

地球惑星圏物理学

第7回：惑星大気の化学



黒川 宏之

東京工業大学 地球生命研究所

hiro.kurokawa@elsi.jp

前回のレポート課題

1. 地球大気のスケールハイトを計算せよ（有効数字2桁）。地球平均気温 288 K, 平均分子量 29.0 を用いてよい。

スケールハイトを H , 平均気温を T , 平均分子質量を \bar{m} とおく。

$$H = \frac{k_B T}{\bar{m} g} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 288}{29.0 \times 10^{-3} / (6.02 \times 10^{23}) \times 9.8} \simeq 8.4 \times 10^3 \text{ m}$$

2. 地球の大気質量を計算せよ（有効数字1桁）。地表面の大気圧 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, 重力加速度 9.8 m s^{-2} , 地球半径 $6.4 \times 10^6 \text{ m}$ を用いてよい。

大気質量を M_{atm} , 大気圧を p_0 , 地球半径を R とおく。

$$M_{\text{atm}} = \frac{4\pi R^2 p_0}{g} \simeq 5 \times 10^{18} \text{ kg}$$

平衡化学

仮想的な化学反応(1)を考える.



(1)の平衡状態は平衡定数 K_{eq} によって決定される.

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_B^b \cdot a_C^c} \quad \text{— (2)}$$

ここで a は活動度 (非理想性を加味した実効的な濃度).

理想気体では圧力 p に置換可能.

平衡定数 K_{eq} は反応前後のギブズの自由エネルギーの変化 ΔG から求めることができる.

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{— (3) (※)}$$

ΔG のデータから K_{eq} を求め, 平衡状態の各分子の存在度を求めることができる.

※ 導出は省略. ギブズの自由エネルギーの定義を(2)に代入すると出てくる.

例：地球大気メタン

地球大気では 0.21 bar の O_2 (酸化的) と 1.8 ppmv の CH_4 (還元的) が共存している.



という反応の平衡状態を考える.

標準状態(25°C)において, $\Delta G = -817 \text{ kJ mol}^{-1}$ — (5)

(5)を(2), (3)に代入すると,

$$p_{CH_4} = \frac{p_{CO_2} \cdot a_{H_2O}}{p_{O_2} \cdot K_{eq}} = \frac{380 \times 10^{-6} \times 1}{(0.21^2 \times 10^{143.29})} = 10^{-145} \text{ bar} \quad (6)$$

∴ 地球大気は非平衡状態にある.

- 地球大気 CH_4 は生命起源.
 - 系外惑星においても CH_4 と O_2 の共存はバイオシグネチャーとして期待されている
- 生命が存在しない(と思われる)他の惑星においても, 大気は非平衡状態
 - 例外：ガス惑星の深部

光解離が駆動する非平衡化学

- 中心星放射による光解離がつくり出すラジカルが大気の非平衡化学を駆動
 - 最外殻に不対電子を持つ分子種：OH, Cl, O など
- 代表的なラジカル OH の生成パス
 - 地球： $O_3 + h\nu (\lambda < 310 \text{ nm}) \rightarrow O_2 + O(^1D) \text{ — (1)}$, $H_2O + O(^1D) \rightarrow OH + OH \text{ — (2)}$
 - 火星： $H_2O + h\nu (\lambda < 240 \text{ nm}) \rightarrow OH + O \text{ — (3)}$
- 光子から得たラジカルの自由エネルギーは化学反応によって伝播
 - 例) $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O \text{ — (4)}$
- 最終的に不均化反応か三体反応による再結合で熱化
 - 例) $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 \text{ — (5)}$, $NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M \text{ — (6)}$

OH: “Detergent of the atmosphere”

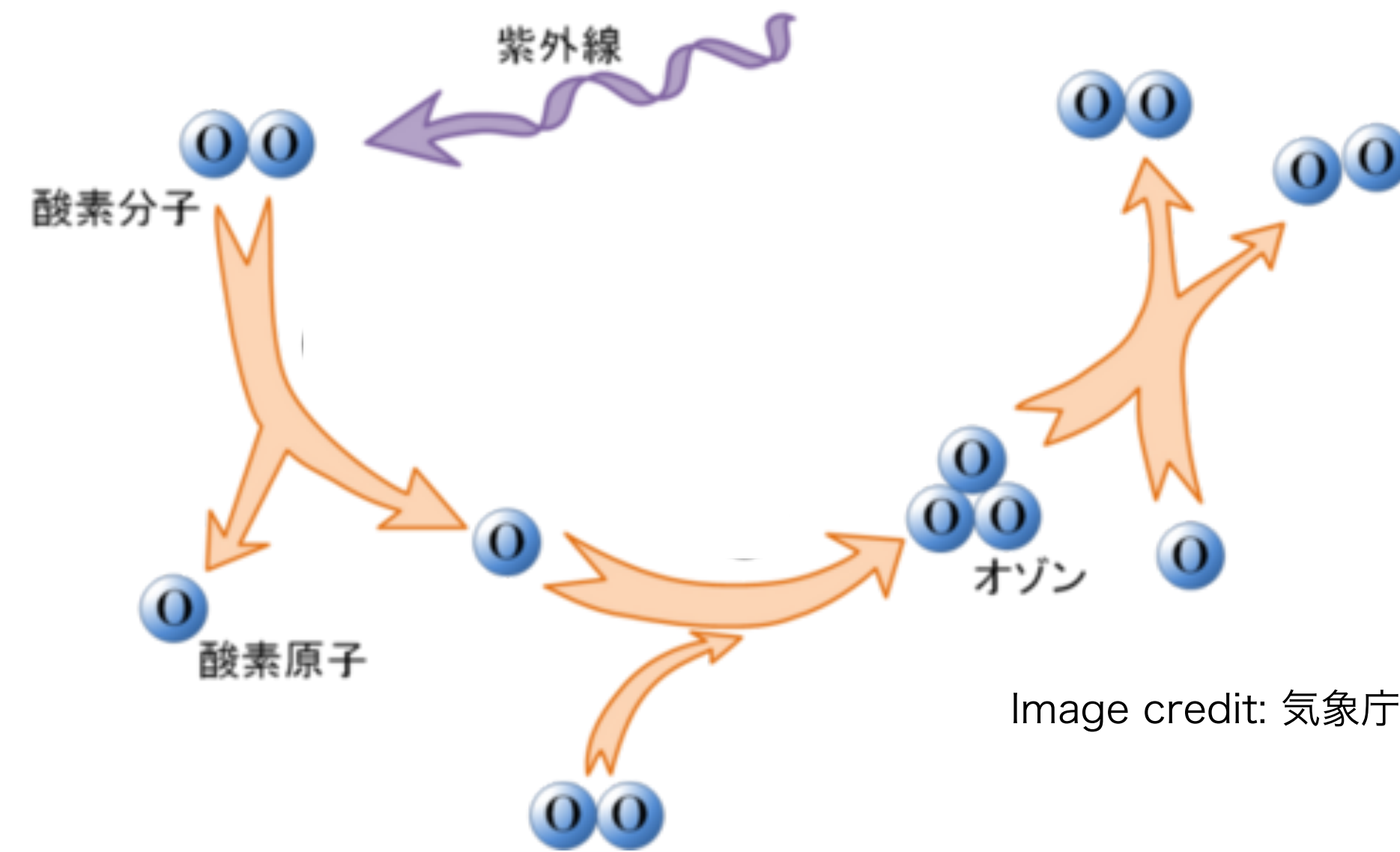
生物・非生物由来の微量ガスは OH によって酸化され取り除かれている

- CO → CO₂ (~3ヶ月)
- 炭化水素 C_xH_y → CO₂ (e.g., CH₄ ~10年)
- 窒素酸化物 N_xO_y → 硝酸
- 硫黄化合物 SO₂, H₂S, COS (微生物由来), DMS (CH₃SCH₃, プラנקトン由来) → 硫酸エアロゾル

水のない惑星では OHによる酸化 (+ 降雨への溶存) が機能せず, 全く異なる大気組成に!

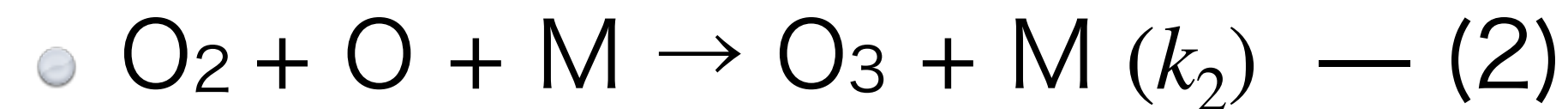
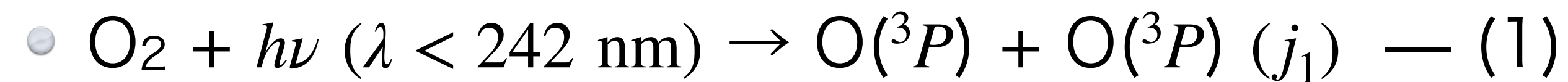
例) 系外惑星大気におけるSO₂ガスの検出 → 液体の水がない証拠 (Luftus et al. 2019 *Astrophys. J.*)

オゾン層の形成

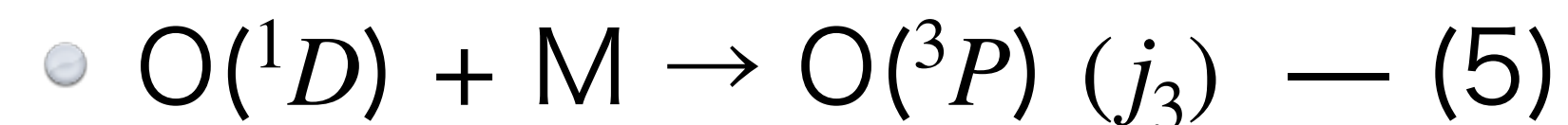
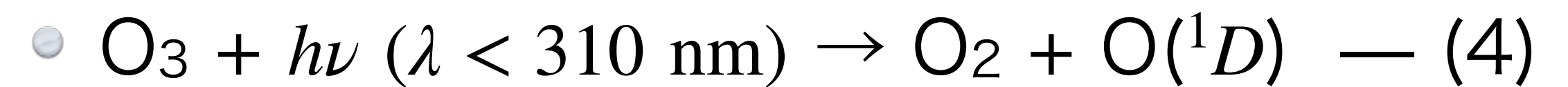
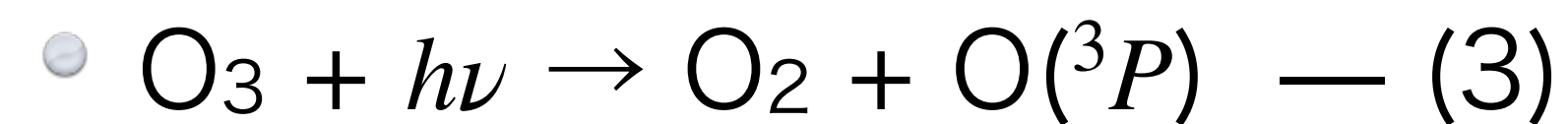


チャップマン機構

● O₃の生成



● O₃の破壊



オゾン層の形成

平衡状態の $[O_3]$ を見積もる.

$$O_3 \text{の生成・破壊} : 0 = \frac{\partial [O_3]}{\partial t} = k_2 [O][O_2][M] - j_3 [O_3] - k_4 [O][O_3] \quad \text{— (7)}$$

$$O \text{の生成・破壊} : 0 = \frac{\partial [O]}{\partial t} = 2j_1 [O_2] + j_3 [O_3] - k_2 [O][O_2][M] - k_4 [O][O_3] \quad \text{— (8)}$$

(7)式について, 成層圏では $j_3 [O_3] \gg k_4 [O][O_3]$ なので,

$$[O] \simeq \frac{j_3 [O_3]}{k_2 [O_2][M]} \quad \text{— (9)}$$

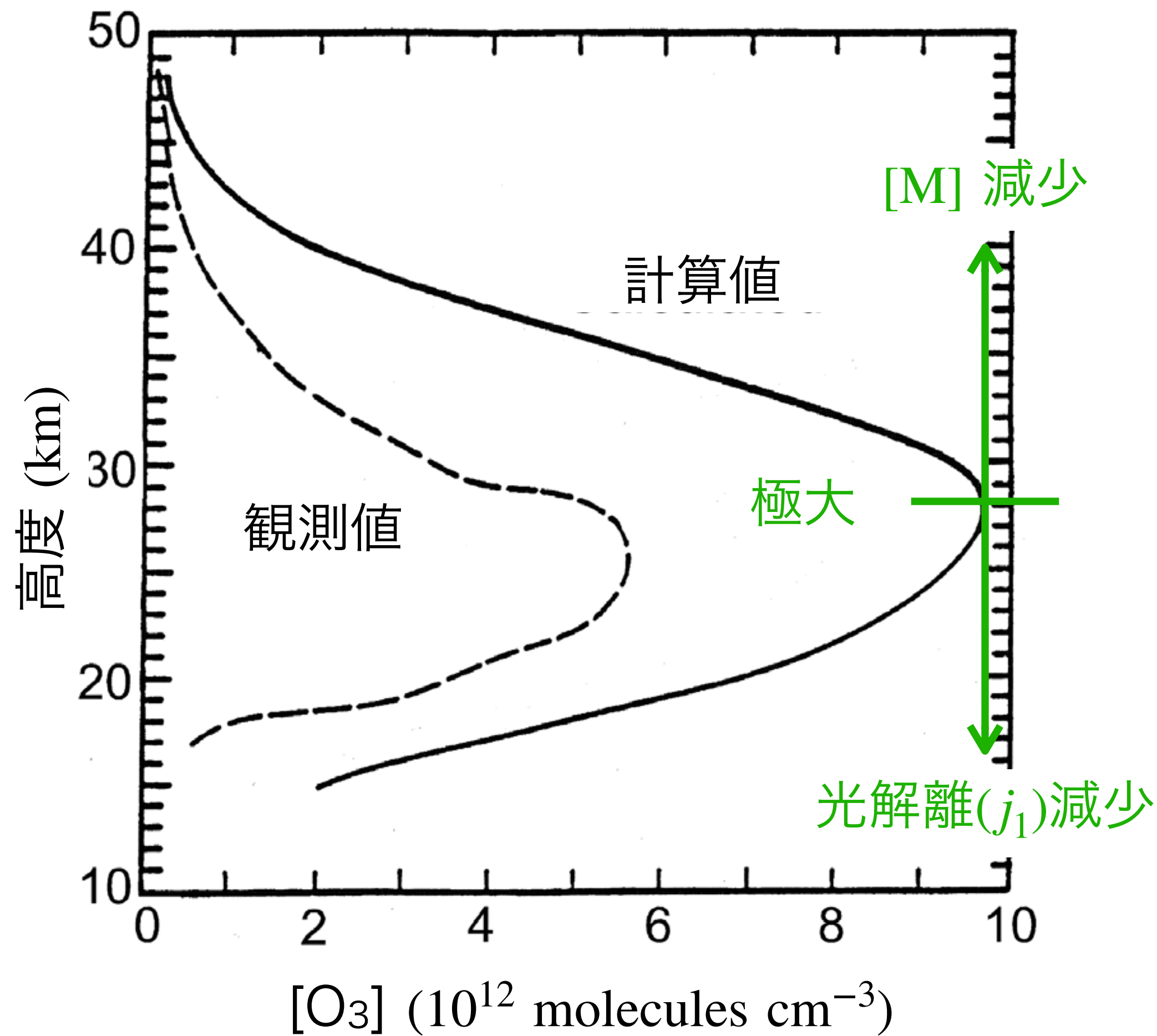
一方, (7) + (8) より,

$$2j_1 [O_2] - 2k_4 [O][O_3] = 0 \quad \text{— (10)}$$

(10)に(9)を代入して以下の式を得る.

$$[O_3] \simeq [O_2] \left(\frac{j_1 k_2 [M]}{j_3 k_4} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{— (11)}$$

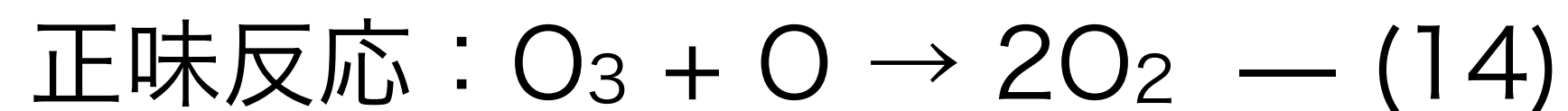
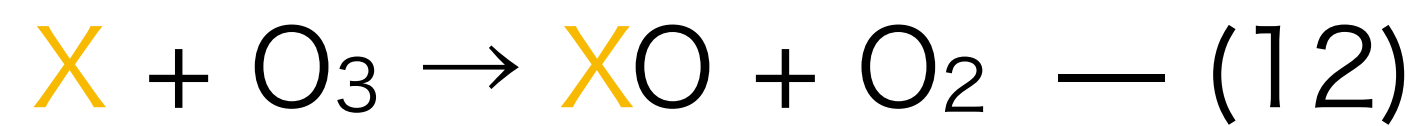
オゾン層の形成



$$[O_3] \approx [O_2] \left(\frac{j_1 k_2 [M]}{j_3 k_4} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{--- (11)}$$

チャップマン機構は観測される O_3 分布を定性的に再現！

観測とのずれは Cl, Br, H, OH, NO などの触媒サイクル



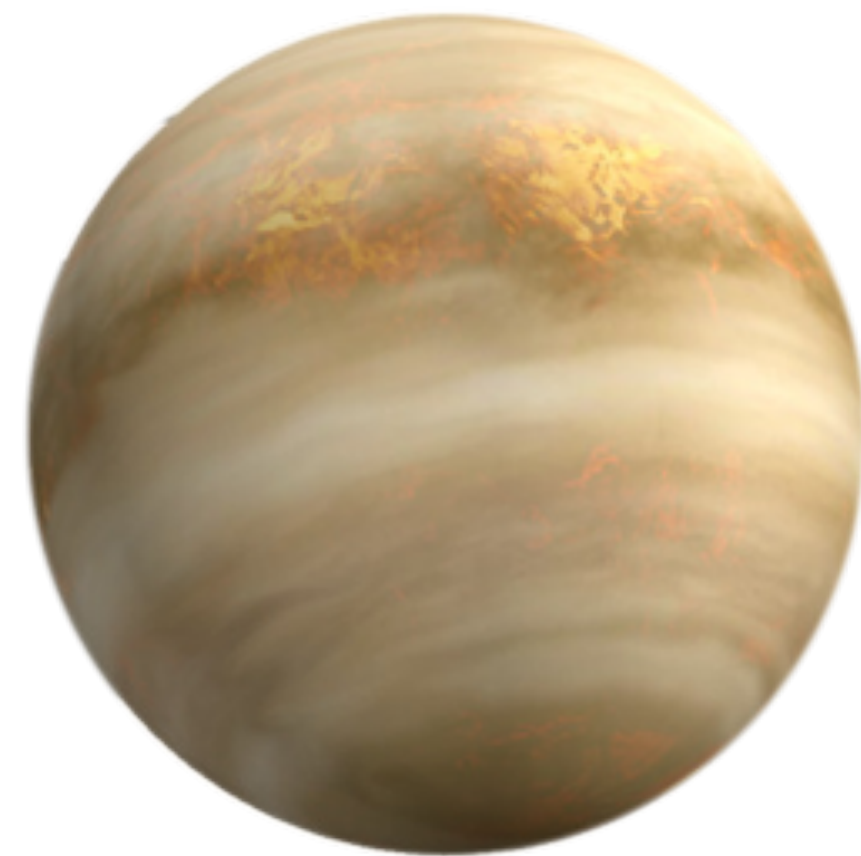
Seinfeld and Pandis (1998)

CO₂大気 of 安定性

CO₂ は < 200 nm の紫外線で光解離： $\text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{O} \text{ — (1)}$

逆反応 $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M} \text{ — (2)}$ は遅い (スピン禁制反応)

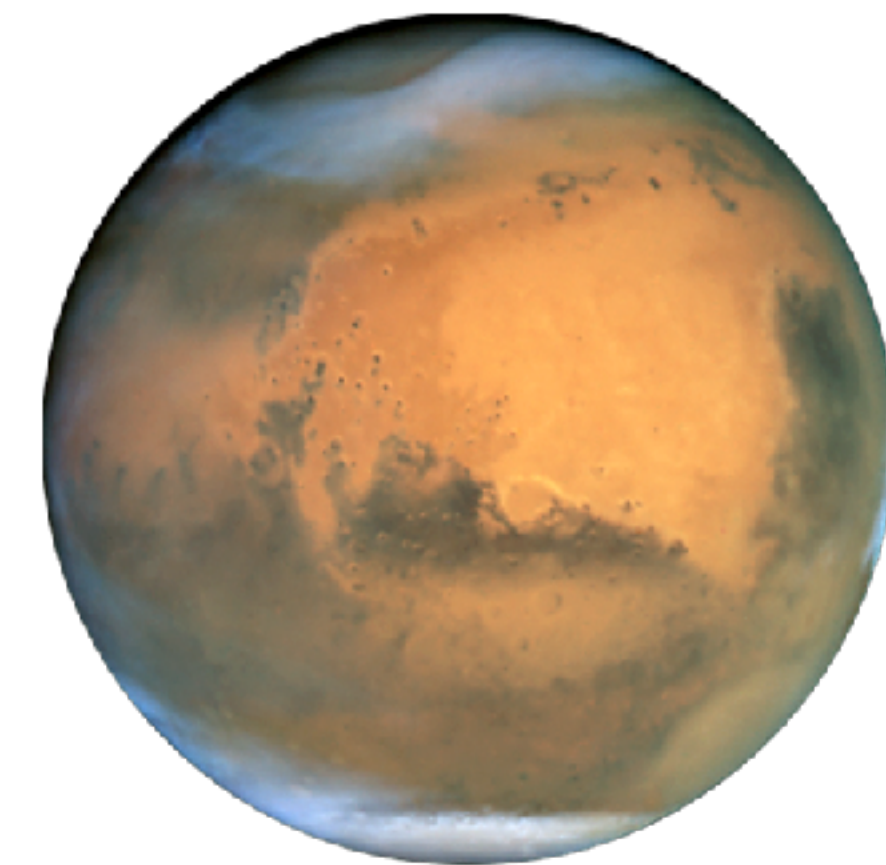
→ CO₂大気は不安定. CO + O₂ 大気となるはず ↔ CO₂大気 of 地球型惑星



CO₂: 97%
CO: ~10 ppm



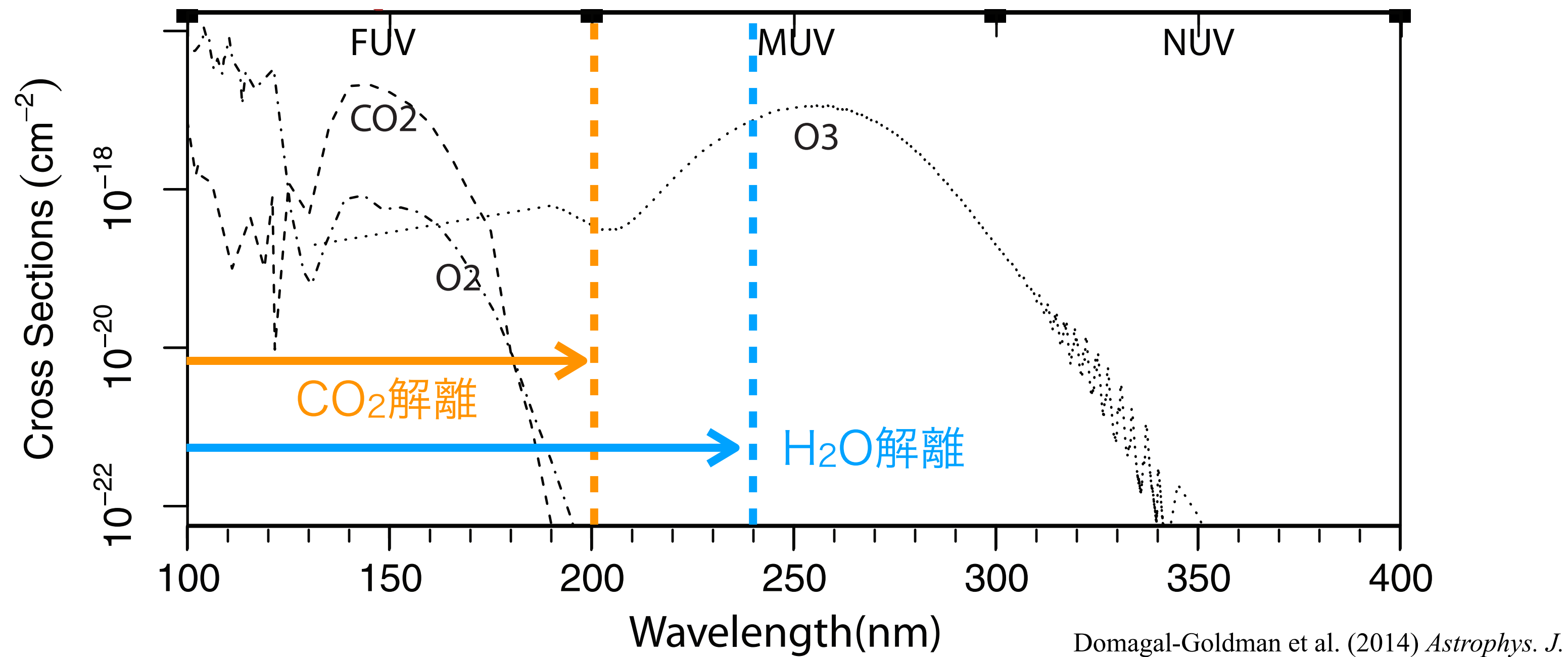
CO₂: 400 ppm
CO: 120 ppb



CO₂: 95%
CO: 700 ppm

なぜCO₂大気は安定に存在できる？ (金星, 火星, 初期地球…)

H₂O(OH)によるCO₂大気安定化



H₂Oは < 240 nmの紫外線によって解離： $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ — (3)

このOHラジカルがCOを酸化する： $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ — (4)

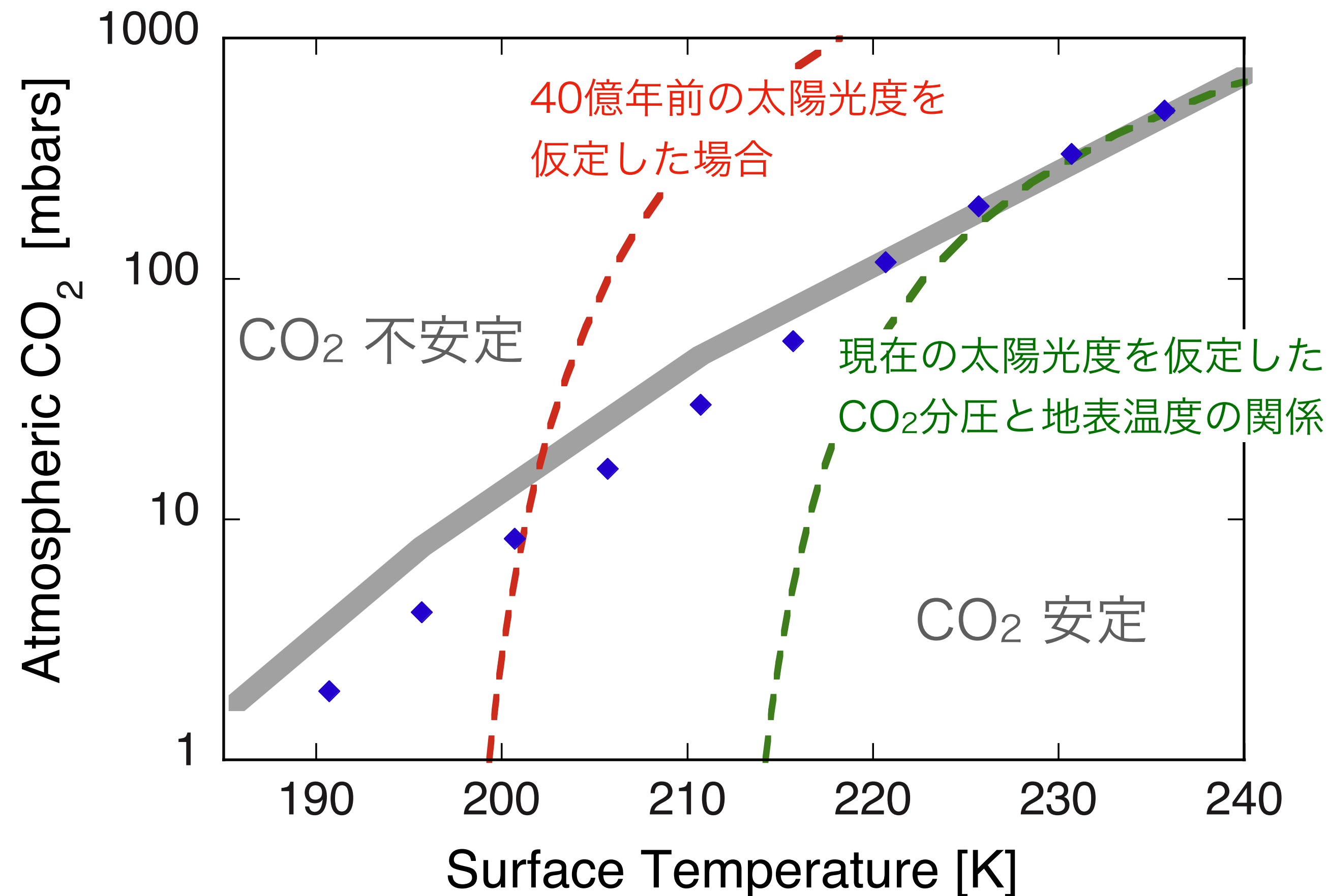
余剰のHは例えば以下の反応でリサイクルされる (もしくはは大気散逸で失われる)

$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ — (5), $\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$ — (6)

(4), (5), (6) を足し上げるとネット反応は $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ — (7). ※金星では Cl が触媒

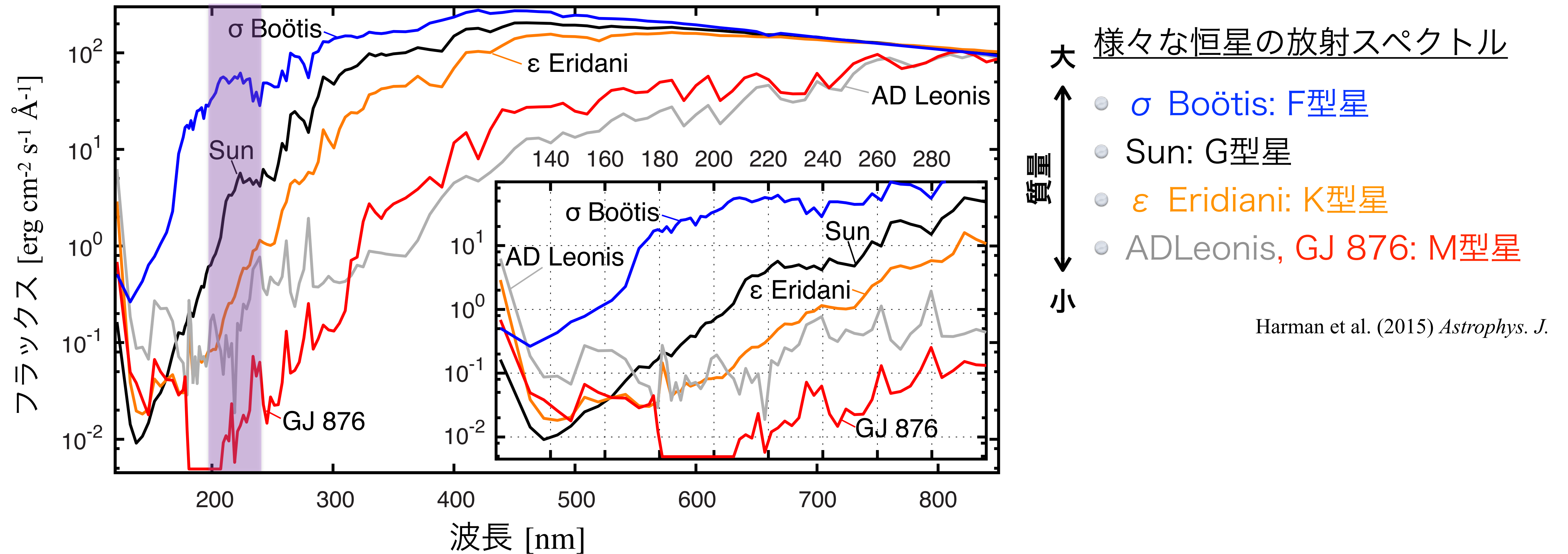
寒冷な初期火星ではCO₂大気が不安定？

大気圧・地表温度に対する火星CO₂大気の安定性マップ



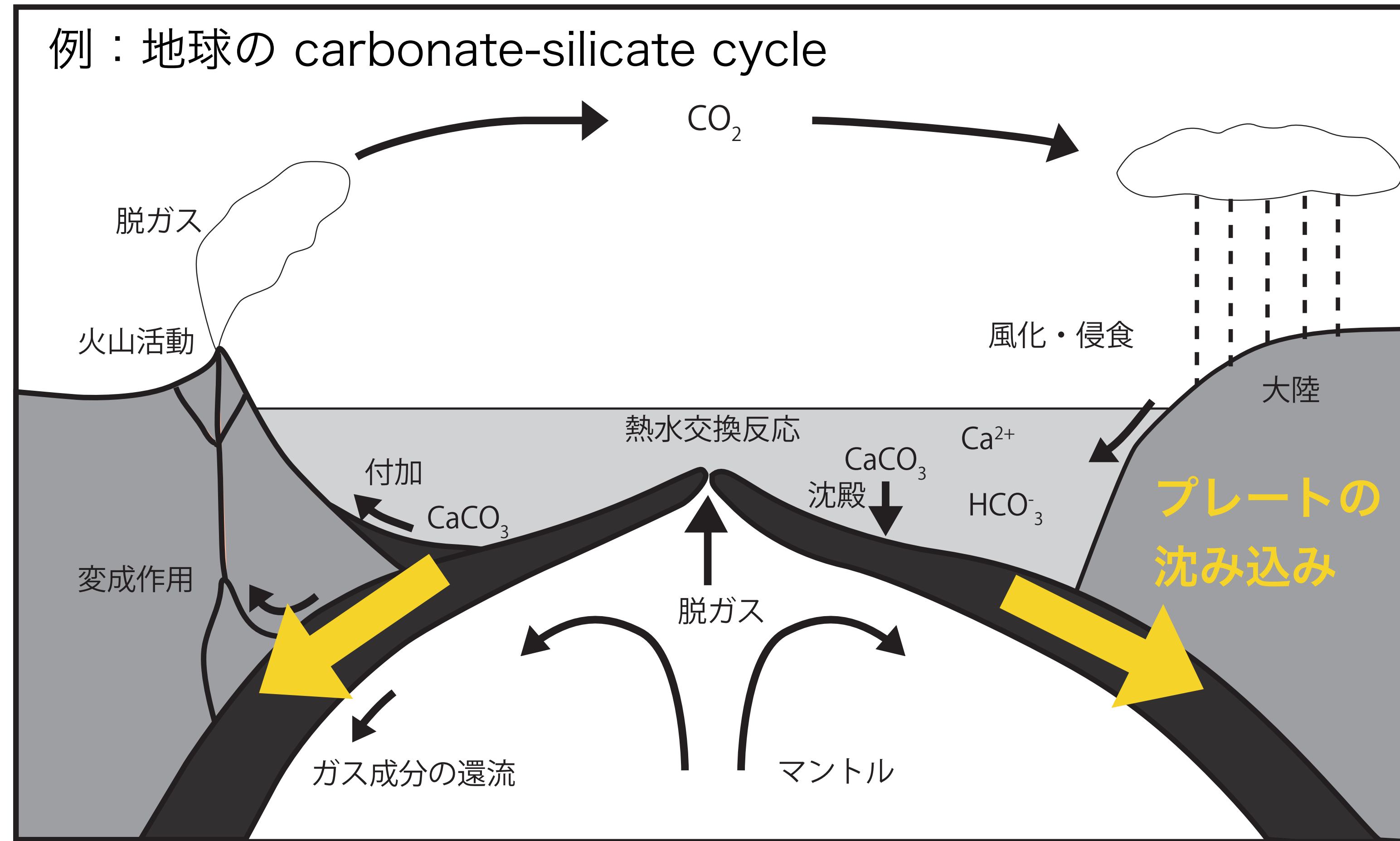
- 寒冷な惑星
→ 大気中のH₂O量少 (∵飽和蒸気圧低)
→ OHによるCO₂再生成が進まない
→ CO₂大気が光分解されてしまう
- 初期火星はCO(+O₂)大気？

赤色矮星周りの惑星



- 恒星のスペクトル型(質量)に応じて異なるUVフラックス → 大気の光化学に影響
- M型星はH₂O解離波長(200 – 240 nm)で暗い → M型星周りの惑星ではCO+O₂大気? (e.g., Tian et al. 2014)

地球表層と内部の物質循環



門屋他 (2012) 日本惑星科学会誌, Vol. 21, No. 3.

- 海洋プレート上の鉱物に取り込まれて水(-OH), 炭素(-CO₃), 窒素(NH₄⁺-)がマントルへ還流
- 大気-海洋-地殻系での炭素循環タイムスケール ~ 10⁶⁻⁷ 年

まとめ

- 紫外線による光解離, ラジカルが駆動する非平衡化学
 - OHによる微量ガスの酸化と除去
 - オゾン層の形成
- CO₂大気の安定性：
 - H₂O(OH)が触媒的に機能してCOとOを再結合
 - 寒冷な惑星(大気H₂O少ない), M型星周りの惑星(H₂O解離率低)ではCO+O₂に？
- 惑星表層と内部の物質循環が大気組成に影響
 - Carbonate-silicate cycle

レポート課題 (6/3 17時締切)

地球の地殻中には 3.6×10^{20} kg の炭酸塩岩が含まれていると見積もられている。この炭酸塩は原始地球において大気中の二酸化炭素 CO_2 が固定されたものである。炭酸塩岩をすべて炭酸カルシウム CaCO_3 であると近似する時、原始地球の大気圧を見積もれ (有効数字1桁)。