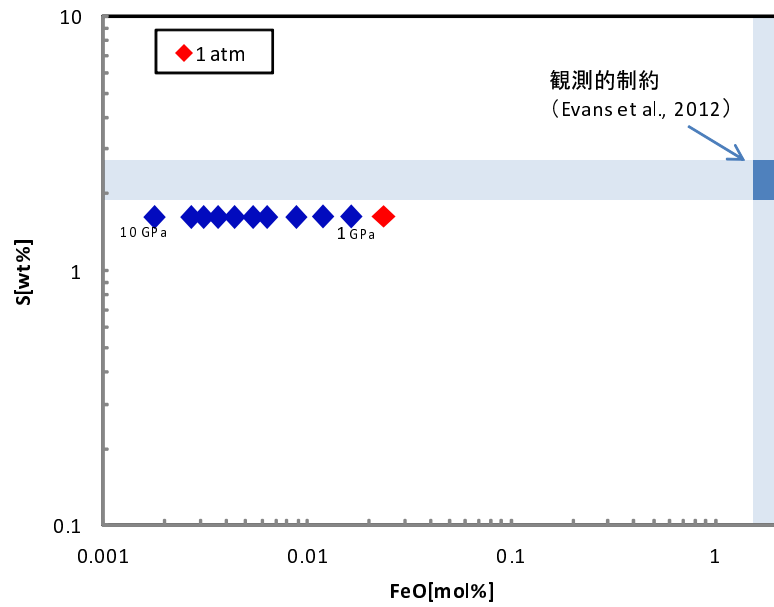


図 10 ケイ酸塩メルト中の S と FeO 濃度の圧力依存性 . M=Mg の場合 . 赤は 1 atm のときの結果を表している .

表 10 圧力を変化させた場合 (M=Mg)

圧力 [GPa]	S [wt%]	FeO [mol%]	FeO [wt%]
1	1.6	0.017	0.020
2	1.6	0.012	0.014
3	1.6	0.0089	0.010
4	1.6	0.0064	0.0071
5	1.6	0.0055	0.0054
6	1.6	0.0044	0.0042
7	1.6	0.0037	0.0034
8	1.6	0.0031	0.0029
9	1.6	0.0027	0.0025
10	1.6	0.0018	0.0023

4 考察

4.1 水星の材料物質

これまでの分配計算の結果から、水星の材料物質について考察する。E コンドライト的な材料物質である基準組成モデルでは、ケイ酸塩メルトに分配される S 濃度と FeO 濃度は、それぞれ 1.6 wt%, 0.024 mol% となった。観測で推定されている S 濃度 (Evans et al., 2012) は 1.9–2.7 wt% であり、基準組成モデルから得られる値とほぼ一致している。一方、観測で得られている Fe 濃度は 0.3–4.0 wt% であり、これを FeO 濃度に換算すると 0.4–5.1 wt% となる。計算から得られた FeO 濃度 0.024 mol% (0.032 wt%) は観測の Fe 濃度を説明するには 2 桁小さくなる。

そこで、出発物質の組成を基準組成モデルから変化させて分配計算を行った。FeO/Si 比を変化させた場合、非鉄系硫化物/Si 比を変化させた場合の計算結果から、ケイ酸塩メルトに分配される S 濃度と FeO 濃度の増減には逆相関の関係があることがわかった。出発物質の FeS 量を変えて金属メルトの S 濃度を変化させた場合は、S 濃度が大きくなるほど分配される FeO 濃度も大きくなることがわかった。しかし、最大でも 0.06 mol% 程度であり、観測値を説明することはできない。また、元素の分配はコア - マントル境界で起きるため、圧力の効果を考慮して計算を行ってみたが、水星のコア - マントル境界の圧力 (3–9 GPa) では圧力が大きくなるほど、分配される FeO 濃度は小さくなった。

Nittler et al.(2011) は、MESSENGER から得られた水星表面の Al, Ca, Mg 濃度に着目し、水星表面の組成は E コンドライトの部分溶融メルトの組成に似ている事を示した。そして本研究では、E コンドライトの組成に近い出発組成を与えて分配計算を行うと、幅広い条件で観測値を説明できる濃度の S がケイ酸塩相に分配される結果となった。これは水星の材料物質が実際に E コンドライト様の物質であることを支持する。しかしながら、同時にケイ酸相中に分配される FeO 濃度は Fe の観測値を説明するには小さすぎるように見える。ただし今回の計算では考慮されていない効果、例えば、より高温下での分配や、溶鉄への S 以外の溶解の効果などについては、今後より詳しくしらべる必要がある。

4.2 水星表面の鉄の起源

観測原理上、水星表面の Fe の酸化還元状態は現時点では不明なことには注意が必要である。もしも水星が E コンドライト隕石的な物質から形成され、我々の分配計算が妥当だとすれば、水星表面の Fe はケイ酸塩メルトと溶鉄間の分配とは異なるメカニズムで供給されたことになる。

その一つにはコア形成後の隕石衝突が考えられる。また、水星のマントルは比較的薄いため、大規模な衝突によってコアの上部まで掘削され、そこから放出された物質が堆積している可能性もあるかもしれない。

これらの過程はそれぞれ異なる物質科学的痕跡を水星表面に残すと考えられる。今後 Beppi Colombo 等のより詳しい探査によって、水星の表面組成の地図化が進めば、平衡分配の可能性も

含め、どのような過程で水星の化学的特徴が形作られたのか明らかになると期待される。

5 まとめ

形成期の水星におけるコア-マントル間の硫黄の分配を，硫化物溶解度モデルを水星に適用して推定した．まず，E コンドライトの酸化物と非鉄系硫化物をケイ酸塩メルト，金属鉄と硫化鉄を金属メルトの組成としたものを基準組成モデルとし，そこから組成や圧力を変化させて分配計算を行った．E コンドライトの組成に近い出発組成を与えて分配計算を行うと，幅広い条件で観測値を説明できる濃度の S がケイ酸塩相に分配される．これは水星の材料物質が実際に E コンドライト様の物質であることを支持する．しかし FeO 濃度は Fe 濃度の観測値を説明するよりも 2 桁小さい．ただし今回のモデルでは温度依存性や溶鉄への S 以外の元素の溶解の効果などが無視されていることには注意を要する．また．水星表面の Fe は，コア形成後に水星表面に付加した Fe や，隕石衝突により薄い水星マントルを貫いて掘削され放出されたコア由来の Fe で説明できるかもしれない．

付録

A 物理化学の基礎

次の化学反応を考える。



A, B, C, D は化学種, a, b, c, d は化学反応式の係数を表している。この反応が平衡状態にあるとき, 反応によるギブスの自由エネルギーの変化はゼロである。

$$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0 \quad (\text{A.2})$$

ここで μ_i は化学種 i の化学ポテンシャルであり, 以下のように定義される。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) \quad (\text{A.3})$$

n_i は化学種 i の物質量である。非理想溶液では, μ_i は活動度 a を用いて以下のように表される。

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{A.4})$$

μ_i^0 は純物質 i の化学ポテンシャルである。活動度は, モル分率 x に活動度係数 γ_i を掛けたもので, 非理想溶液における物質の濃度のような量である。理想溶液では, 活動度係数は 1 となる。

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{A.5})$$

そして再度, 反応 (A.1) が平衡にあるときの自由エネルギーの変化を考える。

$$\begin{aligned} \Delta G &= (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (\text{A.6}) \\ &= [(c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)] + RT[(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B)] \\ &= 0 \end{aligned}$$

整理すると,

$$RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = -[(c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0)] \quad (\text{A.7})$$

となる。ここで平衡定数 K と反応の標準化学ポテンシャル ΔG_r を次のように定義する。

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (\text{A.8})$$

$$\Delta G_r = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) \quad (\text{A.9})$$

すると,

$$RT \ln K = -\Delta G_r \quad (\text{A.10})$$

$$\Leftrightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right) \quad (\text{A.11})$$

が得られる.

また, ガス化学種の場合, 非理想気体の化学ポテンシャルは, フガシティー f_i を用いて

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (\text{A.12})$$

と表される.

B 格子モデル

Fe-S 融体における Fe の活動度 a_{Fe} と S の活動度 a_{S} を Ban-ya et al. (1983) に従ってモデル化する. 一般に, 純物質を基準とした時の自由エネルギーの変化 ΔG は以下のように活動度やエンタルピー H , エントロピー S を用いて記述できる.

$$\Delta G = RT \ln a = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{B.1})$$

ここで R は気体定数, T は温度, a は活動度である.

溶鉄は配位数が 12 に近いので, fcc 構造を作ると仮定できる (図 11). S 原子は Fe 原子に比べて原子半径が小さく, Fe-S 系では S 原子は Fe 原子の隙間に入り込む. fcc 構造では, 主格子位置 (Fe 原子の位置) 1 つにつき存在する侵入位置 (S 原子が入り込む位置) は 1 つである.

今, Fe 原子が N_{Fe} 個, S 原子が N_{S} 個の Fe-S 融体を考える. このとき, S が侵入位置に配置する組み合わせは,

$${}_{N_{\text{Fe}}}C_{N_{\text{S}}} \quad (\text{B.2})$$

となる. Stirling の公式 $\ln n! \sim n \ln n - n$ を使って近似すると,

$$\begin{aligned} \ln {}_{N_{\text{Fe}}}C_{N_{\text{S}}} &= \ln \frac{N_{\text{Fe}}!}{N_{\text{S}}!(N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}})!} \\ &\approx (N_{\text{Fe}} \ln N_{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}}) - (N_{\text{S}} \ln N_{\text{S}} - N_{\text{S}}) - [(N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}}) \ln(N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}}) - (N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}})] \\ &= N_{\text{Fe}} \frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}}} + N_{\text{S}} \frac{N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}}}{N_{\text{S}}} \end{aligned}$$

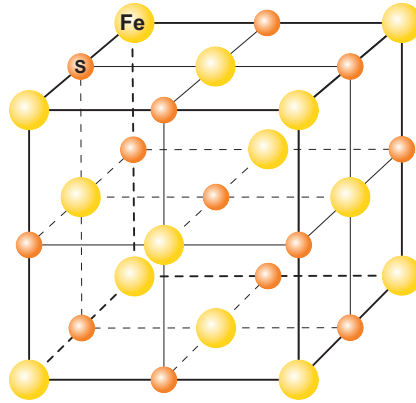


図 11 溶鉄は fcc 構造を作ると仮定できる．黄色は Fe 原子が入る主格子位置，橙色は S 原子が入りうる侵入位置を表している．

となる．従って，エントロピー S はボルツマン定数 k を用いて以下のように表すことができる．

$$\begin{aligned}
 S &= k \ln N_{\text{Fe}} C_{N_{\text{S}}} \\
 &= k \left[N_{\text{Fe}} \frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}}} + N_{\text{S}} \frac{N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}}}{N_{\text{S}}} \right]
 \end{aligned} \tag{B.3}$$

よって原子 1 個あたりのエントロピーは，

$$\frac{\partial S}{\partial N_{\text{Fe}}} = -k \ln \frac{N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}}}{N_{\text{Fe}}} \tag{B.4}$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_{\text{S}}} = k \ln \frac{N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}}}{N_{\text{S}}} \tag{B.5}$$

となる．

次にエントロピー H を，隣り合う原子同士の相互作用の総和で書けると仮定して記述する．

$$H = \sum_{i,j} u_{ij} P_{ij} - H_0 \tag{B.6}$$

ここで u_{i-j} は原子 i と j の原子対一つあたりの相互作用エネルギー， P_{i-j} は原子 i と j の原子対の数， H_0 は溶液が混合する前の相互作用エネルギーである．1 つの Fe 原子と隣接する Fe 原子の数は 12，1 つの Fe 原子と隣接する S 原子の数は 6，1 つの S 原子と隣接する S 原子の数は 12 である． H_0 は単体の状態を想定し，

$$H_0 = 6u_{\text{Fe-Fe}}N_{\text{Fe}} + cN_{\text{S}} \quad (c \text{ は定数}) \tag{B.7}$$

と表せるとする．また，原子同士の原子対の数 P_{i-j} はそれぞれ以下のようになる．

$$\begin{aligned}
P_{\text{Fe-Fe}} &= \frac{1}{2} \cdot 12N_{\text{Fe}} \frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Fe}}} = 6N_{\text{Fe}} \\
P_{\text{S-S}} &= \frac{1}{2} \cdot 12N_{\text{S}} \frac{N_{\text{S}}}{N_{\text{Fe}}} = \frac{6N_{\text{S}}^2}{N_{\text{Fe}}} \\
P_{\text{Fe-S}} &= 6N_{\text{S}} \frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Fe}}} = 6N_{\text{S}}
\end{aligned}$$

よってエンタルピー H は

$$H = u_{\text{Fe-Fe}}P_{\text{Fe-Fe}} + u_{\text{Fe-S}}P_{\text{Fe-S}} + u_{\text{S-S}}P_{\text{S-S}} - H_0 \quad (\text{B.8})$$

$$= 6u_{\text{Fe-S}}N_{\text{S}} + 6u_{\text{S-S}}\frac{N_{\text{S}}^2}{N_{\text{Fe}}} - cN_{\text{S}} \quad (\text{B.9})$$

となり，原子 1 個あたりのエンタルピーは

$$\frac{\partial H}{\partial N_{\text{Fe}}} = -6u_{\text{S-S}}\frac{N_{\text{S}}^2}{N_{\text{Fe}}} \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial H}{\partial N_{\text{S}}} = 6u_{\text{Fe-S}} + 12u_{\text{S-S}}\frac{N_{\text{S}}}{N_{\text{Fe}}} - c \approx 12u_{\text{S-S}}\frac{N_{\text{S}}}{N_{\text{Fe}}} \quad (\text{B.11})$$

と表すことができる．ここで S 元素の標準状態を溶鉄中へ無限希釈した状態と仮定し， $c = 6u_{\text{Fe-S}}$ とした．

ここで，原子比 Y (S 原子と Fe 原子の数の比) と格子比 Z (充填されている侵入位置と空いている侵入位置の数の比) を定義する．

$$Y = \frac{N_{\text{S}}}{N_{\text{Fe}}} \quad (\text{B.12})$$

$$Z = \frac{N_{\text{S}}}{N_{\text{Fe}} - N_{\text{S}}} \quad (\text{B.13})$$

すると，1 原子あたりの S と H は以下のように書き換えられる．

$$\frac{\partial S}{\partial N_{\text{Fe}}} = -k \ln(1 - Y)$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_{\text{S}}} = -k \ln Z$$

$$\frac{\partial H}{\partial N_{\text{Fe}}} = -6u_{\text{S-S}}Y^2$$

$$\frac{\partial H}{\partial N_{\text{S}}} = 12u_{\text{S-S}}Y$$

従って，(B.1) 式より活動度は

$$\ln a_{\text{Fe}} = -\frac{1}{2} \cdot 12u_{\text{S-S}}N_0/RTY^2 + \ln(1 - Y) \quad (\text{B.14})$$

$$= -\frac{1}{2}\theta Y^2 + \ln(1 - Y) \quad (\text{B.15})$$

$$\ln a_{\text{S}} = 12u_{\text{S-S}}N_0/RTY + \ln Z \quad (\text{B.16})$$

$$= \theta Y + \ln Z \quad (\text{B.17})$$

となる．ここで， N_0 はアボガドロ数， $\theta = 12u_{\text{S-S}}N_0/RT$ は相互作用係数である． θ は実験をもとに推定される．

C 各物質のモル体積

Fe, FeO Fe と FeO のモル体積は常温常圧下での値（表 11，Robie et al., 1971）を用いた．

表 11 Fe, FeO のモル体積 [cm^3/mol] (Robie et al., 1971)

モル体積 [cm^3/mol]	
Fe	7.09
FeO	12.0

S 溶鉄中の硫黄のモル体積は実験的に求められている Fe-S 融体の密度から推定した．Fe が n_{Fe} mol，S が n_{S} mol 含まれる溶液を考える．1923 K，4 GPa における Fe-S 融体の密度は温度の関数として以下のように書ける（Nishida et al., 2011）．

$$\rho = 7.23 - 0.0134x_{\text{S}} - 0.000815x_{\text{S}}^2 \quad (\text{C.18})$$

ここで x_{S} は Fe-S 融体中の硫黄のモル濃度 [mol%] である．また，溶液の体積 V は

$$V = \frac{\mu_{\text{Fe}}n_{\text{Fe}} + \mu_{\text{S}}n_{\text{S}}}{\rho} \quad (\text{C.19})$$

と書くことができる μ_{Fe} ， μ_{S} は Fe と S の原子量である．そして

$$v_{\text{S}} = \frac{\partial V}{\partial n_{\text{S}}} \quad (\text{C.20})$$

より溶液中の硫黄の体積を求めた．

CaO, MgO 温度 T [K]，圧力 p [GPa] におけるケイ酸塩メルト中の酸化物のモル体積は

$$v = v_{1673\text{K}} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p (T - 1673) + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T p \quad (\text{C.21})$$

と表される（Spera, 2000）． $v_{1673\text{K}}$ ， $(\partial v/\partial T)_P$ と $(\partial v/\partial P)_T$ は表 12 の値を用いた．

表 12 CaO , MgO の各係数 (Spera, 2000)

	v_{1673K} [$10^{-6}m^3//mol$]	$(\partial v/\partial T)_P$ [$10^{-9}m^3//mol \cdot K$]	$(\partial v/\partial P)_T$ [$10^{-6}m^3//mol \cdot GPa$]
CaO	16.53	3.74	0.34
MgO	11.69	3.27	0.27

CaS , MgS CaS と MgS のモル体積は圧力効果と温度効果の足し合わせで近似できると仮定した . 圧力の効果は Peiris et al. (1994) が実験的に求めた体積弾性率 K_0 と体積弾性率 K'_0 の圧力微分 (表 13) を用いて Universal 状態方程式から推定した . Universal 状態方程式は以下のように表される .

$$P = \frac{3K_0(1-X)}{X^2} \exp \left[\frac{3}{2}(K'_0 - 1)(1-X) \right] \quad (C.22)$$

$$X = \left(\frac{v}{v_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$

表 13 CaS と MgS の体積弾性率と体積弾性率の圧力微分 (Peiris et al., 1994)

	$K_0[GPa]$	K'_0
CaS	55.1	5.32
MgS	81.4	3.57

また , 温度変化は Zhang et al. (2006) が求めた線膨張係数 α (表 14) を用いて以下の式から計算した .

$$v = v_0(1 + 3\alpha\Delta T) \quad (C.23)$$

表 14 CaS と MgS の線膨張係数 α (Zhang et al., 2006)

	$\alpha[\times 10^{-6}]$
CaS	15.7
MgS	17.5

謝辞

本論文の作成にあたり，多くの方々に大変お世話になりました．

指導教官の倉本圭教授には，感謝しても仕切れないほど感謝の気持ちでいっぱいです．私の至らない点多々あり，多大なるご迷惑をおかけしましたが，丁寧にご指導いただき，厚くお礼申し上げます．また，橋元明彦准教授，石渡正樹准教授にはセミナーで研究や発表に多くの助言を頂きました．惑星宇宙グループの方々には，多くの励ましのお言葉をいただきました．皆様に心より感謝申し上げます．そして最後まで暖かく応援してくれた家族たちに感謝致します．ありがとうございました．

参考文献

- [1] S. Ban-ya et al., 1983, The Effects of C, Si, Al, and B on the Activity of Phosphorus in Liquid Iron, *Tetsu to Hagane*, **69**, 921 - 928
- [2] S. M. Brown and L. T. Elkins-Tanton, 2009, Compositions of Mercury's earliest crust from magma ocean models, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **286**, 446-455
- [3] K. G. Cox et al., 1979, Phase diagrams - introduction in "The Interpretation of Igneous Rocks", George Allen & Unwin LTD, 42-82
- [4] J. A. Duffy, 1996, Optical Basicity: A Practical Acid-Based Theory for Oxides and Oxyanions, *Journal of Chemical Education*, **73**, 1138-1142
- [5] S. Z. Evans et al., 2012, Major-element abundances on the surface of Mercury: Results from the MESSENGER Gamma-Ray Spectrometer, *Jour. Geophys. Res.*, **117**, E00L07
- [6] T. V. Hoolst et al., 2007, Mercury 's Interior Structure, Rotation, and Tides in "Mercury", Eds. Balogh et al., Springer, 21-46
- [7] M. Javoy et al., 1999, Partial melting of the Indarch(EH4) meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration, *Meteoritics & Planetary Science*, **34**, 735-746
- [8] I. Jun et al., 2011, A study of Venus surface elemental composition from 14 MeV neutron induced gamma ray spectroscopy: Activation analysis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* , **629**, 1, 140-144
- [9] Y. Kasamatsu, 1961, Activities of Components in Molten Steels and Slags (I), *講義*, 720-724
- [10] H. Luo et al., 1994, Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure, *Physical review B*, **50**, 16232-16237
- [11] V. Malavergne et al., 2010, Highly reducing conditions during core formation on Mercury: Implications for internal structure and the origin of a magnetic field, *Icarus*, **206**, 199-209
- [12] J. L. Margot et al., 2007, Large Longitude Libration of Mercury Reveals a Molten Core, *Science*, **316**, 710-714
- [13] T. J. McCoy et al., 1999, Partial melting of the Indarch(EH4) meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration, *Meteoritics & Planetary Science*, **34**, 735-746
- [14] L. R. Nittler et al., 2011, The Major-Element Composition of Mercury's Surface from MESSENGER X-ray Spectrometry, *Science*, **333**, 1847-1850
- [15] S. M. Peiris et al., 1994, Composition of MgS to 54GPa, *J. Phys. Chew. Solids*, **55**, 413-419
- [16] R. Reider et al., 1997, The Chemical Composition of Martian Soil and Rocks Returned

- by the Mobile Alpha Proton X-ray Spectrometer: Preliminary Results from the X-ray Mode, *Science*, **278**, 1771-1774
- [17] A. Rivoldini et al., 2009, The interior structure of Mercury and its core sulfur content, *Icarus*, **201**, 12-30
- [18] R. A. Robie et al., 1978, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298. 15 K and 1 bar (10⁵/sup 5/pascals) pressure and at higher temperatures, Geological Survey, Washington, DC
- [19] D. C. Rubie et al., 2004, Partitioning of oxygen during core formation on the Earth and Mars, *Nature*, **429**, 58-61
- [20] D. E. Smith et al., 2012, Gravity Field and Internal Structure of Mercury from MESSENGER, *Science*, **336**, 214-217
- [21] F. J. Spera, 2000, Physical properties of magma in "Encyclopedia of volcanoes", Academic Press New York, 171-190
- [22] S. R. Taylor, 1964, Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochemical et Cosmochimica Acta*, **28**, 1273-1285
- [23] J. T. Wasson et al., 1988, The building stones of the planets in "Mercury", eds by F. Vilas F. et al., Univ. of Arizona Press, Tucson AZ, 622-650
- [24] L. G. Weider et al., 2012, Chemical heterogeneity on Mercury 's surface revealed by the MESSENGER X-Ray Spectrometer, *Jour. Geophys. Res.*, **117**, E00L05
- [25] S. Zhang et al., 2006, Estimation Thermal Expansion Coefficient from Lattice Energy for Inorganic Crystals, *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**, 8801-8804
- [26] M. Y. Zolotov et al., 2013, The redox state, FeO content, and origin of sulfur-rich magmas on Mercury, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH: PLANETS*, **118**, 138-146
- [27] 日本学術振興会製鋼第 19 委員会, 1984, 製鋼反応の推奨平衡値 (改定増補)
- [28] Y. Taniguchi et al., 2009, Sulphide Capacities of CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-MnO Slags in the Temperature Range 1673-1773 K, *ISIJ International*, **49**, 156-163
- [29] R. W. Young, 1992, CALCULATIONS USING THE DATA BANK in "Use of the optical basicity concept for determining phosphorus and sulphur slag/metal partitions" , European Commission , 5-8