

# Eコンドライト様材料物質からなる水星の 核マントル間の主要元素の分配

秋葉 洋哉

学籍番号：20203056

\* \* \* \* \*

理学院宇宙理学専攻惑星宇宙グループ 修士2年

倉本・鎌田研究室

指導教員：倉本 圭

\* \* \* \* \*

2023年2月26日

## 概要

水星は、大きな金属核と薄いケイ酸塩マントルから構成されるため、材料物質のバルク組成を決定するためには、核の組成を推定することが不可欠である。Helfrich et al. (2019) は、表面の観測から示唆される、FeO に欠乏したマントルと化学平衡状態にある Si に富んだ核を推定し、水星の材料物質が高い Si/Mg 比を持つことを示唆した。この Si/Mg 比は 2 にまで達し、これは太陽系の存在比である 1 より著しく高く、コンドライトの元素組成の多様性を超えている。一方、観測された水星地殻の組成は、E コンドライトの部分溶融組成に近く、水星の材料物質が E コンドライト組成であることを強く示唆している。そこで本研究では熱力学モデルを構築し、E コンドライト様の材料物質中の主要元素が核-マントル間でどのように分配され、その結果が水星の観測と整合的になるか明らかにした。ギブスの自由エネルギー最小化法によってマントルの鉍物組成を推定し、溶鉄とケイ酸塩間の分配係数を用いて核中の Si、O、C の平衡溶解度を推定する。先行研究で用いられた FeO に乏しいマントル組成を仮定すると、平衡時の核中の O と C 濃度がそれぞれ 0.25 wt% 以下と低く、Si 濃度は低圧 (1-6 GPa) で 6-15 wt%、高圧 (20-30 GPa) で 31-33 wt% と高くなることが予測された。E コンドライト様の材料物質のバルク組成から出発した場合、Si は材料物質中では酸化物を形成しているため、Si が溶鉄に溶解すると、その際に放出される O と Fe が化合し、FeO を生成する。ゆえに、Fe のケイ酸塩と溶鉄間の分配も重要となる。計算の結果、マントルに少量の FeO (~ 5.8 wt%) が生成することにより、核への Si の分配が 2.6 wt% 以下に抑制されることが示された。このことは、E コンドライト様の材料物質から形成されるマントルの組成が、E コンドライトのケイ酸塩成分の組成から大きく変化しないことを意味する。分配計算の結果得られるマントル中の FeO 濃度は、観測的制約 ( $\leq 2-3$  wt% FeO; McClintock et al., 2008) よりも、条件によってやや高くなる。観測的制約と整合させるには、低圧での分配や材料物質のバルク Si/Fe 比を大きくすることが有利である。また、核マントル分配によって生じる FeO は、水星表面に存在する炭素との化学反応によって還元され、そのために、水星の表面組成は、FeO に乏しくなっている可能性がある。もしそうだとすると、水星のケイ酸塩部分は、FeO が欠乏した還元的な上層とやや酸化された下層という、酸化状態の垂直勾配を持つ可能性がある。

## 目次

1	序論	3
1.1	水星の特徴	3
1.2	先行研究と課題点	3
1.3	研究の目的	5
2	モデル	6
2.1	仮定	6
2.2	マントルの熱力学モデル	8
2.3	核の熱力学モデル	13
2.4	手順と扱う方程式系	21
3	結果と考察	24
3.1	鋳物組成推定結果	24
3.2	核マントル間の平衡計算結果	26
3.3	先行研究との比較	29
3.4	マスバランスによる制約	30
4	まとめ	34
5	謝辞	35
6	参考論文	36
7	付録	41
A	Newton-Raphson 法の工夫	41
B	マントルの鋳物組成推定に関する補足	44
C	magnesiowüstite の非理想性の影響	51
D	現在の水星の各参照値	52
E	C の $\xi$ 依存性	53

# 1 序論

## 1.1 水星の特徴

太陽系最内の惑星である水星は、探査機による 2 度の探査により、様々な特徴が明らかとなっているが、未だその材料物質の素性は謎に包まれている。水星のバルク密度は  $5429.30 \pm 0.28 \text{ kg/m}^3$  と観測されており、圧縮の効果を除いた非圧縮密度は  $5400 \text{ kg/m}^3$  と推定されている (e.g., Ebel and Stwert, 2017)。この非圧縮密度の値は他の地球型惑星 (地球:  $4400 \text{ kg/m}^3$ , 火星:  $3750 \text{ kg/m}^3$ ; Goettel, 1988) と比較すると非常に高く、内部が高密度物質に富むことは明白である。宇宙元素存在度を考慮すれば、この高密度は金属鉄の過剰によるものと推定できる (Goettel, 1988; Nittler et al., 2017)。水星はその内部に全質量のうちの 2/3 を占める鉄に富んだ核を有すると長らく考えられ、これは今でも広く受け入れられている (Siegfried and Solomon, 1974; Ebel and Stwert, 2017)。このバルクの高い Fe/Si 比を説明するために、大きく以下 2 つの仮説が提唱されてきた (Chapman, 1988)。

- (a) 地球と同様の材料物質を由来とし、太陽系初期の活動的な太陽によるマンツルの部分蒸発やジャイアントインパクトによるマンツルの部分的剥ぎ取りがおきた。
- (b) Fe/Si 比の高い材料物質をもとに水星が形成し、特に質量損失は経験しなかった。

他方、水星の表面組成については地上観測から FeO に欠乏していることが分かっていた (McCord and Clark's, 1979)。MESSENGER の紫外から赤外の多波長分光により、FeO 量は表面全体で 2.0-3.0 wt% 以下であることが推定された (Izenberg et al., 2014)。FeO の欠乏は、水星の材料物質が他の地球型惑星に比べ酸素に欠乏した還元的な環境下で形成されたことを示唆する。

## 1.2 先行研究と課題点

水星の材料物質については McCoy (1998) などにより、EH コンドライトを由来とした可能性が提示されてきた。これは、水星と E コンドライトの間の、部分溶融メルト組成 (図 1)、FeO の欠乏、豊富な金属鉄といったアナロジーに基づく (e.g., Wasson, 1988)。

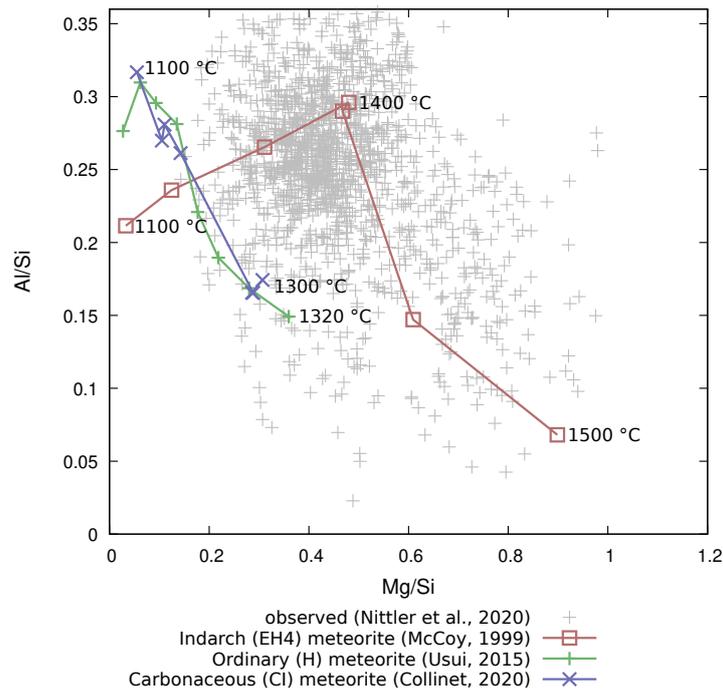
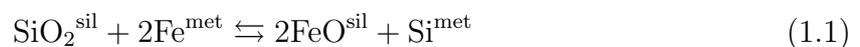


図 1: 各隕石の部分溶融メルトの Mg/Si 比, Al/Si 比と、水星表面の同比率 (Nittler et al., 2020)

一方で、この隕石の全岩組成と水星全体の高い金属鉄量は一致せず、E コンドライトが水星の材料物質として決定的とは言い難い。特に、核の組成も合わせた時に E コンドライト様の材料物質と調和するか確かめる必要がある。水星の核の組成の推定は様々な先行研究が存在する (Malavergne et al., 2010; Hauck et al., 2013; Chabot et al., 2014b; Namur et al., 2016b; Margot et al., 2018)。Helfrich et al. (2019) は、水星マンツルの組成推定値 (Zolotov et al., 2013; Chabot et al., 2014; Nittler et al., 2017) を利用し、溶融マンツルと幅広い圧力条件で化学平衡状態にある核の組成を推定し、大量の Si が核に溶解することを示した (図 2)。これが事実だとすると、水星核の Si/Fe 比 (モル比) は約 1 となる。Helfrich et al. (2019) が好んだように原始水星のマンツルが厚く、惑星全体に占める質量比が地球と同程度 (約 2/3) だったとすると、原始水星全体、つまり水星材料物質の Si/Fe 比は 2.6 に達する。これは EH コンドライトの Si/Fe 比 1.15 (Wasson and Kallemeyn, 1988) よりも高く、またコンドライト隕石の多様性の範囲を超えている。

E コンドライト様の材料物質から水星が形成された場合、核マンツル間の元素分配はどのように起こるだろうか。Si は材料物質中ではほぼ酸化物として存在しており、その核への分配は FeO の生成を伴う。



もし Si が大量に核に分配されるのだとしたら、O がマンツル中に大量に余り、核の Fe と結びつくこ

とでマントル中の FeO が増えるはずである。しかし MESSENGER の観測結果からは、予測されているマントルの FeO 濃度は非常に低い値であるため、コンドライト様の材料物質を初期条件としたことと Helfrich et al. (2019) で示された結果 (図 2) との間に矛盾が生じるはずである。実際にはマントルに FeO が加わると、式 (1.1) の平衡を左にずらすため Si の還元反応は抑制されると考えられる。先行研究では質量バランスを考慮せずマントル組成を固定して与えているため、この効果は無視されてきた。

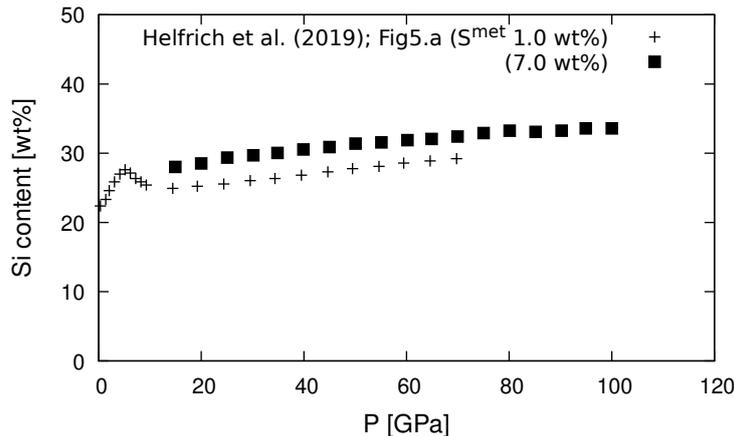


図 2: Helfrich et al. (2019) Fig5.a より引用; モル濃度比としては鉄と同程度入っている。

### 1.3 研究の目的

そこで本研究では、E コンドライト様の材料物質中の Si や Fe などの主要元素が、原始水星の核マントル間で質量バランスを保ちながらどのように分配されるのか、また、その結果が水星表面組成の観測的制約と調和しうるのか明らかにすることを目的とする。そのために、大きく 2 つの熱力学モデルを構築する。1 つはマントルの鉱物組成を温度圧力条件から求めるモデルであり、もう 1 つは、核マントル間の元素分配を圧力温度条件から求めるモデルである。核に分配される主要な軽元素として Si, O, C, S の 4 つを考慮し、2 つの熱力学モデルを基に、マントルの化学組成の関数としてそれぞれの核の存在度を求める。これに質量バランスの条件を課し、核マントル間の元素分配を求める。

## 2 モデル

### 2.1 仮定

水星形成期の核マントル間の元素の分配が、溶鉄相とケイ酸塩相の間の化学平衡によって定まると仮定する。相間の平衡反応では以下の化学式が成立する。



ここで、met は溶鉄相、sil はケイ酸塩相、M は陽イオンを表す。材料物質は、固体ケイ酸塩相、グラファイト相、溶鉄相を形成するものとする。ケイ酸塩相は magnesiowüstite ((Mg·Fe)O), stishovite (SiO<sub>2</sub>), pyroxene ((Mg·Fe)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), olivine ((Mg·Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), wadsleyite ((Mg·Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), ringwoodite ((Mg·Fe)SiO<sub>4</sub>), perovskite ((Mg·Fe)SiO<sub>3</sub>) の 7 相 13 端成分を考慮する。ただし、平衡に関与しないケイ酸塩成分として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>sil</sup>, CaO<sup>sil</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>sil</sup>, Na<sub>2</sub>O<sup>sil</sup>, K<sub>2</sub>O<sup>sil</sup> が存在するものとする。炭素相は C<sup>graphite</sup>, C<sup>diamond</sup>、そして溶鉄相は Fe<sup>met</sup>, Si<sup>met</sup>, O<sup>met</sup>, S<sup>met</sup>, Ni<sup>met</sup>, C<sup>met</sup> を考慮する。

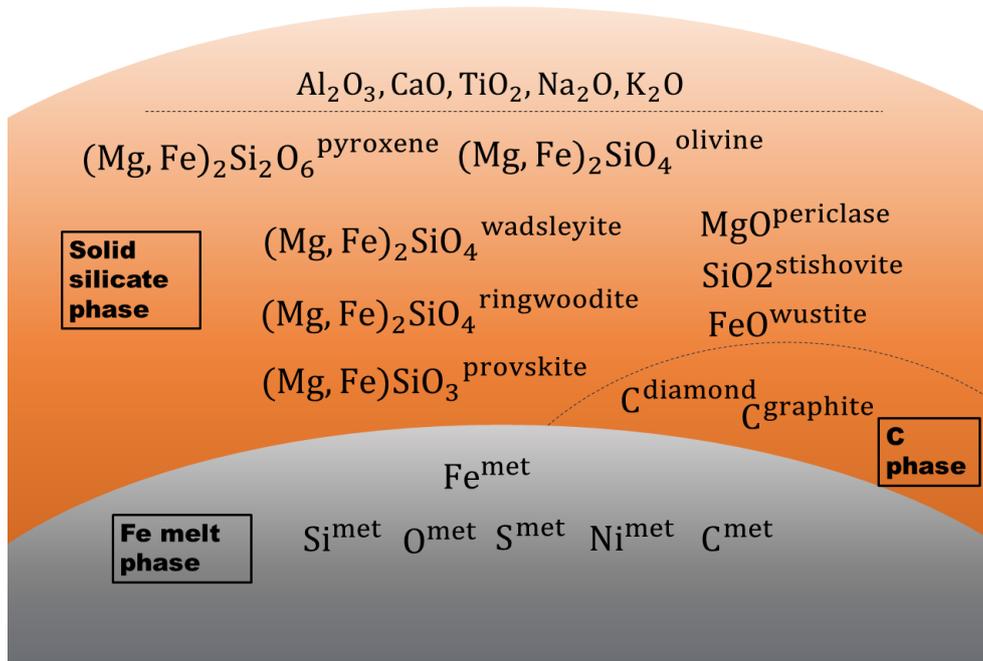


図 3: 化学平衡モデルのダイアグラム

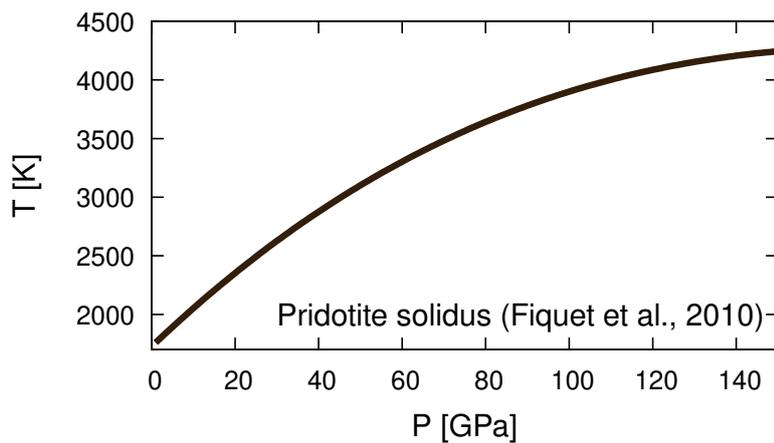


図 4: 使用する平衡温度 (Fiquet et al., 2010, Peridotite Solidus)

一方、平衡温度には圧力の関数としてペリドタイトのソリダス温度 (Fiquet et al., 2010) を与える (図 4)。ソリダス温度の組成依存性は無視した。核の硫黄量が多い場合、ケイ酸塩が固体でも核形成が可能であることが示唆されている (Terasaki et al., 2005)。

## 2.2 マントルの熱力学モデル

### 2.2.1 化学ポテンシャルの定式化

マントルの熱力学モデル中に用いる各鉱物種  $i$  の化学ポテンシャルは以下で表す。

$$\mu_i = F_i^\circ - \int_{T_{\text{ref}}}^T s_i(T) dT + RT \ln a_i + \int_{P_{\text{ref}}}^P \int_{T_{\text{ref}}}^T v_i(P, T) dT dP \quad (2.2)$$

ここで、 $F_i^\circ$  は標準化学ポテンシャル、 $a_i$  は活動度、 $v_i$  は部分モル体積、 $R$  はガス定数、 $s_i$  はエントロピーを表す。下付き ref は標準状態での各値を表す。部分モル体積は温度上昇による膨張と圧力上昇による収縮を考慮し、表 1 と表 2 の定数を利用して、体積膨張率の定式と Birch-Murnaghan 状態方程式から求める。

温度による膨張の効果は成分毎に以下で与えられる。

$$V(T, P_{\text{ref}}) = V(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}}) \exp \left[ \int_{T_{\text{ref}}}^T \alpha(T) dT \right] \quad (2.3)$$

ここで、 $\alpha(T)$  は体積膨張率を表し、次式に従う。

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T + \frac{\alpha_2}{T^2} \quad (2.4)$$

Birch-Murnaghan 状態方程式は以下で記述される。

$$P = \frac{3K}{2} \left[ \left( \frac{V(T, P_{\text{ref}})}{V(T, P)} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V(T, P_{\text{ref}})}{V(T, P)} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left[ 1 + \frac{3}{4}(K' - 4) \left\{ \left( \frac{V(T, P_{\text{ref}})}{V(T, P)} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \quad (2.5)$$

ここで、 $K$  は体積弾性率、 $K'$  は  $K$  の温度微分である。

任意の温度におけるエントロピーは、Debye モデルから、以下の形で表わすことができる (e.g. Stixrude and Lithgow-Bertelloni, 2005)。

$$S = 3R \left\{ \frac{4}{3} - \ln \frac{\theta(0)}{T} + \frac{3B_2}{10 \cdot 2!} \left[ \frac{\theta(2)}{T} \right]^2 - \frac{9B_4}{28 \cdot 4!} \left[ \frac{\theta(4)}{T} \right]^4 + \dots \right\} \quad (2.6)$$

ここで  $B_n$  は  $n$  次のベルヌーイ数、 $\theta(n)$  は振動密度の  $n$  次モーメントである。1000 K を超える高温においては、 $T^{-2}$  以上の項は  $S$  全体に占める 1% に満たない量になるため、無視できる。よって利用するエントロピーは定式は、以下の通りである。

$$S \approx 3R \left\{ \frac{4}{3} - \ln \frac{\theta(0)}{T} \right\} \quad (2.7)$$

固溶関係にある相は理想固溶体を形成すると仮定し、活動度はモル分率で表わす。

$$a_i = X_i \quad (2.8)$$

各鉱物種の標準化学ポテンシャルを、ソリダスの温度勾配に沿って求めたものが図 5 である。

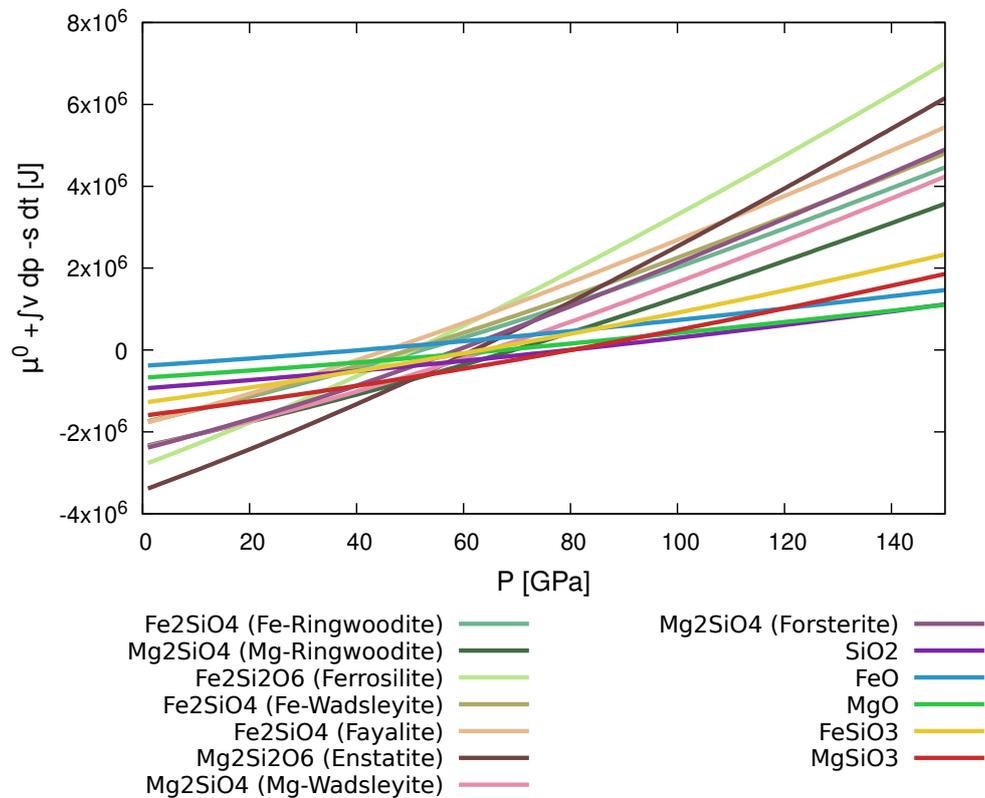


図 5: 各鉱物種の標準化学ポテンシャルの温度圧力依存性

表 1: 各鉱物種の熱力学定数 (Stixrude and Lithgow-Bertelloni, 2011)

Phase	$F_0$ [kJ/mol]	$V_{298K}$ ( $10^{-6}$ ) [ $m^3/mol$ ]	$K$ [GPa]	$K'$	$\theta(0)$
Enstatite ( $Mg_2Si_2O_6$ )	-2913	62.68	107	7.0	812
Ferrosilite ( $Fe_2Si_2O_6$ )	-2226	65.94	101	7.0	674
Forstelite ( $Mg_2SiO_4$ )	-2055	43.60	128	4.2	809
Fayalite ( $Fe_2SiO_4$ )	-1371	46.29	135	4.2	619
Mg-Wadsleyte ( $Mg_2SiO_4$ )	-2028	40.52	169	4.3	844
Fe-Wadsleyte ( $Fe_2SiO_4$ )	-1365	42.80	169	4.3	665
Mg-Ringwoodite ( $Mg_2SiO_4$ )	-2017	39.49	185	4.2	878
Fe-Ringwoodite ( $Fe_2SiO_4$ )	-1363	41.86	213	4.2	679
Mg-Perovskite ( $MgSiO_3$ )	-1368	24.45	251	4.1	905
Fe-Perovskite ( $FeSiO_3$ )	-1041	25.49	281	4.1	871
Periclase ( $MgO$ )	-569	11.24	161	3.9	767
Wüstite ( $FeO$ )	-242	12.25	179	4.3	454
Stishovite ( $SiO_2$ )	-819	14.02	314	4.4	1108

表 2: 各鉱物種の熱膨張率

Phase	$\alpha_0$ ( $10^{-6}$ ) [/K]	$\alpha_1$ ( $10^{-8}$ ) [/K <sup>2</sup> ]	$\alpha_2$	ref.
Enstatite	29.47	0.2694	-0.5588	*1
Ferrosilite	27.50	-	-	*1
Forstelite	21.9	2.4	-	*2
Fayalite	23.86	1.1530	-0.0518	*1
Mg-Wadsleyte	16.0	2.2	-	*2
Fe-Wadsleyte	24.09	0.9492	-	*3
Mg-Ringwoodite	21.0	0.7	-	*6
Mg-Ringwoodite	21.0	0.7	-	*6, *7
Mg-Perovskite	24.61	0.165	-	*4
Fe-Perovskite	24.61	0.165	-	*4
Periclase	32.65	1.065	-	*4
Wüstite	32.03	0.629	-	*4
Stishovite	12.60	1.290	-	*5

\*1: Fei (1995), \*2: Ye et al. (2009), \*3: Su et al. (2022) (Fitting function over 1100[K]), \*4: Mattern et al. (2005), \*5: Akaogi et al. (2011), \*6: Nishihara et al. (2004), \*7: Matsui et al. (2006) (Assumption, cf. p.525)

### 2.2.2 鉱物組成推定法

計算対象とする成分数を  $M$  とすると、ギブスの自由エネルギーは、以下で定義される。

$$G = \sum_{i=1}^M n_i \mu_i \quad (2.9)$$

ここで、 $n_i$  は成分  $i$  の物質質量 [mol] である。同時に、与えられた元素  $j$  の総モル数  $N_j$  に対して、以下の質量保存則が成り立つ。

$$\sum_{i=1}^M a_j^i n_i = N_j \quad (2.10)$$

ただし、 $a_j^i$  は化学量論定数で、鉱物  $i$  を 1 mol 分構成する元素  $j$  のモル数である。各元素のモル数ならびに温度と圧力を固定した場合、平衡状態においては、ギブスの自由エネルギー  $G$  は最小となる。この原理を用いて、ギブスの自由エネルギーが最小となるように各鉱物のモル数を式 (2.10) を満たしながら求める計算方法をギブスの自由エネルギー最小化法と呼ぶ。最小となるモル数の組み合わせを得るには、

- 1) まず初期物質質量を与える。
- 2)  $i$  番目の鉱物種の物質質量を  $dn_i$  だけ微小に増加させる。
- 3) この鉱物を構成する元素  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, k$ ) を有するその他の鉱物種の物質質量を元素数が保存するように  $dn_i$  だけ微小に減少させる。
- 4) そうして求まる新しいモル数の組み合わせで評価されるギブスの自由エネルギーが、微小変化を加える前よりも減少した場合、微小変化後の物質質量を新たな物質質量とし、そうでない場合、元の物質質量を新たな物質質量とする。
- 5) 新たな物質質量を基に、 $i + 1$  番目の鉱物種の物質質量について、同様に  $dn_i$  だけ増加させる。
- 6) 2) ~ 5) をギブスの自由エネルギーが減る限り繰り返す。

という手順を取る。

今回は、表 1 中に示された 7 相 13 成分を考慮した最小化法を行った。その際、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  は定比で  $\text{SiO}_2$  と結びつくと仮定し、 $\text{SiO}_2$  のモル数からそれぞれのモル数だけ差し引いた分を  $\text{SiO}_2$  のモル数として扱うこととする。

例として、表 7 中のペリドタイトの化学組成を与えた場合の平衡条件における Mg 化合物の化学ポテンシャルを図 6 に示す。また、考慮した平衡反応式を付録に掲載した (Appendix 2.1)。

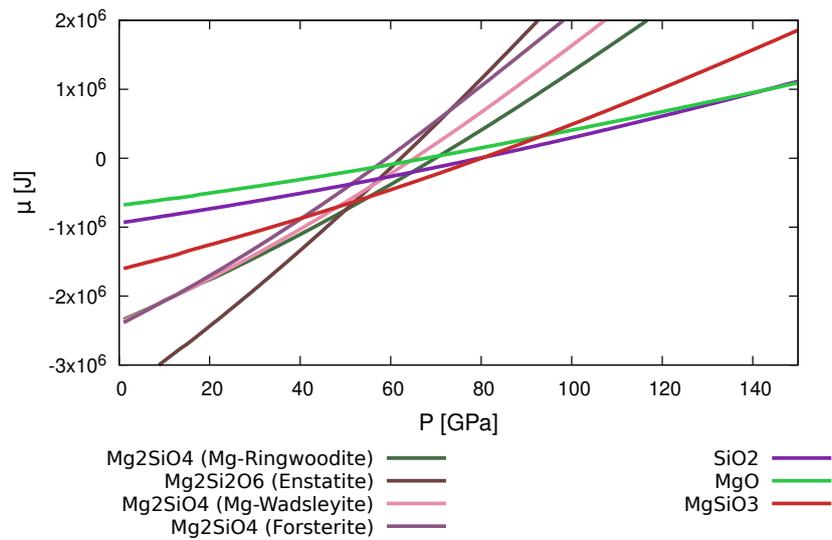


図 6: 図 5 と対応する、Mg 化合物に関する化学ポテンシャル

組み合わせ解に基づき、magnesiowüstite 中の FeO のモル分率と、SiO<sub>2</sub> の活動度を以下の方法で求める。これらの値は、O の溶解度と Si の溶解度の求解が必要となる。まず、magnesiowüstite 中の FeO のモル分率は、

$$X_{\text{FeO}}^{\text{mw}} = \frac{n_{\text{FeO}}^{\text{mw}}}{n_{\text{FeO}}^{\text{mw}} + n_{\text{MgO}}^{\text{mw}}} \quad (2.11)$$

である。SiO<sub>2</sub> の活動度は、平衡において化学ポテンシャルに関する以下の等式が成立することから導く。

$$\mu_{\text{MgO}} + \mu_{\text{SiO}_2} = \mu_{\text{MgSiO}_3} \quad (2.12)$$

これより、

$$a_{\text{SiO}_2} = \exp \left[ \frac{1}{RT} \left\{ \mu_{\text{MgSiO}_3} - \mu_{\text{MgO}} - \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{pure}} \right\} \right] \quad (2.13)$$

を解くことで求められる。ここで、 $\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{pure}}$  は純 SiO<sub>2</sub> の化学ポテンシャルである。

## 2.3 核の熱力学モデル

溶鉄中の各成分  $i$  の化学ポテンシャルは以下で表す。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + \int_{P_{\text{ref}}}^P \int_{T_{\text{ref}}}^T v_i(P, T) dT dP \quad (2.14)$$

$$(2.15)$$

部分モル体積の圧力温度依存性を求める際の各種定数は表 3 と表 4 を利用し、マンツルの熱力学モデルと同じ方法で求める。溶鉄に溶解する成分  $i$  の活動度  $a_i$  は以下で記述される。

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (2.16)$$

ここで、 $\gamma_i$  は活動度係数、 $X_i$  はモル分率を表す。活動係数に関しては、次の節で定義する。

表 3: FeO の熱力学的パラメータ (Frost et al., 2010)

Parameter	Value
<b>FeO magnesiowüstite</b>	
$\mu_{\text{FeO}}^{\circ, \text{mw}}$	$-279318 + 252.848T - 46.12826T \ln(T) - 0.0057402984T^2$
$V_{298\text{K}}(\text{J}/\text{bar})$	1.225
$\alpha (\text{K}^{-1})$	$3.481 \cdot 10^{-5} + 2.968 \cdot 10^{-9}T - 0.0806T^{-2} - 0.0014437T^{-1}$
$K_T (\text{bar})$	$1.5 \cdot 10^6 - 2.64 \cdot 10^2(T - 298) + 0.01906(T - 298)^2$
$K'$	4.305
<b>FeO metal</b>	
$V_{298\text{K}}(\text{J}/\text{bar})$	1.3244
$\alpha (\text{K}^{-1})$	$4.923 \cdot 10^{-5} + 2.968 \cdot 10^{-9}T - 0.0806T^{-2} - 0.0014437T^{-1}$
$K_T (\text{bar})$	$802655 - 100(T - 298)$
$K'$	4.397

表 4: C の熱力学的パラメータ (Wood, 1993)

Parameter	Value
<b>C graphite</b>	
$\mu_{\text{Cgr}}^{\circ}$ (J/mol)	0.0
$V_{298\text{K}}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$5.298 \cdot 10^{-6}$
$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	$3.35 \cdot 10^{-6}$
$K_T$ (GPa)	33.8
$K'$	8.9
<b>C diamond</b>	
$\mu_{\text{Cdi}}^{\circ}$ (J/mol)	$1458 + 4.5516T - 4.6489 \cdot 10^{-5}T^2$
$V_{298\text{K}}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$3.417 \cdot 10^{-6}$
$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	$1.5 \cdot 10^{-6}$
$K_T$ (GPa)	584.8
$K'$	3.0
<b>C metal</b>	
$\mu_{\text{Cmet}}^{\circ}$ (J/mol)	$22600 - 16.66T$ (1420~2250 K)
$\mu_{\text{Cmet}}^{\circ}$ (J/mol)	$-14885 - 64.66(T - 2250)$ (> 2250 K)
$V_{298\text{K}}$ (m <sup>3</sup> /mol)	$3.59 \cdot 10^{-6}$
$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	$1.5 \cdot 10^{-6}$
$K_T$ (GPa)	500.0
$K'$	3.0

### 2.3.1 相互作用パラメータ

活動度係数には、Wagner (1952) の間質溶媒モデルを導入する。\$M\$ 種の溶質があるものとし、溶質 \$i\$ の活動度係数を次式で与える。

$$\ln \gamma_i(1873 \text{ K}) = \ln \gamma_i^\circ + \sum_{j=1}^M (1 - \delta_{ij}) \epsilon_j^i X_j \quad (2.17)$$

ここで、\$\delta\_{ij}\$ はクロネッカーのデルタ、\$\gamma^\circ\$ は無限希釈活量係数、\$\epsilon\_j^i\$ は相互作用パラメータ (表 5, 表 6) である。これは 1873 K における相互作用効果を表しているため、任意の温度に対して以下の補正を加える (Ma, 2001)。

$$\ln \gamma_i(T) = \frac{T_{1873\text{K}}}{T} \ln \gamma_i(T_{1873\text{K}}) \quad (2.18)$$

表 5: 無限希釈活量係数

Phase	\$\gamma^\circ\$	ref.
Si <sup>met</sup>	\$\exp(-3.52)\$	Zhang et al. (2013)
O <sup>met</sup>	\$\exp(4.29 - 16500/T)\$	Steel Making sourcebook
C <sup>met</sup>	\$10^{(900/T - 0.75)}\$	Banya and Matoba (1963)

表 6: 相互作用パラメータ

	Si	O	S	C	Ni
Si	0	7.73	9.16	9.70	7.5
O		-9.16	0	-20.0	1.4
S			-5.66	6.12	-0.05
C				12.83	2.31
Ni					0.12

O-O, O-Si, Si-Si (Hirose et al., 2017)

S-Ni, Si-Ni, S-S, Ni-Ni (Wade et al., 2012)

Ni-O (Tuff et al., 2011)

C-C, C-S, C-O, C-Si, C-Ni (Wade and Wood, 2005)

### 2.3.2 炭素の溶解度推定法 (Wood (1993) より)

単体炭素 (graphite, diamond) と溶鉄に溶解した炭素  $C^{\text{met}}$  の間には、以下の反応式が成立する (Wood, 1993)。



溶鉄中の炭素は飽和していると仮定すると、溶鉄中の炭素と固体炭素の化学ポテンシャルが等しくなる。この時、単体炭素の活動度は  $a^{\text{gr,di}} = 1$  となるため、溶鉄中の炭素溶解度は以下の式で求めることができる。

$$\mu_C^{\text{met}} = \mu_C^{\text{diamond,graphite}} \quad (\text{飽和}) \quad (2.20)$$

$$\leftrightarrow \mu_C^{\circ,\text{met}} - \mu_C^{\circ,\text{di,gr}} + RT \ln a_C^{\text{met}} - RT \ln a_C^{\text{di,gr}} + \int_{P_0}^P (v_C^{\text{met}} - v_C^{\text{di,gr}}) dP' = 0 \quad (2.21)$$

$$\leftrightarrow X_C^{\text{met}} = \frac{1}{\gamma_C^{\text{met}}} \exp \left( \frac{-(\mu_C^{\circ,\text{met}} - \mu_C^{\circ,\text{di,gr}}) - \int_{P_0}^P (v_C^{\text{met}} - v_C^{\text{di,gr}}) dP'}{RT} \right) \quad (2.22)$$

図 7 は (2.22) 式より求めた純溶鉄への炭素飽和溶解量である。図 8 は (2.22) 式を利用して求めた、溶鉄中の炭素相と単体炭素相間の 1 気圧下での相図である。特に相図は実験データを良く再現している。

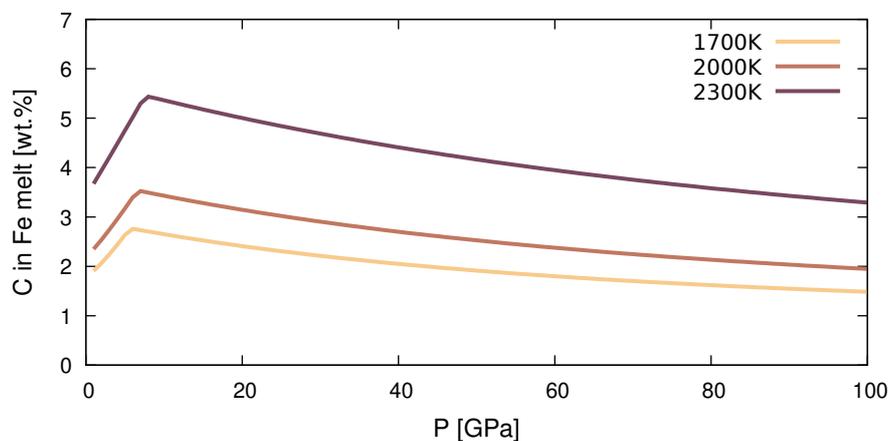


図 7: (2.22) 式より求めた溶鉄中の炭素溶解量

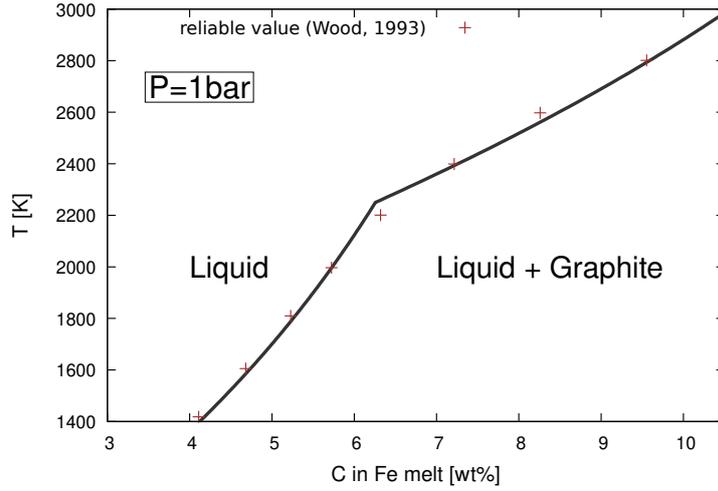


図 8: (2.22) 式より求めた溶鉄中の炭素相と炭素単体相の相図, プロットは Wood (1993) Fig.2 より引用した値

### 2.3.3 酸素の溶解度推定法 (Frost et al. (2010) より)

ケイ酸塩成分の magnesiowüstite と、溶鉄中の酸素  $O^{\text{met}}$  の間には、以下の反応式が成立する (e.g. Asahara et al., 2007)。



Frost et al. (2010) では、Fe-O 系でのレーザー加熱式マルチアンビルセル装置を用いた高圧実験を基に、magnesiowüstite と溶鉄間の酸素分配を記述するモデルを作成している。このモデルによると、共晶条件における溶鉄中の FeO 濃度は以下の等式を利用して求められる。

$$\mu_{\text{FeO}}^{\text{met}} = \mu_{\text{FeO}}^{\text{mw}} \quad (\text{Eutectic}) \quad (2.24)$$

$$\leftrightarrow \mu_{\text{FeO}}^{\text{o,met}} - \mu_{\text{FeO}}^{\text{o,mw}} + RT \ln a_{\text{FeO}}^{\text{met}} - RT \ln a_{\text{FeO}}^{\text{mw}} + \int_{P_0}^P (v_{\text{FeO}}^{\text{met}} - v_{\text{FeO}}^{\text{mw}}) dP' = 0 \quad (2.25)$$

$$\leftrightarrow RT \ln \left( \frac{\gamma_{\text{FeO}}^{\text{met}} \cdot X_{\text{FeO}}^{\text{met}}}{\gamma_{\text{FeO}}^{\text{mw}} \cdot X_{\text{FeO}}^{\text{mw}}} \right) = -(\mu_{\text{FeO}}^{\text{o,met}} - \mu_{\text{FeO}}^{\text{o,mw}}) - \int_{P_0}^P (v_{\text{FeO}}^{\text{met}} - v_{\text{FeO}}^{\text{mw}}) dP' \quad (2.26)$$

$$\leftrightarrow X_{\text{FeO}}^{\text{met}} = \frac{\gamma_{\text{FeO}}^{\text{mw}} \cdot X_{\text{FeO}}^{\text{mw}}}{\gamma_{\text{FeO}}^{\text{met}}} \exp \left( \frac{-(\mu_{\text{FeO}}^{\text{o,met}} - \mu_{\text{FeO}}^{\text{o,mw}}) - \int_{P_0}^P (v_{\text{FeO}}^{\text{met}} - v_{\text{FeO}}^{\text{mw}}) dP'}{RT} \right) \quad (2.27)$$

ただし、 $X_{\text{FeO}}^{\text{mw}}$  は式 (2.11) で定義され、マンツルの鉱物組成推定により求められた値である。活動度係数は以下で記述される。

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}}^{\text{met}} = (1 - X_{\text{FeO}})^2 [W_{\text{FeO-Fe}} + 2(W_{\text{FeO-Fe}} - W_{\text{FeO-Fe}})X_{\text{FeO}}] \quad (2.28)$$

式中の相互作用パラメータ  $W$  は、温度  $T$  [K], 圧力  $P$  [bar] の関数として以下で表わされる。

$$W_{\text{Fe-FeO}} = 135943 - 31.122T - 0.059P \quad (2.29)$$

$$W_{\text{FeO-Fe}} = 83307 - 8.97T - 0.09P \quad (2.30)$$

(2.27) 式を利用して求めた、Fe-O 系における溶鉄の酸素溶解量は図 9 の通りとなる。低圧になると、酸素の溶解度は著しく下がり、magnesiowüstite 側に分配される傾向が強まる。また、Frost et al. (2010) によると、酸素の平衡定数  $K_D^O$  は広い圧力範囲にて以下のように単純化することができる。

$$K_D^O = \frac{a_{\text{Fe}}^{\text{met}} a_{\text{O}}^{\text{met}}}{a_{\text{FeO}}^{\text{sil}}} \quad (2.31)$$

$$\approx \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{met}} X_{\text{O}}^{\text{met}}}{X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}} \quad (2.32)$$

これより、酸素の平衡定数は図 10 のようになる。

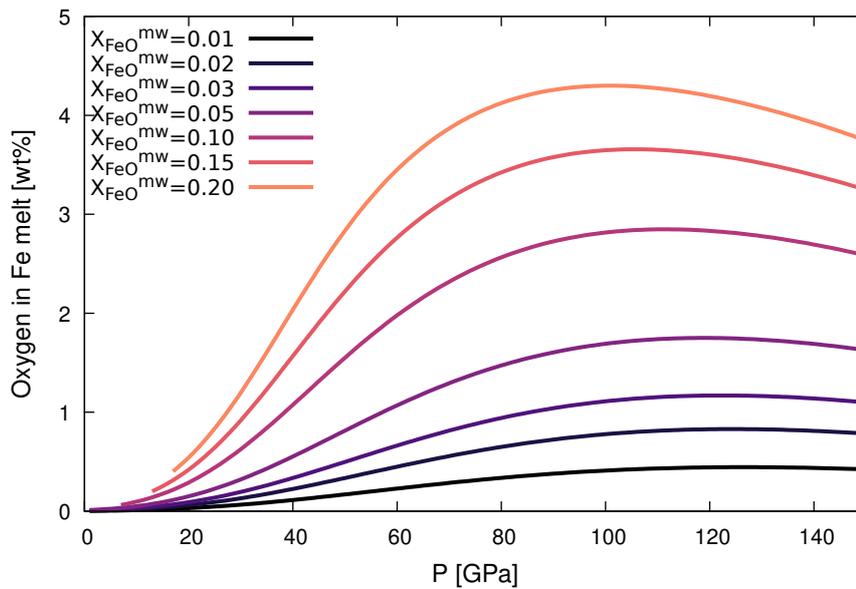


図 9: (2.27) 式を基に求めた、平衡温度に沿った溶鉄への酸素溶解度

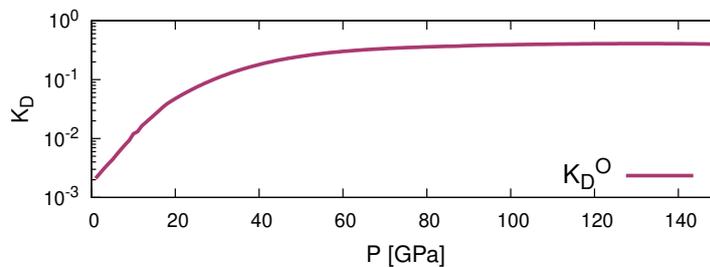


図 10: 圧力毎の各  $K_D^O$  の値

### 2.3.4 ケイ素の溶解度推定法 (Hirose et al. (2017) より)

ケイ酸塩中の  $\text{SiO}_2$  と溶鉄中の Si、O の間には以下の反応式が成立する (Hirose et al., 2017)。



それぞれの溶解度は、以下で定義される Si-O の平衡定数  $K_{\text{Si-O}}$  で決定される。

$$K_{\text{Si-O}} = \frac{a_{\text{Si}}^{\text{met}} (a_{\text{O}}^{\text{met}})^2}{a_{\text{SiO}_2}^{\text{sil}}} \quad (2.34)$$

また、分配定数  $K_D^{\text{O}}, K_D^{\text{Si}}$  を以下のように定義する。

$$K_D^{\text{Si}} = \frac{a_{\text{Si}}^{\text{met}} (a_{\text{FeO}}^{\text{sil}})^2}{a_{\text{SiO}_2}^{\text{sil}} (a_{\text{Fe}}^{\text{met}})^2} \quad (2.35)$$

$$K_D^{\text{O}} = \frac{a_{\text{Fe}}^{\text{met}} a_{\text{O}}^{\text{met}}}{a_{\text{FeO}}^{\text{sil}}} \quad (2.36)$$

すると、(2.34) 式は、 $K_D^{\text{O}}, K_D^{\text{Si}}$  を使って、以下のように分解することができる。

$$K_{\text{Si-O}} = \frac{a_{\text{Si}}^{\text{met}} (a_{\text{O}}^{\text{met}})^2}{a_{\text{SiO}_2}^{\text{sil}}} \quad (2.37)$$

$$= \frac{a_{\text{Si}}^{\text{met}} (a_{\text{FeO}}^{\text{sil}})^2}{a_{\text{SiO}_2}^{\text{sil}} (a_{\text{Fe}}^{\text{met}})^2} \times \left( \frac{a_{\text{Fe}}^{\text{met}} a_{\text{O}}^{\text{met}}}{a_{\text{FeO}}^{\text{sil}}} \right)^2 \quad (2.38)$$

$$= (K_D^{\text{O}})^2 \cdot K_D^{\text{Si}} \quad (2.39)$$

今回の計算では、(2.37) 式を次の式に変形してから利用する。

$$(K_D^{\text{O}})^2 \cdot K_D^{\text{Si}} = \frac{\gamma_{\text{Si}}^{\text{met}} X_{\text{Si}}^{\text{met}} \cdot (\gamma_{\text{O}}^{\text{met}} X_{\text{O}}^{\text{met}})^2}{a_{\text{SiO}_2}^{\text{sil}}} \quad (2.40)$$

Si の活動度係数は、2.3 章で導入した間質溶媒モデルから得られる値を利用し、 $\text{SiO}_2$  の活動度は、式 (2.13) から得られる値を利用する。

Fischer et al. (2015) は、実験的に  $K_D^{\text{Si}}$  を求め、以下のように定式化した。

$$\log_{10} K_D^{\text{Si}} = 1.3 - \frac{13500}{T [\text{K}]} \quad (2.41)$$

ただし 16 GPa 以下でこれらの定数は有効では無くなる。Wade and Wood (2005) では 3 GPa~25 GPa における同平衡定数を導出し、

$$\log_{10} K_D^{\text{Si}} = 2.30 - \frac{21877}{T} + 45 \frac{P}{T} \quad (2.42)$$

とした。ここで、 $P$  の単位は GPa である。そこで、25 GPa 以下で、圧力低下とともに式 (2.41) から式 (2.42) に平衡定数が滑らかに自然に繋がるよう、式 (2.43) を作成した。

$$\log_{10} K_D^{\text{Si}} = \left\{ - \left( \frac{P}{25} - 1 \right)^2 + 1 \right\} \left( 1.3 - \frac{13500}{T} \right) + \left( \frac{P}{25} - 1 \right)^2 \left( 2.30 - \frac{21877}{T} + 45 \frac{P}{T} \right) \quad (2.43)$$

式 (2.43) は 25 GPa 以下で用い、25 GPa 以上では式 (2.41) を利用する。

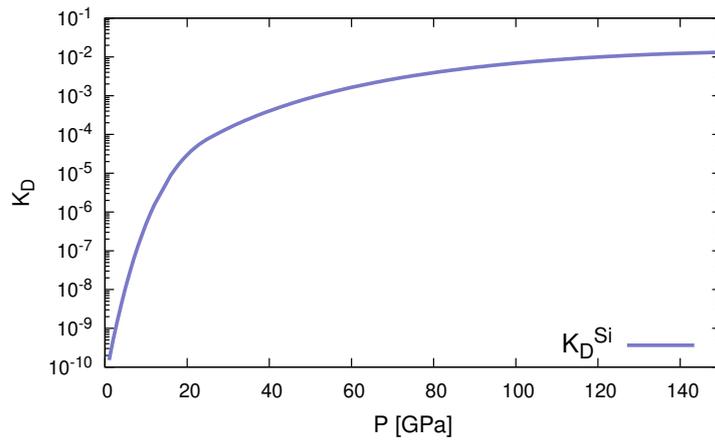


図 11: 圧力毎の各  $K_D^{\text{Si}}$  の値

## 2.4 手順と扱う方程式系

全体の流れと方程式系は、図 13 に示す。先に述べた 2 つの形成仮説 (a), (b) に沿って、マントルと核が分化するときの圧力をパラメータとしてケイ酸塩-溶鉄間の化学平衡組成を求める。2 つの形成仮説に応じて形成期の水星の内部構造は大きく 2 つに分類できる。まず、1 つは現在の水星よりもマントルの質量が多く、マントル/核の質量比が地球と同様の “Earth-like Proto-Mercury” で、もう 1 つは、鉄が多く現在の水星に似た “Iron rich Proto-Mercury” である (図 12)。ただし、Earth-like Proto-Mercury は、水星の化学組成も地球と似るとは限らない。異なるマントルの厚みは、分化時の平衡圧力を変化させるため、達成される平衡組成も異なる可能性がある。

水星のマントル組成の代表値には Nittler et al. (2017) を、地球のマントル組成の代表値には Hutchison (1984) を利用した (表 7)。表 7 の値を利用した場合の平衡計算における初期物質量は、表 8 の通りとなる。

核の組成については、S は Fe に対して質量分率が一定値を取るものとし、1 wt% から 10 wt% までを取るパラメータとして扱う。なお EH コンドライトの S/Fe 比は 0.35 (Wasson and Kallemeyn, 1988) で、仮にこれらがすべて溶鉄に分配されたとすると S 濃度は 16 wt% に達しうる。Ni も Fe に対して質量分率が一定値を取るものとし、 $X_{\text{Ni}}^{\text{met}}/X_{\text{Fe}}^{\text{met}} = 0.06$  (Wasson and Kallemeyn, 1988; EH value) を取るものとする。

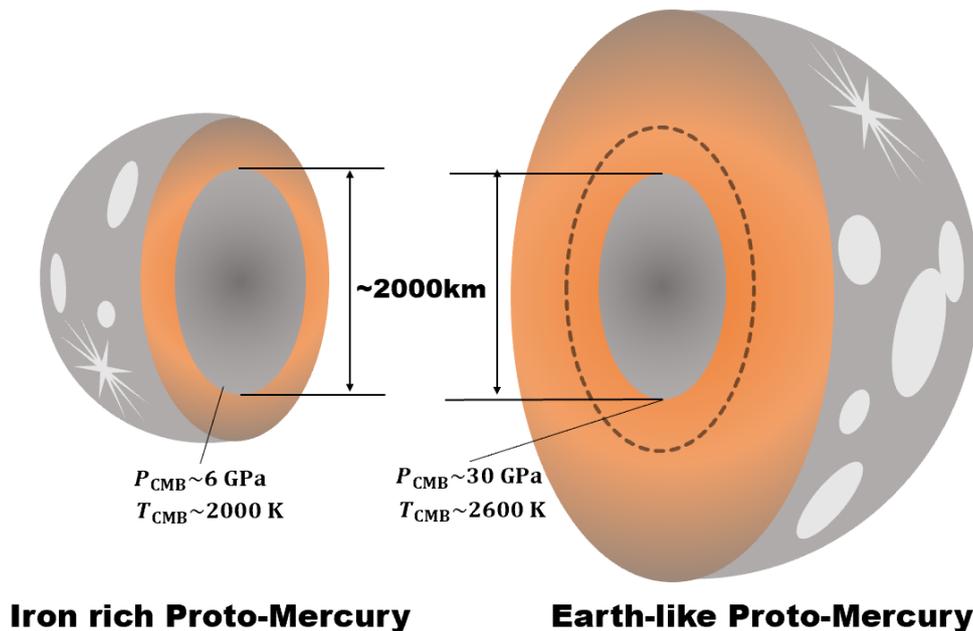


図 12: 内部構造の異なる原始水星の比較; Earth-like Proto-Mercury は、点線部より外側が剥ぎ取られることで現在の水星の大きさとなったと考える。

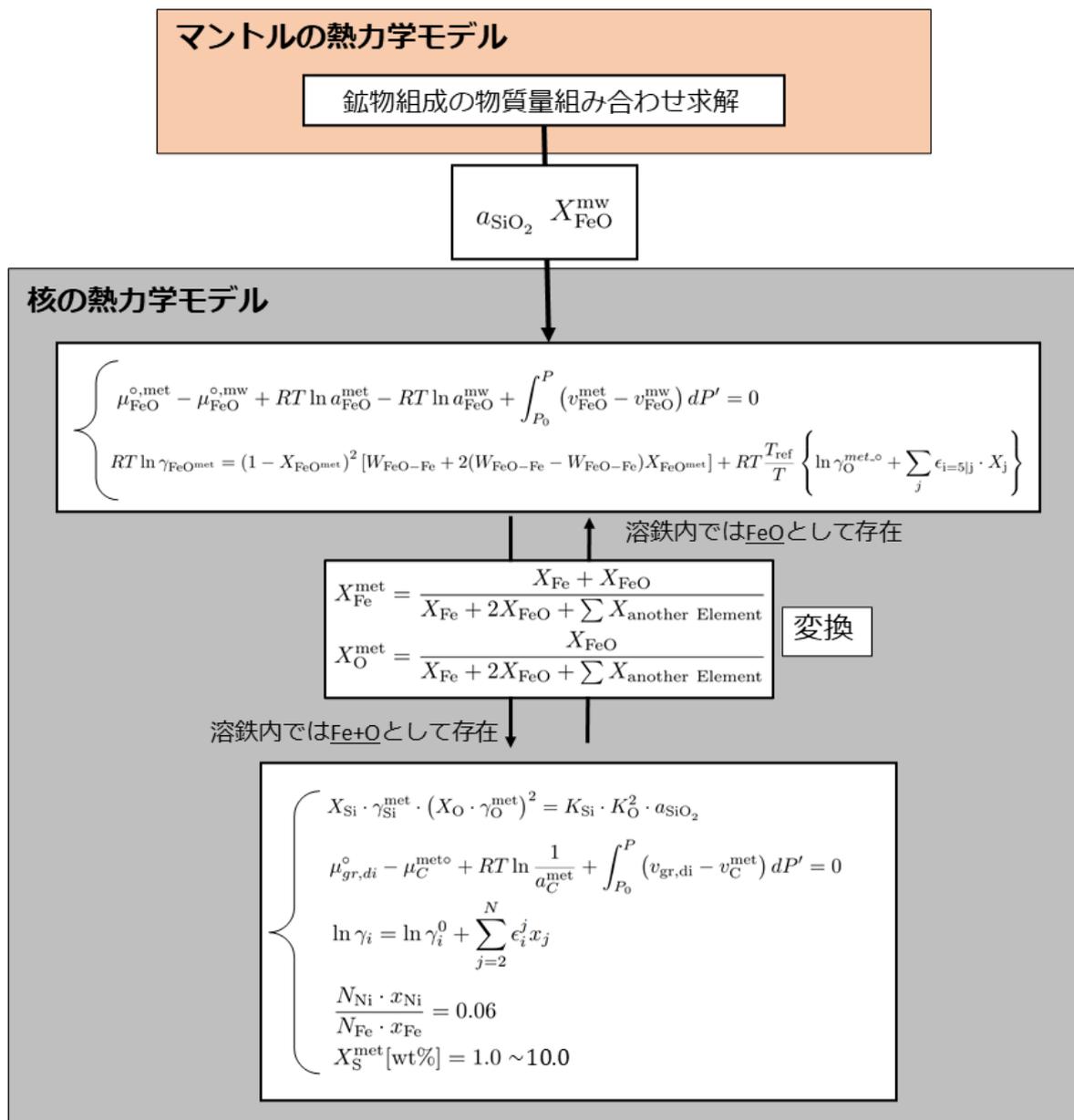


図 13: 計算の流れ

表 7: 計算の初期組成として利用するマントル組成比

Composition	Peridotite mantle (Hutchison, 1974)	Mercury mantle (Nittler et al., 2017)
<b>(wt.%)</b>		
SiO <sub>2</sub>	45.0	52.83
FeO	8.0	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	4.41
CaO	3.25	3.05
MgO	39.0	37.27
TiO <sub>2</sub>	-	0.22
Na <sub>2</sub> O	-	1.63
K <sub>2</sub> O	-	0.04
<b>(mol fraction)</b>		
SiO <sub>2</sub>	0.3900	0.4527
FeO	0.0580	0.0002150
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0179	0.04049
CaO	0.0302	0.01540
MgO	0.5039	0.4761
TiO <sub>2</sub>	-	0.001418
Na <sub>2</sub> O	-	0.01354
K <sub>2</sub> O	-	0.0002186

表 8: 表 7 を初期組成とした場合の各マントル成分の初期物質質量

Composition	Peridotite mantle (Hutchison, 1974)	Mercury mantle (Nittler et al., 2017)
<b>input value (mol)</b>		
SiO <sub>2</sub>	341.9	381.7934
MgO	503.9	476.0600
FeO	58.00	0.2150
<b>input value (mol fraction)</b>		
SiO <sub>2</sub>	0.3783	0.4449
MgO	0.5575	0.5548
FeO	0.064	0.0003

\* SiO<sub>2</sub> のモル数は MgO, FeO 以外の酸化物分差し引かれている。

### 3 結果と考察

#### 3.1 鉱物組成推定結果

マントル組成として、Nittler et al. (2017) と Hutchison (1984) の値を与え、固定した場合の計算結果は図 15, 図 14 の通りとなる。今回は Garnet や Majorite を考慮しなかったため、低圧で Wüstite や Periclase や Stishovite が析出してしまったが、圧力に応じて Olivine→Wadsleyite→Ringwoodite→Perovskite と、低圧物質から順に析出しており、計算結果はおおむねリーズナブルなふるまいをした。

組み合わせ解に基づき、magnesiowüstite 中の FeO のモル分率と、SiO<sub>2</sub> の活動度を求めると、図 16 の通りになる。Stishovite の析出時に、 $a_{\text{SiO}_2}$  が 1.0 になってしまうため、今後は Garnet や Majorite を考慮することが課題となるだろう。

マグネシオウスタイトに関して (Appendix を参照する)

マントルでは、MgO が増える

核では、

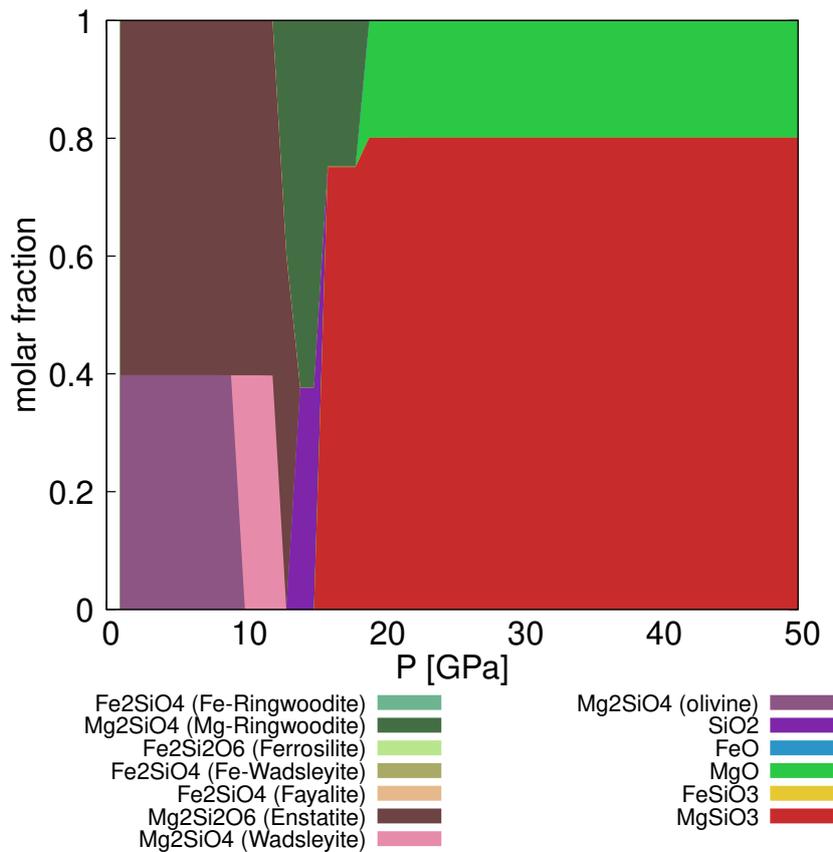


図 14: Mercury mantle の鉱物組成推定

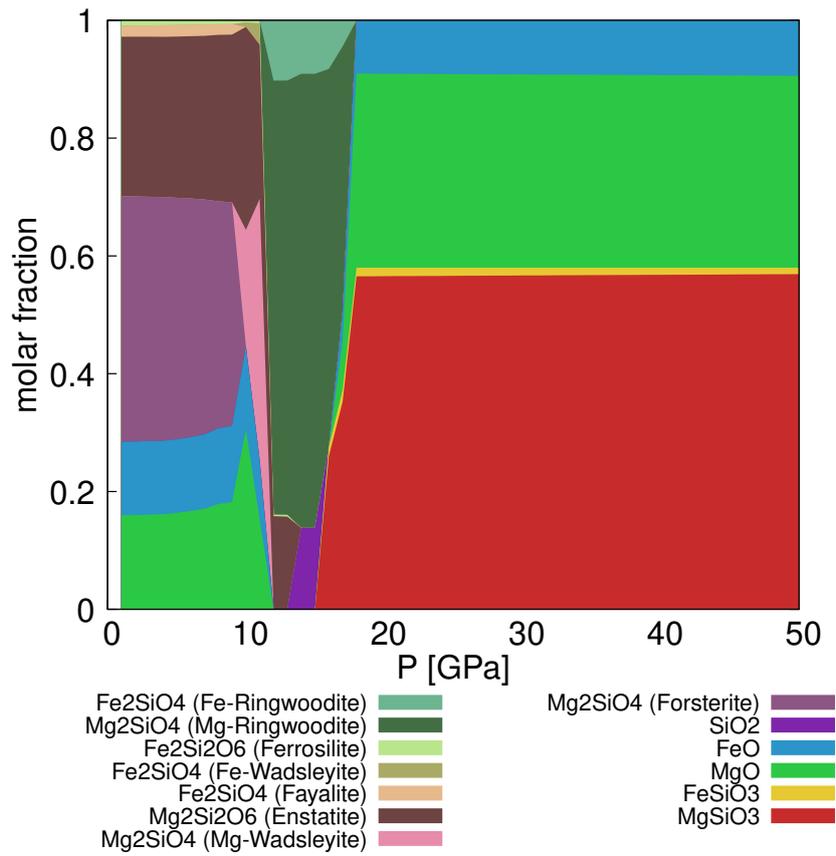


図 15: 表 7 中 Peridotite mantle を初期組成としたときのソリダス温度に沿った鉱物組成推定

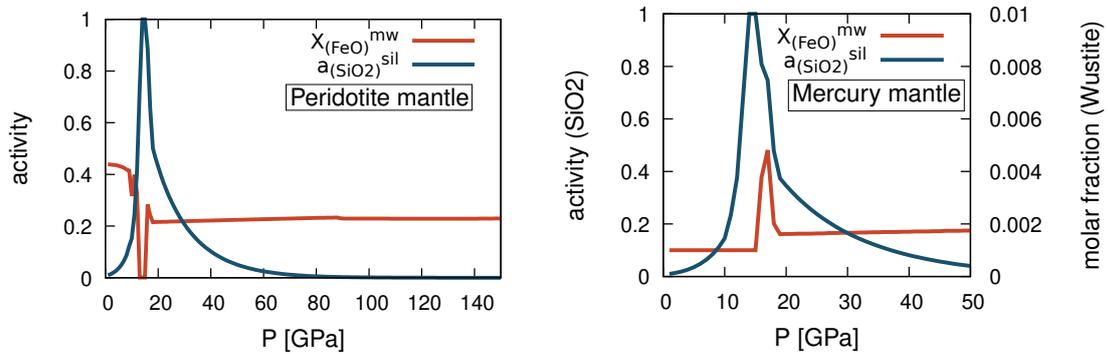


図 16: それぞれの鉱物組成に対するソリダス温度に沿った  $X_{\text{FeO}}^{\text{mw}}$  と  $a_{\text{SiO}_2}^{\text{sil}}$

### 3.2 核マントル間の平衡計算結果

3.1 で得られたマントル組成を固定した場合の鉍物組成を基に得られた核の軽元素比は、図 17 と図 18 の通りとなる。Iron rich Proto-Mercury の場合、CMB は  $\sim 6$  GPa であるため、ケイ素は 6~15 wt% 入り、Earth-like Proto-Mercury の場合、CMB はケイ素は 30~33 wt% 溶解することを示した。一方、その他の元素はほとんど入らなくなるという結果を示した。

ペリドタイトモデルは図 19, 図 20 のようになった。地球の CMB である  $\sim 130$  GPa では、酸素が 3~4 wt.%, 炭素が  $\sim 1$  wt.%, ケイ素は 0~0.01 wt.% 分配される結果となった。ケイ素と酸素の溶解度が反比例の関係になっているのは、式 (2.35) から理解される。また、ペリドタイトモデルで Si の溶解度が水星のマントルよりも減るのは、ペリドタイトマントルの FeO 比が高く、式 (2.35) の反比例式から理解される。

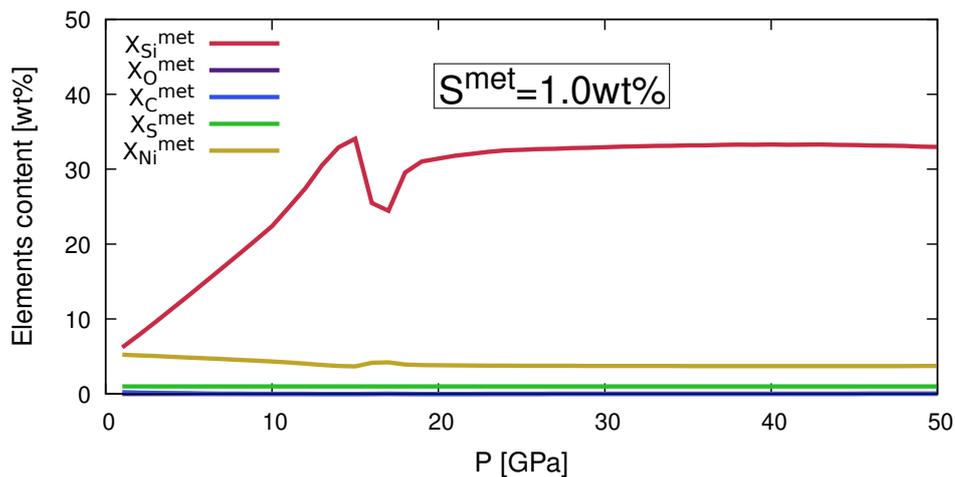


図 17: 表 7 中 Mercury mantle を初期値としたときの核の平衡組成比

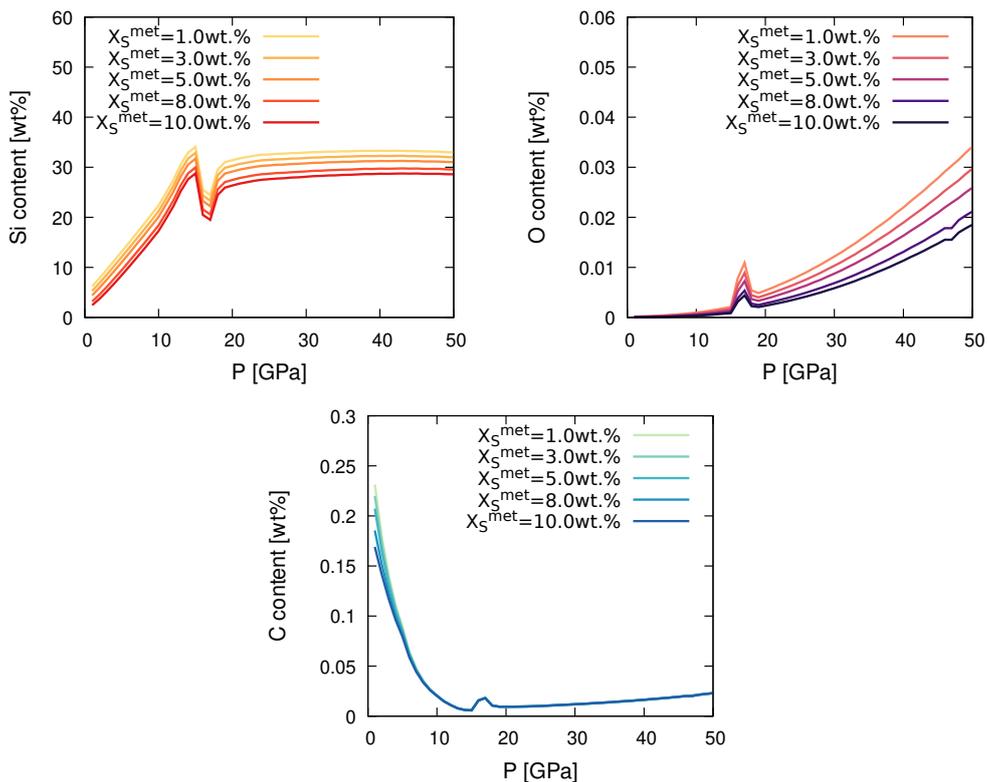


図 18:  $X_S^{met}$  毎の核の Si, C, O 比

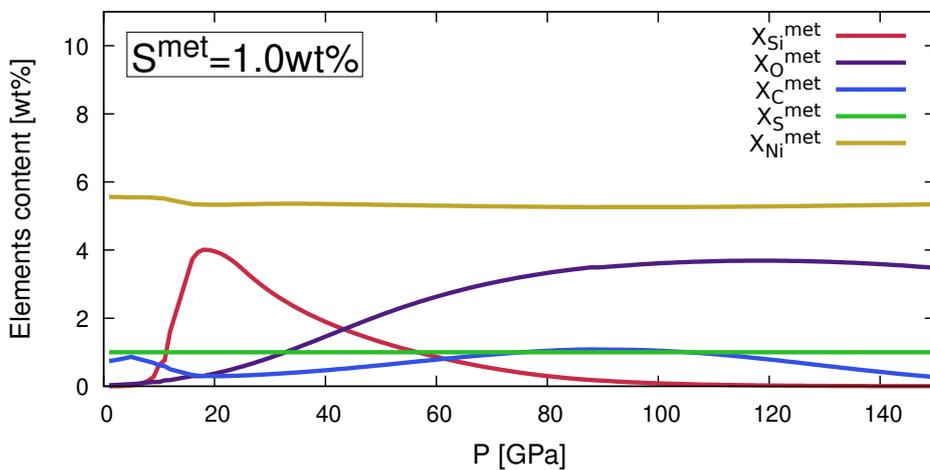


図 19: 表 7 中 Peridotite mantle を初期組成としたときの核の平衡組成比

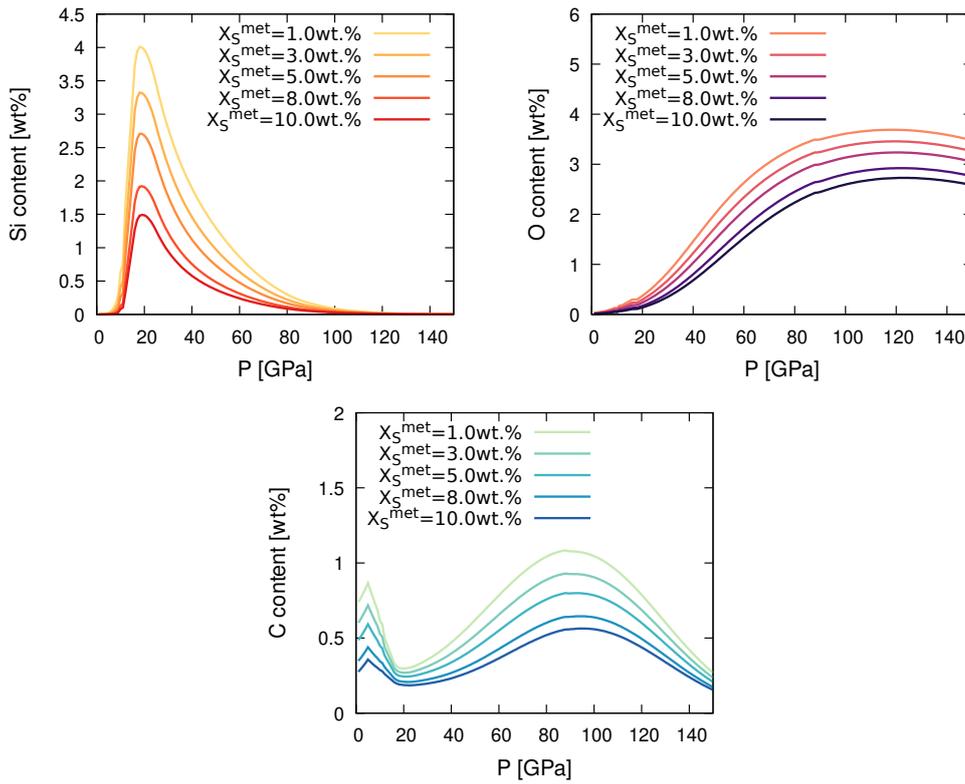


図 20:  $X_S^{\text{met}}$  毎の核の Si, C, O 比

### 3.2.1 注意点

今回、鉱物は理想固溶体と仮定し、活動度はそれぞれのモル分率で表した。しかし、実際には非理想な固溶体を考慮する必要がある、活動度は活動係数とモル分率の積で表さなければならない。例えば、magnesiowüstite の非理想性は Frost et al. (2010) を参照すると、

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO}}^{\text{mw}} = (1 - X_{\text{FeO}}^{\text{mw}}) W_{\text{FeO-MgO}}^{\text{mw}} \quad (3.1)$$

$$W_{\text{FeO-MgO}}^{\text{mw}} = 11000 + 0.011P \quad (3.2)$$

として表わされる。この値を使用した場合の比較図を Appendix D に掲載した。非理想性を考慮した場合、核中の Si 比は少々下がるが、O の溶解度はほぼ変わらず、この後の質量バランスの議論に対して大きな影響は見受けられない。

### 3.3 先行研究との比較

図 21 は核の Si 溶解度に関する Helfrich et al. (2019) Fig5.a と今回の研究結果の比較の図である。Helfrich et al. (2019) では、出発条件として FeO の存在度が低い還元的なマントルを与えて平衡計算を行い、核の Si は 30 wt% 程度と見積もった。今回の研究では Chondritic Proto-Mercury を想定した 30 GPa 付近での Si の溶解量は Helfrich et al. (2019) よりも多くの Si が核に溶解する結果となったが、Iron rich Proto-Mercury を想定した 6 GPa 付近での Si の溶解量は増えなかった。これは、Si に関する分配係数  $K_D^{\text{Si}}$  が低圧で非常に小さくなるためである (cf. 図 11)。

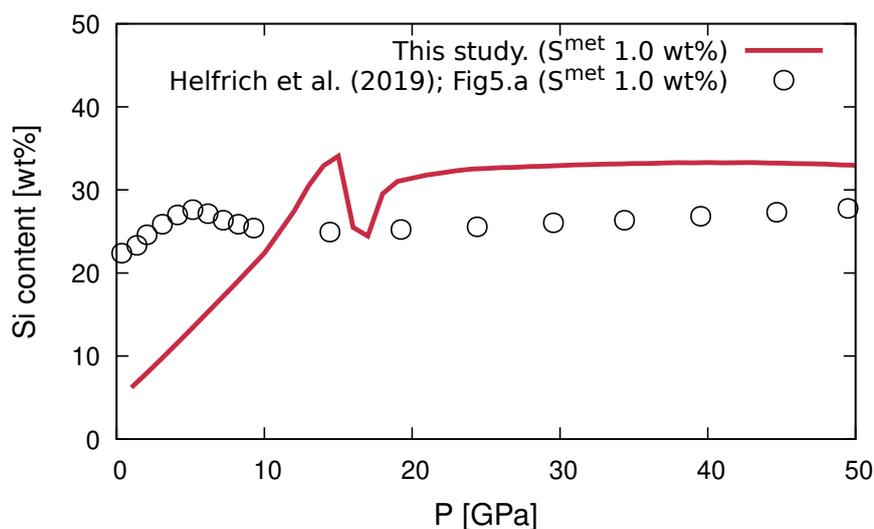


図 21: Helfrich et al. (2019) Fig5.a と今回の研究結果の比較

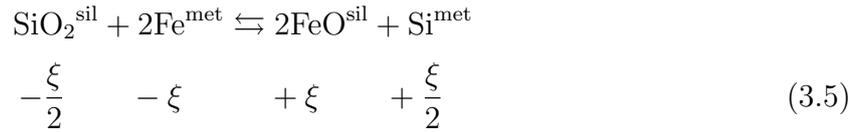
### 3.4 マスバランスによる制約

式 (1.1) から、マントルの  $\text{SiO}_2$  の Si が溶鉄に溶けた分、O がマントル中に余るため、核の Fe が酸化され FeO の存在度が上がる可能性が考えられる。そこで、マスバランスによる制約を課して考える。以降の議論のため、まず Si の分配の進行度を表すパラメータである  $\xi$  を以下のように定義する。

$$\xi (\text{マントル中の FeO の存在度}) = \frac{(\text{マントル中の FeO の物質量})}{(\text{バルクの Mg の物質量})} \quad (3.3)$$

$$(3.4)$$

ただし、仮定として Si 以外の元素の溶解によるマスバランスを無視した。これは、図 17 から、Si 以外の元素はほとんど溶解しないということに基づいている。よって、核の Fe が酸化されマントル中の FeO 存在度が  $\xi$  上昇する時、Si の核の存在度は  $1/2\xi$  となる。この時の存在度の変化を式 (1.1) と対応させると、



のようになる。次に、 $\phi$ ,  $\sigma_{\text{Si}}$  を以下のように定義する。

$$\phi (\text{バルクの金属 Fe の存在度}) = \frac{(\text{バルクの金属 Fe の物質量})}{(\text{バルクの Mg の物質量})} \quad (3.6)$$

$$\sigma_{\text{Si}} (\text{核の Si/Fe の存在比}) = \frac{(\text{核の Si の存在度})}{(\text{核の Fe の存在度})} \quad (3.7)$$

これらから、質量バランスを満たす  $\sigma_{\text{Si}}$  は  $\xi$  と以下の関係を満たす。

$$\sigma_{\text{Si}} = \frac{\frac{\xi}{2}}{\phi - \xi} \quad (3.8)$$

以下より、式 (3.8) を核の Si/Fe 比の制約条件として用いる。

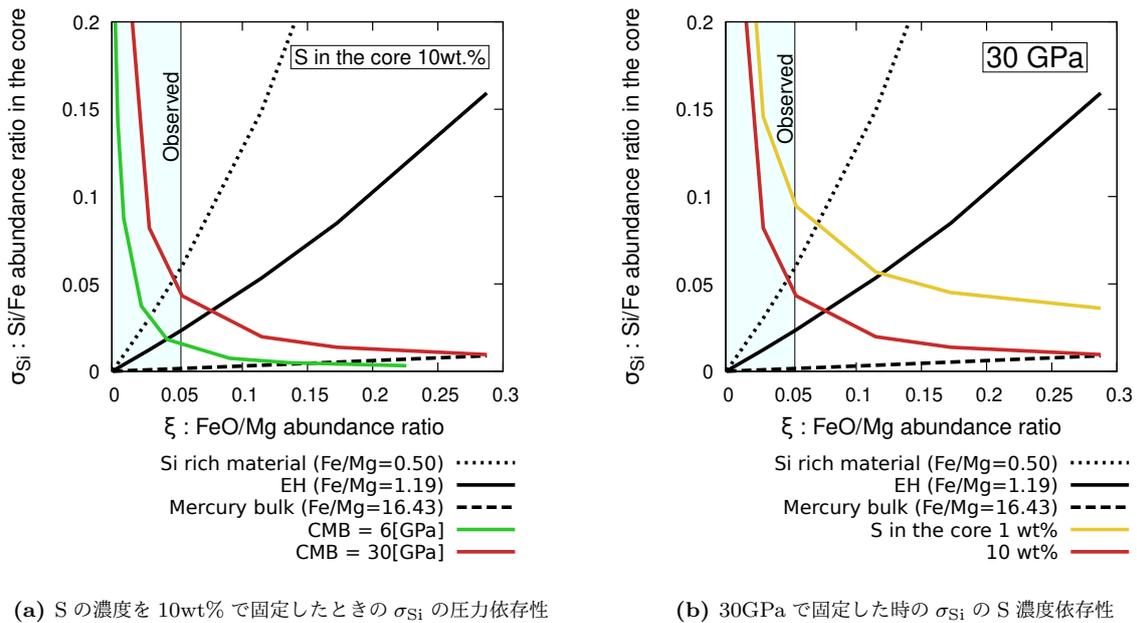


図 22:  $\xi$  に対する平衡計算で求めた  $\sigma_{Si}$  のプロット (赤実線, 緑実線) と式 (3.8) のマスバランスの制約条件 (実線, 破線, 点線); マントル中の FeO 存在度 ( $\xi$ ) を徐々に増やし、そのそれぞれの場合で平衡計算を行い、 $\sigma_{Si}$  を求めた。マスバランスの制約条件は材料物質の  $\phi$  によって異なる傾きを取り、実線が  $\phi$  を EH コンドライト様にしたもの、破線が  $\phi$  を水星のバルク様にしたもの、点線が Si に富んだ材料物質として仮定した  $\phi = 0.50$  のものを示す。観測値は  $\xi_{ref} = 0.05291$  (Nittler et al., 2017; Tab2.1)

図 22a, 図 22b は、横軸に  $\xi$ , 縦軸に  $\sigma_{Si}$  を取ったグラフとなっている。McClintock et al. (2008) によると水星表面の FeO の観測値は、2-3 wt% 程度と推定されている。今回は、Nittler et al. (2017) Tab2.1 XRS の値である、 $\sim 2.62$  wt% を  $\xi$  で換算した値を、水色の部分で示した。平衡計算によって求まる  $\sigma_{Si}$  は色付きのカーブで示されている。圧力が高いほど核の Si/Fe 比は高くなる (図 22a) のは、Si の平衡定数が大きく変動するからであり (図 11)、S の濃度が低いほど核の Si/Fe 比が高くなる (図 22b) のは、S と Si は相互作用パラメータが正值であり、溶鉄中で互いにはじき合う関係にあるためである (表 6)。

式 (3.8) のマスバランスの制約条件は、図中では実線, 破線, 点線の 3 つで示されている。実線は EH コンドライト様の  $\phi = 1.19$  (Wasson and Kallemeyn, 1988)、点線は Si に富んだ材料物質様の  $\phi = 0.50$ 、破線は現在の水星のバルクの  $\phi = 16.43$  の場合を表し (cf. Appendix 3.1)、材料物質中の  $\phi$  が小さくなるほど、傾きが急になっていくことが読み取れる。

平衡計算によって求まる  $\sigma_{Si}$  は、式 (2.35) が関連する。式 (2.35) を再掲すると、

$$K_D^{Si} = \frac{a_{Si}^{met} (a_{FeO}^{sil})^2}{a_{SiO_2}^{sil} (a_{Fe}^{met})^2}$$

である。この式では FeO のモル分率と Si のモル分率が 2 乗に反比例して変化することが示されており、FeO や Si のモル分率が 0 近傍になるほど、もう片方のモル分率が急激に上昇することが読み取

れる。Helfrich et al. (2019) や本研究における、式 (2.35) を利用した平衡計算によって決まる  $\sigma_{\text{Si}}$  は、マスバランスを無視した割合のみが計算されるため、予測された水星のマントル値のような FeO 存在度が低い条件では非常に高い値をとる ( $\xi = 0.0004518$  の時  $\sigma_{\text{Si}} \sim 0.42$ )。しかし、マスバランスの制約条件の下では、黒実線、破線、点線とそれぞれのグラフの交点が、求めるべき  $\sigma_{\text{Si}}$  であり、交点 (図 22) と平衡計算の結果 (図 21) を比較すると、いずれの場合も  $\sigma_{\text{Si}}$  は大幅に減少してしまう。

### 3.4.1 材料物質の可能性 1 : Si に富んだ始原的物質

地表面の FeO 存在度の値を信頼した場合、Si に富んだ始原的物質が材料物質であった可能性が考えられる。MESSENGER の観測結果からは、水星表面の予測されている  $\xi$  は

$$\xi(\text{Surface.}) = 0.05290 \quad (3.9)$$

とされている (Nittler et al., 2017, Table2.1; cf. Appendix 3.1)。しかしマントルの  $\xi$  はそれよりも低い値であり、

$$\xi(\text{Mantle.}) = 4.518 \times 10^{-4} \quad (3.10)$$

である (Nittler et al., 2017, Table2.2)。この予測を信頼する場合、 $\xi$  の低い部分で平衡カーブとマスバランス線は交わらなければならない。ゆえに、マスバランス線の傾きは非常に急になる。このことは、水星の材料物質として仮定した EH コンドライトや、さらに参考として示した  $\phi = 0.50$  の物質でさえ  $\phi$  の値が非常に高い事を意味しており、「材料物質の Si/Fe 比はコンドライト様物質では考えられないほど高かっただろう」という結論を与えている。具体的な値は、以下の通りである。Nittler et al. (2017) で示された、水星マントルの  $\xi = 4.518 \times 10^{-4}$  と、平衡計算の結果である、 $\sigma_{\text{Si}} \sim 0.42$  (6GPa, S in the core 10wt%) を式 (3.8) に代入し、 $\phi$  を逆算すると、

$$\phi \sim 9.897 \times 10^{-4} \quad (3.11)$$

となる。Si と Mg の比はおおよそ 1:1 程度となるため、この値を材料物質の Fe/Si 比とみなした場合、Fe に欠乏した非常に低い値であることが分かる。この値は、水星マントルの FeO 値と整合的ではあるが、水星のバルク密度とは不整合的である。一方で、Helfrich et al. (2019) で主張された、Si に富んだ材料物質から巨大な Chondritic Proto-Mercury が作られ、大規模なマントルの部分剥離を経験したと仮定すると、つじつまが合うのかもしれない。

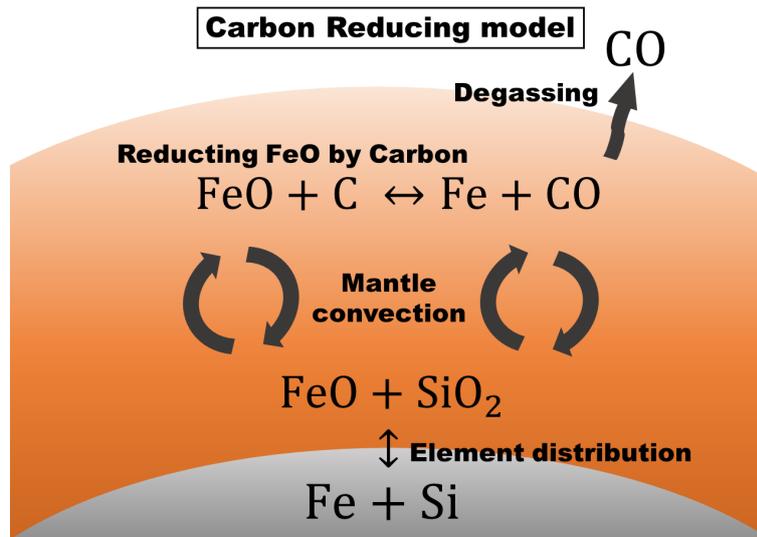


図 23: FeO の C による還元反応

### 3.4.2 材料物質の可能性 2 : E コンドライト様始原的物質

マスバランスの交点の  $\xi$  を信頼した場合は、E コンドライト様の始原的物質が材料物質であった可能性が考えられる。E コンドライト様物質を材料物質とした場合、低圧における  $\sigma_{\text{Si}}$  を除くと  $\xi = 0.07 \sim 0.12$  程度の範囲でマスバランスを満たした平衡が実現される。これは、FeO がマンテルに多く分配されており、観測よりも高い値であるため、一見整合的ではないように思える。そこで、私は以下の反応式を提案する。



そして、図 23 のような一連の流れを考える。過剰な FeO がマンテル対流によって地表付近まで運ばれて、炭素によって還元され、金属 Fe と CO を生成する。すると、CO は宇宙空間へ逃げ、Fe は再び核へと運搬されることで、地表付近の FeO 存在度が低くなる。この考え方であれば、現在の水星の観測の傾向である、地表面の FeO の欠乏と C の豊富さを同時に説明する。FeO の欠乏は地表面付近にとどまり、水星下部マンテルでは FeO は過度に欠乏せず、Si が過剰に核に分配されなかったと考えるのが、現時点での最も整合的な振る舞いに思える。

### 3.4.3 材料物質の可能性 3 : Fe に富んだ始原的物質

現在の水星のバルク密度を信頼した場合は、鉄に富んだ始原的物質を材料物質とした可能性が考えられる。しかし、Fe rich な材料物質を起源とすると、図 22a と図 22b のいずれで確かめても、大量の FeO をマンテルに供給してしまう。これは、先ほどの Carbon Reduct Model をもってしても、C が足りず還元しつくせない存在度となり、現在の水星表面の FeO の欠乏を説明することが困難になるだろう。

## 4 まとめ

これまで水星の材料物質の有力な候補として E コンドライトが提案されていたが、その全岩組成とバルク水星は一致せず、根本的な問題を抱えていた。そこで、水星の材料物質を明らかにするという目的で、大きく 2 つの熱力学モデルを構築した。1 つはマンツルの鉍物組成を温度圧力条件から求めるモデルであり、CMB におけるマンツルのパラメータを詳細に求めた。他方、核マンツル間の元素分配モデルでは、主要元素として Si, O, C の 3 つを考慮し、化学平衡計算からそれぞれの核の存在度を求めた。これらの結果を利用して、マスバランスの制約条件を課すことで、考えうる材料物質を絞った。そして、炭素による FeO の還元を考えることで、E コンドライトが材料物質であった可能性を補強し、水星における地表面の FeO と C の観測値の由来を説明した。

## 5 謝辞

本論文の作成にあたり、多くの方々に支えられたおかげで、研究室生活 3 年間の集大成として納得のいく論文に仕上げることができました。指導教官の倉本圭教授には、毎週のゼミはもちろん、ゼミ以外でも根気強く沢山の指導して頂きました。鎌田俊一准教授にはゼミにて、毎週とても明解な指導をして頂きました。石渡正樹教授には、公私ともにお世話になり、支えて頂きました。同室の村橋様には時間が無く大変な時に計算機を貸していただきました。同学年の茂木君には PC の設定や、アルゴリズムに関してアドバイスを頂きました。また、家族には遠くにいながらも、毎月の仕送りや、メッセージを頂いて、支えられていたことはいうまでもありません。この修士論文を書くための研究過程で関わったすべての方々に感謝を申し上げます。

## 6 参考論文

1. Akaogi, M., Oohata, M., Kojitani, H., & Kawaji, H. (2011). Thermodynamic properties of stishovite by low-temperature heat capacity measurements and the coesite-stishovite transition boundary. *American Mineralogist*, 96(8-9), 1325-1330.
2. Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., & Guignot, N. (2001). Equation of state of lower mantle (Al, Fe)-MgSiO<sub>3</sub> perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(3-4), 501-508.
3. Bany, S., & Matoba, S. (1963). Activity of Carbon and Oxygen in Liquid Iron. *Tetsu-to-Hagan'e Overseas*, 3(1), 21-28.
3. Boukar'e, C. E., Ricard, Y., & Fiquet, G. (2015). Thermodynamics of the MgO - FeO - SiO<sub>2</sub> system up to 140 GPa: Application to the crystallization of Earth's magma ocean. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 120(9), 6085-6101.
4. Chabot, N. L., Wollack, E. A., Klima, R. L., & Minitti, M. E. (2014). Experimental constraints on Mercury's core composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 390, 199-208.
5. Fei (1995) Thermal Expansion; Thomas J. Ahrens, eds., 1995, *Mineral physics and crystallography : a handbook of physical constants* (Florida: American Geophysical Union, 2000), p.29-45
6. Fischer, R. A., Nakajima, Y., Campbell, A. J., Frost, D. J., Harries, D., Langenhorst, F., ... & Rubie, D. C. (2015). High pressure metal-silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Si, and O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 167, 177-194.
7. Fiquet, G., Auzende, A. L., Siebert, J., Corgne, A., Bureau, H., Ozawa, H., & Garbarino, G. (2010). Melting of peridotite to 140 gigapascals. *Science*, 329(5998), 1516-1518.
8. Frost, D. J., Asahara, Y., Rubie, D. C., Miyajima, N., Dubrovinsky, L. S., Holzappel, C., ... & Sakai, T. (2010). Partitioning of oxygen between the Earth's mantle and core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B2).
9. Goettel, K. A. (1988). Present bounds on the bulk composition of Mercury: implications for planetary formation processes. *Mercury*, University of Arizona Press, 613-621.
10. Hauck, S. A. et al. (2013), The curious case of Mercury's internal structure, *J. Geophys. Res. Planets*, 118, 1204– 1220, doi:10.1002/jgre.20091.
11. Helffrich, G., Brasser, R., & Shahar, A. (2019). The chemical case for Mercury

- mantle stripping. *Progress in Earth and Planetary Science*, 6(1), 1-10.
12. Hirose, K., Morard, G., Sinmyo, R., Umamoto, K., Hernlund, J., Helffrich, G., & Labrosse, S. (2017). Crystallization of silicon dioxide and compositional evolution of the Earth's core. *Nature*, 543(7643), 99-102.
  13. Holland, T. J. B., & Powell, R. (2011). An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of metamorphic Geology*, 29(3), 333-383.
  14. Izenberg, N. R., Klima, R. L., Murchie, S. L., Blewett, D. T., Holsclaw, G. M., McClintock, W. E., ... & Dyar, M. D. (2014). The low-iron, reduced surface of Mercury as seen in spectral reflectance by MESSENGER. *Icarus*, 228, 364-374.
  15. Klima, R. L., Denevi, B. W., Ernst, C. M., Murchie, S. L., & Peplowski, P. N. (2018). Global distribution and spectral properties of low - reflectance material on Mercury. *Geophysical Research Letters*, 45(7), 2945-2953.
  16. Hutchison, R. (1974). The formation of the Earth. *Nature*, 250(5467), 556-558.
  17. Ma, Z. (2001). Thermodynamic description for concentrated metallic solutions using interaction parameters. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32(1), 87-103.
  18. Malavergne, V., Toplis, M. J., Berthet, S., & Jones, J. (2010). Highly reducing conditions during core formation on Mercury: Implications for internal structure and the origin of a magnetic field. *Icarus*, 206(1), 199-209.
  19. Margot, J., Hauck, S., Mazarico, E., Padovan, S., & Peale, S. (2018). Mercury's Internal Structure. In S. Solomon, L. Nittler, & B. Anderson (Eds.), *Mercury: The View after MESSENGER* (Cambridge Planetary Science, pp. 85-113). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/9781316650684.005
  20. Mattern, E., Matas, J., Ricard, Y., & Bass, J. (2005). Lower mantle composition and temperature from mineral physics and thermodynamic modelling. *Geophysical Journal International*, 160(3), 973-990.
  21. Matsui, M., Katsura, T., Kuwata, A., Hagiya, K., Tomioka, N., Sugita, M., ... & Funakoshi, K. I. (2006). Equation of state of (Mg<sub>0.8</sub>, Fe<sub>0.2</sub>) 2SiO<sub>4</sub> ringwoodite from synchrotron X-ray diffraction up to 20 GPa and 1700 K. *European journal of mineralogy*, 18(5), 523-528.
  22. McClintock, W. E., & Lankton, M. R. (2007). The Mercury atmospheric and surface composition spectrometer for the MESSENGER mission. *Space Science Reviews*, 131, 481-521.

23. McCord, T. B., & Clark, R. N. (1979). The Mercury soil: presence of Fe<sup>2+</sup>. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 84(B13), 7664-7668. Vilas, F., Chapman, C. R., & Matthews, M. S. (Eds.). (1988). *Mercury*. University of Arizona Press.
24. McCoy, T. J., Dickinson, T. L., & Lofgren, G. E. (1999). Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics & Planetary Science*, 34(5), 735-746.
25. McDonough, W. F., & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical geology*, 120(3-4), 223-253.
26. Namur, O., Charlier, B., Holtz, F., Cartier, C., & McCammon, C. (2016b). Sulfur solubility in reduced mafic silicate melts: Implications for the speciation and distribution of sulfur on Mercury. *Earth and Planetary Science Letters*, 448, 102-114.
27. Nishihara, Y., Takahashi, E., Matsukage, K. N., Iguchi, T., Nakayama, K., & Funakoshi, K. I. (2004). Thermal equation of state of (Mg<sub>0.91</sub>Fe<sub>0.09</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ringwoodite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143, 33-46.
28. Nittler, L. R., Chabot, N. L., Grove, T. L., & Peplowski, P. N. (2017). The chemical composition of Mercury. arXiv preprint arXiv:1712.02187.
29. Peplowski, P. N., Klima, R. L., Lawrence, D. J., Ernst, C. M., Denevi, B. W., Frank, E. A., ... & Solomon, S. C. (2016). Remote sensing evidence for an ancient carbon-bearing crust on Mercury. *Nature Geoscience*, 9(4), 273-276.
30. Siegfried II, R. W., & Solomon, S. C. (1974). Mercury: Internal structure and thermal evolution. *Icarus*, 23(2), 192-205.
31. Stixrude, L., & Lithgow-Bertelloni, C. (2005). Thermodynamics of mantle minerals —I. Physical properties. *Geophysical Journal International*, 162(2), 610-632.
32. Stixrude, L., & Lithgow-Bertelloni, C. (2011). Thermodynamics of mantle minerals—II. Phase equilibria. *Geophysical Journal International*, 184(3), 1180-1213.
33. Su, C., Liu, Y., Fan, D., Song, W., Jiang, J., Sun, Z., & Yang, G. (2022). Thermodynamic Properties of Fe-Bearing Wadsleyite and Determination of the Olivine-Wadsleyite Phase Transition Boundary in (Mg, Fe) <sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> System. *Frontiers in Earth Science*, 10, 879678.
34. Tao, R., & Fei, Y. (2021). High-pressure experimental constraints of partitioning behavior of Si and S at the Mercury's inner core boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 562, 116849.
35. Terasaki, H., Frost, D. J., Rubie, D. C., & Langenhorst, F. (2005). The effect of

- oxygen and sulphur on the dihedral angle between Fe–O–S melt and silicate minerals at high pressure: implications for Martian core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 232(3-4), 379-392.
36. Tsuno, K., Frost, D. J., & Rubie, D. C. (2013). Simultaneous partitioning of silicon and oxygen into the Earth's core during early Earth differentiation. *Geophysical Research Letters*, 40(1), 66-71.
37. Tuff, J., Wood, B. J., & Wade, J. (2011). The effect of Si on metal–silicate partitioning of siderophile elements and implications for the conditions of core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2), 673-690.
38. Vander Kaaden, K. E., McCubbin, F. M., Turner, A. A., & Ross, D. K. (2020). Constraints on the abundances of carbon and silicon in Mercury's core from experiments in the Fe - Si - C system. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 125(5), e2019JE006239. Wade, J., & Wood, B. J. (2005). Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1-2), 78-95.
39. Wade, J., Wood, B. J., & Tuff, J. (2012). Metal–silicate partitioning of Mo and W at high pressures and temperatures: evidence for late accretion of sulphur to the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 85, 58-74.
40. Wood, B. J. (1993). Carbon in the core. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3-4), 593-607.
41. Wasson, J. T., & Kallemeyn, G. W. (1988). Compositions of chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 325(1587), 535-544.
42. Wagner, C. (1952). Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys. *Journal of the electrochemical Society*, 99(10), 369.
43. Ye, Y., Schwering, R. A., & Smyth, J. R. (2009). Effects of hydration on thermal expansion of forsterite, wadsleyite, and ringwoodite at ambient pressure. *American Mineralogist*, 94(7), 899-904.
44. Zolotov, M. Y., Sprague, A. L., Hauck, S. A., Nittler, L. R., Solomon, S. C., & Weider, S. Z. (2013). The redox state, FeO content, and origin of sulfur - rich magmas on Mercury. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 118(1), 138-146.
45. Zhang, N., Chen, W., Chen, X., Ding, X., & Zhou, G. (2013). Modeling activity and interaction coefficients of components of multicomponent alloy melts: An example of iron melt. *High Temperature Materials and Processes*, 32(3), 215-221.

- 
46. 坂本尚義, 倉本圭 (1998) 「隕石を作った初期太陽系プロセス」、科学、第 68 巻第 8 号、pp.637-645, 649-650
  47. 内田悦生著 (2012) 「岩石・鉱物のための熱力学」、共立出版、p84-89

## 7 付録

### A Newton-Raphson 法の工夫

今回の平衡計算にて、多元多次方程式を解く際に、一般的に用いられる Newton-Raphson 法を改良したホモトピー法を利用した。ここにその使用法を載せる。ホモトピー法は、ある方程式  $f(x) = 0$  を微分方程式と見立てて数値的に解く方法である。微分方程式の求解には様々な方法があり、コーディングの面と、解の誤差の少なさ (精度の良さ) から、4 次 Runge-Kutta 法が用いられることが多い。今回はこの 4 次 Runge-Kutta 法を利用したホモトピー法を使用して計算を行った。ホモトピー法は、発散しやすい非線形方程式や、与える初期値に目星を付けるのが難しい場合に効果を発揮するため、 $\gamma$  等の初期値の推定が困難な解を含む平衡化学計算と相性が良いと考える。頁下<sup>\*2</sup>に参照元を載せる。

まず、以下のような非線形方程式系を解くことを考える。

$$f_1(x_1, \dots, x_n) = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\vdots \quad (\text{A.2})$$

$$f_n(x_1, \dots, x_n) = 0 \quad (\text{A.3})$$

これを簡単に、

$$f(x) = \begin{pmatrix} f_1(x) \\ \vdots \\ f_n(x) \end{pmatrix}, \quad x = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

と書く。方程式系 (A.4) に対して、各方程式を各変数で偏微分した行列である、ヤコビ行列を作成

<sup>\*2</sup> 参照元 :

吉田雅俊 (2011) 「ルンゲクッタ法による連立非線形方程式の数値解法」、南山大学、<http://www.st.nanzan-u.ac.jp/info/gr-thesis/ms/2011/08mi287.pdf> (2023 年 1 月 22 日アクセス)

シキノート (2018) 「陰的ルンゲ=クッタ法」、<https://slpr.sakura.ne.jp/qp/implicit-runge-kutta/> (2023 年 1 月 22 日アクセス)

Qiita@fujitagodai4 (2021) 「ホモトピー法」、<https://qiita.com/fujitagodai4/items/c61a8bdb96a4b4be364d> (2023 年 1 月 22 日アクセス)

する。

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Newton-Raphson 法とは、初期値  $x^0$  を代入して、順繰りに (数值的に) 解を求める方法で、 $i+1$  における解  $x^{i+1}$  を  $i$  番目における解  $x^i$  と  $f(x^i)$  から導く。式 (A.4) と式 (A.5) を利用して以下のように解く方法である。

$$J \cdot \begin{pmatrix} \delta_1^i \\ \delta_2^i \\ \vdots \\ \delta_n^i \end{pmatrix} = f(x) \quad (\text{A.6})$$

$\delta$  は各変数  $x^i$  と  $x^{i+1}$  の間の微小幅であり、 $i+1$  番目の解  $x^{i+1}$  は、以下で求められる。

$$x^{i+1} = x^i + \Delta^i \quad (\text{A.7})$$

ただし、

$$\Delta^i = \begin{pmatrix} \delta_1^i \\ \delta_2^i \\ \vdots \\ \delta_n^i \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

としている。方程式系 (A.6) を解く方法は、LU 分解、ガウスの消去法、最速勾配法、Bi-CGSTAB などが挙げられる。そして、繰り返し解を求めていき、

$$\Delta^i \leq \epsilon \quad (\text{A.9})$$

となったときに十分に解析解  $x$ (Analytical.) の近傍であるとみなし、計算を終了する。 $\epsilon$  は 0 近傍の値で、 $1.0e-13$  程度の値である。

4 次 Runge-Kutta 法とは、以下の微分方程式

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (\text{A.10})$$

を数値的に解く方法の一つで、上記式を差分化した  $i$  番目に関する式

$$y^{i+1} - y^i = h \cdot f(x^i, y^i) \quad (\text{A.11})$$

を以下のように Euler 法の重みづけ平均を取ることで  $i + 1$  番目の解を求める方法である。

$$y^{i+1} = y^i + \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (\text{A.12})$$

$$k_1 = hf(x^i, y^i) \quad (\text{A.13})$$

$$k_2 = hf\left(x^i + \frac{h}{2}, y^i + \frac{k_1}{2}\right) \quad (\text{A.14})$$

$$k_3 = hf\left(x^i + \frac{h}{2}, y^i + \frac{k_2}{2}\right) \quad (\text{A.15})$$

$$k_4 = hf(x^i + h, y^i + k_3) \quad (\text{A.16})$$

この微分方程式の解法は、 $i + 1$  番目の解を求める方法であるため、そのまま Newton-Raphson 法の求解に転用できる。つまり、方程式系 (A.6) の  $\Delta^i$  の重みづけ平均を Runge-Kutta 法的に求める。

$$x^{i+1} = x^i + \frac{h}{6} (\Delta_1^i + 2\Delta_2^i + 2\Delta_3^i + \Delta_4^i) \quad (\text{A.17})$$

$$J \cdot \Delta_1^i = f(x^i) \quad (\text{A.18})$$

$$J \cdot \Delta_2^i = f\left(x^i + h\frac{\Delta_1^i}{2}\right) \quad (\text{A.19})$$

$$J \cdot \Delta_3^i = f\left(x^i + h\frac{\Delta_2^i}{2}\right) \quad (\text{A.20})$$

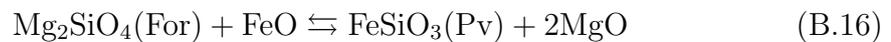
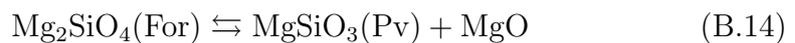
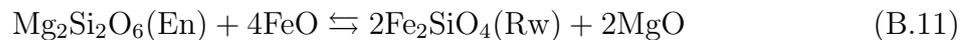
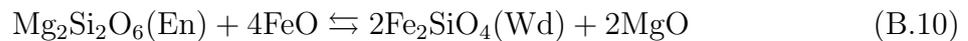
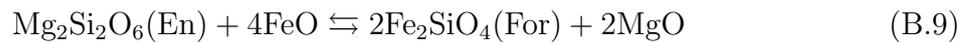
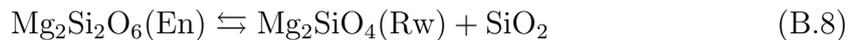
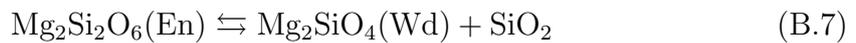
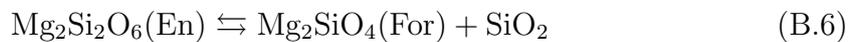
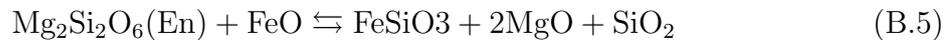
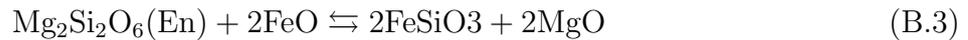
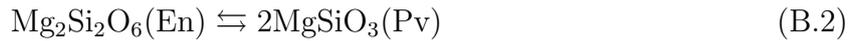
$$J \cdot \Delta_4^i = f(x^i + h\Delta_3^i) \quad (\text{A.21})$$

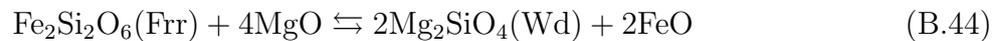
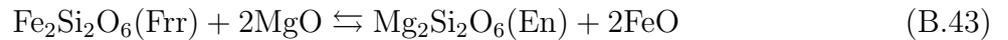
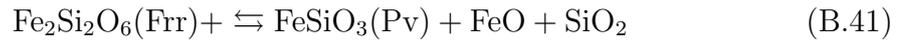
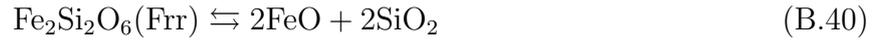
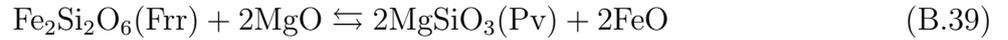
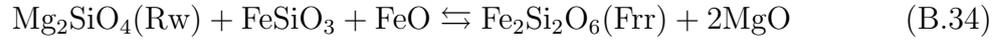
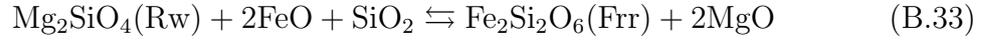
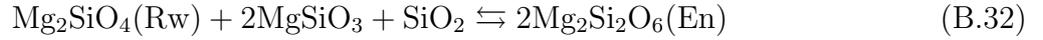
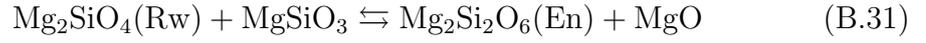
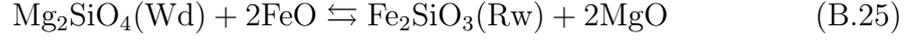
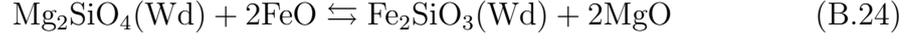
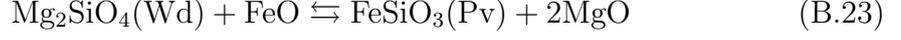
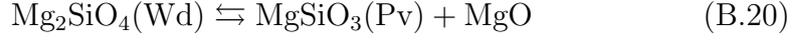
式中の  $h$  は適宜調整し、 $h = 1$  のときを一般にサンドの方法、 $0 < h < 1$  の時をホモトピー法と呼ぶ。ホモトピー法の理論的には、 $1/h$  回計算を繰り返すことで、 $f(x) = 0$  の解が求まるとされる。

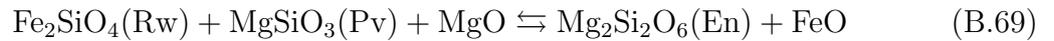
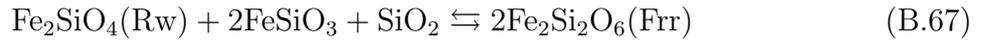
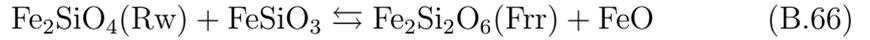
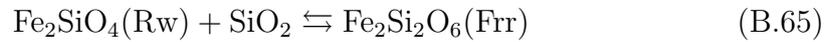
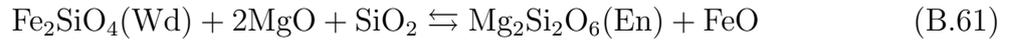
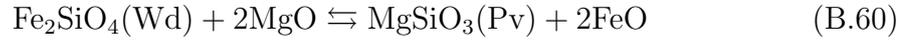
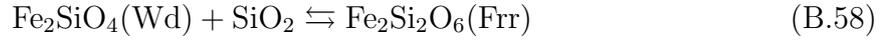
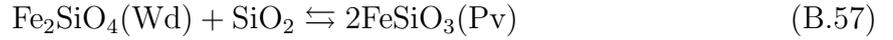
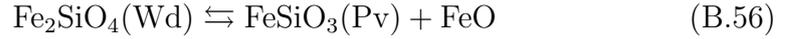
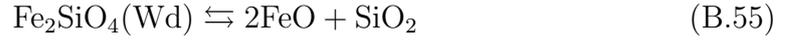
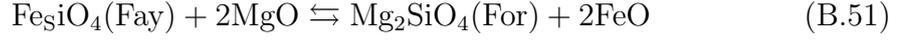
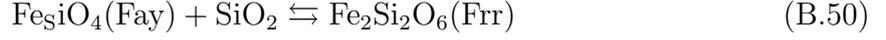
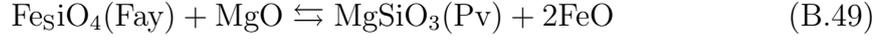
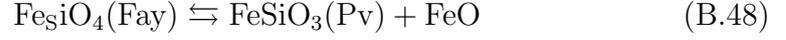
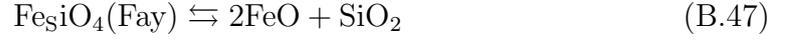
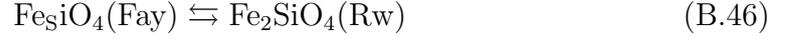
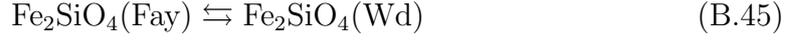
## B マントルの鉱物組成推定に関する補足

### B.1 ケイ酸塩中の各種平衡反応式

ここでは、3章において利用したマントルにおける平衡鉱物組成を求める際に利用した、反応式を掲載する。









## B.2 $\xi$ を増やした場合のマントルの鉱物組成変化

$\xi$  を変化させていった時のマントルの鉱物組成を圧力毎に示した。

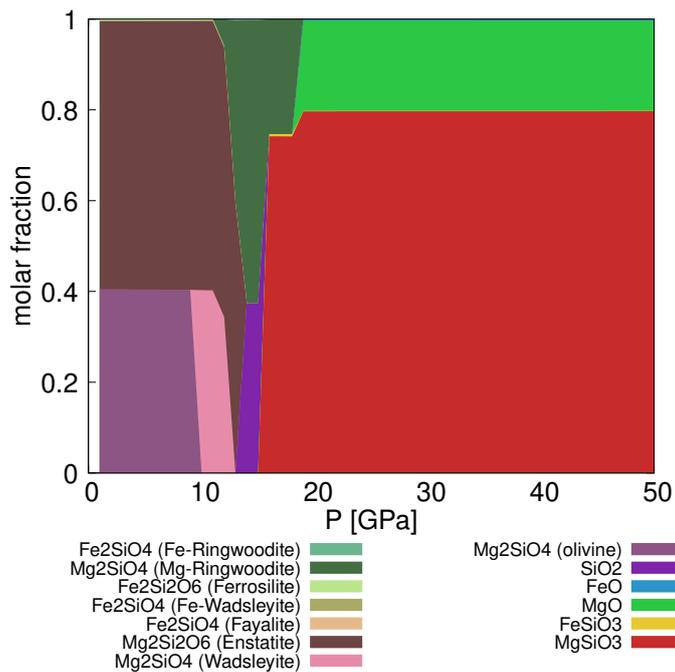
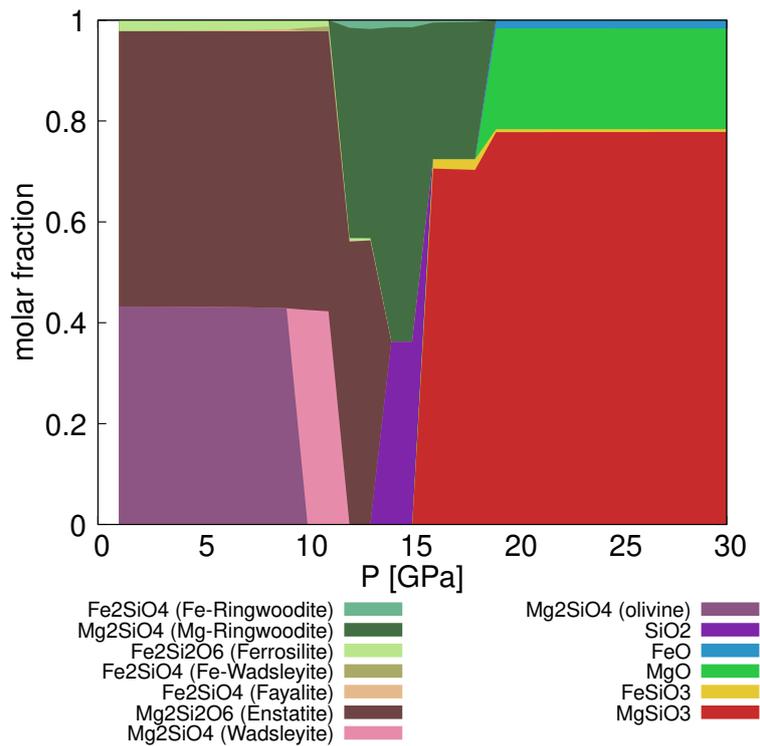
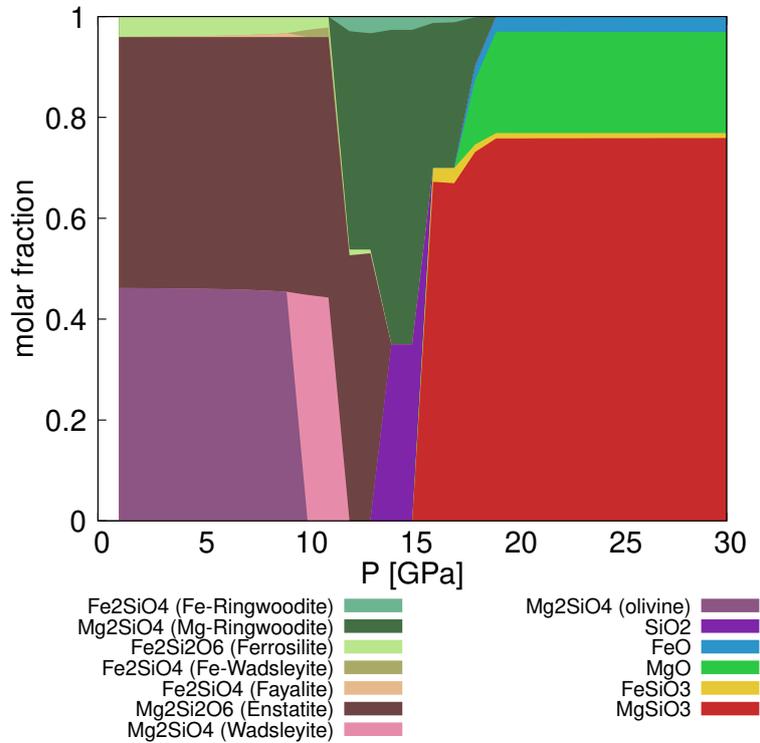


図 24:  $\xi = 0.005697$

図 25:  $\xi = 0.02870$ 図 26:  $\xi = 0.05384$

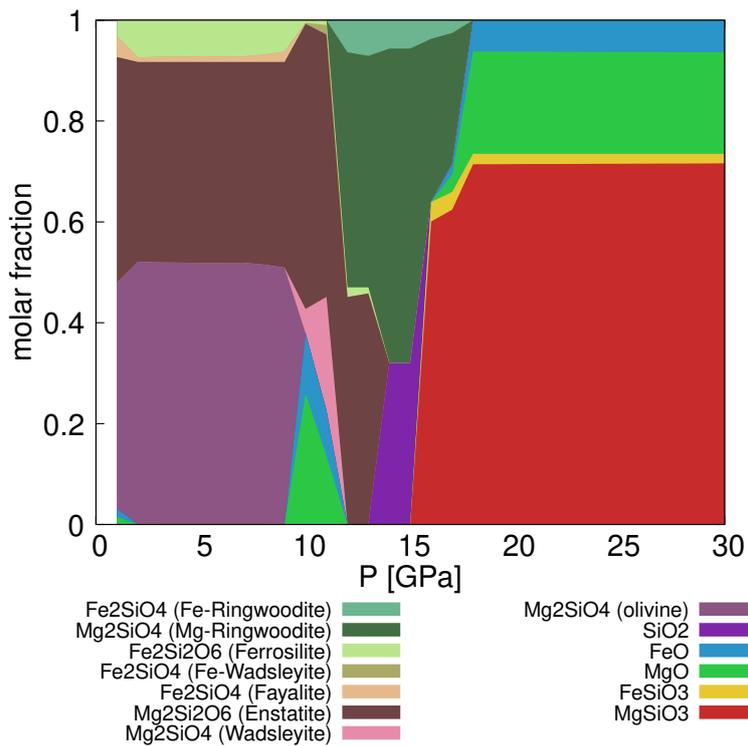


図 27:  $\xi = 0.1149$

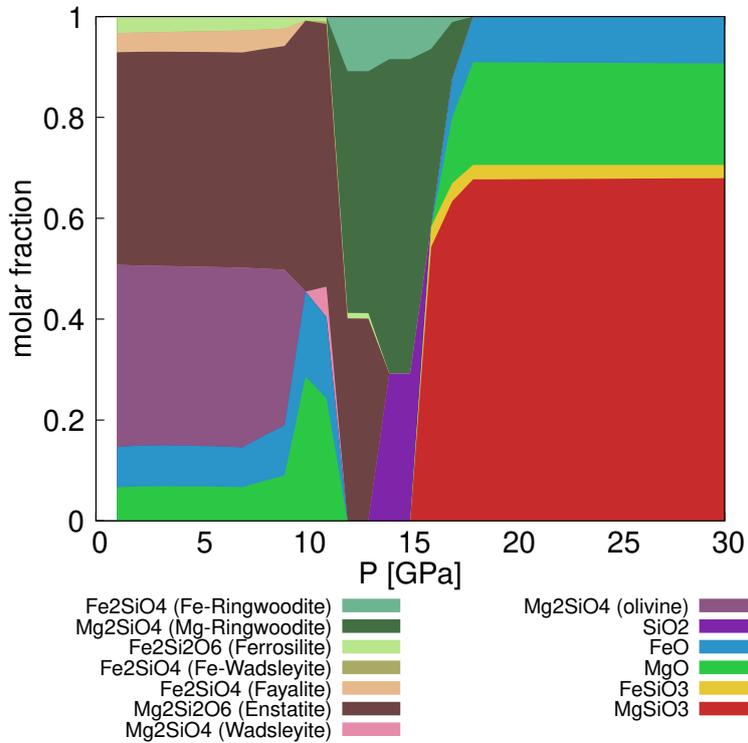
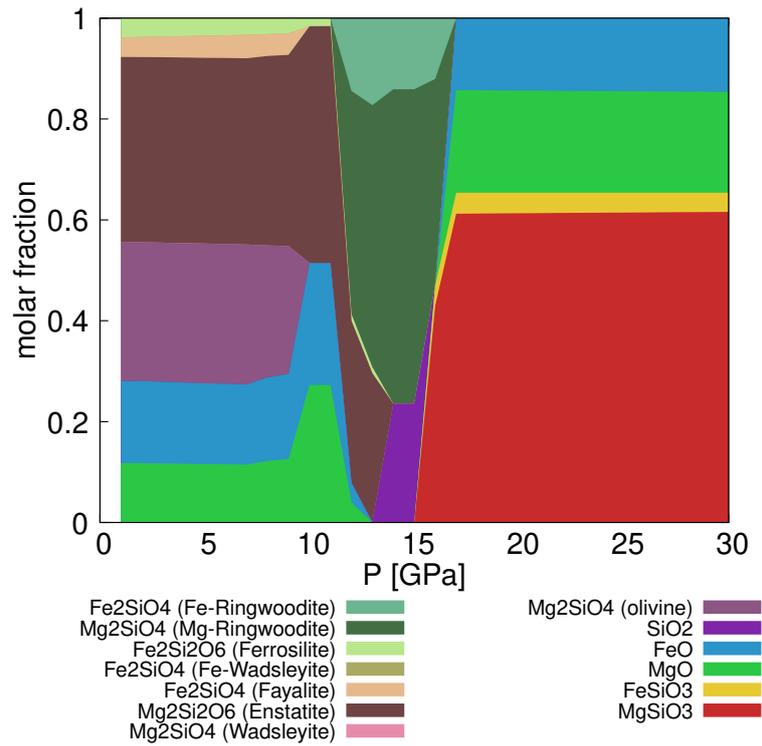


図 28:  $\xi = 0.1725$

図 29:  $\xi = 0.2875$ 

### B.3 RAND 法

多数の鉱物組み合わせを求める方法の一つに RAND 法が挙げられる。この方法は、ギブスの自由エネルギーが最小になるような鉱物組成を、少ない計算量で効率的に解く方法である。今回の鉱物組成推定では、個人的に作成したアルゴリズムで解いたが、これよりも鉱物の数が増える場合は、この RAND 法を使用することを推奨する。理論やアルゴリズムの参照には、頁下\*<sup>3</sup> が明解である。

図 30 は RAND 法を利用して、FeO (liquid) , MgO (liquid) , SiO<sub>2</sub> (liquid) , Mg-Fe Perovskite の 5 成分の組成量を圧力固定のもと、温度を変えて調べた結果である。

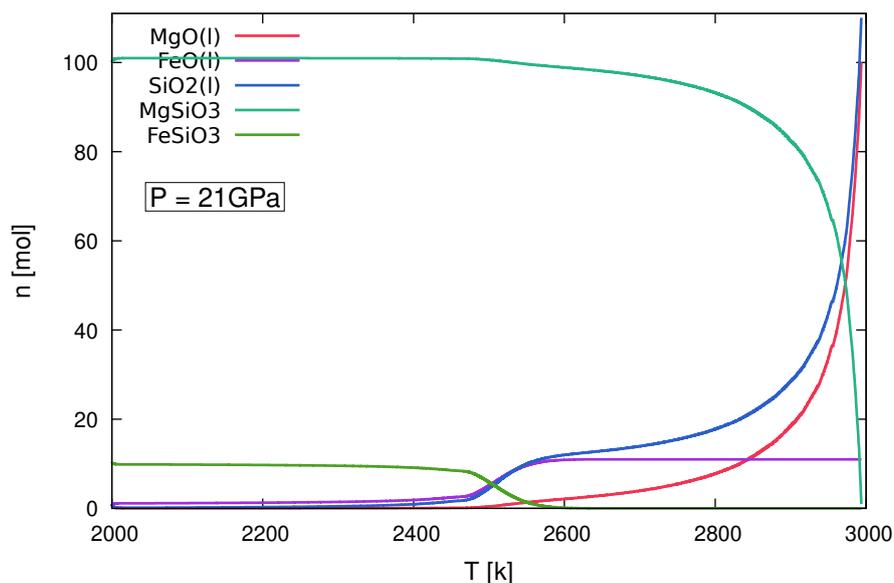


図 30: FeO (liquid) , MgO (liquid) , SiO<sub>2</sub> (liquid) , Mg-Fe Perovskite の 5 成分を考慮して RAND 法で解いた時の鉱物組成量, 液相は非理想系のモデルとなっており、非理想性の定式には Boukaré et al. (2015) を参照した。

## C magnesiowüstite の非理想性の影響

magnesiowüstite の理想固溶体と非理想固溶体を比較した図が図 31 である。式 3.1 と式 3.2 から非理想性を考慮すると、magnesiowüstite 中の FeO の活動度係数が 1 以上になることから、FeO の活動度が増加し MgO の活動度が減少する。すると、核の Si 溶解度は減り、O 溶解度は増える傾向を示すが、それぞれの溶解度はオーダーで変化することはない、質量バランスの議論に影響は無いことが分かる。また、その他のマントル鉱物に関する非理想性は、Stixrude and Lithgow-Bertelloni (2011), Table A2. 中に相互作用パラメータ  $W_{12}$  として掲載してある。

\*3 William R. Smith, Ronald W. Missen, eds. (1982). Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms (University of Michigan: Wiley Press, 1982)

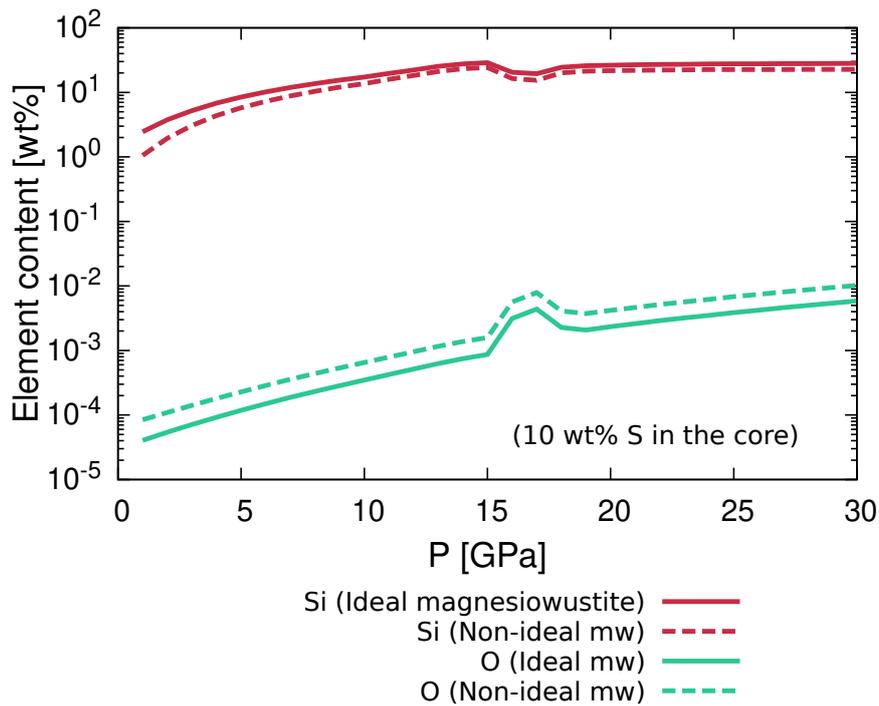


図 31: magnesiowüstite の非理想性を考慮した場合の理想固溶体との比較図

## D 現在の水星の各参照値

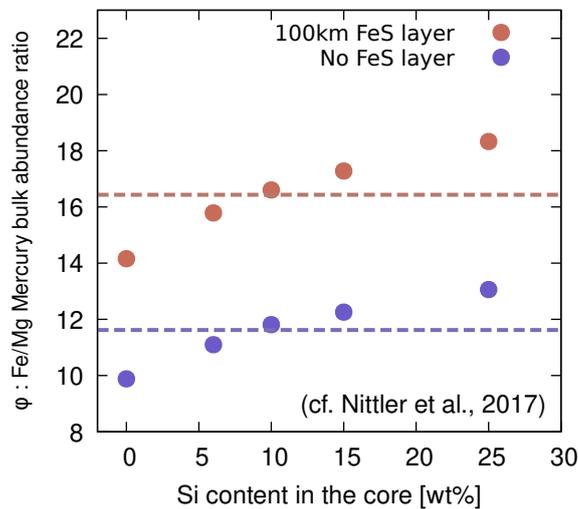


図 32: Nittler et al. (2017) Fig2.7 を参照して作成した水星バルクの  $\phi$  値

Fe/Mg 存在比は、Nittler et al. (2017) を参照している。今回は 100km の FeS 層が CMB に存在する内部構造モデルから計算された Fe/Mg 比の平均値を利用した。

また、図 22a, 図 22b 中の観測値は、Nittler et al. (2017) Table2.1 を利用した。

表 9: Nittler et al. (2017) Table2.1 より抜粋

Element (ratio)	XRS
Mg/Si	0.436 (0.106)
Fe/Si	0.053 (0.013)

比は質量比で、括弧内の数字は XRS 測定値の標準偏差を示す。

## E C の $\xi$ 依存性

$\xi$  の上昇に従って、C はどの程度核に分配されていくだろうか。まず、 $\sigma_C$  を以下のように定義する。

$$\sigma_C (\text{核の C の存在度}) = \frac{(\text{核の C の物質量})}{(\text{核の Fe の物質量})} \quad (\text{D.1})$$

$\xi$  の上昇に応じて、核の平衡組成は変わるため、C の核への溶解量も変化する (図 33)。

FeO の存在度が非常に低い場合、 $\sigma_{\text{Si}}$  は非常に高くなる ( $\sim 0.5$ ) 一方で、 $\sigma_C$  は低くなってしまいう ( $\sim 0.002$ )。一方で、 $\xi$  が上昇していくと、 $\sigma_{\text{Si}}$  は減少し、 $\sigma_C$  は上昇していく。これは、数式上では、 $\xi$  の上昇によって Si の核への溶解度が下がることと、Si と C の相互作用パラメータが正值であり、互いにはじき合う関係にあることから理解される。1GPa における高圧実験においても、溶鉄への C と Si の溶解度は、反相関にあることが示されている (e.g. Kaaden et al., 2020)。

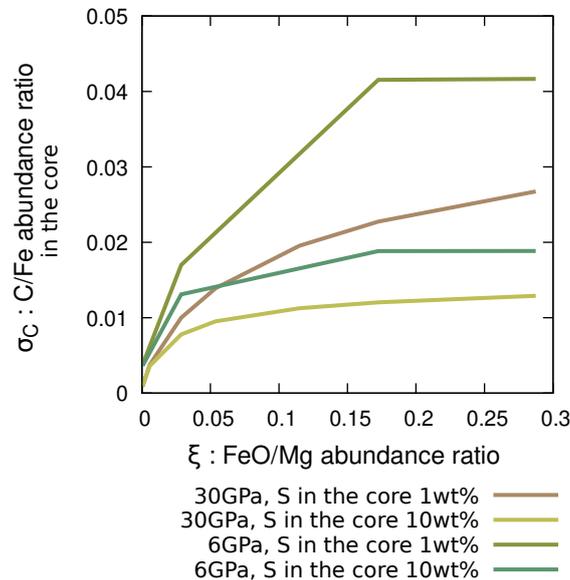


図 33:  $\xi$  に対する  $\sigma_C$  の変化