

2段式軽ガス銃を用いた開放系気相化学分析: ~炭酸塩岩の衝突脱ガス~



黒澤耕介¹, 大野宗祐², 杉田精司³, 三重野哲⁴, 松井孝典², 長谷川直¹
1. ISAS/JAXA, 2. PERC/Chitech, 3. 東大 新領域, 4. 静岡大理

日本における超高速衝突実験の現状と将来展望 於 惑星科学研究センター 2011 12/13

衝突誘起蒸発/化学反応研究の重要性

- ☆ 惑星表層進化 (惑星科学)
原始地球の表層環境進化は天体衝突が駆動
- ☆ 衝撃圧縮状態からの緩和過程 (物性物理学)
電子, 原子間相互作用への制約 → EOSへの制約
- ☆ 超高压での化学反応素過程 (化学)
(例, 超臨界水, 超臨界二酸化炭素との化学反応)
※1 反応速度係数ネットワークの多くは~1 気圧で
取得されたデータを基に構築されている。
(ex. GRI-mech [e.g., Ishimaru et al., 2010; 2011])
- ☆ 新規宇宙服開発 (宇宙工学)
スペースデブリ衝突による有毒気体の定性定量分析

話の流れ

1. 惑星科学と衝突蒸発現象
 - a. 炭酸塩岩の衝突脱ガス
 - b. 脱ガス開始圧力, 実験-理論間の矛盾
2. 実験手法 -開放系気相化学分析-
 - a. 火薬燃焼ガス, 水素ガスの遮断方法
 - b. 発生CO₂量の衝突速度依存性
3. 標準的脱ガス理論との比較
 - a. 断熱/熱化学平衡脱ガスモデル~Entropy method~
 - b. K/Pg衝突事件

話の流れ

1. 惑星科学と衝突蒸発現象
 - a. 炭酸塩岩の衝突脱ガス
 - b. 脱ガス開始圧力, 実験-理論間の矛盾
2. 実験手法 -開放系気相化学分析-
 - a. 火薬燃焼ガス, 水素ガスの遮断方法
 - b. 発生CO₂量の衝突速度依存性
3. 標準的脱ガス理論との比較
 - a. 断熱/熱化学平衡脱ガスモデル~Entropy method~
 - b. K/Pg衝突事件

衝突蒸発/脱ガス現象の重要性

- ☆ 原始大気, 海洋, 生命(?)の形成
[e.g., Matsui & Abe, 1986; Mukhin+, 1989; Hashimoto+, 2007; Schaefer & Fegley, 2010]
- ☆ 表層環境への大変動 [e.g., Ohno+, 2004, 2008, 2011]
(例, K/Pg 衝突事件)
- ☆ 原始太陽系力学進化への制約
(※ 衝突による相変化は速度に強く依存した過程)
氷天体上の衝突による(かもしれない)化学的痕跡
[e.g., N.-Mvondo+, 2008; Ishimaru+, 2010]
→ 衝突速度へ制約

天体衝突による蒸発気体量, 気体の化学組成は未解明

炭酸塩岩の衝突脱ガス

- ☆ 炭酸塩岩の産地に多くのクレーターあり。
[e.g., Osinski+, 1997]
- ☆ 大量のCO and/or CO₂放出による地球温暖化
[e.g., Boslough+, 1982; Takada & Ahrens, 1994, Kawaragi+, 2009]
- ☆ 2段式軽ガス銃で達成可能な衝撃圧で脱ガス開始
[Boslough+, 1982; Gupta+, 1999; Ohno+, 2008]
- ◎ 常温で安定な固体, 大きい試料でも非常に安価

衝突蒸発素過程研究の第一歩に最適な素材

炭酸塩の先行研究の問題点

★解放中の脱ガス開始衝撃圧力の矛盾

実験: ~18 GPa [Boslough, 1982, Gupta+, 1999, Ohno+, 2008]

理論: ~50 GPa [Martinez+, 1995; Pierazzo+, 1998]

Cf., Hugoniot上での分解 ~100 GPa [Gupta+, 2002]

実験の問題点: 小スケールに起因する非平衡過程?

理論の問題点: 状態方程式の妥当性不明

実験手法にも問題あり...

コンテナを用いた閉鎖系衝突は天然衝突と対応づけられない

- 狭い膨張空間 -> 逆反応 [e.g., Ivanov & Deutsch, 2002]
- 反射衝撃波 -> 等エントロピー圧縮に近い

本研究の目的

炭酸塩岩の開放系衝突脱ガス実験

- 二段式軽ガス銃 + QMSによる開放系気相化学分析 [黒澤ら, 惑星シンポジウム, 2011]
 - 十分な自由膨張空間, 天然衝突と同様の幾何学条件 (半無限平面への球形衝突体の衝突)
 - 衝撃圧依存性 (20 - 100 GPa, 衝突速度: 1.88 - 6.66 km/s)
1. 世界初の時間分解撮像/分光, 脱ガス量同時計測
 2. 炭酸塩の脱ガス開始圧力, 蒸気発生量の決定
 3. 標準的蒸発/脱ガスモデルの評価

話の流れ

1. 惑星科学と衝突蒸発現象

- a. 炭酸塩岩の衝突脱ガス
- b. 脱ガス開始圧力, 実験-理論間の矛盾

2. 実験手法 - 開放系気相化学分析 -

- a. 火薬燃焼ガス, 水素ガスの遮断方法
- b. 発生CO₂量の衝突速度依存性

3. 標準的脱ガス理論との比較

- a. 断熱/熱化学平衡脱ガスモデル~Entropy method~
- b. K/Pg衝突事件

実験装置

ISAS/JAXA

新型2段式軽ガス銃



標的: Calcite (10 cm角)

密度: 2.68 ± 0.03 g/cc
(空隙はほぼなし)

- a. 常温で安定な固体
- b. 脱ガス必要圧力が低い(18 GPa)
- c. 地球上に豊富に存在

弾丸: Al₂O₃ (直径3.2 mm)

衝突速度: 1.9 - 6.7 km/s

チェンバー内雰囲気: Ar (Flow system)

チェンバー内圧力: 0.03 気圧

ガス分析法: QMS

分析チェンバー
へ接続

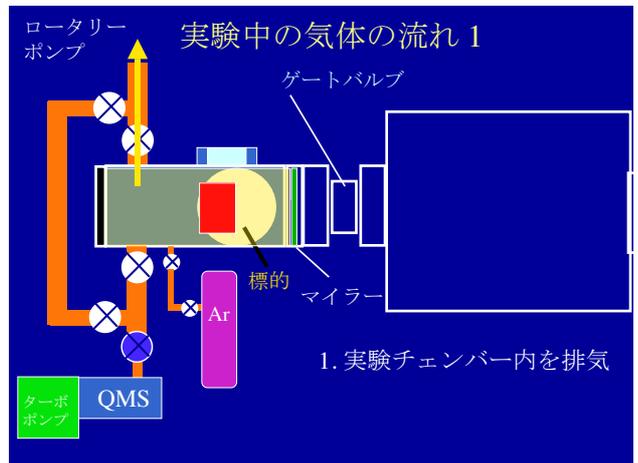
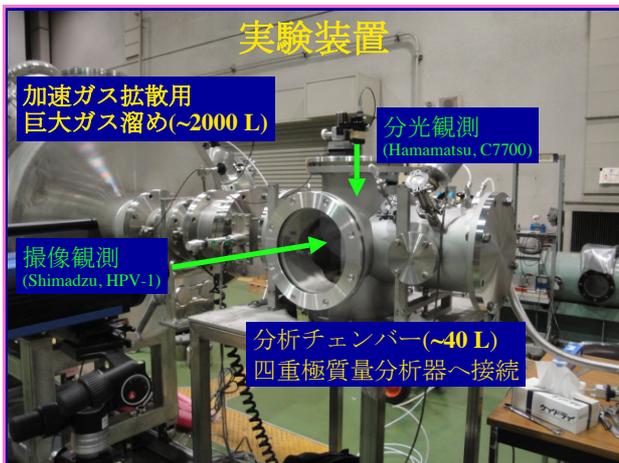
実験装置

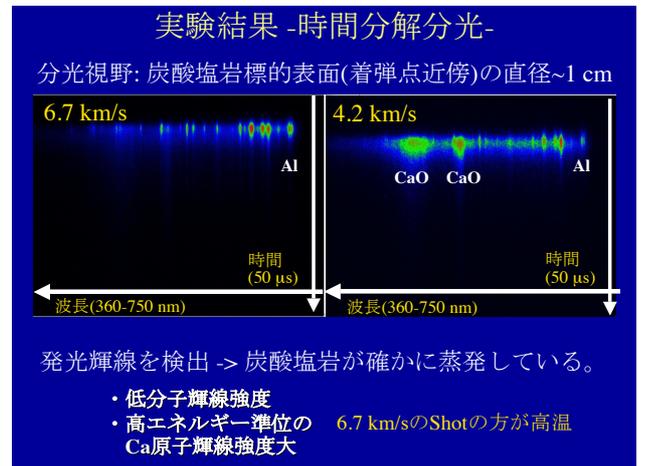
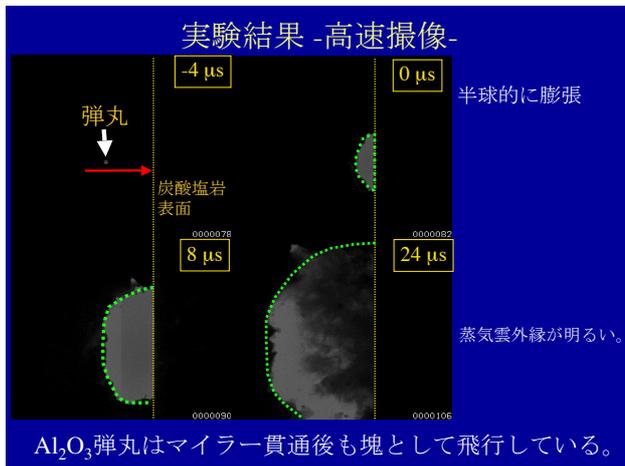
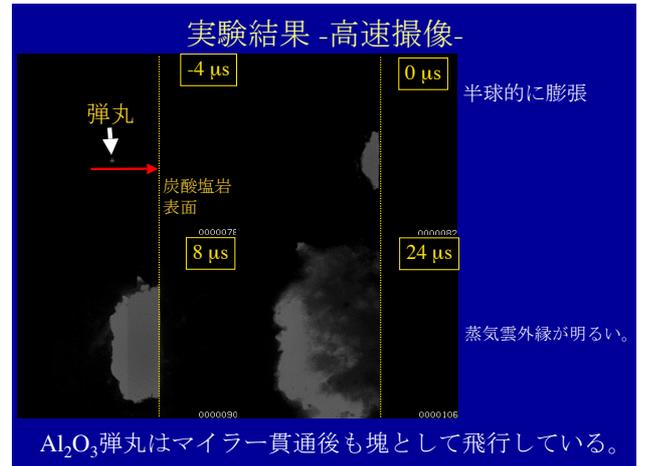
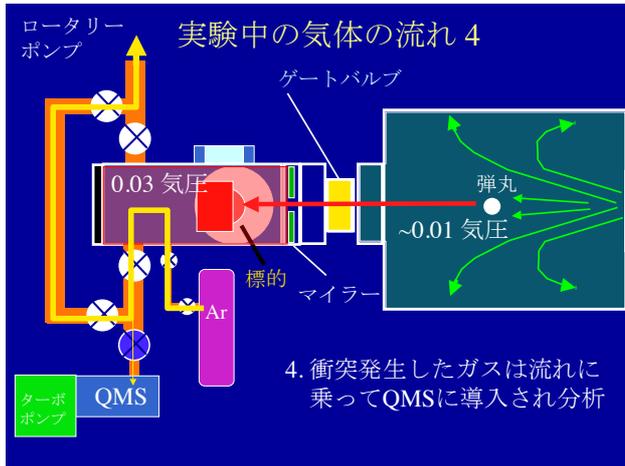
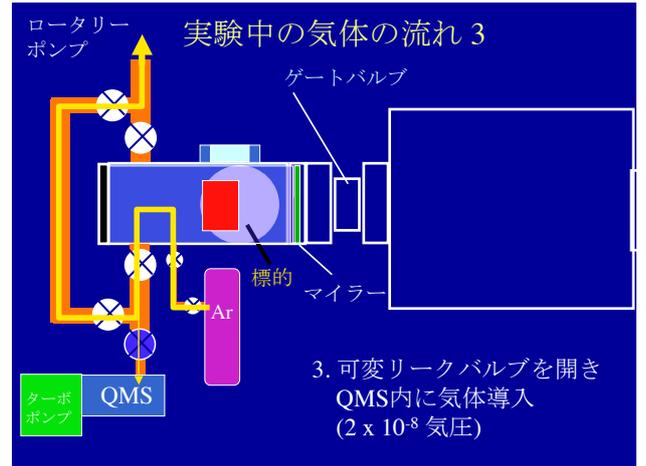
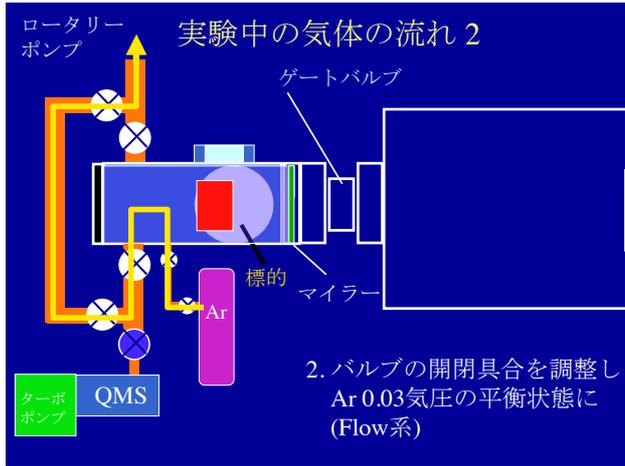
加速ガス拡散用
巨大ガス溜め(~2000 L)

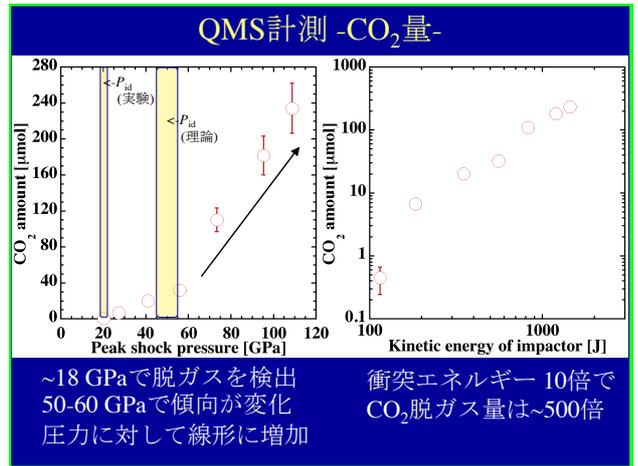
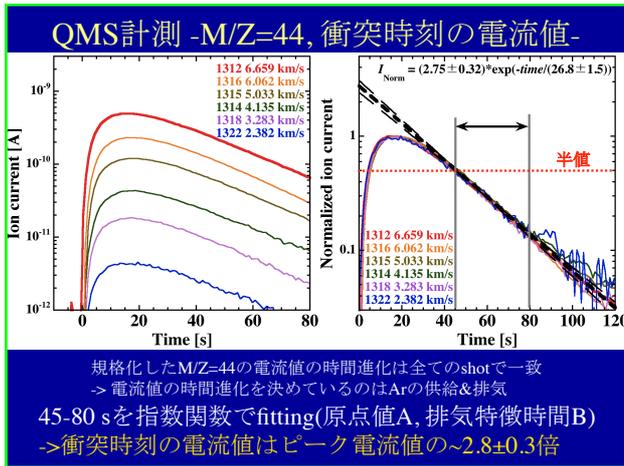
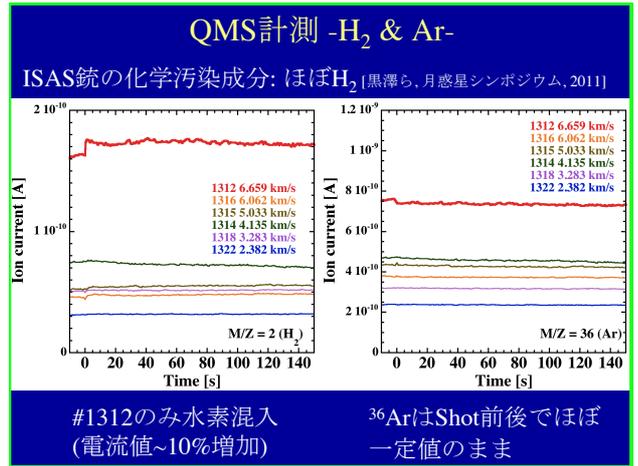
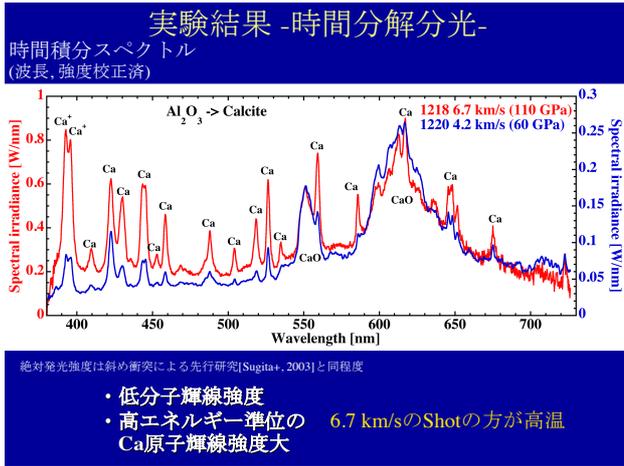
分光観測
(Hamamatsu, C7700)

撮像観測
(Shimadzu, HPV-1)

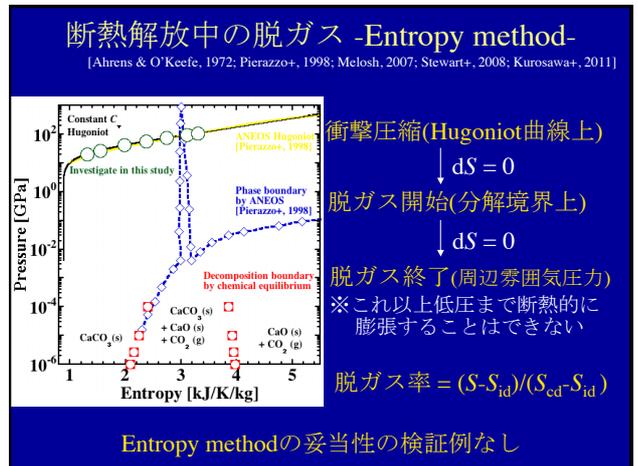
分析チェンバー(~40 L)
四重極質量分析器へ接続







- ### 話の流れ
- 惑星科学と衝突蒸発現象
 - 炭酸塩岩の衝突脱ガス
 - 脱ガス開始圧力, 実験-理論間の矛盾
 - 実験手法 -開放系気相化学分析-
 - 火薬燃焼ガス, 水素ガスの遮断方法
 - 発生CO₂量の衝突速度依存性
 - 標準的脱ガス理論との比較
 - 断熱/熱化学平衡脱ガスモデル~Entropy method~
 - K/Pg衝突事件



1次元半球膨張脱ガスモデル

☆ 自己相似的圧力伝播

$$P(R) = P_0(R/R_{ic})^{-\alpha}$$

P_0 : 衝突直下点圧力
1-D impedance matching
 α : 圧力減衰指数 (free parameter)
(通常 1.5-3 [e.g., Melosh, 1989])

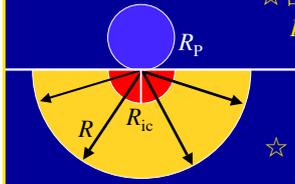
☆ Entropy vs 脱ガス率

$$S(R) = f(P(R))$$

$$\psi(R) = (S - S_{id}) / (S_{cd} - S_{id})$$

S : Entropy on the Hugoniot
 ψ : 脱ガス率
 S_{id}, S_{cd} : Entropy for Incipient/complete devolatilization

$$\rightarrow \text{CO}_2 \text{ 生成量} \rightarrow \int \psi(R)M(R)dR$$



$$M(R) = 2\pi Q_0 R^2 dR$$

S_{id} & S_{cd} の推定 (単位は [kJ/K/kg])

先行研究:

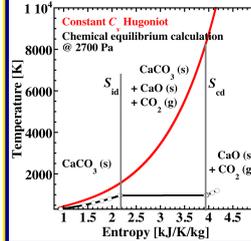
Pierazzo+, 1998, JGR: $S_{id} = 2.427$ (ANEOS)

Gupta+, 1999, SCCM: $S_{id} = 0.99, S_{cd} = 1.93$

※ 1次元衝撃波伝播流体計算による VISAR Wave profile の fitting

本研究:

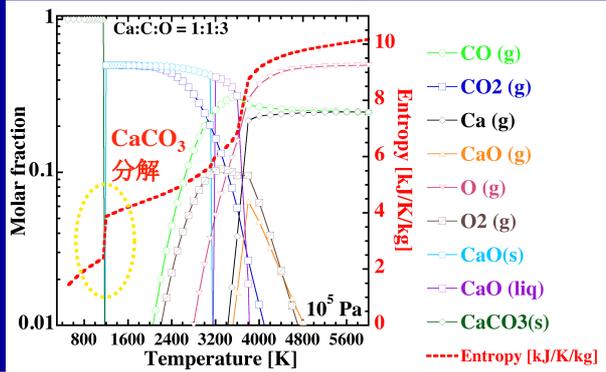
CaCO₃ 組成での化学平衡計算 @ 2700 Pa (チェンバー内圧力)



$S_{id} = 2.17, P_{id} = 47 \text{ GPa}$
 $S_{cd} = 3.94, P_{cd} = 169 \text{ GPa}$
-> ANEOS の推定値に近い

S_{id} & S_{cd} の推定 (単位は [kJ/K/kg])

化学平衡組成 (左 Y 軸), Entropy (右 Y 軸) vs 温度



S_{id} & S_{cd} の推定 (単位は [kJ/K/kg])

先行研究:

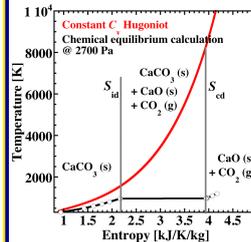
Pierazzo+, 1998, JGR: $S_{id} = 2.427$ (ANEOS)

Gupta+, 1999, SCCM: $S_{id} = 0.99, S_{cd} = 1.93$

※ 1次元衝撃波伝播流体計算による VISAR Wave profile の fitting

本研究:

CaCO₃ 組成での化学平衡計算 @ 2700 Pa (チェンバー内圧力)



$S_{id} = 2.17, P_{id} = 47 \text{ GPa}$
 $S_{cd} = 3.94, P_{cd} = 169 \text{ GPa}$
-> ANEOS の推定値に近い

1次元半球膨張脱ガスモデル

☆ 自己相似的圧力伝播

$$P(R) = P_0(R/R_{ic})^{-\alpha}$$

P_0 : 衝突直下点圧力
1-D impedance matching
 α : 圧力減衰指数 (free parameter)
(通常 1.5-3 [e.g., Melosh, 1989])

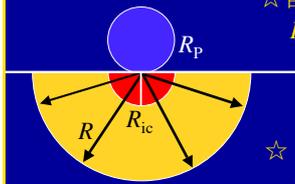
☆ Entropy vs 脱ガス率

$$S(R) = f(P(R))$$

$$\psi(R) = (S - S_{id}) / (S_{cd} - S_{id})$$

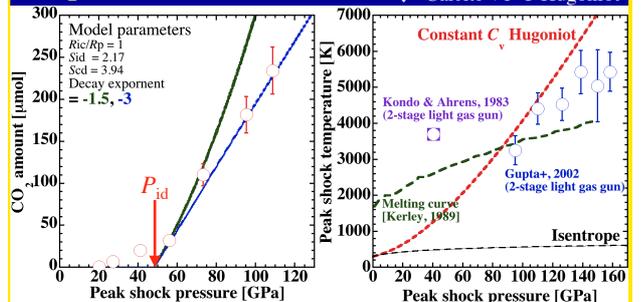
S : Entropy on the Hugoniot
 ψ : 脱ガス率
 S_{id}, S_{cd} : Entropy for Incipient/complete devolatilization

$$\rightarrow \text{CO}_2 \text{ 生成量} \rightarrow \int \psi(R)M(R)dR$$



$$M(R) = 2\pi Q_0 R^2 dR$$

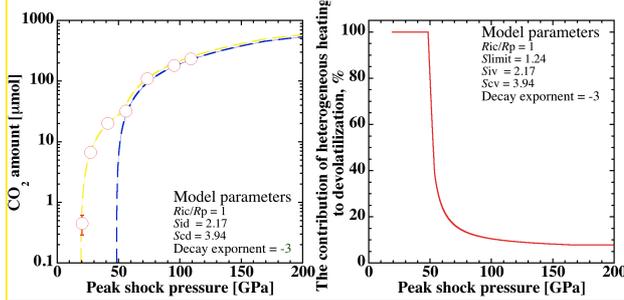
CO₂ 生成量, 実験との比較 ↓ Calcite の P-T Hugoniot



直線の傾き
実験: 3.75 ± 0.4
理論 ($\alpha = -3$): 3.75

低衝撃圧 (<40 GPa): 不均質加熱 (Shear band)
高衝撃圧 (>90 GPa): 均質加熱
[Kondo & Ahrens, 1983, Gupta+, 2002]

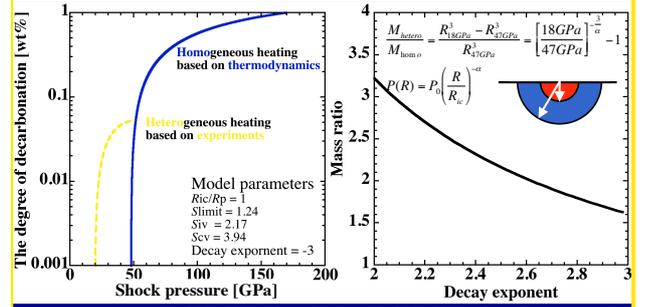
不均質加熱の脱ガス量への寄与率



$P < P_{id}$ の脱ガス効率の実験式
 $\psi(S) = \sum \{a_n [(S - S_{@18GPa}) / (S_{cd} - S_{id})]^n\}$
 → 衝突点遠方の領域に適用

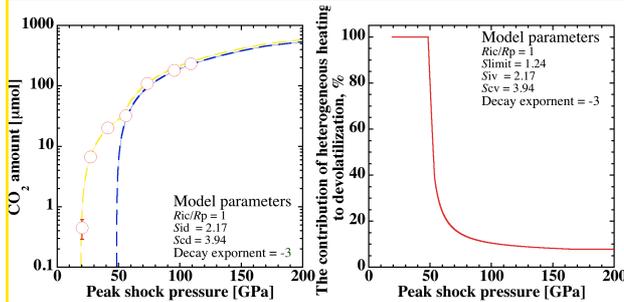
$P > P_{id}$ では不均質加熱による脱ガス量は全体の~10%

不均質加熱の脱ガス量への寄与率



不均質加熱領域の質量は均質加熱領域の高々2-3倍↑
 ↑ Ex. 脱ガス効率: 4.7% @ 40 GPa, 17% 60 GPa, 39% @ 80 GPa
 衝撃圧が高い領域からの脱ガスが支配的

不均質加熱の脱ガス量への寄与率



$P < P_{id}$ の脱ガス効率の実験式
 $\psi(S) = \sum \{a_n [(S - S_{@18GPa}) / (S_{cd} - S_{id})]^n\}$
 → 衝突点遠方の領域に適用

$P > P_{id}$ では不均質加熱による脱ガス量は全体の~10%

議論 - K/Pg 衝突事件時の CO₂ 生成量 -

先行研究

Takata & Ahrens, 1994: 10000 Gt, ($P_{id} = 10$ GPa)
 Pierazzo+, 1998: 880 Gt, ($P_{id} = 20$ GPa)
 Ivanov+, 1996: 220 Gt, ($P_{id} = 30$ GPa)

本研究: “大規模”脱ガス開始 $P_{id} \sim 50$ GPa
 (低衝撃圧力領域からの脱ガス量は小さい)

先行研究の見積もりよりも CO₂ 生成量は大幅に少ないかもしれない。(空隙率の影響は要考察)

衝突流体計算への示唆:

衝突脱ガス過程は熱力学平衡理論でよく説明できそう
 → 比較的容易に計算に組み込めるはず

まとめ

炭酸塩岩の幅広い衝撃圧力での開放系衝突脱ガス実験

- ☆ 軽ガス銃由来の汚染ガスの遮断, 脱ガス CO₂ 検出に成功
- ☆ 衝撃圧力 vs 脱ガス CO₂ 量関係に2領域あり
 1. $P \sim 18$ GPa, 不均質加熱による脱ガス開始
 2. $P \sim 50$ GPa, 均質加熱による大規模脱ガス開始
- ☆ Calcite の “実効的” 脱ガス開始圧力 ~ 50 GPa
- ☆ 衝突蒸発/脱ガス過程は熱平衡理論でよく説明される。
 → “Entropy method” [Ahrens & O’Keefe, 1972] の妥当性を示した。

衝突化学研究

- ☆ 本研究の開放系化学分析システム(チェンバー&QMS)
 → ISAS 共同利用で使用可能
- ☆ 惑星科学分野では日本の研究グループが主導
 - a. 蛇紋岩の衝突脱水の重要性 [Matsui & Abe, 1986]
 - b. 衝突脱ガス大気組成の理論推定 [Hashimoto+, 2007]
 - c. 衝突閃光の分光診断 [Sugita+, 1998]
 - d. 珪酸塩の衝突蒸発観測 [Kurosawa+, 2010]
 - e. 開放系衝突蒸発/脱ガス実験 [Sugi+, 1998; Ohno+, 2008]
 - f. 衝突蒸気雲の化学分析 [Ohno+, 2004; 2011]
 - g. 衝突によるアミノ酸合成 [Furukawa+, 2009]
 - h. 衝突生成超臨界水の重要性 [Nakazawa+, 2005]
 - i. 反応速度論まで踏み込んだ回収実験 [三村先生]

日本の衝突コミュニティを特徴づける一つの柱に!