

衝突研究会: 論文紹介セミナー 11/17

**The chemical composition of the early terrestrial atmosphere:
Formation of a reducing atmosphere from CI-like material**

George L. Hashimoto, Yutaka Abe, and Seiji Sugita

Journal of Geophysical Research, 112, E05010, doi:10.1029/2006JE002844, 2007.

黒澤 耕介(東大 新領域 複雑理工)

発表の流れ

1. 集積末期の地球大気組成
2. Late-Veneer大気
3. 既存大気の混合による影響
4. 還元大気持続時間, 原始地球, 金星, 火星大気の考察

1. 集積末期の地球大気組成

形成期の地球大気

☆最初期の大気は超還元的

- ・微惑星衝突による金属鉄の供給 (e.g., Abe et al., 2000)
- ・太陽系円盤ガス(ほとんどH₂)の捕獲 (e.g., Porcelli & Pepin, 2000)

☆高速度衝突による衝突脱ガス, 蒸発

- ・0.1地球質量を超えるとH₂O, CO₂の衝突脱ガス (Ahrens et al., 1989)
- ・0.75地球質量を超えるとケイ酸塩が衝突蒸発 (Ahrens & O'keefe, 1972)

☆水蒸気大気の形成

- ・Magma Oceanの形成 (Matsui & Abe, 1986)

大気の酸化還元状態は金属鉄が支配

集積末期の地球表層環境

☆ 水蒸気大気の凝縮による海洋の形成

(Matsui & Abe, 1986)

☆ 金属核の形成(=表層の金属鉄の消失)

(Abe et al., 2000)

☆ CI-like物質の集積(“Late veneer”)

- ・マントル中の親鉄性元素の過剰 (e.g., Chou et al., 1983)

大気組成は隕石衝突が支配

Late veneer補足

※ Late veneerは万人が認める説ではない。
高温・高圧の分配係数の不定性大(e.g., Righter et al., 2003)

しかし、、、

☆ 月の古いクレータを作った衝突体の サイズ頻度分布は小惑星帯のそれと類似

(Strom et al., 2005)

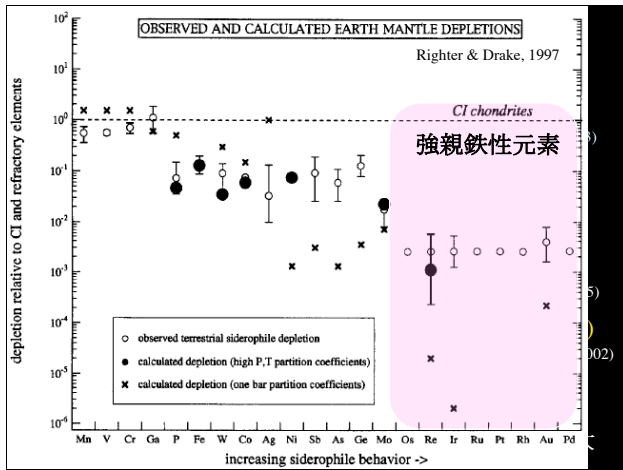
☆ 小惑星帯の45%はC-type(炭素質隕石の母天体)

(ef., S-type: 30%, X-type: 20%, D-type: 5%)

(Bus & Binzel, 2002)

⇒LHB期の主要衝突体は

炭素に富むが酸化的な物質であった可能性大



Late veneer補足

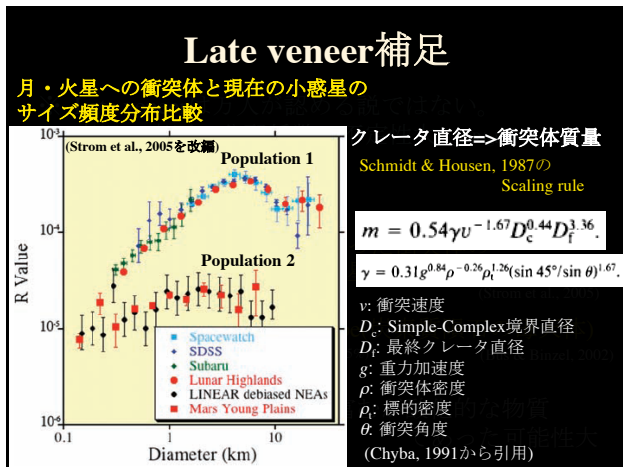
※ Late veneerは万人が認める説ではない。
高温・高圧の分配係数の不定性大 (e.g., Righter et al., 2003)

しかし、、、

☆ 月の古いクレータを作った衝突体の
サイズ頻度分布は小惑星帯のそれと類似 (Strom et al., 2005)

☆ 小惑星帯の45%はC-type(炭素質隕石の母天体)
(cf., S-type: 30%, X-type: 20%, D-type: 5%) (Bus & Binzel, 2002)

⇒LHB期の主要衝突体は
炭素に富むが酸化的な物質であった可能性大



Late veneer補足

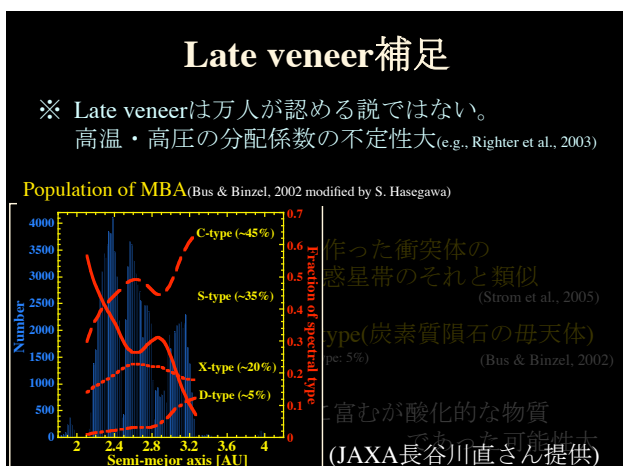
※ Late veneerは万人が認める説ではない。
高温・高圧の分配係数の不定性大 (e.g., Righter et al., 2003)

しかし、、、

☆ 月の古いクレータを作った衝突体の
サイズ頻度分布は小惑星帯のそれと類似 (Strom et al., 2005)

☆ 小惑星帯の45%はC-type(炭素質隕石の母天体)
(cf., S-type: 30%, X-type: 20%, D-type: 5%) (Bus & Binzel, 2002)

⇒LHB期の主要衝突体は
炭素に富むが酸化的な物質であった可能性大



Late veneer補足

※ Late veneerは万人が認める説ではない。
高温・高圧の分配係数の不定性大 (e.g., Righter et al., 2003)

しかし、、、

☆ 月の古いクレータを作った衝突体の
サイズ頻度分布は小惑星帯のそれと類似 (Strom et al., 2005)

☆ 小惑星帯の45%はC-type(炭素質隕石の母天体)
(cf., S-type: 30%, X-type: 20%, D-type: 5%) (Bus & Binzel, 2002)

⇒LHB期の主要衝突体は
炭素に富むが酸化的な物質であった可能性大

Late veneer 大気組成の不定性

☆ 酸化的物質の集積 ⇒ H_2O-CO_2 大気が生成
(と信じられてきた。)

☆ 現在の火山ガスは酸化的 (Holland, 1984)

- ・ 上部マントルは QFM バッファーに近い酸化還元状態 (e.g., Delano, 2001)

⇒ 原始地球大気は $CO_2-N_2-H_2O$ が主成分
(Rubey, 1955; Kasting, 1993)

衝突生成大気組成は未だ未評価!

初期大気組成推定の重要性

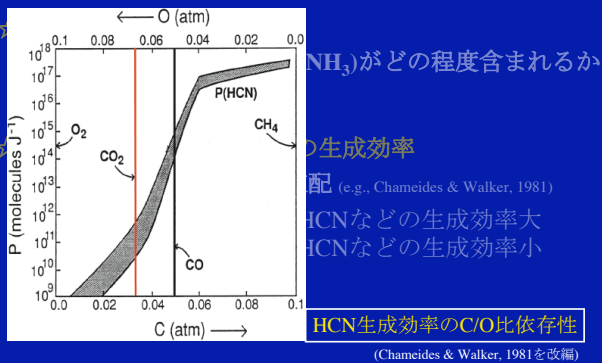
☆ 暗い太陽のパラドックス

- ・ 温室効果ガス (CO_2, CH_4, NH_3) がどの程度含まれるか

☆ 生命前駆物質 (HCN など) の生成効率

- ・ 大気の C/O 比によって支配 (e.g., Chameides & Walker, 1981)
 - 還元型大気 (C/O > 1): HCN などの生成効率大
 - 酸化型大気 (C/O < 1): HCN などの生成効率小

初期大気組成推定の重要性



2. Late-veneer 大気 〜 熱力学的推定 〜

衝突生成大気組成推定

☆ 集積末期は衝突速度大 ⇒ 衝突天体は熔融/蒸発
(e.g., Abe, 1993)

⇒ 衝突蒸気雲生成
(揮発性成分はほぼ完全に脱ガス)

化学平衡と化学反応の凍結 (quench)

quench の概念: 化学反応特徴時間 = 冷却特徴時間 ($T = T_Q$)

化学反応特徴時間 > 冷却特徴時間 ($T > T_Q$)
→ その温度での化学平衡組成を維持しながら冷却

化学反応特徴時間 < 冷却特徴時間 ($T < T_Q$)
→ 冷却に化学反応がついていけず、化学組成が固定

衝突生成大気組成推定

衝突蒸気雲の典型的な Quench 温度: 1000 - 3000 K
(McKay & Boruchi, 1997; Ishimaru et al., 2005)

⇒ 衝突生成大気は高温 (> 1000 K) での平衡組成

各温度・圧力での化学平衡組成を求めれば
衝突生成大気組成を推定可能!

複雑な系の化学平衡組成を真面目に求めるのは極めて困難
(反応式ネットワーク, 正 & 逆反応の反応速度定数が必要)

⇒ 熱力学的手法が有効: "Gibbs energy minimization method"
(化学平衡: 系の Gibbs energy が最小) (e.g., Chameides & Walker, 1981)

Late veneerの集積物質 ~計算条件~

☆ 集積物質のBulk組成はCI隕石を仮定 (e.g., Chou et al., 1983)

☆ CI隕石中の水分含有量は2通りを考慮

- Wet case ~20 wt % H₂O (Wiik, 1956)
- Dry case ~ 6 wt % H₂O (Boato, 1954; Kerridge, 1985)

☆ 親気性元素だけでなくFe, Sも考慮

- Feは酸素と結合して酸化還元状態を変化
- SはFeと結合しやすい。
- Feと挙動が似ているMn, Co, Ni, CuはFeとして扱う。

☆ 他主要元素は酸素と結合して凝縮すると仮定

- Na(+1), Mg(+2), Al(+3), Si(+4), P(+5), K(+1), Ca(+2), Ti(+4), Cr(+3) (Railsback, 2003)

Late veneerの集積物質 ~計算条件~

用いた元素組成=>

Element	Component R	Component O	
		Wet Case	Dry Case
H	4.000	1.219	0.612
C		0.164	0.291
N		0.007	0.012
O	≡1	≡1	≡1
S		0.113	0.201
Fe		0.215	0.380

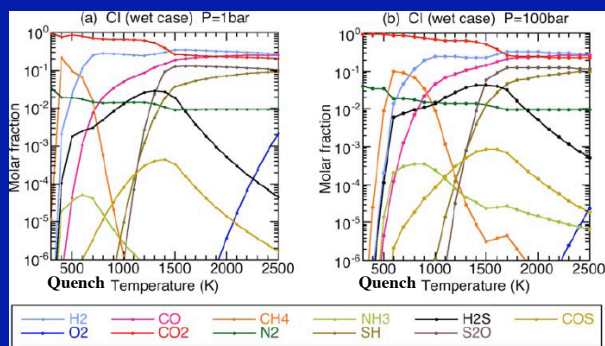
^aAll values listed are in mole and are normalized to O ≡ 1.
(Wasson & Kallemeyn, 1988のデータ)

考慮した化学種: Table 2 (6元素, 30種; 気相: 20, 凝縮相: 10)

用いた熱力学データはJANAF table

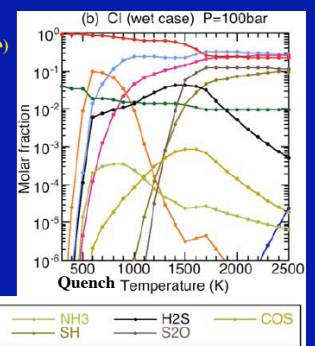
(Chase, 1998) ※<http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
など参照

Late veneer大気 ~計算結果~



Late veneer大気 ~計算結果~

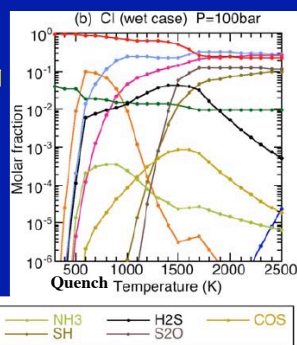
- Hの大部分はH₂O (plotしていない)
Wet case: >75 %
Dry case: >50 %
- 主要成分はH₂O, CO₂
- >10 barではNH₃が>1 ppm 含まれる。



Late veneer大気 ~計算結果~

$T_Q > 1500$ K

- H₂, COが~30%を占める。
H₂/CO比は水分含有量と正相関
- 1400-1800 KでのH₂, COの減少
FeS生成によるOの放出

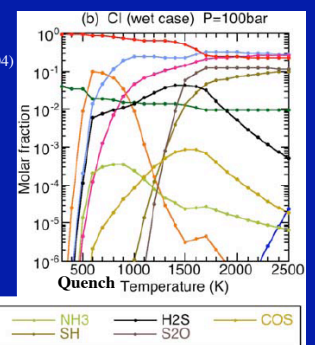


Late veneer大気 ~計算結果~

$T_Q \sim 500-1000$ K

凝縮物に触媒活性があるとき
(Sekine et al., 2003; Kress & McKay, 2004)

- H₂, COではなく
CH₄が生成(~ 1 - 10%)



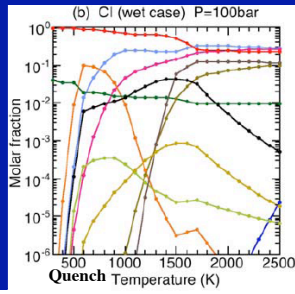
Late veneer大気 ~計算結果~

$T_Q < 500 \text{ K}$

効率のよい反応機構があるかどうかは不明

• CH_4 はGraphiteに変換
(還元的物質が凝縮相に出現)

• NH_3 は N_2 に変換



酸素不足

CI隕石: 鉄は酸化的だが、大量の炭素(~3.5 wt %)を含む

炭素の酸化反応



1 molのCを酸化するには2 molのFeが必要
=>3.5 wt%のCを酸化しきるには32.6 wt%のFeが必要

CI隕石のFe含有量 ~ 20 wt%(Wasson & Kallemeyn, 1988)
=>有機物を酸化しきるには不十分!

CI隕石から生じる大気は本質的に還元的成分を含む。

3. 既存大気の影響

既存大気の影響

既存大気:

円盤捕獲ガス & 金属鉄と平衡化した脱ガス大気
=> H_2 に富む。

- H_2 は高温の惑星表面で反応し H_2O を生成
- 核形成時にC, Nは持ち去られる。(Wood, 1993)

=> H_2 - H_2O 大気

既存大気量の不定性:

様々な大気散逸要因: Hydrodynamic escape (Tian et al., 2005)

Impact erosion (Melosh & Vickery, 1989)

Giant impact (Genda & Abe, 2005)

既存大気量は不定性大 => Two-component model

Two-component model ~R & O~

Component R: 円盤捕獲ガス & 金属鉄と平衡化した脱ガス大気
Component O: Late veneerによる脱ガス大気

Late veneerの寄与 f

$$f \equiv \frac{N_H^O}{N_H^R + N_H^O}$$

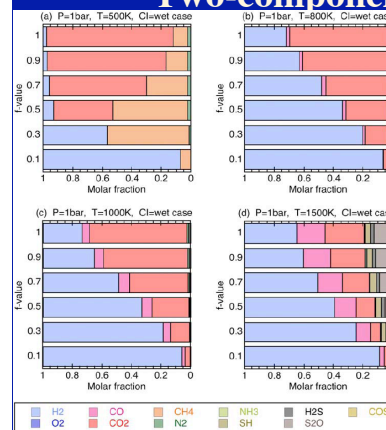
(既存大気なし(最も酸化的): $f = 1$)

Component R: H_2 - H_2O 大気, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1$ と仮定

- 鉄とケイ酸塩が共存: iron-wustite buffer (Holland, 1984)
($2x\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_x\text{O}$; $x = 0.947$)

高温では $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} > 1$ 現実にはより還元的である可能性大

Two-component大気



※混合大気が完全に平衡に達すると仮定

f : H_2 のモル分率大

$T_Q < 800 \text{ K}$
(触媒反応が必要)

H_2 - H_2O 大気が
 CH_4 に変換

f-valueの推定

親気性元素の親鉄性の違いを利用 ⇒ fを推定可能
(※親鉄性 $H \ll C, N \Rightarrow N_X^{Earth}/N_X^O \sim 1$)

$$f = \left(\frac{N_H^O}{N_X^O} \right) \left(\frac{N_X^{Earth}}{N_H^{Earth}} \right) \quad (X = C, N)$$

← Table 3. 地球表面のH, C, N量
(Ronov & Taroshevsky, 1976; Holland, 1978; Kargel & Lewis, 1993)

Table 4. fの推定

f = 0.1 - 0.4!

⇒ Component Rの寄与
は大きい

	Water Content	Reservoir	f Value
H/C	Wet case	Surface	0.34
		Surface + mantle	0.44
	Dry case	Surface	0.10
H/N	Wet case	Surface + mantle	0.13
		Surface	0.34
	Dry case	Surface + mantle	0.25
		Surface	0.10
		Surface + mantle	0.07

4. 還元大気持続時間, 原始地球, 火星, 金星大気の考察

還元型大気持続時間

- ☆ H_2 が散逸すると大気は酸化される。
(現在の海水中 H_2O と同程度の H_2 を散逸させる必要あり)
 - ☆ 太陽EUVが H_2 散逸のエネルギー源(Tian et al., 2005)
 - ・散逸開始は太陽系円盤ガス散逸後
⇒地球形成末期
 - ☆ ~38億年前の太陽EUV fluxは現在の~10倍 (Ribas et al., 2005)
 - ・ H_2 散逸のTime scale ~ 5億年 (Tian et al., 2005)
- 還元的大気は数億年にわたって保持されていた可能性大

原始地球大気

- ☆ >10%の H_2, CO, CH_4, NH_3 を含む
 - ・生命前駆物質の生成効率大
 - ☆ CH_4, NH_3 は強い温室効果気体
 - ・暗い太陽のパラドックスの解決
 - ☆ 還元分子(特に CH_4)の混合比決定には Kineticsの議論が必要
 - ・ T_0 の推定には衝突蒸気雲のP-T pathの推定が不可欠
 - ・衝突蒸気雲内での触媒反応パラメータ(ほとんど手つかず)
- ※既存大気との混合⇒蒸気雲の衝突後の運動の理解が不可欠
※ケイ酸塩の熱分解による酸素放出

原始金星, 火星大気

- ☆ 地球同様 H_2, CO, CH_4, NH_3 を含む
大気が形成されたはず
- ・金星大気中に0.15-0.52海洋質量の H_2 が生成
⇒散逸Time scaleは4-13億年
(f=1のとき; f<1の場合は散逸に1/f倍時間がかかる。)
⇒効率のよい非熱的散逸機構が必要かも
- ・火星の流水地形を説明できるかも

まとめ

- Late veneer大気組成を初めて理論的に評価
- ☆ 原始地球, 金星, 火星大気は
>10%の H_2, CO, CH_4, NH_3 を含んでいた可能性大
- ☆ CI隕石から生成する大気は本質的に還元的
“酸素不足”が原因
- ☆ 地球上の親気性元素の>60%はComponent R由来
- ☆ 初期還元型大気は1-10億年保持された可能性大