総 説

実験室に原始太陽系をつくるー原始太陽系での蒸発・凝縮ー

Experimental simulation of evaporation and condensation in the early solar system

橘 省吾 (Shogo TACHIBANA)*

Evaporation and condensation played a major role in producing chemical and/or isotopic variations in the early solar system, which have been recorded in primitive meteorites. Experimental studies on evaporation and condensation of various planetary materials have started in 1970's to reproduce chemical compositions and textures of constituents of primitive meteorites. In a recent decade, many evaporation experiments of minerals and melts have been carried out to obtain fundamental kinetic parameters and to comprehend the chemical (or isotopic) fractionations in the early solar system in terms of evolution. Experimental simulation of evaporation and condensation in the solar system should be combined with isotopic or chemical analyses of meteorites and observational and theoretical studies of the proto-planetary disk for complete understanding of the early solar system chemical evolution. The history of experimental studies of evaporation and condensation under the early solar system conditions and some recent progresses are reviewed in this paper.

Keywords: Evaporation, Condensation, Kinetics, Elemental fractionation, Isotopic fractionation, Chondrite, Early solar system

1. はじめに

人類が初めて月に到達し、数多くの隕石が南極で発見された1969年以降、宇宙化学は大きく花開いた。実験室の中には“原始太陽系”を模した空間が数多く作られ、原始太陽系で起こった様々な現象を理解するべく実験がおこなわれてきた。本稿では、特に低圧の原始太陽系で重要な相変化プロセスであった蒸発・凝縮に関する実験的研究を概括する。

1. 原始太陽系の形成

星間空間よりもガス分子密度の高い領域を分子雲と呼び、その中でも、さらに密度の高い領域を分子雲コアと呼ぶ。今から約45.6億年前、ある分子雲コアが何らかの密度の擾乱により、収縮を開始した。これが、私達の太陽系の始まりである。自己重力による収縮で、分子雲コアの中心には、原始太陽が形成される。分子雲コアの緩やかな回転運動は、収縮に伴い、一つの回転方向が卓越し、中心星の回転軸が決まる。中心星へと降り積もる物質の内、大きな角運動量を持つものは、中心星からの重力と遠心力の釣り

合いで、中心星に直接落下せず、中心星の回転軸に垂直な面で公転運動を開始するため、中心星の周囲にはガスと塵からなる円盤が形成される。これが原始太陽系星雲である。円盤内のガスは、粘性により角運動量を失い、中心星へと落下し、中心星を成長させる。この時期の原始太陽系星雲は、降着円盤と呼ばれる。降着円盤内は、乱流状態にあることが予想され、乱流粘性で加熱される。やがて、降着円盤から中心星への質量降着も減少し、円盤の温度も下がる。原始太陽系星雲は、原始太陽を育てた降着円盤としての役目を終え、微惑星や惑星を育む母胎へと変わる。円盤内では固体粒子の合体成長による微惑星の形成、微惑星同士の衝突合体による惑星の形成が起こる。原始太陽系星雲の存在は、生まれたての星の周囲に、ガス円盤が数多く観察されることから裏付けられている (e.g., *McCaughrean et al.*, 2000)。

2. 原始太陽系での相変化プロセス

原始太陽系内部は、乱流粘性や衝撃波など様々な要因で、広範囲に、または局所的に加熱されたと考えられる。低圧 (約 10^{-3} – 10^{-6} 気圧) の原始太陽系では、液相が安定に存

(平成14年6月30日受付, 平成14年7月15日受理)

*Department of Geological Sciences, Arizona State University, P.O. Box 871404, Tempe AZ 85287-1404, USA
E-mail: tachi@asu.edu

Fig. 1. Bulk Mg/Si and Fe/Si atomic ratios of different groups of chondrites. CI, CM, CV, CO, CK, CR and CH: carbonaceous chondrites; H, L and LL: ordinary chondrites; EH and EL: enstatite chondrites; R and K: other types of chondrites. Data sources are Dodd (1981), Wasson and Kallemeyn (1988) and Lodders and Fegley (1999). Vertical and horizontal dashed lines show Mg/Si and Fe/Si ratios of the solar composition (Anders and Grevesse, 1989), respectively. There are variations in the abundances of Mg, Fe and Si among chondrite chemical groups, implying that these elements were fractionated prior to the formation of chondrite parent bodies in the early solar system.

在し得ず、温度上昇に伴う相変化は、固体から気相への蒸発（厳密には昇華）である。乱流や衝撃波の収束に伴い、温度が低下すると、逆にガスから固体への凝縮が起こる。このように、蒸発・凝縮が原始太陽系での相変化を担う重要なプロセスである。

3. 始源的隕石と元素分別

原始太陽系星雲で作られた微惑星の中で、惑星にならなかった微惑星達は、現在、小惑星帯に存在している。時折地球に落下してくる小惑星の破片が隕石である。コンドライトと呼ばれる隕石は、微惑星内での溶融による分化プロセスを受けておらず、原始太陽系で作られた当時の情報を保存している始源的な隕石である。

コンドライトの構成要素は、コンドリュール（斑晶と間を埋めるガラス質物質からなる<1 mmの球状組織）、CaやAlに富む難揮発性包有物（CAI）、金属鉄、硫化鉄、およびそれらの間を埋める微粒子のマトリクスである。CAIは難

Fig. 2. Bulk elemental abundances of different groups of chondrites, normalized to the elemental abundance of CI chondrites and Si (for lithophile elements (a)) or Ni (for siderophile elements (b)) (Lodders and Fegley, 1999). Most of chondrite groups are depleted in volatile elements compared to CI chondrites of which elemental abundance is close to the solar composition, suggesting that there were volatility-related elemental fractionations in the early solar system. The difference in the abundances of refractory elements (Al, Ca, Ti, Os and Ir) most likely reflects the abundance of refractory objects such as CAIs in each group of chondrites.

揮発性包有物の名の通り、Ca, Al, Tiなど難揮発性元素の酸化物を主成分とし、揮発性成分に枯渇している。宇宙空間で珪酸塩メルトが急冷されたと考えられるコンドリュールには揮発性元素に乏しいものもある。一方、マトリクスには揮発性元素が太陽系の平均元素組成程度含まれている。元素の揮発性の違いで生じる蒸発・凝縮が、これらのコンドライト構成要素の成因に関連しているのは明らかである。

コンドライトはバルク化学組成、酸化還元状態、酸素同位体組成などから、いくつかの化学グループに分類される。コンドライト各化学グループ中の主要元素Mg, Si, Feの存在比をFigure 1に示す。Mg/Si比を見ると、炭素質コンドライトのMg/Si比は太陽系元素存在度1.074 (Anders and Grevesse, 1989)にほぼ等しいのに対し、他のコンドラ

イトの Mg/Si 比は太陽系元素存在度より小さい。Fe/Si 比を見ても、各化学グループ間で差があり、また太陽系元素存在度からのずれも見られる。コンドライトは、母天体上で主要元素組成が変化するほどの変成作用を受けていないため、Mg, Si, Fe の存在比のばらつきは、母天体形成以前の原始太陽系での元素分別過程によるものと考えられる。Fe と Si の分別に関しては、Fe が酸化還元状態に応じて、金属の状態を取るため、珪酸塩とは密度など物理的性質の違いで分別することも考えられるが、Mg と Si は両者とも珪酸塩に取り込まれ、物理的性質の違いによる分別は難しい。宇宙化学的に Mg と Si の間に見られる違いは、揮発性である。概して Si の方が Mg よりも僅かに揮発性が高い。コンドライトに見られる Mg と Si の元素分別は、両者の揮発性の違いが原因となっている可能性が高い。

一般に、コンドライトの揮発性元素の存在量は太陽系元素存在度に比較して乏しい。Figure 2 に、CI コンドライト (太陽系元素存在度にはほぼ一致) および Si または Ni で規格化した各コンドライトの親石元素・親鉄元素存在度を示す。右に行くほど元素の揮発性は上がり、存在度が減少していることがわかる。

コンドライトの構成要素およびバルク化学組成に見られる元素分別のキーワードは“揮発性”であり、原始太陽系内での蒸発と凝縮が、元素分別を引き起こした重要な過程であると言える。

II. 蒸発・凝縮カイネティクスと元素・同位体分別

本稿の後半で議論する蒸発・凝縮カイネティクスと、それに伴う元素分別、同位体分別について、ここでまとめておく。

1. 蒸発・凝縮カイネティクス

低圧力下で、気相から凝縮相へ向かっての気体分子のフラックス (J_{in}) は、気体分子運動論から

$$J_{in} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \dots\dots\dots (1)$$

で表される (P : 気体の圧力, m : 気体原子 (分子) 質量, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度)。フラックス J_{in} の内, α_c ($0 \leq \alpha_c \leq 1$) だけが、凝縮相に組み込まれるとすると、凝縮のフラックス (J_c) は

$$J_c = \frac{\alpha_c P}{\sqrt{2\pi mkT}} \dots\dots\dots (2)$$

で表される。 α_c を凝縮係数と呼び、凝縮過程でのカイネティック障壁の程度を表すパラメータである。気相と凝縮相が平衡に存在する場合、凝縮のフラックスに釣り合う蒸発フラックス (J_e) が存在するはずで、次式で表される;

$$J_e = \frac{\alpha_e P^{eq}}{\sqrt{2\pi mkT}} \dots\dots\dots (3)$$

ここで P^{eq} は、その物質固有の平衡蒸気圧を表す。 α_e ($0 \leq \alpha_e$

≤ 1) は蒸発係数と呼ばれ、蒸発過程のカイネティック障壁を表す。気相と凝縮相が平衡に存在する条件下では、 α_e は α_c に等しい。

非平衡条件下でも、物質からの蒸発速度は、平衡蒸気圧の関数である (3) 式で表すことができる。正味の蒸発 (凝縮) 速度 (J) は

$$J = \frac{\alpha_e P^{eq} - \alpha_c P}{\sqrt{2\pi mkT}} \dots\dots\dots (4)$$

で書き表せる。式 (4) を Hertz-Knudsen 式と呼ぶ (Hirth and Pound, 1963; Paul and Margrave, 1967)。 $P^{eq} > P$ ならば蒸発が起こり、逆の場合は凝縮反応が起こる。 α_e と α_c は非平衡条件下では一致する保証はなく、各々を独自に求める必要がある。 α_e , α_c を理論的に (特に造岩鉱物のような複雑な化合物について) 求めるのは困難で、実験で決める必要がある。後述する 1990 年代の蒸発実験の多くは、 $P=0$ での蒸発係数 α_e を求めることを目的におこなわれた。

上記のような、蒸発・凝縮カイネティクスの取り扱いは、そのままの組成で蒸発 (調和蒸発もしくは一致蒸発)・凝縮する物質のみに限られる。例えば、金属鉄 Fe が Fe ガスとして蒸発するような場合に有効である (Tsuchiyama and Fujimoto, 1995)。フォステライト Mg_2SiO_4 は、Mg, SiO, O, O_2 といったガス種に分解し蒸発するが (Nichols *et al.*, 1998), 蒸発ガス種はフォステライトのストイキオメトリを保持したまま蒸発するので、Hertz-Knudsen 式で蒸発・凝縮を取り扱うことができる (Hashimoto, 1990; Wang *et al.*, 1999a; Nagahara and Ozawa, 1996; Tsuchiyama *et al.*, 1998, 1999)。

一方、蒸発残渣を作って蒸発が進行する場合 (非調和蒸発もしくは不一致蒸発) や、固体がガスと反応し別種の固体をつくる場合などには、残渣層や反応層内での元素の拡散が反応を律速することが多い。この場合、Hertz-Knudsen 式で表される蒸発・凝縮のカイネティクスは使えない。エンスタタイト $MgSiO_3$ が、フォステライトを残渣に蒸発する場合 (Tachibana *et al.*, 2002a) や、フォステライトと Si に富んだガスが反応してエンスタタイトを形成する反応 (Imae *et al.*, 1993), 金属鉄が H_2S ガスと反応してトロイライト FeS を形成する反応 (Lauretta *et al.*, 1996) などが相当し、それぞれ拡散律速のカイネティクスが調べられている。

2. 元素・同位体分別

一致蒸発・凝縮する物質は、ガスと凝縮相との化学組成が変わらないため、その反応のみでは元素分別を起こさないが、他成分と一緒に存在する場合は、ガスと凝縮相全体の化学組成を変えうる。例えば、フォステライトのみが存在する場合は、蒸発しても、フォステライトのガスと固体ができるに過ぎない。しかし、フォステライトとスピネル $MgAl_2O_4$ が存在して、フォステライトだけが部分的に蒸発すると、フォステライト+スピネルの Mg/Si 比は、Mg に富む方にシフトする。

不一致蒸発・凝縮する場合は、その反応自体が、ガスと凝縮相の化学組成を変化させる。例えば、エンスタタイトがフォーステライトを残渣に蒸発すると、Mg/Si 比の低いガスが蒸発し、固体の Mg/Si 比は大きくなる。

最終的に元素分別が起きるかどうかは、マグマだまりでの分別結晶化のように、ガスと凝縮相の分離プロセスが必要である。原始太陽系の場合、(1) 固体はガス抵抗を受け、ガスより速く太陽方向に移動する、(2) 乱流によって掃き寄せられる、(3) 重力の影響で星雲の中心面に沈殿する、などにより凝縮相とガスの分離が起こったと考えられる。

カイネティックなプロセスでは同位体質量分別が伴う。起こりうる最大の同位体質量分別はレーリー分別と呼ばれ、次式で表される。

$$\frac{(iX/jX)}{(iX_0/jX_0)} = \left[f \frac{jX}{jX_0} \right]^{K-1} \dots\dots\dots (5)$$

iX は試料中の元素 X の同位体 i, j の存在度, subscript の 0 は出発物質を表す。 f は出発物質に対する蒸発残渣の割合, K は同位体分別係数を表す。同位体分別が (5) 式で表されるためには、凝縮相内は拡散や対流などによって同位体組成が常に均質に保たれ、蒸発したガスは瞬時に凝縮相から取り除かれ、同位体分別係数に組成依存性がない、という条件を満たす必要がある。これらの条件は必ずしも満たされず、特に固体の場合は、以下に述べる拡散支配の同位体分別を起こすことが多い。

一致蒸発する凝縮相の蒸発に伴う同位体分別を考える。同位体分別は、表面からの蒸発速度、凝縮相内での同位体の拡散速度、凝縮相のサイズ (拡散距離) に依存し、蒸発と拡散の競合で分別の程度が決まる (Wang *et al.*, 1991, 1999a; Young *et al.*, 1998; Tsuchiyama *et al.*, 1999; Nagahara and Ozawa, 2000a, b; Young, 2000; Galy *et al.*, 2000; Ozawa and Nagahara, 2001)。競合の程度を表す無次元パラメータとして、蒸発のペクレ数 $\beta = RJ/D$ が提唱されている。 R は凝縮相のサイズ、 J は蒸発速度、 D は拡散係数である。 β が大きい場合には (R, J が大きい、または D が小さい)、凝縮相の表面で起きた同位体分別が試料内部まで伝わらず、表面付近のみ分別が見られることになる。逆に、 β が小さい場合には (R, J が小さい、または D が大きい)、表面で起きた同位体分別は、拡散によって試料内部まで伝えられ、試料のかなりの部分が同位体分別を起こす。特にレーリー分別の場合は $\beta = 0$ である。

不一致蒸発する物質で母相表面に境界層が形成される場合は、両相で拡散係数や分別係数が変わりうるので、同位体分別の取り扱いは上記より複雑になる。

III. 原始太陽系での蒸発・凝縮に関する実験的研究

これまでおこなわれてきた原始太陽系での蒸発・凝縮に関する実験的研究を、時代を追って紹介する。

1. 1970, 1980 年代—実験始原惑星学への旅立ち—

1970 年代までに、多くの隕石の化学組成情報が微量元素

Fig. 3. Calculated equilibrium condensation sequence for a system of solar composition (Wood and Hashimoto, 1993). The total pressure of the system is 10^{-5} bar.

も含めて、中性子放射下分析によって得られていた。また、1960 年代後半から 1970 年代始めにかけて、Larimer and Anders (1967), Grossman (1972) らによって、平衡凝縮モデルが提案された。平衡凝縮モデルとは、高温の原始太陽系星雲ガスから、温度の冷却に伴い、各温度で平衡に晶出してくる固体の化学組成を求めるといったものであった (Fig. 3)。平衡凝縮モデルで高温のガスから凝縮する最初の難揮発性固体成分 (スピネル $MgAl_2O_4$ 、メリライト: ゲーレンナイト $Ca_2Al_2SiO_7$ とオケルマナイト $Ca_2MgSi_2O_7$ の固溶体、アノーサイト $CaAl_2Si_2O_8$ 、ペロプスカイト $CaTiO_3$) が、1969 年に落下したアエンデ隕石に含まれていた白い塊状物質 (CAI) の構成鉱物に一致することから、CAI は原始太陽系で最初に凝縮した最古の物質であるという説が出された (Grossman, 1972)。以降、平衡凝縮モデルは、コンドライトの元素存在度を揮発性という概念で議論するための下地となった。

そのような時代背景の下、1970 年代半ばから、隕石を使った蒸発・凝縮実験が本格的におこなわれるようになる (e.g., Ikramuddin and Lipschutz, 1975; Matza and Lipschutz, 1977; Notsu *et al.*, 1978; Masuda and Tanaka, 1979; Nagasawa and Onuma, 1979; Hashimoto *et al.*, 1979)。この時期の実験は、隕石を加熱し、化学組成・鉱物組織の変化を調べ、実際の隕石物質との比較から、隕石形成過程を論じることを目的としていた。Ikramuddin, Lipschutz らは、コンドライトを低水素圧力下 (10^{-5} atm) で 1000°C 以下の温度で加熱し、Ag, Bi, Cd といった揮発性の極めて高い元素の蒸発を調べた。一連の実験で、母天体で熱変成を受けたコンドライト中の高揮発性元素の存在量が少ないのは、熱変成による揮発性元素の逃散によると結論づけた。

日本では、Kato (1976) が MgO , Al_2O_3 などの難揮発性酸化物をレーザー加熱で蒸発させ、超微粒子を凝縮させると

いう実験をおこなった他, Hashimoto *et al.* (1979) はマーチソン隕石を真空中で 1900°C まで加熱し, 蒸発ガスや蒸発残渣の組成を温度の関数として調べた。Notsu *et al.* (1979), Nagasawa and Onuma (1979) はアエンデ隕石を真空中 2000°C まで加熱し, 最終的な蒸発残渣の化学組成が, CAI の主要元素組成や希土類元素パターンによく一致することから, CAI が高温からの平衡凝縮物ではなく, 固体の高温蒸発残渣である可能性を実験的に示した。1970 年代は, 小沼直樹氏の言葉を借りれば (小沼, 1987), “実験始原惑星学への旅” の始まりであった。

1980 年代初頭, コンドライトを特徴づける主要構成物質コンドリュールが前駆固体物質の溶融で形成されたことが明らかになった (Nagahara, 1981; Rambaldi, 1981)。以降, コンドリュールの再現実験が盛んに実験室でおこなわれ, コンドリュール組織 (化学的ゾーニングを持つ斑晶と間を埋めるガラス) は 100–1000°C/h 程度の冷却速度で形成されることがわかった (e.g., Tsuchiyama and Nagahara, 1981; Lofgren and Russel, 1985; Radomsky *et al.*, 1986)。組織再現実験と共に, コンドリュールメルトからのアルカリ元素 Na の蒸発速度を求める実験が Tsuchiyama *et al.* (1981) によっておこなわれた。実験は 1 気圧でおこなわれたため, 得られた蒸発速度は低圧の原始太陽系での蒸発速度よりも小さく見積もられている。しかし, 実験で求めた蒸発速度を用いても, Na はコンドリュール形成温度では簡単に蒸発してしまう (Grossman, 1988)。一方で, 一部の天然のコンドリュールでは Na を始めとする揮発性元素がそれほど欠損していないことが知られている。コンドリュール中の揮発性元素が, コンドリュール形成時に欠損せず保持された原因については, 現在も議論が続いている。また, Hashimoto (1983) は, コンドライト模擬物質メルト ($\text{FeO-MgO-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$) の真空中での蒸発実験をおこない, それぞれの元素の蒸発順序や速度を調べ, 蒸発に伴う元素分別を議論した。

1980 年代半ばから, クヌーセンセルを使った蒸発実験がおこなわれた (Mysen *et al.*, 1985; Mysen and Kushiro, 1988; Kushiro and Nagahara, 1988; Kushiro and Mysen, 1991; Nagahara *et al.*, 1994)。クヌーセンセルは, 物質の平衡蒸気圧 P^{eq} を求めるのに使われる不揮発性物質でできたセルで, 小さな穴が開けられている。セル内の物質の蒸発ガスは小さな穴を抜けていくが, 大量には穴を抜けていけないため, セル内の蒸気圧は P^{eq} まで上がる。穴からガスが抜ける速度は, P^{eq} に比例するため, 蒸発による重量変化から P^{eq} を求めることができる (Carlson, 1967)。この手法を用いて, 原始太陽系での Mg-Si-O-H 系や Fe-Mg-Si-O 系の相関係が求められた。Nagahara *et al.* (1994) は, フォルステライト, ファヤライト Fe_2SiO_4 の平衡蒸気圧から, 低圧下でのオリビン固溶体の相関係を導き, コンドライトマトリクス中の鉄を多く含んだオリビンの起源として, コンドリュール形成中にオリビンから蒸発したガスの再凝縮物という説を提案した。

Nagahara *et al.* (1988) は, オリビンを入れたクヌーセンセルを Mo 線で真空炉に吊し, 低水素圧力中 (3×10^{-9} bar) で加熱実験をおこない, 温度勾配を持つ Mo 線に付着した蒸発ガスの再凝縮物を調べた。彼らは, 最も高温でフォルステライトが凝縮し, 温度の低下とともに, 鉄を含む単斜輝石, シリカ鉱物, 鉄に富むオリビン, 金属鉄が凝縮することを明らかにし, オリビンからの蒸発ガスの異なる温度での非平衡凝縮で, コンドライトに見られる様々な鉱物種をつくれる可能性を示した。

3. 1990 年代以降—“何が起こるか” から “どのように起こるか” へ—

1990 年代に入り, 実験始原惑星学は “何が起こるか” から “どのように起こるか” に着眼点に移る。原始太陽系はひとつのプロセスであり, そこには始まりも終わりも存在する。はじめに述べたように, 時間と共に, 原始太陽系は進化し, 温度・圧力など物理条件も変わる。また, コンドリュールの存在は, 原始太陽系内で急激な加熱, 冷却があったことも示唆する。平衡凝縮モデルは, 原始太陽系での隕石物質, 惑星物質の化学進化を理解する基礎にはなるが, 本質を理解するためには, 非平衡反応を速度論的に理解する必要がある。1990 年代には, 原始太陽系の様々な温度・圧力条件での蒸発・凝縮現象に適用できるカイネティクスデータを得ることを目的として, 隕石構成鉱物の蒸発・凝縮カイネティクスを調べる実験が数多くおこなわれるようになった。

(1) 隕石構成鉱物の蒸発カイネティクス

これまで実験的に蒸発カイネティクスが調べられてきたのは, フォルステライト (Hashimoto, 1990, 1998; Wang *et al.*, 1991; 1999a; Nagahara and Ozawa, 1996; Tsuchiyama *et al.*, 1998; Inaba *et al.*, 2001), エンスタタイト (Tachibana *et al.*, 2002a), オリビン (Ozawa and Nagahara, 2000), 金属鉄 (Tsuchiyama and Fujimoto, 1995; Tachibana *et al.*, 2001), トロイライト (Tachibana and Tsuchiyama, 1998), SiO_2 (Young *et al.*, 1998), SiC (Mendybaev *et al.*, 2002), メルト (e.g., Davis *et al.*, 1990; Wang *et al.*, 1995; 1999b, 2001; Floss *et al.*, 1996; Yu *et al.*, 1996; Nagahara and Ozawa, 1996; Yu and Hewins, 1998) などである。Hertz-Knudsen 式で蒸発速度を表せる鉱物, フォルステライト, 金属鉄, トロイライトなどについて蒸発係数 α_e が求められた。蒸発係数は, 鉱物種によって様々な値を取り, フォルステライトの α_e は, 幅広い温度・水素圧力条件でほぼ 0.1 (Tsuchiyama *et al.*, 1998) なのに対し, 真空中での金属鉄の α_e はほぼ 1 である (Tsuchiyama and Fujimoto, 1995; Tachibana *et al.*, 2001)。原子の結合様式が酸化物と金属で異なることが, 蒸発係数の値の違いにも反映されているのであろう。トロイライトは金属鉄を残渣に S が選択的に蒸発するが, 残渣金属鉄層が多孔質であるため, 表面反応律速となる。水素との化学反応で S が H_2S として蒸発する場合, α_e は約 10^{-4} で, 真空中で S_2 として蒸発する場合は 0.2 程度である (Tachibana and Tsuchiyama, 1998)。水

素を介した反応のカイネティック障壁が著しく大きいであろう。

実験で得た蒸発カイネティクスを原始太陽系条件に適用し、鉱物粒子の原始太陽系でのライフタイムや、蒸発反応の平衡からのずれに関する議論もおこなわれている (e.g., Nagahara and Ozawa, 1996; Tsuchiyama *et al.*, 1999; Tachibana *et al.*, 1999; Ozawa and Nagahara, 2000; Tachibana, 2001; Mendybaev *et al.*, 2002)。

(2) コンドリユールメルトの蒸発カイネティクス

コンドリユールメルトからの揮発性元素の蒸発実験が、Hewins らによっておこなわれている (e.g., Yu *et al.*, 1996; Yu and Hewins, 1998)。彼らの実験の多くは、コンドリユール組成の模擬物質を炉に入れ、瞬間的に加熱した後、所定の冷却速度プロファイルで冷却し、メルトからの Na, K, S などの蒸発量を冷却速度の関数として求めるものである。実験結果からは、コンドリユール形成中に揮発性元素の損失を防ぐには速い冷却速度が必要である、と定性的には言える。しかし、最高温度での加熱時間が変わるとどうなるか、冷却速度パターンを変えるとどうなるかなどの疑問に定量的に答えられるカイネティックデータが得られていないのは問題である。また、ほとんどの実験が 1 気圧でおこなわれていることも問題であろう。

多成分メルトからのある元素の蒸発を扱う場合、蒸発速度は、蒸発係数 α_e とその元素の活動度の積に比例する (Tsuchiyama and Tachibana, 1999)。コンドリユールメルトの場合、活動度のデータがなく、蒸発速度の測定から、 α_e のみを調べることは困難である。珪酸塩メルトモデルの活動度 (Berman, 1983; Ghiorso and Sack, 1995) を用いて、実験データを説明する α_e を求めようとする試みや (Alexander, 2001, 2002), Na の活動度が既知の $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二成分系メルトの蒸発実験から α_e のみを単独で求めようとする試み (Tachibana *et al.*, in prep.), 圧力を制御した K 蒸気とコンドリユール組成メルトを平衡化させ、メルトの K 濃度から K の活動度を求めようとする試み (Georges *et al.*, 2000) など、様々なアプローチがなされている。

また、メルトは、蒸発による組成変化で結晶化を起こすことがあり、この場合は結晶化プロセスも考慮しなければならず、問題を複雑にする。

(3) ガスと固体の反応カイネティクス

ガスと固体の反応カイネティクスを調べる実験もおこなわれ、金属鉄が H_2S と反応しトロイライトを形成する反応 (Lauretta *et al.*, 1996) や、フォーステライトが Si に富んだガスと反応しエンスタタイトを形成する反応 (Imae *et al.*, 1993) のカイネティクスが調べられている。いずれの場合も、反応層内での元素の拡散が律速過程である。

(4) 蒸発に伴う同位体質量分別

CAI の同位体分析から、CAI の中に Mg や Si の同位体質量分別が見付かった (Clayton *et al.*, 1988)。これは、CAI 形成中の蒸発または凝縮による同位体質量分別の証拠と考えられる。コンドリユールも高温過程を経験しており、元

素の蒸発があったと考えられるが、現在までに、主要元素 Mg (Esat and Taylor, 1990; Alexander *et al.*, 1998), Si (Clayton *et al.*, 1991), Fe (Alexander and Wang, 2001) にも、揮発性元素 K (Alexander *et al.*, 2000), S (Tachibana and Huss, 2002) にも同位体分別は見付かっていない。しかし、「同位体分別」は「蒸発・凝縮が関与した」ことに対する十分条件であるが、必要十分条件ではないため、同位体分別していないから、元素の蒸発はなかったとは言えない。

実験的研究の分野でも、蒸発・凝縮に伴う同位体分別の測定がおこなわれ、同位体分別に関する理解も進んだ。Davis *et al.* (1990) はフォーステライト組成のメルトの蒸発に伴う Mg, Si, O の同位体分別を測定し、80% 以上蒸発させた試料中に、各々の元素で数% に及ぶ同位体分別を発見した。彼らはレーリー分別を仮定し、蒸発ガス種として SiO_2 を考えれば、実験結果が説明できるとした。しかし、固体フォーステライトの場合、Si の蒸発ガス種は、平衡での存在度が最も多い SiO である (Nichols *et al.*, 1998)。おそらくフォーステライトメルトの場合も、蒸発ガス種は SiO であることが予想されるので、Davis *et al.* (1990) の実験はむしろレーリー分別の条件を満たしていなかったと解釈する方が良いと思われる。また $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ メルトの蒸発実験 (Wang *et al.*, 1995) や、コンドリユールメルトからの K の蒸発実験 (Wang *et al.*, 1999b) でも、同位体分別はレーリー分別よりも小さく、レーリー分別の条件が満たされていないと考えられる。

固体の蒸発では II.2 節で述べた拡散と蒸発が競合した同位体分別を示す。このため、同位体分別は、蒸発表面付近に限られる場合が多い。Wang *et al.* (1999a) は、固体フォーステライトの蒸発実験試料の同位体組成を蒸発界面から深さ方向に、イオンマイクロプローブ SIMS を用いて測定した。1600°C で 32 時間、真空蒸発させた試料の表面は、出発物質に比べ ^{26}Mg が約 30% 濃集したが、試料内部に行くにつれ、分別の程度は減少し、深さ約 6 μm を越えると、出発物質とほぼ同じ同位体組成を示した。彼らはフォーステライト試料を一次元の半無限固体と仮定し、界面移動を含んだ同位体の拡散方程式の解で、得られた同位体プロファイルをフィッティングし、フォーステライト中の Mg の拡散係数と、同位体分別係数を求めた。見積もられた同位体分別係数は、Mg 原子として Mg が蒸発するとした場合に予測される値よりも 1 に近い。これは予測より分別の程度が小さいということを示す。Wang *et al.* (1999a) は、この原因を、蒸発ガス種の一部が Mg 原子ではなく MgO として蒸発するためとしたが、蒸発ガスが一部サンプル表面に戻って、サンプルと同位体交換をしたため分別が抑えられたという可能性も考えられる。

IV. 最近の研究

III.3 節に挙げた研究のいくつかは、永原 (1998) により概略が述べられている。本章では、永原 (1998) 以降にカイ

ネティクスの詳細が明らかになった事例を紹介する。

1. エンスタタイトの非調和蒸発と Mg/Si 分別

エンスタタイトは、フォルステライトを蒸発残渣に非調和蒸発する。Tachibana *et al.* (2002a) は、エンスタタイト単結晶を、真空中 ($\sim 10^{-9}$ bar) または水素ガス中 (水素圧 $7 \times 10^{-7} - 6 \times 10^{-6}$ bar)、一定温度 (1300–1500°C) で一定時間 (2–240 時間) 蒸発させた。真空中、1400°C での蒸発でエンスタタイト表面に形成されたフォルステライトの多結晶層の厚み (d) は蒸発初期には時間にほぼ比例して増加するが、やがて一定になり、それ以上は厚くならない (Fig. 4)。実験中は常に排気しているため、一定厚みになるのは蒸発が停まったのではなく、一定厚みを保ったまま蒸発が進行していることを表す。1450°C、1500°C での d は、時間にほぼ比例して大きくなるが、やがて減少に転じ、一定になる (Fig. 4)。

蒸発初期の d の増加は、初期残渣層が多孔質で、エンスタタイト表面での蒸発反応で発生したガスが残渣層を簡単に通過し、表面反応が律速過程となるためと考えられる。一定の d を保った蒸発は次のように説明される。蒸発残渣層がエンスタタイト表面で粒成長し緻密化し、エンスタタイトからの SiO_2 成分の蒸発は残渣層内の拡散が律速となり、拡散律速蒸発速度は d に反比例する。一方、真空中でフォルステライト残渣層自身も蒸発する。フォルステライトは調和蒸発し、蒸発速度は一定である。したがって、残渣層がある厚みに達したとき、エンスタタイトの拡散律速蒸発速度とフォルステライト蒸発速度が釣り合い、定常状態となる。以降、蒸発は d を一定に保って進行する。1450°C、1500°C で d の減少が見られるのは、初期の多孔質フォルステライト層が定常厚み以上に厚くなったものの、拡散律速蒸発に蒸発モードが転じ、定常厚みまで減少したためと考えられる。

定常状態での d は、エンスタタイトの拡散律速蒸発速度定数とフォルステライト蒸発速度の比で与えられる。実験での一定厚み及びフォルステライトの蒸発速度から、エンスタタイトの拡散律速蒸発速度定数が求められた。

水素中では残渣層は観察できるほどの厚みはなく、重量が時間に比例して (蒸発速度一定) 減少する。残渣層が厚くならず、一定速度で蒸発するのは、真空中での定常蒸発と同じである。水素中ではエンスタタイトの拡散律速蒸発定数は変わらないのに対し、フォルステライト蒸発速度は、水素が還元剤として働き、大きくなる。したがって、定常状態のフォルステライト層は真空中に比べ薄くなる。予想される水素中での定常厚みは $1 \mu\text{m}$ 以下で、光学顕微鏡下で観察されない実験事実と合う。また、一定蒸発 (表面後退) 速度は、定常状態であるならばフォルステライトの蒸発速度に等しいはずであるが、両者を比較すると、絶対値、温度・水素圧依存性いずれもフォルステライト蒸発速度によく合う。以上の点から水素中での蒸発は、速やかに定常状態に達し、薄い一定厚みのフォルステライト層を保ち蒸発が進行すると考えられ、真空中と同じ蒸発メカニズムで

Fig. 4. Change of the thickness of the forsterite layer (d) with time, formed on the surface of enstatite as an evaporation residue of enstatite in vacuum (Tachibana *et al.*, 2002a). At 1400°C, d increases with time and then becomes constant. At 1450°C and 1500°C, d increases with time, then decreases and approaches a constant thickness. The steady thickness of the forsterite layer suggests that evaporation of enstatite achieves a steady state, where the formation and evaporation rates of the forsterite layer are balanced.

説明可能である。

Tachibana *et al.* (2002a) は実験結果を基に、原始太陽系でのエンスタタイト粒子の蒸発挙動および Mg/Si 分別の可能性を考察した。原始太陽系温度圧力条件下で形成されるフォルステライト層の定常厚みを見積もると、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下となる。エンスタタイト粒子が $10 \mu\text{m}$ より大きければ、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下のフォルステライト層は固相・気相の Mg/Si 比を大きく変化させない。しかし、エンスタタイト粒子が、観測から推測される星間粒子や、隕石中のプレソーラー粒子の典型的サイズである $1 \mu\text{m}$ 以下ならば、固相・気相の Mg/Si 比は大きく変わりうる。したがって、エンスタタイトのカイネティック条件下での蒸発は、原始太陽系での Mg/Si 分別 (Fig. 1) を引き起こす重要な過程でありうる。

2. 金属鉄の蒸発・凝縮係数の圧力依存性と同位体分別

従来の研究で明らかにされてきたのは、自由蒸発 (式 (4) において $P=0$) の場合の蒸発係数で、周囲に蒸発ガスが存在する環境での蒸発係数 α_e や凝縮係数 α_c は求められてこなかった。Tachibana *et al.* (2001) や Inaba *et al.* (2001) によって、 α_e , α_c の圧力依存性を求める試みがなされている。ここでは、Tachibana *et al.* (2001) の金属鉄に関する実験を紹介する。

Tachibana *et al.* (2001) は長さの異なるアルミナ管に詰めた金属鉄ペレットを真空中 ($\sim 10^{-9}$ bar) で蒸発させた (1074–1445°C)。アルミナ管のコンダクタンスを利用することで、蒸発ガスの存在する状況を試料直上に作ることができる。長い管ほど、蒸発ガスは管を抜けにくく、試料直上の蒸発ガス圧力は大きくなる。試料直上の蒸発ガス圧力は、試料の重量変化、管のコンダクタンス、実験温度など

Fig. 5. The evaporation rate of iron metal ($J(2\pi RT/M)^{1/2}$) plotted against the iron gas pressure above the sample surface (open circles) (Tachibana *et al.*, 2001). The equilibrium vapor pressures of iron (P^{eq}) (solid circles) and the second order polynomial fitting curves are also shown. The fitting curves are concave upwards, suggesting that the evaporation and condensation coefficients become smaller with increasing the iron gas pressure. (a) 1445°C, 0.75 h and (b) 1074°C, 432 h.

から計算できる (Paule and Margrave, 1967)。試料直上の Fe 蒸気圧に対する蒸発速度を Figure 5 に示す。図中、縦軸が圧力の単位に換算した蒸発速度である。Fe 蒸気圧が大きくなると、再凝縮のフラックスが大きくなり、全体の蒸発フラックスが小さくなっているのがわかる。また、データは下に凸であるが、これは α_e , α_c が Fe ガス存在下では小さくなる、つまりカイネティック障壁が大きくなるということを示唆する。モンテカルロシミュレーションでも、実験と同じく、圧力に対して下に凸の蒸発速度カーブが得られた。この現象は次のように解釈される。試料の蒸発表面は、Fe ガスが存在しない自由蒸発の場合が最も粗く、固相-気相平衡に近づくにつれ、平滑になっていく。蒸発や凝縮が試料表面のキンクやステップを中心に起こると考えると、試料直上の蒸気圧増加に伴う試料表面の平滑化は、蒸発や凝縮の効率を下げ、 α_e , α_c が蒸気圧増加と共に小さくなる。

彼らの実験手法の問題点は、 α_e , α_c の圧力依存性を独立

Fig. 6. The $\delta^{54}\text{Fe}$ and $\delta^{57}\text{Fe}$ zoning profiles of metal residues evaporated at 1445°C for 0.75 h, measured with an ion microprobe (Tachibana *et al.*, 2002b). The sample evaporated with no back reaction ($P=0$) shows clear isotopic zoning profiles, while the sample heated at $P=0.55 P^{eq}$ shows less pronounced isotopic zoning. This indicates that the presence of back reaction suppresses the isotopic fractionation during evaporation.

に求めることができないことで、今後の課題である。

自由蒸発時の α_e の温度依存性も求められている。Figure 5 の縦軸にはカイネティック障壁がない場合 ($\alpha_e=1$) の自由蒸発速度 (圧力の単位では平衡蒸気圧に等しい) が示してあるが、実験で得た自由蒸発での蒸発速度との比が、自由蒸発時の α_e である。図からもわかるが、高温で α_e は 1 に近く、温度が下がるに連れ小さくなる。これは蒸発へのカイネティック障壁が低温で大きくなることを示唆する。

Tachibana *et al.* (2002b) は蒸発実験試料の同位体組成を、蒸発表面から深さ方向に SIMS を用いて測定した。フォルステライトの場合 (Wang *et al.*, 1999a) と同様、金属鉄の場合も、拡散支配の同位体分別パターンが見られた (Fig. 6)。Figure 6 で同位体組成は、 $\delta^i\text{Fe} = [(^i\text{Fe}/^{56}\text{Fe})_{\text{sample}} / (^i\text{Fe}/^{56}\text{Fe})_0 - 1] \times 1000(\text{‰})$ で表してある ($i=54, 57$)。($^i\text{Fe}/^{56}\text{Fe})_0$ は出発物質の $^i\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ 比である。真空蒸発の試料は大きな同位体分別を示し、試料表面付近で ($\delta^{54}\text{Fe}$, $\delta^{57}\text{Fe}$) (‰) $\approx (-20, 10)$ にまで達する。一方、鉄蒸気存在下で蒸発させた試料では分別が抑えられ、表面の同位体組成も ($\delta^{54}\text{Fe}$, $\delta^{57}\text{Fe}$) (‰) $\approx (-5, 2)$ 程度である。同位体分別が定常状態に達するような長時間の実験で明らかにされる必要があるが、再凝縮反応の存在する場合、同位体分別係数 K が 1 に近づくことが示唆される。

前述したコンドリュールに同位体質量分別の証拠がないという事実は、高温でも蒸発が起こらなかったというよりは、上の実験のように、蒸発したガスが周囲に存在し、メルトと同位体交換反応を起こすため、同位体分別が抑制されたと考えた方が良いだろう (Alexander and Wang, 2000; Alexander *et al.*, 2000; Ozawa and Nagahara, 2001)。

Fig. 7. Composition profiles of olivine residues evaporated at 1414°C for 99.4 h (Ozawa and Nagahara, 2000). The difference in zoning profiles obtained along the a, b and c-axes reflects the difference in evaporation rates, diffusion coefficients and chemical fractionation factors along different crystallographic axes.

3. オリビン固溶体の蒸発と元素分別

Ozawa and Nagahara (2000) はオリビン (Fo_{92}) の真空中 ($\sim 10^{-9}$ bar), 1414°C での蒸発実験をおこなった。オリビン固溶体の場合、フォルステライトとファヤライトで揮発性が異なり、ファヤライト成分が選択的に蒸発する。しかし、蒸発残渣として他の鉱物を作ることはなく、出発物質よりもフォルステライト成分に富んだオリビンが蒸発残渣となる。実験後の試料の化学組成は、蒸発表面での Fo_{100} に近い組成から、試料内部では出発物質の組成 (Fo_{92}) に近づいていく (Fig. 7)。この元素分別を伴う蒸発は、先に述べた拡散支配の同位体分別と全く同じ手法で取り扱うことができる。同位体比・同位体分別係数の代わりに、元素組成比・元素分別係数を使えば良い。Ozawa and Nagahara (2000) は、境界移動を伴う拡散方程式を用いたフィッティングで、蒸発速度、元素分別係数、Fe-Mg 相互拡散係数などを求めた。元素分別プロファイルが結晶軸ごとに異なるのは、各軸に沿っての蒸発速度、拡散係数、分別係数が異なるためである。

Ozawa and Nagahara (2000) は実験データに基づき、原始太陽系における 1414°C でのオリビン (Fo_{50}) の蒸発をシミュレートした。真空や低圧 ($< 10^{-5}$ bar) では、より高圧な環境に比べ、蒸発速度が小さいため、蒸発のペクレ数 β が小さい。これは蒸発残渣のオリビンが化学的に均一化しやすいことを意味する。1 μm のオリビン粒子 (Fo_{50}) は、真空中では 1 分以上の加熱で、粒子の平均組成が Fo_{60} 以上になってしまうのに対し、水素圧 10^{-4} bar の条件では Fe-Mg 拡散が蒸発に追いつかず、30 分の加熱でも、 Fo_{60} 以下の平均組成を保てることわかった。

より低温の 1300°C では、オリビンはエンスタタイトを残渣に非調和蒸発することが報告されている (Nagahara and Ozawa, 2002)。

4. SiC の蒸発と原始太陽系でのプレソーラー粒子の挙動

シリコンカーバイド SiC は、隕石や惑星の主要構成鉱物ではなく、太陽系平均組成ガスとも平衡に存在し得ない。しかし、隕石中に僅かに存在するプレソーラー粒子として、SiC は重要な鉱物である。プレソーラー粒子とは、太陽系形成以前に他の恒星の周囲で凝縮し、太陽系出発物質に取り込まれた粒子で、SiC の他に、ダイヤモンド、グラファイト、コランダム、スピネル MgAl_2O_4 、ヒポナイト、シリコンナイトライド Si_3N_4 などが報告されている (e.g., Anders and Zinner, 1993; Huss *et al.*, 1994; Nittler *et al.*, 1995, 1997; Choi *et al.*, 1999)。原始太陽系での加熱プロセスを生き残ったこれらの粒子には、自身が形成された星周環境の情報が、太陽系平均とは違う特異な同位体組成 (同位体異常) として記憶されている。

Mendybaev *et al.* (2002) は、原始太陽系でのプレソーラー粒子 SiC の加熱への耐性を議論するため、SiC 単結晶の蒸発実験を 1 気圧ガス混合炉を用い、 H_2 - CO_2 、 CO - CO_2 、 H_2 - CO - CO_2 ガス雰囲気でおこなった。酸素分圧 (f_{O_2}) は iron-wüstite バッファ (IW) の 10 倍 (IW+1) から 10^{-10} (IW-10) の広範囲で制御した。

SiC の蒸発形式は、 f_{O_2} によって 3 タイプに分類される。(a) 酸化的な環境では SiC 表面に SiO_2 層が作られる。 SiO_2 層は蒸発せず、SiC からは C のみが CO として蒸発する。結果的に試料の重量は増加する。(b) (a) より還元的环境では、SiC 表面の SiO_2 層も蒸発し、一定厚みの SiO_2 層を保って蒸発が進行する。(c) さらに還元的环境になると、SiC が O を含むガス種 (O_2 , H_2O , CO_2) と反応し、 SiO および CO ガスとして蒸発する。各々の蒸発形式を区切る f_{O_2} は、高温ほど高 f_{O_2} 側にシフトする。1300°C では、蒸発モード (a) と (b) の境界は約 IW-2、(b) と (c) の境界は約 IW-10 である。

1300°C での蒸発速度の f_{O_2} 依存性 (IW-2~IW-10) を Figure 8 に示す。IW-2 から IW-3 では (領域 I)、SiC の蒸発速度は f_{O_2} の減少とともに増加し、蒸発速度の値は SiO_2 の蒸発速度にほぼ等しい。これは、エンスタタイトの拡散律速蒸発 (Tachibana *et al.*, 2002a) と同じで、蒸発残渣層が定常厚みに達した後は、残渣層の形成と蒸発が釣り合い、残渣層 SiO_2 の蒸発速度で SiC の蒸発が進んでいるためである。領域 II では (IW-3~IW-6)、蒸発速度は f_{O_2} に依存せず、ほぼ一定である。Mendybaev *et al.* (2002) は、領域 II では SiC/ SiO_2 界面での反応: $2\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{SiC}(\text{s}) = 3\text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ が律速過程であると指摘した。しかし、 SiO_2 の形成も SiC/ SiO_2 界面で起こるはずで、 SiO_2 の形成と分解が同時に起こるのは考えづらい。また、 SiO_2 層の蒸発を考えると、界面反応律速では、薄い一定厚みの SiO_2 層を維持して蒸発を続けるのは困難で、何か別の機構が蒸発が支配しているのではないかとと思われる。 f_{O_2} が IW-6 よりも低い条件 (領域 III) では、蒸発速度は再び f_{O_2} に依存し、還元的环境になるほど蒸発速度は大きい。これは SiO_2 層が SiC

Fig. 8. Evaporation rates for a SiC wafer in $\text{H}_2\text{-CO}_2$ as a function of f_{O_2} at 1300°C (closed triangles) (Mendybaev *et al.*, 2002). The evaporation rates of SiO_2 are also shown (open circles). The evaporation rate of SiC is comparable to that of SiO_2 in the regime I, where the formation and evaporation of the SiO_2 layer are balanced. The evaporation rate is constant irrespective of f_{O_2} in the regime II, where a mechanism that is independent of f_{O_2} controls evaporation. The evaporation rate increases with decreasing f_{O_2} in the regime III, where evaporation occurs via a combination of direct evaporation of SiC and evaporation of residual SiO_2 .

表面全体を覆えず、SiCの直接蒸発の効果が効いてくるためである。Figure 8には示されていないが、更に還元条件 ($\text{IW} < -10$) では、蒸発に必要な酸化剤 (酸素を含むガス種) の供給が律速過程となり、蒸発速度は減少する。

Mendybaev *et al.* (2002) は、原始太陽系の f_{O_2} が $\text{IW}-6$ 程度であるとし、その条件での実験データを用いて、原始太陽系でのプレソーラーSiC粒子の寿命を推定した。低圧下で酸素を含むガス種の供給が律速になる可能性も考慮されている。結果、 $1\ \mu\text{m}$ のSiC粒子は 900°C では数千年で蒸発してしまい、 1100°C 以上では酸化剤の供給が律速して約1年で蒸発してしまう。隕石中のプレソーラーSiC粒子は、 800°C を越える温度は経験していないと予想される。

V. おわりに

小沼直樹氏は1977年に「私は実験始原惑星学への旅に出る」と記したが (小沼, 1987), その後、多くの研究者も旅に出て、その旅はまだ続いている。最終目的地は、実験室で「太陽系の始まりからこれまで」を再現することだが、そこに辿り着くまでに、我々はいくつかの目的地に到達しなければならない。

まず、ガスからの固体凝縮 (核形成, 成長) を速度論的に解析する実験が必要である。数多くの蒸発実験に基づき、原始太陽系での非平衡蒸発の議論がなされてきた。ガスからの凝縮を取り扱った実験はおこなわれているが (e.g., Nagahara *et al.*, 1988; Uyeda *et al.*, 1991; Kaito *et al.*, 2001), 均一核形成から粒成長までのカインेटクスを実験

的に取り扱った例はない。凝縮カインेटクスの理解は、原始太陽系での物質進化を扱う際に不可欠である。

また、実験で扱う物質の対象を広げ、鉄を含むオリビンやパイロキシン、Fe-Ni合金などを対象に、固溶体や非調和蒸発する鉱物の蒸発のカインेटクス、蒸発に伴う元素・同位体分別を詳細に調べる必要がある。有機物を対象にした蒸発・合成・変成実験 (e.g., Kouchi *et al.*, 2002; Nakano *et al.*, in prep.) は、原始太陽系での有機物の起源や原始太陽系酸化還元雰囲気の推定だけでなく、地球有機物の起源や生命の起源への議論にも繋がるテーマであろう。

隕石を対象にした研究や原始惑星系の観測や理論による研究から、実験始原惑星学で再現すべき「場」の情報を正しく得ることも重要である。隕石構成物質中の微量元素や同位体組成分析で、蒸発や凝縮の証拠を探し、原始太陽系で隕石形成が起こった場の物理条件を推定することや、短寿命核種 (^{26}Al , ^{53}Mn など) を用いた隕石物質の相対年代の測定から、隕石形成のタイムスケールに関して精度の高い情報を得ることは必須であろう。これらの物質科学的研究においてはSIMSやICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析計) を用いた研究に期待が掛かる。また、若い星の周りの原始惑星系円盤の観測によって調べられる原始惑星系円盤に普遍的な物理パラメータ・現象 (質量降着率, 温度分布, 質量, ガス・ダスト比, 進化時間, 光ジェット, X線フレアなど) や理論的研究から明らかにされる原始惑星系円盤の物理も、実験室に原始太陽系に再現する際の貴重な情報となる。

実験・隕石学・観測・理論, すべてをつなぎ合わせて、実験始原惑星学の最終目的地まで長い長い道のりを一步一步進んでいこうではないか。

謝 辞 本稿を執筆する機会を与えて下さり、原稿にも目を通して下さった塚本尚義博士 (東京工業大学地球惑星科学) に感謝致します。低圧下での蒸発・凝縮に関して、本稿で紹介した以外にも数多くの研究が報告されていますが、それらすべてを紹介できなかったことをお詫び致します。また、本稿で紹介した筆者の研究は、博士課程在学時に土山明博士 (大阪大学宇宙地球科学) の指導の下でおこなった実験や、永原裕子博士、小澤一仁博士 (東京大学地球惑星科学) と共同でおこなった実験で、数多くの助言や有意義な議論をしていただきました。ここに記して感謝致します。

引用文献

- Alexander, C.M.O'D. (2001): Exploration of quantitative kinetic models for the evaporation of silicate melts in vacuum and in hydrogen. *Meteorit. Planet. Sci.*, **36**, 255-283.
- Alexander, C.M.O'D. (2002): Application of MELTS to kinetic evaporation models of FeO-bearing silicate melts. *Meteorit. Planet. Sci.*, **37**, 245-256.

- Alexander, C.M.O'D. and Wang, J. (2001): Iron isotopes in chondrules: Implications for the role of evaporation during chondrule formation. *Meteorit. Planet. Sci.*, **36**, 419–428.
- Alexander, C.M.O'D., Mock, T. and Carlson, R. (1998): Magnesium–isotopic fractionation in Tieschitz chondrules (abstract). *Meteorit. Planet. Sci.*, **33** (Suppl.), A9.
- Alexander, C.M.O'D., Grossman, J.N., Wang, J., Zanda, B., Bourot-Denise, M. and Hewins, R.H. (2000): The lack of potassium–isotopic fractionation in Bishunpur chondrules. *Meteorit. Planet. Sci.*, **35**, 859–868.
- Anders, E. and Grevesse, N. (1989): Abundance of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 197–214.
- Anders, E. and Zinner, E. (1993): Interstellar grains in primitive meteorites: diamond, silicon carbide, and graphite. *Meteoritics*, **28**, 490–514.
- Berman, R.G. (1983): A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. pp. 153, Ph.D. thesis, Univ. British Columbia, Vancouver, B.C., Canada.
- Carlson, K.D. (1967): The Knudsen effusion method. In *The Characterization of High-Temperature Vapors* (Margrave, J.L. Ed.). Wiley, New York, 115–129.
- Choi, B.-G., Wasserburg, G.J. and Huss, G.R. (1999): Circumstellar hibonite and corundum and nucleosynthesis in asymptotic giant branch stars. *Astrophys. J.*, **522**, L133–L136.
- Clayton, R.N., Hinton, R.W. and Davis, A.M. (1988): Isotopic variations in rock forming elements in meteorites. *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **A325**, 483–501.
- Clayton, R.N., Mayeda, T.K., Goswami, J.N. and Olsen, E.J. (1991): Oxygen isotope studies of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2317–2337.
- Davis, A.M., Hashimoto, A., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1990): Isotope mass fractionation during evaporation of Mg_2SiO_4 . *Nature*, **347**, 655–658.
- Dodd, R.T. (1981): *Meteorites*. pp. 368, Cambridge Univ. Press, Cambridge, London.
- Esat, T.M. and Taylor, S.R. (1990): Mg isotopic compositions of chondrules from the unequilibrated ordinary chondrite Semarkona (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, **XXI**, 333–334.
- Floss, C., El Goresy, A., Zinner, E., Kransel, G., Rammensee, W. and Palme, H. (1996): Elemental and isotopic fractionations produced through evaporation of the Allende CV chondrite: Implications for the origin of HAL-type hibonite inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1975–1997.
- Galy, A., Young, E.D., Ash, R.D. and O'Nions, R.K. (2000): The formation of chondrules at high gas pressures in the solar nebula. *Science*, **290**, 1751–1754.
- Georges, P., Libourel, G. and Deloule, E. (2000): Experimental constraints on alkali condensation in chondrule formation. *Meteorit. Planet. Sci.*, **35**, 1183–1188.
- Ghiorso, M.S. and Sack, R.O. (1995): Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpretation and extrapolation of liquid–solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **119**, 197–212.
- Grossman, J.N. (1988): Formation of chondrules. In *Meteorites and the Early Solar System* (Kerridge, J.F. and Matthews, M.S. Eds.). University of Arizona Press, Tucson, Arizona, 680–696.
- Grossman, L. (1972): Condensation in the primitive solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 597–619.
- Hashimoto, A. (1983): Evaporation metamorphism in the early solar nebula –evaporation experiments on the melt $\text{FeO-MgO-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. *Geochem. J.*, **17**, 111–145.
- Hashimoto, A. (1990): Evaporation kinetics of forsterite and implications for the early solar nebula. *Nature*, **347**, 53–55.
- Hashimoto, A. (1998): Absolute reaction rates of hydrogen with condensed phases in the nebula (abstract). *Meteorit. Planet. Sci.*, **33** (Suppl.), A65.
- Hashimoto, A., Kumazawa, M. and Onuma, N. (1979): Evaporation metamorphism of primitive dust material in the early solar nebula. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **43**, 13–21.
- Hirth, J.P. and Pound, G.M. (1963): Condensation and Evaporation, Nucleation and Growth Kinetics. pp. 191, Pergamon Press, Oxford, London.
- Huss, G.R., Fahey, A.J., Gallino, R. and Wasserburg, G.J. (1994): Oxygen isotopes in circumstellar Al_2O_3 grains from meteorites and stellar nucleosynthesis. *Astrophys. J.*, **430**, L81–L84.
- Ikramuddin, M. and Lipschutz, M.E. (1975): Thermal metamorphism of primitive meteorites. I–Variation of six trace elements in Allende carbonaceous chondrite heated at 400–1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 363–375.
- Imae, N., Tsuchiyama, A. and Kitamura, M. (1993): An experimental study of enstatite formation reaction between forsterite and Si-rich gas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **118**, 21–30.
- Inaba, H., Tachibana, S., Nagahara, H. and Ozawa, K. (2001): Condensation kinetics of forsterite (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, **XXXII**, # 1837, Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas (CD-ROM).
- Kaito, C., Ojima, Y., Kido, O., Kamitsuji, K., Kimura, Y., Suzuki, H., Nakada, T., Saito, Y. and Koike, C. (2001): Forsterite grain formation by the coalescence growth of Mg and SiO smoke particles (abstract). *Meteorit. Planet. Sci.*, **36** (Suppl.), A91.
- Kato, M. (1976): Preparation of ultrafine particles of refractory oxides by gas-evaporation method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 757–760.
- Kouchi, A., Kudo, T., Nakano, H., Arakawa, M., Watanabe, N., Sirono, S., Higa, M. and Maeno, N. (2002): Rapid growth of asteroids owing to very sticky interstellar organic grains. *Astrophys. J.*, **566**, L121–L124.
- Kushiro, I. and Mysen, B.O. (1991): Experimental studies of the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2$ at pressures 10^{-2} – 10^{-10} bar and at temperatures to 1650°C. In *Progress in metamorphic and magmatic petrology* (Perchuk, L.L. Ed.). Cambridge Univ. Press, Cambridge, London, 411–433.
- Kushiro, I. and Nagahara, H. (1988): Formation of liquid and condensation of gas in the primitive solar nebula. *Progr. Theor. Phys.*, **96** (Suppl.), 291–303.
- Larimer, J.W. and Anders, E. (1967): Chemical fractionation in meteorites–II. Abundance patterns and their interpretation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 1239–1270.
- Lauretta, D.S., Kremser, D.T. and Fegley, B., Jr. (1996): Experimental simulations of sulfide formation. *Icarus*, **34**, 288–315.

- Lodders, K. and Fegley, B., Jr. (1999): The Planetary Scientist's Companion. pp. 371, Oxford Univ. Press, London.
- Lofgren, G. and Russel, W.J. (1985): Dynamic crystallization experiments on chondrule melts of porphyritic olivine composition (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, **XVI**, 499–500.
- Masuda, A. and Tanaka, T. (1979): Experimental studies on behaviors of major and minor lithophile elements in vaporization under evacuated condition. *Meteoritics*, **14**, 13–28.
- Matza, S.D. and Lipshutz, M.E. (1977): Thermal metamorphism of primitive meteorites. VI—Eleven trace elements in Murchison C2 chondrite heated at 400–1000°C. *Proc. 8th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 161–176.
- McCaughrean, M.J., Stapelfeldt, K.R. and Close, L.M. (2000): High-resolution optical and near-infrared imaging of young circumstellar disks. In *Protostars and Planets IV* (Mannings, V. et al. Eds.). Univ. of Arizona Press, Tucson, Arizona, 485–507.
- Mendybaev, R.A., Beckett, J.R., Grossman, L., Stolper, E., Cooper, R.F., and Bradley, J.P. (2002): Volatilization kinetics of silicon carbide in reducing gases: An experimental study with applications to the survival of presolar grains in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 661–682.
- Mysen, B.O. and Kushiro, I. (1988): Condensation, evaporation, melting, and crystallization in the primitive solar nebula: Experimental data in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2$ to 1.0×10^{-9} bar and 1870°C with variable oxygen fugacity. *Amer. Mineral.*, **73**, 1–19.
- Mysen, B.O., Virgo, D. and Kushiro, I. (1985): Experimental studies of condensation processes in silicate materials at low pressures and high temperatures. I. Phase equilibria in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-H}_2$ in the temperature range 1200–1500°C and the pressure range (P_{H_2}) 10^{-6} to 10^{-9} bar. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **75**, 139–145.
- Nagahara, H. (1981): Evidence for secondary origin of chondrules. *Nature*, **92**, 135–136.
- 永原裕子 (1998): 原始太陽系星雲における蒸発過程と化学的および同位体分別. 鉱物学雑誌, **27**, 147–156.
- Nagahara, H. and Ozawa, K. (1996a): Evaporation of forsterite in H_2 gas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1445–1459.
- Nagahara, H. and Ozawa, K. (1996b): Evaporation of silicate melt in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ (abstract). *Antarctic Meteorite*, **XXI**, 125–127.
- Nagahara, H. and Ozawa, K. (2000a): The role of back reaction on chemical fractionation during evaporation of a condensed phase (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, **XXXI**, # 1340, Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas (CD-ROM).
- Nagahara, H. and Ozawa, K. (2000b): Isotopic fractionation as a probe of heating processes in the solar nebula. *Chem. Geol.*, **169**, 45–68.
- Nagahara, H. and Ozawa, K. (2002): Incongruent evaporation of olivine at low temperature (abstract). *Antarctic Meteorite*, **XXVII**, 105–106.
- Nagahara, H., Kushiro, I., Mysen, B.O. and Mori, H. (1988): Experimental evaporation and condensation of olivine solid solution. *Nature*, **331**, 516–518.
- Nagahara, H., Kushiro, I., and Mysen, B.O. (1994): Evaporation of olivine: Low pressure phase relations of the olivine system and its application for the origin of chondritic components in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1951–1963.
- Nagasawa, H. and Onuma, N. (1979): High temperature heating of the Allende meteorite II. *Lunar Planet. Sci.*, **10**, 884–886.
- Nichols, R.H., Jr., Grimley, R.T. and Wasserburg, G.J. (1998): Measurement of gas-phase species during Langmuir evaporation of forsterite (abstract). *Meteorit. Planet. Sci.*, **33** (Suppl.), A115–A116.
- Nittler, L.R., Hoppe, P., Alexander, C.M.O'D., Amari, S., Eberhardt, P., Gao, X., Lewis, R.S., Strebel, R., Walker, R.M. and Zinner, E. (1995): Silicon nitride from supernovae. *Astrophys. J.*, **453**, L25–L28.
- Nittler, L.R., Alexander, C.M.O'D., Gao, X., Walker, R.M. and Zinner, E. (1997): Stellar sapphires: The properties and origins of presolar Al_2O_3 in meteorites. *Astrophys. J.*, **483**, 475–495.
- Notsu, K., Onuma, N., Nishida, N. and Nagasawa, H. (1978): Evaporation metamorphism of primitive dust material in the early solar nebula. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **43**, 13–21.
- 小沼直樹 (1987): 宇宙化学・地球化学に魅せられて. pp. 196, サイエンスハウス, 東京.
- Ozawa, K. and Nagahara, H. (2000): Kinetics of diffusion-controlled evaporation of Fe-Mg olivine: Experimental study and implication for stability of Fe-rich olivine in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 939–955.
- Ozawa, K. and Nagahara, H. (2001): Chemical and isotopic fractionations by evaporation and their cosmochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 2171–2199.
- Paule, R.C. and Margrave, J.L. (1967): Free-evaporation and effusion techniques. In *The Characterization of High-Temperature Vapors* (Margrave, J.L. Ed.). Wiley, New York, 130–151.
- Radomsky, P.M., Turrin, R.P. and Hewins, R.H. (1986): Dynamic crystallization experiments on a pyroxene-olivine chondrule composition (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, **XVII**, 687–688.
- Rambaldi, E.R. (1981): RELICT grains in chondrules. *Nature*, **293**, 558–561.
- Tachibana, S. (2001): Kinetic effects on evaporation and condensation of Mg-silicate dust particles moving in the turbulent protoplanetary disk. *Proc. Japan Acad. Ser. B*, **77**, 37–42.
- Tachibana, S. and Tsuchiyama, A. (1998): Incongruent evaporation of troilite (FeS) in the primordial solar nebula; an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 2005–2022.
- Tachibana, S. and Huss, G.R. (2002): Sulfur isotope composition of putative primary troilite in chondrules (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, **XXXIII**, # 1685, Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas (CD-ROM).
- Tachibana, S., Tsuchiyama, A. and Watanabe, S. (1999): Evaporation of Fe and FeS dust in the active stage of the primordial solar nebula, and Fe/S fractionation. *Antarct. Meteorite Res.*, **12**, 214–243.
- Tachibana, S., Nagahara, H. and Ozawa, K. (2001): Condensation kinetics of metallic iron and its application to condensation of metal in the solar nebula (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, **XXXII**, # 1767, Lunar and Planetary

- Institute, Houston, Texas (CD-ROM).
- Tachibana, S., Tsuchiyama, A. and Nagahara, H. (2002a): Experimental study of incongruent evaporation kinetics of enstatite in vacuum and in hydrogen gas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 713–728.
- Tachibana, S., Ozawa, K., Nagahara, H. and Huss, G.R. (2002b): Isotopic fractionation of iron during evaporation of Fe metal in the presence of back reaction (abstract). *Meteorit. Planet. Sci.*, **37** (Suppl.), A138.
- Tsuchiyama, A. and Nagahara, H. (1981): Effects of pre-cooling thermal history and cooling rate on the texture of chondrules: A preliminary report. *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Special Issue*, **20**, 175–192.
- Tsuchiyama, A. and Fujimoto, S. (1995): Evaporation experiments of iron in vacuum. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, **8**, 205–213.
- Tsuchiyama, A. and Tachibana, S. (1999): Evaporation rates of elements, such as sodium, from melts under solar nebula conditions (abstract). *Lunar. Planet. Sci.*, **XXX**, #1535, Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas (CD-ROM).
- Tsuchiyama, A., Nagahara, H. and Kushiro, I. (1981): Volatilization of sodium from silicate melt spherules. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1357–1367.
- Tsuchiyama, A., Takahashi, T. and Tachibana, S. (1998): Evaporation rates of forsterite in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--H}_2$. *Mineral. J.*, **20**, 113–126.
- Tsuchiyama, A., Tachibana, S. and Takahashi, T. (1999): Evaporation of forsterite in the primordial solar nebula; rates and accompanied isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 2451–2466.
- Uyeda, C., Tsuchiyama, A. and Okano, J. (1991): Magnesium isotopic fractionation of silicates produced in condensation experiments. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **107**, 138–147.
- Wang, J., Davis, A.M., Hashimoto, A. and Clayton, R.N. (1991): The role of diffusion in the isotopic fractionation of magnesium during the evaporation of forsterite (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, **XXII**, 1461–1462.
- Wang, J., Davis, A.M., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1995): Kinetic isotopic fractionation during the evaporation of the iron oxide from liquid state (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, **25**, 1459–1460.
- Wang, J., Davis, A.M., Clayton, R.N. and Hashimoto, A. (1999a): Evaporation of single crystal of forsterite: Evaporation kinetics, magnesium isotope fractionation, and implications of mass-dependent isotopic fractionation of a diffusion-controlled reservoir. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 953–966.
- Wang, J., Yu, Y., Alexander, C.M.O'D. and Hewins, R.H. (1999b): The influence of oxygen and hydrogen on the evaporation of K (abstract). *Lunar Planet. Sci.*, **XXX**, #1778, Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas (CD-ROM).
- Wang, J., Davis, A.M., Clayton, R.N., Mayeda, T.K. and Hashimoto, A. (2001): Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the $\text{FeO--MgO--SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ rare earth element melt system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 479–494.
- Wasson, J.T. and Kallemeyn, G.W. (1988): Compositions of chondrites. *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **A325**, 535–544.
- Wood, J.A. and Hashimoto, A. (1993): Mineral equilibrium in fractionated nebular system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2377–2388.
- Young, E.D. (2000): Assessing the implications of K isotope cosmochemistry for evaporation in the preplanetary solar nebula. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **183**, 321–333.
- Young, E.D., Nagahara, H., Mysen, B.O. and Audet, D.M. (1998): Non-Rayleigh oxygen isotope fractionation by mineral evaporation: theory and experiments in the system SiO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 3109–3116.
- Yu, Y. and Hewins, R.H. (1998): Transient heating and chondrule formation: Evidence from sodium loss in flash heating simulation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 159–172.
- Yu, Y., Hewins, R.H. and Zanda, B. (1996): Sodium and sulfur in chondrules: heating time and cooling curves. In *Chondrules and the Protoplanetary Disk* (Hewins, R.H. et al. Eds.). Cambridge Univ. Press, Cambridge, London, 213–219.