凝縮相-気相系の実験鉱物学とその地球・惑星科学への応用

土 山 明*

Experimental Mineralogy for Condensed Phase-Gas Systems and Its Application to Earth and Planetary Sciences

Akira TSUCHIYAMA*

Abstract: Solid (liquid)-gas equilibria and their phase changes (vaporization, condensation and solid-gas reaction) are important phenomena for understanding processes in the primary solar nebula. Experimental studies of such phenomena have been reviewed in relation to the planetary sciences. Such experiments, called as experiments for condensed phase-gas systems, have several characteristics due to nature of a vapor phase; (1) the entropy of a vapor phase is much larger than that of a condensed phase and (2) the volume of a vapor phase is much larger than that of a condensed phase. The former is responsible for easy thermochemical calculations of solid-gas equilibria and importance of phase change kinetics including a vapor phase, and the later is responsible for not doing experiments in closed systems. Previous work and feature problems on experiments of solid (liquid)-gas equilibria, vaporization, condensation, and solid-gas reaction have been discussed.

1. はじめに

惑星形成以前の原始太陽系星雲では、圧力が低かったため、refractoryな元素も高温では気体として存在したと考えられる。従って、原始太陽系星雲の物質科学においては、凝縮相-気相間の平衡とその相変化(蒸発・凝縮)についての理解が重要となる。このような惑星科学に主眼をおいた実験的研究は近年始められたばかりであり、今後将来的に重要な実験鉱物学の一分野となるものと考えられる。

今回のシンポジウムでは、このようなテーマでの講演はおこなわれなかったが、その将来的な重要性を考えてこのシンポジウム特集号「実験鉱物学の現状と将来」のひとつに加えていただき、実験の現状とその将来について述べたい。

2. 凝縮相-気相系実験とその特徴

気相の関与する1気圧以下での実験をここでは凝縮相-気相系実験と呼ぶことにする。この実験の特徴を、高圧実験との比較から述べることにする(Table 1)。

凝縮相-気相系実験の対象とするのは、主として惑星形成以前の原始太陽系星雲である。ここでは、太陽系の原材料である星間塵(珪酸塩+Fe+FeS+氷)が太陽系形成時に加熱されて蒸発し、冷却によって固体微粒子が凝縮する。やがて蒸発残渣や凝縮した固体微粒子が集積して、地球型惑星が形成されたと考えられている¹⁾。一方、太陽系外では、質量放出星の周囲で珪酸塩などの星周塵が生成され、星間空間で変成(破壊・生成)を受けている(これについての解説は今年のシンポジウムに詳しい²⁾)。また、太陽系ができる直前の分子雲では星間塵の周りに氷が生成されると考えられている³⁾。従って、凝縮相-気相系実験はこれらの星周塵・星間塵などの生成とも大きく関係している。対象となる物質としては、固体地球の主要構成物である珪酸塩や金属鉄などの難揮発性物質だけでなく、氷も重要である。また、原始太陽系星雲などのような低圧条件では、凝縮相としては一般に液体は不安定(あるいは準安定)で、固体が重要となる。

凝縮相-気相系実験は、(1)気相のエントロピー、 S_g 、が凝縮相のエントロピー、 S_c 、に比べて非常に大きい($S_g \gg S_c$)、(2)気相の体積、 V_g 、が凝縮相の体積、 V_c 、に比べて非常に大きい($V_g \gg V_c$)ということに起因して、次のような特徴をもっている。

* 大阪大学教養部地学教室

Institute of Earth and Planetary Sciences College of General Education, Osaka University, Toyonaka, Osaka 607, Japan

Table 1 Comparison between experiments for condensed phase-gas systems and high pressure experiments.

	Experiments for condensed phase - gas systems	High pressure experiments
Time	Before formation of the planets	After formation of the planets
Place	Primordial solar nebula Circum and interstellar regions	Interior of the terrestrial planets (Earth etc.)*
Conditions	Variable temperatures Low pressures (1-100 Pa or less)	High temperatures (1000-3000K) High pressures (up to >100GPa)
Materials	Silicates, Metal,Sulfides, Ice	Silicates, Metal*
Equilibrium	Solid (Liquid) - Gas	Solid-Liquid, Solid-Solid
Thermochemical calculation	Easy due to $S_v \gg S_c$ and ideal mixing of low pressure gas	Difficult due to non-ideal mixing of melt
Important phase change to controll fractionation	Vaporization, Condensation, Solid - gas reaction	Melting, Solidification
Kinetics of the phase change	Important due to large structural difference between solid and gas ($S_v \gg S_c$)	Less important especially for melting
Experimental difficulties	Control of nucleation Experiments in gas flows instead of closed systems due to $V_v \gg V_c$	Generation of ultrahigh pressure

* Jubian planets are not considered here.
 S_v : Entropy of a vapor phase.
 V_v : Volume of a vapor phase.

S_c : Entropy of a condensed phase.
 V_c : Volume of a condensed phase.

物質の自由エネルギーの温度勾配はそのエントロピーにはほぼ等しいので、気相の自由エネルギーの温度変化は凝縮相のそれより極めて大きい。従って、一般に気相と凝縮相との自由エネルギー差は、凝縮相間の自由エネルギー差よりもかなり大きくなる (Fig. 1)。一方、気体は低圧では理想気体として扱えるため、固体-気体平衡を熱化学的に容易に計算することができる。凝縮相-気相系実験がこれまであまりなされてこなかった理由のひとつはここにあり、熱化学計算が困難な高圧実験と対象的である。

また $S_v \gg S_c$ は、固体や液体の構造(原子配列)と気体の構造とが大きく異なっていることを意味している。従って、相変化に伴う構造変化が大きく、そのカイネティックな効果が大いことが予想される。これに対して、融

Fig. 1 Chemical potentials of solid, liquid and vapor iron calculated as a function of temperature based on thermochemical data. Chemical potentials with different iron activities for solid and liquid ($a=1.0, 0.1, 0.01$) and different iron pressures for vapor ($p=1, 10^{-3}, 10^{-6}$ atm) are shown. Note that the temperature gradients of the chemical potentials of the vapors are much steeper than those of solids or liquids.

Fig. 2 A typical Knudsen cell.

解や固化では、蒸発や凝縮に比べるとそのカイネティックな効果は小さい。相変化のカイネティクス理論的な取り扱いが難しく、実験的研究が不可欠である。原始太陽系星雲での物質の分化に関しては、固体-気体分離が最も重要であるが、このとき蒸発・凝縮のカイネティクスを考慮する必要がある。また、蒸発・凝縮だけでなく、固相と気相との反応のカイネティクスも重要である。

一方、 $V_g \gg V_l$ は、実験方法に大きな制約を与える。即ち、閉じた系での実験がおこなえない。このためにしばしばクヌーセンセルを用いた実験がおこなわれてきた (Fig. 2)。セル内の試料は加熱により蒸発し、セルに開けられた小さな孔から蒸気が流出する。このとき孔が十分に小さく流出量が少ないときには、セル内では試料と蒸気は平衡にあると考えて差しつかえない。セルからの流出速度、 J_K 、は平衡蒸気圧に比例するので、流出速度から平衡蒸気圧が求められる (クヌーセンの方法)。これは固体や液体の熱化学的データを求める代表的な方法のひとつである⁴⁾ (例えば、高温質量分析法⁵⁾)。クヌーセ

ン法に対して、容器を用いなくて自由空間へ蒸発させるのがラングミュアの方法である⁴⁾。このときの蒸発速度、 J_L 、は一般には J_K より小さく、蒸発係数 α を用いて次の様に表される⁶⁾。

$$J_L = \alpha J_K \quad (\alpha < 1) \quad (1)$$

α には蒸発に関するカイネティックな情報が含まれている⁷⁾。

3. 固体(液体)-気体平衡

3.1 熱化学計算の有効性とその限界

1970年頃から原始太陽系星雲における固体-気体平衡が、端成分物質の熱力学データをもとに計算されてきた (例えば^{8),9)})。最近の単純系での凝縮実験も計算と調和的である¹⁰⁾。しかしながら、このような平衡計算では、固溶体や多成分系融体などの溶体についての精度が一般に悪い。一方、固体-気体平衡計算は、原始太陽系星雲における凝縮過程に適用され、平衡凝縮モデルとして、惑星や始源的な隕石の化学組成^{9),11)}や隕石の構成物 (コンドリュール、マトリックス、CAI など)⁸⁾の説明などに用いられた。この平衡凝縮モデルは、難揮発性-揮発性という意味で大局的には正しいが、溶体の問題やまた蒸発・凝縮・反応のカイネティクスの問題など、現実の問題に適用するには大雑把すぎる。

3.2 実験とその課題

平衡計算を正確におこなうためには、各物質についての正確な熱力学データが必要である。2章で述べたように、1950年代よりクヌーセン蒸発法などを用いて物質の熱力学データが蓄積されている。しかしながら、惑星科学で重要な物質のデータは、端成分についても精度よくすべて揃っているわけではない。特に、含水珪酸塩鉱物・CAI 構成鉱物や氷 ($H-O-C-N$ 系) についてのデータが必要である。一方、溶体に関しては、凝縮相-気相平衡計算をおこなう上で必要なだけでなく、地球物質科学にとっても極めて重要なものである。クヌーセン法を用いた高温質量分析法は最も有効な実験法のひとつであり、合金や珪酸塩メルトに関しては単純系で多くの研究が工学分野で進められている⁵⁾。地球・惑星科学的に重要な物質についても積極的に実験をおこなうべきである。また、微量元素も溶体と同じように扱えるはずである。さらに、難揮発性元素の同位体平衡も重要な研究テーマのひとつである。

3.3 相図の重要性

従来の平衡凝縮モデルでは、太陽系における元素存在度での固体-気体平衡が議論され、いわゆる相平衡図 (相図) を用いた議論はあまりなされてこなかった。しかし

Table 2 Experimental results of isotopic mass fractionations of Mg and Si by vaporization and condensation.

$\alpha (^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})$	$\alpha (^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si})$	Temperature [°C]	Pressure [Pa]	Sample	Reference
<i>Vaporization</i>					
1.031	1.014	1900-2050	Vacuum	Fo melt	23
1.028		<2000	Vacuum	Pyrolite melt	24
~1.02	~1.01	1500-1550	1 (H ₂)	Fo powder (<5 μm)	25
<i>Condensation</i>					
1.017	1.011	R.T.-1400	1 (H ₂)	Fo-En	25

$$\alpha (^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}) = (^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{solid or melt}} / (^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{gas}}$$

Fo: Forsterite, En: Enstatite, R.T.: Room temperature.

ながら、相図を用いることにより、より一般的な平衡の問題や平衡からのずれについての議論ができるようになる。凝縮相-気相系でも最近このような相図がつくられるようになってきた¹⁰⁾¹²⁾。

4. 蒸発とそのカイネティクス

4.1 元素分別実験

1970年頃から月面でのマグマからのアルカリ元素の蒸発(例えば¹³⁾)や、コンドライト隕石の熱変成にともなう揮発性微量元素の蒸発・移動(例えば¹⁴⁾)に関する実験がおこなわれてきた。一方、主要元素を含む蒸発実験は1980年頃から始められ¹⁵⁾⁻¹⁷⁾、星間塵の蒸発変成過程が明かにされた¹⁶⁾。これによると、蒸発変成温度は加熱時間など実験条件により変化するが、蒸発残渣の組成変化経路はあまり変わらず、平衡モデルのそれにおおよそ類似することがわかった。また、原始太陽系星雲中では珪酸塩液滴であったコンドリュール(固体前駆物質の急速な加熱により準安定に生成されたと考えられる)からのアルカリ元素の蒸発についても実験がおこなわれた¹⁸⁾。融解によって高温でコンドリュールが形成されかつアルカリ元素の欠乏がおこらないためには、融解時間がかなり短かったか、あるいはコンドリュールをとりまくガスの密度がかなり高かったことが予想される。また、最近では蒸発条件のちがいにアルカリ元素間での蒸発速度が変化することが見いだされている¹⁹⁾。

水についても、多成分水の分別蒸発などの実験的研究が最近おこなわれるようになり、低温でのH-O-C-N系の分別作用や彗星の化学組成などの研究に応用されているが(例えば²⁰⁾)、ここでは紙面の都合上その詳細は省く。

4.2. 同位体分別実験

蒸発によって元素の分別だけでなく、同位体元素の分

別もおこる。炭素質コンドライトに特徴的に見られるCAIなどのrefractory inclusionには、同位体異常だけでなく、蒸発・凝縮にともなう蒸留過程に起因して大きな質量分別がおこっている²¹⁾。輝石やカンラン石などの真空中への蒸発実験では、軽い同位体が選択的に蒸発し、蒸発残渣は重い同位体にまたガスは軽い同位体に富むようになる²²⁾(Table 2)。これにより、refractory inclusionの同位体変動が基本的には蒸発作用によって説明された^{22),23)}。しかしながら、後に述べるように凝縮実験によっても同位体変動がおこることが示され²⁵⁾(Table 2)、同位体質量分別によって、ある物質が蒸発・凝縮いずれによる生成物であるかを区別することは容易ではないことがわかった。蒸発や凝縮による同位体変動をもとに、隕石や惑星の元素分別を議論する試みもなされている^{24),26)}。

4.3 実験の問題点とこれからの課題

原始太陽系における蒸発は自由空間へのラングミュア蒸発であり、蒸発係数、 α 、がどのようになるかが問題となる。炉材の蒸発などに関連して工学の分野では、Mg, Siなどを含む酸化物の真空中への蒸発実験がおこなわれ、定比組成で蒸発する物質に関しての α の温度依存性が求められている(例えば⁶⁾)。また、輝石のようなincongruentな蒸発をする物質については(MgSiO₃はSiO₂成分が選択的に蒸発しMgSiO₄が生成される)、輝石を被うように生成したカンラン石中の元素拡散が蒸発を律速することが知られている⁶⁾。従って、このような α の温度依存性や拡散律速の速度がわかれば、多くの物質の蒸発速度を予言できる。一方、Mg₂SiO₄についての最近の蒸発実験では、準安定な分子種(安定なSiO分子の代わりにSiO₂分子など)による蒸発が指摘され、CAIにおけるMg, Siの同位体組成変動比がこのような準安定蒸発により説明されている²⁷⁾。また、真空中への

Table 3 Condensation experiments of silicates for studying the primary solar nebula and circumstellar regions.

Experiments	λ vs. L	Substrate	Size of condensates	References
<i>Experiments with solid vaporization source</i>				
Smoke experiments	$\lambda \ll L$	absent	<10-100 nm (ultrafine particles)	<i>e.g.</i> , 28,29
Intermediate pressure exp.	$\lambda \sim L$	present	$\sim 1 \mu\text{m}$ crystals	10,30,31
Vacuum evaporation exp.	$\lambda \gg L$	present	foils (usually amorphous) or $\sim 1 \mu\text{m}$ crystals	<i>e.g.</i> , 32-35
<i>Experiments with gas source</i>				
Chemical vapor deposition (CVD)		present	usually foils	36
Plasma CVD		present	usually foils	37,42
Plasma jet experiments		present	ultrafine particles	38

λ : Mean free path of gas molecules. L : Size of the experimental apparatus.

蒸発でなく、原始太陽系星雲でのように H_2 ガス雰囲気への蒸発では、 H_2 分子との反応が蒸発と同時に起こるので、そのカイネティクスは真空中への蒸発のときとは異なると考えられる¹⁰⁾。今後、惑星科学的に重要ないくつかの物質について、 α を求める蒸発実験を系統的におこなう必要がある。

天然のような多成分系では問題はさらに複雑となる。例えば、共晶的に2相以上の固体が蒸発したときには、1相の蒸発とは異なった蒸発が起こることが予想される。また、固体は急速に加熱されるとすべて蒸発してしまう前にメルトする。従って、固体からの蒸発速度と融解速度との兼ね合いやメルトからの蒸発速度が、塵の蒸発変成など蒸発による分別を具体的に議論する上で重要となる。

5. 凝縮とそのカイネティクス

5.1 凝縮実験

凝縮実験では、装置内の雰囲気ガスの圧力に対応して分子の平均自由行程、 λ 、が決まり、これと装置の大きさ、 L 、との兼ね合いで、凝縮の様子が異なる (Table 3)。固体原料を加熱などによりガス化させ、これから固体が凝縮する場合、雰囲気ガスの圧力が比較的高い ($10^3 - 10^4 \text{ Pa}$, $\lambda \ll L$) 時には、 $<10 \sim$ 数百 nm 程度の大きさの固体粒子 (煙) が生成される (煙の生成実験)。一方、高真空中 ($>10^{-3} \text{ Pa}$ 程度) では $\lambda \gg L$ となる (例えば、真空蒸着法)。また中間の圧力 (1 Pa 程度) では、 $\lambda \sim L$ となり、蒸発した分子は雰囲気ガス分子や装置の壁に衝突して、基盤上に凝縮する (中間圧力での実験)。凝縮実験はまた、ガスを原料として化学反応によって気相から固相を合成する、CVD (化学気相析出) 法によってもおこなわれている。このとき、高エネルギー状態のプラズマ下

で原料ガスを分解して活性度の高いラジカルを作り出すプラズマ CVD などの方法もある。

非晶質珪酸塩星周塵を実験室で再現するために、煙の生成実験、真空中での凝縮実験、プラズマ CVD などこれまで多くの実験が、天文学の分野を中心におこなわれ、実験生成物の赤外吸収スペクトルと観測されたスペクトルとの対比がなされている (例えば^{29), (32), (36-38)})。しかしながら、観測されるスペクトルの多様性がどのような凝縮条件に対応しているのかという視点にたつ研究はほとんどなく、今後の実験鉱物学の課題のひとつである。また、最近では惑星間塵の再現実験もおこなわれている³⁶⁾。

一方、原始太陽系星雲での凝縮に関しての実験も最近おこなわれるようになってきた。Mysen らのグループは真空炉中で珪酸塩のクヌーセン蒸発をおこなった際、クヌーセンセルをつるした金属ワイヤー上に温度勾配に沿って珪酸塩が凝縮することを見いだした³³⁾。これにより、カンラン石、輝石、金属鉄などの主要隕石構成鉱物が、原始太陽系星雲に比較的近い条件で、実験室中でも気相から凝縮することがわかった^{31), (34)}。さらに Tsuchiyama^{10), (30)} は Mysen の装置を改良し、 Mg-Si-O-H 系において原始太陽系星雲で想定されている圧力 (H_2 雰囲気) で凝縮実験をおこない、輝石が容易に凝縮することを見いだした。この時、凝縮鉱物の温度シークエンスは $\lambda \sim L$ という条件でも平衡計算と定量的に矛盾しない。しかしながら、このような平衡に近い凝縮シークエンスにも凝縮のカイネティクスの影響が認められる。例えば、 1000°C 以上の高温では自形結晶が、 1000°C 以下の低温ではウィスカー結晶が凝縮した。これは、高温では核形成が比較的容易で大きな過冷却なしに結晶が成長したのに対して、低温では核形成の遅れによる過冷却状

態から先に小さな液滴が凝縮し、この準安定液滴から結晶がウィスカー状に成長した(一種の VLS 成長)ためと考えられる。高温で生成されたカンラン石結晶は幅 1 μm 程度で c 軸に伸長し、Allende 隕石のマトリックスにみられる凝縮生成物と考えられているカンラン石結晶³⁹⁾と類似している。一方、ウィスカーについては、惑星間塵において a 軸に伸長したクライノエンスタタイトが知られており、その得意な伸長方向から気相凝縮物と考えられているが⁴⁰⁾、実験で得られたエンスタタイトウィスカーは c 軸に伸長したもので、a 軸に伸張したものは実験ではまだ再現されていない。

5.2 同位体分別

上記の凝縮実験で、凝縮過程でも Mg, Si の同位体の質量分別がおこることが始めて見いだされた²⁵⁾ (Table 2)。雰囲気ガスの圧力を変化させておこなった実験⁴¹⁾によると、予察的ではあるが、 $\lambda < L$ では凝縮により同位体質量分別がほとんど認められなかった。おそらく、低圧でみられた質量分別はカイネティックな効果によるもので、気体分子の衝突が十分におこる $\lambda < L$ では、気体-固体間に同位体平衡に近いような状態で凝縮がおこり、ほとんど同位体分別がおこらなかったものと考えられる。もしこれが正しいとすると、隕石などで見いだされている同位体質量分別は、平衡からかなりずれた条件でおこったものと考えられる。

5.3 実験の問題点とこれからの課題

凝縮実験には大きな 2 つの問題点がある。1 番目は核形成の問題である。一般に核形成には遅れが伴い、これによる準安定相の凝縮が実験でもみられている(先に述べたウィスカーの VLS 成長やコーサイトの凝縮³⁵⁾)。また、凝縮物のモルフォロジーはこの核形成の遅れの程度に大きく依存する。凝縮実験の主要な目的のひとつは、隕石などにみられる凝縮生成物の再現であり、これにより天然物での蒸発と凝縮生成物との区別やその凝縮条件を推定することが可能となる。核形成の遅れは均一あるいは不均一核形成によって大きく左右されるが、煙の生成実験以外では基盤上に凝縮させるので不均一核形成が起こりやすくなる。実験において核形成をコントロールすることが今後の大きな課題である。

2 番目の問題は、すでに述べたように閉鎖系で実験をおこなえず、ガス流中でおこなわざるを得ないことである。このようなガス流中では、分子フラックス比と分子密度(濃度)比とが必ずしも等しくないことが示されている¹⁰⁾。例えば Mg_2SiO_4 を定比的に蒸発させたとしても、得られるガス流中での Mg/Si 密度比は一般には 2 とは異なる。従って、凝縮実験の解釈には注意が必要であ

る。

プラズマ CVD によりダイヤモンドが気相から合成され、隕石中のダイヤモンドの少なくとも一部は星雲中で凝縮によって気相から生成された可能性が指摘されている⁴²⁾。このような準安定相であるダイヤモンドの気相成長は高エネルギーをもったプラズマ中でしか合成されていない。原始太陽系星雲でプラズマが発生していた可能性は大きく、プラズマが他の主要鉱物の凝縮にどのような影響をもたらすのかは、現在のところ全くわかっていない。プラズマ CVD による珪酸塩の合成実験を今後より系統的におこない、プラズマの役割を明確にする必要がある。

6. 固体-気体反応とそのカイネティクス

原始太陽系星雲は反応系である。例えば、ガスよりも Mg/Si 比の大きいフォルステライトが先に凝縮し、Si に富むようになった残りのガスとフォルステライトは反応してエンスタタイトをつくる。このような反応はコランダム-スピネル、金属鉄-トロイライト、無水珪酸塩-含水珪酸塩など、他にも多くの鉱物についておこる⁸⁾。従って、マグマ系でのボーエンの反応原理と同様、反応の程度に応じて様々な程度の分別がおこりうる。

このような反応速度についてのカイネティクスを知るために、最近クヌーセンセルを用いた新しい方法で実験がおこなわれた⁴³⁾。クヌーセンセル内に入れられたクリストバライトと平衡にある Si に富むガスが、同じセル内に置かれたフォルステライト結晶と反応し、フォルステライト結晶の表面にエンスタタイトの薄い層が形成される。この反応層の厚さは時間の平方根に比例し、反応層中の元素拡散に反応が律速されていることがわかった。また、星雲中でのフォルステライトの凝縮について均一核形成モデルを用いた理論計算⁴⁴⁾を適用し、実験で得られた反応速度のアレニウス型温度依存性から外挿した速度を用いると、星雲中では反応はほとんどおこらなかったことになる。

鉄-トロイライト系については、鉄鋼の腐食(硫化)に関して多くの実験があり、反応速度が求められている(例えば⁴⁵⁾)。これらのデータをもとに、隕石中の金属鉄の硫化について議論がなされているが⁴⁶⁾、実際隕石にみられるテーナイトやカマサイトについての実験はない。また、珪酸塩鉱物の水蒸気との反応実験や、CAI にしばしば認められるようなアルカリ元素との反応など、反応のカイネティクスとそれに伴う元素移動を同位体変動を実験的に明かにしていくことが、今後重要と思われる。

7. おわりに

気相を含む系についての実験(凝縮相-気相系実験)とその惑星科学とくに原始太陽系星雲の物質科学への応用について、その現状と将来についてまとめた。凝縮相-気相系実験は、今後の惑星科学の発展とともに、重要になるものと考えられる。いわゆる古典的な『実験岩石学』あるいは『実験鉱物学』を今後は凝縮相-気相系実験の分野にも活かし、新しい『実験岩石学』あるいは『実験鉱物学』をつくるべきである。またこのとき、古くは高温熱化学や金属の腐食実験からMB成長などの最新の薄膜製造実験まで、惑星科学とは異なった多くの分野で精力的におこなわれてきている技術を取り込むことが必要である。実験はやってみないと何がおこるか分からない。これが実験の最大の魅力であり武器であることを、最後に付け加えておきたい。

今回、執筆の機会を与えていただいたシンポジウム世話人の方々および鉱物学雑誌編集委員の方々、植田千秋・今柴直也・北村雅夫氏をはじめとする共同研究者の方々に感謝する。また、紹介した筆者らのグループの研究の一部は、文部省科学研究費補助金・重点領域『原子レベルにおける結晶成長機構』(No.04227101)による援助を受けた。

文 献

- 1) 小沼直樹, 水谷 仁(編)(1978): 太陽系における地球. 岩波書店, p. 304.
- 2) 尾中敬(1991): 星間塵の誕生と進化. 鉱物学雑誌, **20**, 179-186.
- 3) Tielens, A. G. G. M. and Allamandola, L. J. (1987): Evolution of interstellar dust. In: Morfill GE and Scholer M (eds.) *Physical processes in interplanetary clouds.*, D.Reidel Pub. Co., pp. 333-376.
- 4) Kubaschewski, O., Evans, E. LI. and Alcock, C. B. (1967): *Metallurgical thermochemistry.*, p. 414. Pergamon Press.
- 5) 加藤栄一, 佐多敏之, 浅野 満(1980): 質量分析の高温化学への応用. 質量分析, **28**, 53-74.
- 6) Sata, T., Sasamoto, T., Lee, H. L. and Maeda, E. (1978): Vaporization processes from magnesia materials. *Rev. int. Hautes Temp. Refract. Fr.*, **15**, 237-247.
- 7) Hirth, J. P. and Pound, G. M. (1963): Condensation and evaporation., p. 191. Pergamon Press.
- 8) Grossman, L. and Larimer, J. W. (1974): Early chemical history of the solar system. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **12**, 71-101.
- 9) Saxena, S. K. and Eriksson, G. (1983): Low- to medium-temperature equilibria in a gas of solar composition. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **65**, 7-16.
- 10) Tsuchiyama, A. (submitted): Condensation experiments in the system Mg-Si-O-H for studying processes in the primordial solar nebula.
- 11) Lewis, J. S. (1972): Metal/silicate fractionation in the solar system. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **15**, 286-290.
- 12) Mysen, B. O. and Kushiro, I. (1988): Condensation, evaporation, melting, and crystallization in the primitive solar nebula: experimental data in the system MgO-SiO₂-H₂ to 1.0×10^{-9} bar and 1870°C with variable oxygen fugacity. *Amer. Mineral.*, **73**, 1-19.
- 13) Gibson, E. K. and Hibbard, N. J. (1972): Thermal volatilization studies on lunar samples. *Proc. Lunar Sci. Conf. 3rd.*, 2003-2014.
- 14) Ikramuddin, M., Matza, S. and Lipschutz, M. E. (1975): Thermal metamorphism of primitive meteorites, IV. Ten trace elements in Tieschitz H3 heated at 400-1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1247-1456.
- 15) Notsu, K., Onuma, N., Nishida, N. and Nagasawa, H. (1978): High temperature heating of the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 903-907.
- 16) 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.
- 17) Hashimoto, A. (1983): Evaporation metamorphism in the early solar nebula-evaporation experiments on the melt FeO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ and chemical fractionations of primitive materials. *Geochem. Jour.*, **17**, 111-145.
- 18) Tsuchiyama, A., Nagahara, H. and Kushiro, I. (1981): Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1357-1367.
- 19) Shimaoka, T. and Nakamura, N. (1991): The effect of total pressure on vaporization of alkalis from partially molten chondritic material. In: Levasseur-Regourd AC and Hasegawa H (eds.) *Origin and evolution of interplanetary dust.*, Kluwer Academic. Pub., pp. 79-82.
- 20) Kouchi, A. (1990): Evaporation of H₂O-CO ice and its astrophysical implications. *Jour. Cryst. Growth*, **99**, 1220-1226.
- 21) Clayton, R. N., Hinton, R. W. and Davis, A. M. (1988): Isotopic variations in the rock forming elements in meteorites. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **A325**, 483-501.
- 22) Esat, T. M. Spear, R. H. and Taylor, S. R. (1986): Isotope anomalies induced in laboratory distillation. *Nature*, **319**, 576-578.
- 23) Davis, A. M., Hashimoto, A., Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1990): Isotopic mass fractionation during evaporation of Mg₂SiO₄. *Nature*, **347**, 655-657.
- 24) Esat, T. M. Ringwood, A. E. (1990): *Lunar Planet. Sci.*, **XXI**, 329-330.
- 25) Uyeda, C., Tsuchiyama, A. and Okano, J. (1991): Magnesium isotopic fractionation of silicates produced in condensation experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **107**, 138-147.

- 26) 土山 明, 植田千秋(1991): Mg 珪酸塩の凝縮・蒸発実験における元素同位体の分別と地球の化学組成. 月刊地球, **13**, 577-581.
- 27) Hashimoto, A. (1990): Evaporation kinetics of forsterite and implications for the early solar nebula. *Nature*, **347**, 53-55.
- 28) Kato, M. (1976): Preparation of ultrafine particles of refractory oxides by gas-evaporation method. *Jpn. Jour. Appl. Phys.*, **15**, 757-760.
- 29) Nuth, J. A. and Donn, B. (1983): Laboratory studies of the condensation and properties of amorphous silicate smokes. *Geophys. Res.*, **88**, Suppl. A847-852.
- 30) Tsuchiyama, A. (1991): Condensation experiments of Mg-silicate minerals. In: Levasseur-Regourd AC and Hasegawa H (eds.) *Origin and evolution of interplanetary dust.*, Kluwer Academic. Pub., pp. 83-86.
- 31) Kushiro, I. and Nagahara, H. (1988): Formation of liquid and condensation of gas in the primitive solar nebula. *Progr. Theor. Phys.*, Suppl. **96**, 291-303.
- 32) Koike, C. and Tsuchiyama, A. (1992): Simulation and alteration for amorphous silicates with very broad bands in infrared spectra. *Mon. Not. R. astr. Soc.*, **255**, 248-254.
- 33) 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 1250-1500°C and the pressure range (p_{H_2}) 10^{-6} to 10^{-9} bar. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **96**, 291-303.
- 34) Nagahara, H., Kushiro, I., Mysen, B. O. and Mori, H. (1988): Experimental vaporization and condensation of olivine solid solution. *Nature*, **331**, 516-518.
- 35) Tsuchiyama, A., Kushiro, I., Mysen, B. O. and Morimoto, N. (1988): An electron microscopic study of gas condensates in the system Mg-Si-O-H. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, **1**, 85-96.
- 36) Nuth, J. A., Nelson, R. N., Moore, M. and Donn, B. (1988): Experimental studies of circumstellar, interstellar and interplanetary refractory grain analogs. In: Bussolletti E *et al.* (eds.) *Experiments on cosmic dust analogues.*, Kluwer Academic Pub., pp. 191-207.
- 37) Meyer Jr., C. (1971): An experimental approach to circumstellar condensation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 551-565.
- 38) Tanabe, T., Onaka, T., Kamijo, F., Sakata, A. and Wada, S. (1986): Simulation of the formation of dust grains in space by a plasma jet apparatus. *Jpn. Jour. Appl. Phys.*, **25**, 1914-1918.
- 39) Green, H. W., Radecliffe, S. V. and Heuer, A. H. (1971): Allende meteorite: A high-voltage electron petrographic study. *Nature*, **172**, 936-939.
- 40) Bradley, J. P., Brownlee, D. E. and Veblem, D. R. (1983): Pyroxene whiskers and platelets in interplanetary dust: evidence of vapor phase growth. *Nature*, **301**, 473-477.
- 41) Tsuchiyama, A. and Uyeda, C. (1992): Effects of total gas pressure on Mg isotopic mass fractionation in condensation experiments of Mg-silicates. *Abst. 17th Symp. Antarct. Meteorites*.
- 42) Fukunaga, K., Matsuda, J., Nagao, K., Miyamoto, M. and Ito, K. (1988): Noble-gas enrichment in vapor-growth diamonds in ureilites. *Nature*, **328**, 141-143.
- 43) Tsuchiyama, A., Imae, N. and Kitamura, M. (1991): Experiments on reaction between forsterite and Si-rich gas. *Lunar Planet. Sci.*, **XXII**, 1421-1422.
- 44) Hasegawa, H. and Kozasa T. (1988): Condensation of dust particles. *Progr. Theor. Phys.*, Suppl. **96**, 107-120.
- 45) Fryt, E. M., Bhide, V. S., Smeltzer, W. W. and Kirkaldy, J. S. (1979): Growth of the iron sulfide (Fe_{1-35}) scale on iron at temperatures 600-1000°C. *Jour. Electrochem. Soc.*, **126**, 683-688.
- 46) 松涛聡(1985): 非平衡コンドライトにみられる Fe-Ni metal の sulfidation. *惑星科学*, **5**, 29-32.