

# 原始太陽系星雲の凝縮過程

今栄直也<sup>1</sup>

## 1. 非平衡凝縮論

原始太陽系星雲の物質進化の基礎過程としての太陽系ガスからの凝縮過程を調べることは次の2つの意味において重要である。すなわち、(1)原始太陽系星雲の化学進化の解明と、(2)コンドライト隕石の成因である。このことは惑星・隕石の成因を研究するようになってからの永年の問題であろう。歴史的に見れば、これらの問題を解く1つの進歩として1960年代に進展し70年代に完成した平衡凝縮論[1]にあるだろう。平衡凝縮論では、熱化学計算により、温度・圧力の関数として、想定される太陽系組成についての化学平衡が成立したときのガス-鉱物の安定関係がわかる。しかし、多くの自然現象がそうであるように、化学平衡は必ずしも成り立たないため、その後、より現実に即した原始太陽系星雲での非平衡現象を把握するために凝縮の理論的・実験的研究が精力的に始まる。

まず、均一核形成論を利用した凝縮核形成・成長過程を理論的に解くことが行われ[2]、凝縮の平衡条件からの遅れが、主要造岩鉱物に対して求められるようになった[3]。この理論では、古典的均一核形成論を用い、核形成と成長によるガス中の凝縮に関わる分子の消費を考慮し、ガスが冷却する条件下で核形成頻度の最大となる時間を解き、平衡温度からのずれを求めている。これにより、核形成に必要な仕事による凝縮温度の低下、最終的に生成する粒子の大きさ、その空間密度が決定さ

れる。

また、核形成理論の研究と同時期からこれまでに凝縮の再現実験が多くの研究者により精力的に行われてきている[例えば、4-6]。核形成や冷却時間などの実験条件の制御の困難を伴うため、実験結果を原始太陽系に適用する場合、いくつかの問題を残している。

凝縮過程には鉱物とガスとの反応を伴う。この過程では鉱物の周囲に反応生成物が反応縁として生成していき、一般に包晶反応と呼ばれている。包晶反応の速度論的問題については、これまで定性的にしか議論されてこなかった[7, 8]。固溶体の形成も鉱物とガスとの反応によるものだが、水素に富む原始太陽系では包晶反応ほど化学進化に重要な役割を果たさないと考えられる。こうした鉱物とガスとの反応の問題は、Bowenの反応原理[9]として知られる火成岩成因論で対象となる鉱物と液との反応(分別結晶作用)の概念と同等である。Bowenはある組成のマグマの冷却により、晶出した鉱物Aが液と反応し鉱物Bを生成する場合、鉱物Aと鉱物Bとは反応関係にあると定義し、ここでの反応の起きるか起きないかの違いにより生成する岩石に多様性がもたらされることを明らかにした。その後、実際に見られる岩石の多様性は結晶化過程とは逆の分別融解によってもたらされている可能性の高いことも議論されている。

すなわち、火成岩をつくったマグマが反応系であるように、原始太陽系星雲も反応系である。反

<sup>1</sup>国立極地研究所

応系とは今述べたような晶出鉱物と残渣との間に反応を起こすことのできる系を言う。こうした事実は、すでにGrossmanの平衡凝縮の図[1]に現われていたが、原始太陽系星雲を反応系としてとらえた非平衡論としての速度論的研究は十分には検討されてこなかった。

原始太陽系星雲における固体とガスとの粘性などによる力学的分離は天体上の固相-液相(マグマ)間の重力分離の場合と異なりはるかに遅いと考えられるため、その進化過程において凝縮過程での分別(分別凝縮)における固体とガスとの反応の程度も重要になると考えられる。

したがって、原始太陽系での凝縮に関わる鉱物とガスとの反応を速度的に研究することは、原始太陽系における化学進化過程を明かにする上で必要となる。こうした速度に関する基礎データは、鉱物の変化を時間の関数として定量的に評価できることが大きな特徴である。その変化の速度データは太陽系力学進化論に適用でき、惑星の化学組成やコンドライト隕石の成因について重要な制約条件を得ることが期待できる。

造岩鉱物を構成する元素として、Mg, Si, Fe, S, Oが最も高い太陽系存在度をもつ。これらの凝縮過程に関わる主な元素はHである。本解説では、これらの6元素の凝縮を扱う。筆者は特にその系での凝縮過程における鉱物とガスとの反応を中心に行ってきたので、これに焦点をあてて議論をしたい。このMg-Si-Fe-S-O-H系の凝縮では、水素に富む原始太陽系の条件では約600K以上の高温下では近似的にMg-Si-O-H系とFe-S-H系の2つの独立な系として扱ってよい。

2.ではフォルステライト( $Mg_2SiO_4$ )とシリカに富むガスとによるエンスタタイト( $MgSiO_3$ )形成反応、3.では金属鉄と硫黄に富むガスとによるトロイライト( $FeS$ )形成反応について述べる。反応速度を現在の太陽系力学進化論にどのように適用するかにつ

いてはこれからの問題であるが、ここでは、均一核形成理論によって生成する粒子サイズを利用し、ある時間スケールで静的に冷却したという最も単純な場合についての研究結果を2.と3.で報告する。4.ではコンドライト隕石に見られるトロイライト反応縁について解説し、最後に5.で凝縮研究の意義について述べたい。

## 2. エンスタタイト形成反応[10]

Grossmanの図[1]によると、原始太陽系でフォルステライトとエンスタタイトとは反応関係にある。すなわち、フォルステライトがまず最初の主要なMg珪酸塩として凝縮し、これにつれてガスはシリカ( $SiO_2$ )に富むようになる。フォルステライトは冷却によりシリカに富むガスと反応し、その周囲を取り囲んでエンスタタイトを形成する(反応式： $Mg_2SiO_4(s)+SiO(g)+H_2O(g)=2MgSiO_3(s)+H_2(g)$ )。Grossmanの図からエンスタタイト形成反応が起きるときガス中に残されているマグネシウムの量は少ないことが読みとれる。このため、残されたガスから直接凝縮により生成するエンスタタイトの量は極めて少なくなる。このため反応が十分に起きなかった場合、Mg珪酸塩はフォルステライトがほとんどを占めることになり、逆に反応が十分に起きればそれだけフォルステライトは反応により消費され、エンスタタイトが支配的なMg珪酸塩になっていくことがわかる。したがって、この反応の程度がその後の鉱物の生成種と量に大きな影響を及ぼす。我々はシリカに富むガスをクヌーセル内で生成させ、フォルステライトとの反応実験を行うことに成功した。適当な温度時間条件でフォルステライト単結晶の周囲にエンスタタイトが生成する(図1)。反応は生成するエンスタタイト層内の元素の拡散が律速する拡散律速反応であり、生成層の厚みの増加は放物線則( $x^2=kt$ ,  $x$ =厚み,  $k$ =放物線速度定数,  $t$ =時間)に従う。速度は温度の関

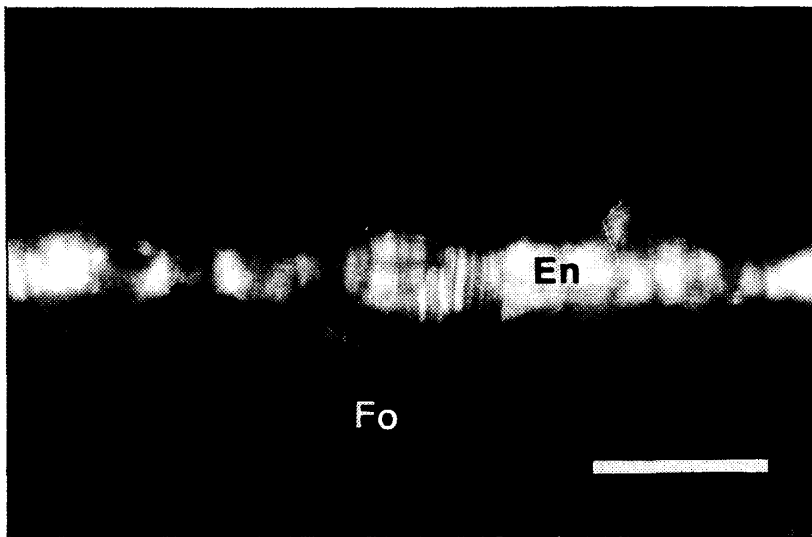


図1. フォルステライト単結晶(Fo)の周囲に生成したエンスタタイト多結晶(En). 走査型電子顕微鏡の反射電子線像. 加熱条件=1470℃, 91時間. 写真のスケールバーは30 $\mu$ m.

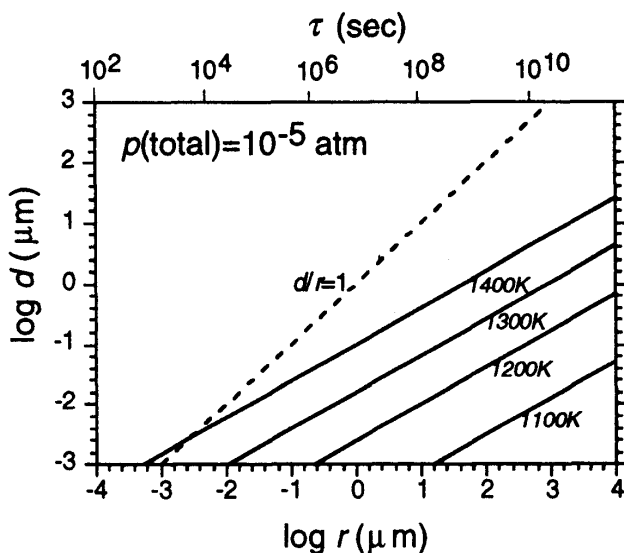


図2. 全圧が $10^{-5}$ 気圧での冷却する原始太陽系でのフォルステライト粒子の周囲に生成するエンスタタイトの生成厚 $d$ . 冷却時間 $t$ , 反応開始温度 $T_e$ の関数になっている. エンスタタイト生成量は極めて小さいことがわかる.

数として $k(\text{cm}^2/\text{s})=4.3 \times 10^3 \exp(-505(\text{kJ}/\text{mol})/RT)$ となる. ここで $R$ はガス定数,  $T$ は温度である. 実験は水素の存在しない条件であり, また, ガスの圧力はシリカガス源のクリストバライト( $\text{SiO}_2$ )との平衡により決まり, 反応に関与するガスの分圧の関数として反応速度は書かれていないという問題点をもつ. シリカガスはクリストバライトに飽和した条件なのでシリカ分圧は原始太陽系より高いと考えられる. したがって, この速度は原始太陽系

でおきる反応の最大値を求めていると言える. この速度を用いて, フォルステライトの周囲に温度・時間によりどの程度の厚みのエンスタタイトが形成されるかを見積もることができる. 冷却する原始太陽系に均一核形成で生成したフォルステライトの粒子サイズ(エンスタタイトが均一核形成したとして求められたサイズ[3])をフォルステライトのサイズと等しいと仮定した)を利用して, 反応により最終的に生成しうる最大値としてのエンスタタイトの厚み $d$ を星雲の冷却の時間スケール $\tau$ の関数として求めることができる. すなわち,

$$d = \left( \int_0^{\infty} k(T) dt \right)^{1/2} = \left( \frac{k(T_e)RT_e\tau}{E} \right)^{1/2}$$

ここで,  $T_e$ はエンスタタイト形成反応の平衡開始温度である.  $E$ は活性化エネルギーで505kJ/mol,  $R$ はガス定数で8.315J/mol·K, また,  $\tau$ は次のように定義される.

$$\tau = \left| \frac{d \ln T}{dt} \right|^{-1}$$

図2にこの結果が示されている. 例えば, 熱の放射で冷却する時の典型的な $10^8$  sの時間で星雲が冷却した時, 生成するフォルステライトの粒子サイ

ズは約  $10\mu\text{m}$  で、エンスタタイトの反応開始温度を約  $1250\text{K}$  としたとき、フォルステライトの周囲に最終的に生成するエンスタタイトの厚みは約  $0.025\mu\text{m}$  であること図から読みとれる。これから反応の程度はきわめて小さいことがわかる。この結果は幅広い冷却時間スケールにわたって成り立つこともこの図から読める。また、冷却時間が短いときに反応の程度が大きくなっている。これは、冷却時間が短くなったことによるフォルステライト粒子が小さくなる効果が、ガスとの反応によるエンスタタイト生成厚の減少の効果より大きいためである。これから、反応によって生成するエンスタタイトは極めて小さく、分別は最大分別に近いと結論される。

### 3. 金属鉄の硫化[11]

主要元素の系でもう一つ重要な包晶反応は Fe-S-H 系の金属鉄と硫黄に富むガスとによるトロイライト形成反応である。地球表面のような 1 気圧下での Fe-S 系の相図には包晶反応は存在しないが、原始太陽系のような低圧で水素の多く存在する条件では金属鉄とトロイライトとが反応関係となり、 $\text{Fe(s)} + \text{H}_2\text{S(g)} = \text{FeS(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$  の反応が起きうる。この反応の程度が生成する鉱物種とその量に影響を与えることは 2. と同様である。原始太陽系のような低硫黄分圧下では形成する硫化鉄は非量論組成の大きなピロータイトでなくトロイライトになると考えられる。金属鉄の硫化は拡散律速反応であり、その速度は金属腐食研究分野で精度のよいデータが得られている[12]。この速度を原始太陽系のような低硫黄分圧下まで外挿して硫黄分圧と温度の関数として  $k(\text{cm}^2/\text{s}) = 6.7 \times 10^{-2} p(\text{S}_2)^{1/2} \exp(-1.5 \times 10^2 RT^2 + 20.1 RT - 2.09 \times 10^4 / RT)$  のように求めた。ここで  $p(\text{S}_2)$  は硫黄分圧 (気圧)、 $R$  はガス定数で  $1,987(\text{cal}/\text{mol} \cdot \text{K})$  である。これを用い、2. と同様にして均一核形成で生成した金属鉄の粒子サイズ

を利用して、どの程度トロイライトが生成するかを冷却時間の関数として見積もることができる。この結果、反応はほぼ平衡として扱えることがわかる(図3)。硫化の反応については原始太陽系のような低硫黄分圧では放物線則でなく、直線則( $x=kt$ に従う)になるという報告もある[13]。しかし、どち

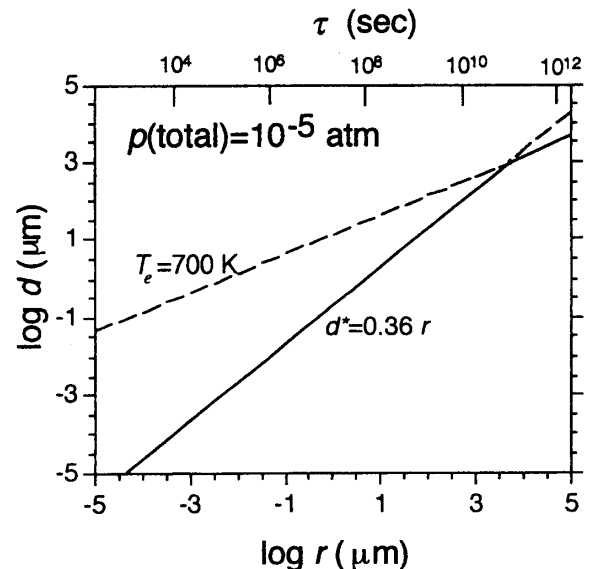


図3. 全圧が  $10^{-5}$  気圧での冷却する原始太陽系での金属粒子の周囲に生成するトロイライトの生成厚。冷却時間の関数として示されている。反応開始温度は  $700\text{K}$ 。鉄と硫黄の相対的存在度により反応が完了する厚み( $d^*$ )が示されている。大部分の領域で反応は完了し、平衡凝縮として扱えることがわかる。

らの場合も、反応はほぼ平衡として扱えるという結論には違いはないであろう。

### 4. 隕石中の硫化組織[14]

2. における反応は起きないが、3. の考察からトロイライトはガスとの反応で生成できることがわかった。ここで天然の始源的物質であるコンドライト隕石にその証拠が存在しないかという問題が出てくる。硫化の実験での特徴的な組織として、トロイライト層を 2 分する割れ目が見られる。これは反応の初期には早いトロイライトを構成する硫黄に比べて拡散速度を持つ鉄が生成層を横切って

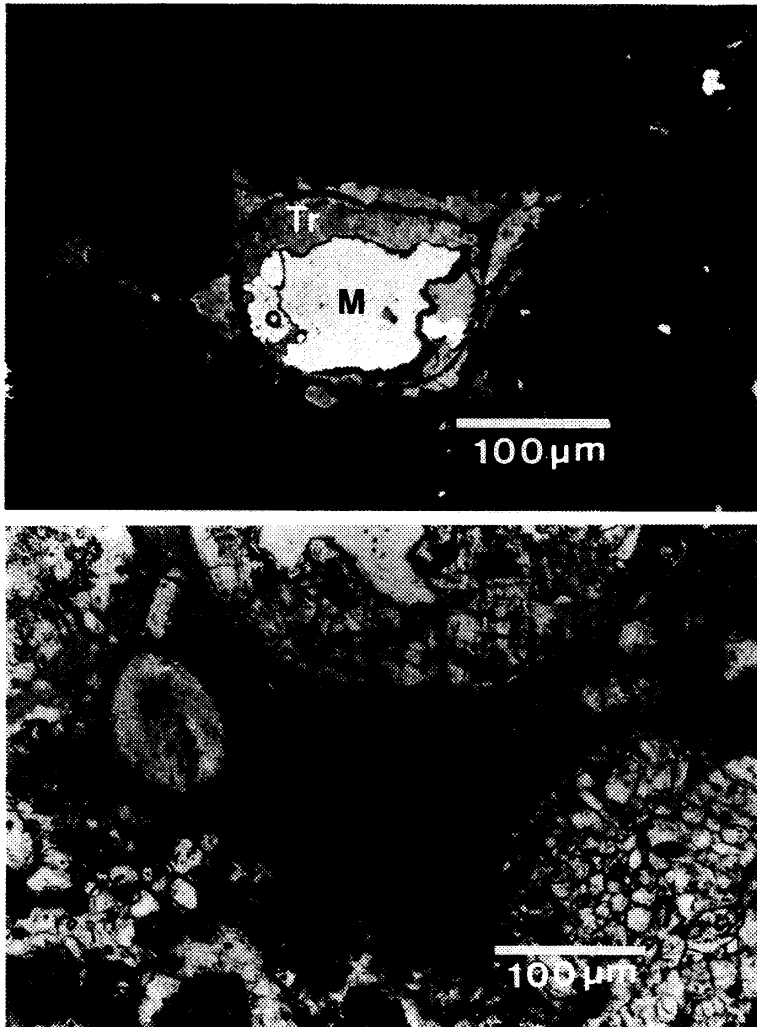
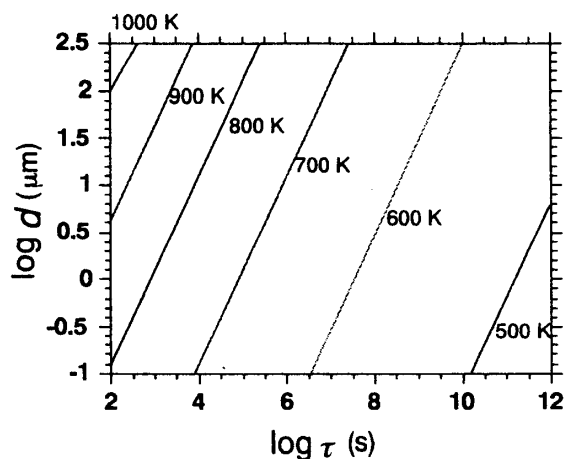


図4. 上はコンドライト隕石中の金属粒子(M)を取り囲むトロイライト(Tr, Y-791717(CO3)). 光学顕微鏡反射像. トロイライトには硫黄ガスによる金属の硫化反応で硫化物が生成するときに普遍的に発生する2層構造を持つ. 下は上の透過顕微鏡像. 金属粒子はコンドリュールと同じような産状であることがわかる.

図5. トロイライトの厚み(数十マイクロン)と冷却時間と反応開始温度との関係. 冷却時間をコンドリュール形成時の $10^2$ - $10^4$ sとした時, 反応開始温度が800-1000Kとなる. これからガス中の硫黄存在度の情報が出てくる.



外側へ拡散し柱状の粗粒な多結晶の生成層を作る. 反応が進むと鉄の拡散による鉄の減少のため鉄と生成層との界面との間に隙間をつくることによってこの界面の接触が悪くなる. このため, 鉄の拡散速度がみかけ上落ちる. その結果, 気相中の硫黄ガスによる硫黄の生成相内部への拡散も起きるようになり, 金属鉄-生成層界面で鉄と侵入した硫黄とが反応し, 硫化鉄を新たに生成することによって, 空いた界面を埋めていく. このとき生成する結晶は無方位の細粒の多結晶であり, 2種の異なる外形の結晶の境目(初期界面)に空隙が残り, 生成層に2重構造を形成する. この割れ目構造が最近, LL3 と CO3 の2種のコンドライト隕石中にいくつか観察された(図4a). 硫化鉄実験生成物と異なるのは内側層も外側層も実験のような外形上の違いは見られないことである. また, 拡散律速反応による生成層に特徴的な生成層-ガス界面に近いほど鉄が少なく硫黄に富むという濃度勾配が生成層内に見られないことも挙げられる[15]. 硫化反応後の集積してからの加熱が起きれば, 焼結や残った金属鉄との平衡化がおこりこうした特徴は消滅すると考えられる. したがって, この2重構造の組織は硫化鉄が原始太陽系星雲の中でガスとの反応により生成したことを示す直接的な証拠であると結論できる. この時, 観察される生成厚(数十マイクロン)と3.で求めた硫化の速度を用いて, 生成条件を求めることができる. この組織がコンドリュール形成に伴ってできたという仮定をおき, 冷却は指数関数的に減少するとして, 高温(約1800K)で求められたコンドリュールの冷却時間( $10^2$ - $10^4$  s)[16]を利用する. その結果, 反応は

約 800-1000K で起きることがわかる(図 5)。これから、その時の硫黄は水素に対し太陽系存在度から約 10 倍富んでおり、太陽組成の場合より 1 桁から 2 桁高く、硫黄分圧は約  $10^{-15}$ - $10^{-11}$  気圧であることがわかる。この結果はコンドリュール形成時の条件として合理的に見える。しかし、かつて Wood[17]が指摘したように集積後でも金属粒子をトロイライトが取り囲む組織を生成することは可能である。しかし、この場合は割れ目は観察されない[17]。これは集積後の自由空間の少ない条件では 2 重構造は生成しないためであると考えられる。したがって、トロイライトが割れ目による 2 重構造を持つかどうか両者を区別する指標になると考えている。

また、コンドライト隕石の中にはフォルステライトをエンスタタイトが取り囲む反応縁は一般的には見られないことから、2.の結論と一応は一致していると言える。

## 5. ダイナミックな非平衡凝縮

コンドライト隕石の平均化学組成には系統的な違いが見られる(例えば Taylor[18]の Fig. 6 や Fig. 7 を参照)。また、惑星の全岩化学組成も惑星それぞれに異なっていると考えられている。こうした化学組成の違いは、惑星物質の集積後の固相-液相間の分別作用だけでは説明できず、固相-気相間の分別が実際に存在したことを示唆している。Grossman と Larimer[19]はコンドライト隕石に見られる化学組成の違いを平衡凝縮論の立場から、集積温度の違いとして説明した。Lewis[20]も平衡凝縮論を用いて、当時の Cameron による力学進化理論[21]によって予測された原始太陽系で達成される断熱温度勾配によって決まる温度が惑星の集積温度であったと考えて、固体集積物質の平均分子量が、各惑星の平均分子量とよく一致するという結果が得られたことから、平衡凝縮論の正当性を唱

えた。しかし、Cameron の仮定した星雲の質量は 1 太陽質量であって、現在の観測・理論の  $10^{-2}$  太陽質量よりはるかに大きい。現在のモデルでは、水星付近の温度でさえ 500K 程度と低くなり[22]、造岩鉱物を構成する主要元素に関する分化は起きず、Lewis の提唱したように惑星の化学組成の多様性を作ることは期待できない。

現在の原始太陽系円盤の力学進化モデルでは、円盤の中心面の温度は、先に述べた温度より高くなり、太陽に近いほどその温度は高い。星雲内のダスト粒子がガス抵抗によってガスに対して相対的に太陽に落下することが期待される。こうした作用が惑星の化学分別を引き起こす原因になると考えられる。この場合、支配的な過程として、粒子の太陽方向への落下による加熱による蒸発が考えられる。こういう観点から、蒸発の研究が活発に行われている。特に、輝石とトロイライトの蒸発は、残さにそれぞれ、フォルステライトと金属鉄を残す不一致蒸発を起こすことが知られている[23, 24]。この時、鉱物とガスとの分離が起き、その結果太陽からの距離に依存して集積時に化学組成の系統的な違いを生じることが考えられる。

一方でまた、乱流のある原始太陽系では粒子はガスに対し外側に移動する領域の存在することも指摘[25]されており、この領域ではガスやダストの外側への移動すなわち低温域への移動が起きると凝縮が起き、こうした過程もガス-固体の分別に寄与するだろう。

このように原始太陽系において分別蒸発、分別凝縮のどちらが化学分別を支配するかは星雲の歴史の中での温度構造などの力学モデルに依存している。しかし、いずれにせよ物質の蒸発凝縮についての基礎的挙動を明かにすることは原始太陽系の物質科学にとって重要なことであり、同時に、それはコンドライト隕石の成因にもつながる。

本解説は蒸発速度論とは逆の見方をした凝縮速

度論である。原始太陽系でたどった過程は一連の蒸発・再凝縮が1つのセットであるので、今後両者を融合した研究も重要であろう。最後に、コンドリュール形成の原始太陽系星雲での位置づけが大きな問題として残されている。これが解明されれば、互いにもつれあった糸がとけることになるかもしれない。

## 謝辞

本解説では筆者が主として京都大学在学中に行ってきた研究を中心にまとめました。研究指導を行なってくださり、原始太陽系に興味を与えて下さった京都大学の北村雅夫教授、大阪大学の土山明博士に感謝致します。

## 参考文献

- [1] L. Grossman, 1972: Condensation in the primitive solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 597-619.
- [2] T. Yamamoto and H. Hasegawa, 1977: Grain formation through nucleation process in astrophysical environments. *Prog. Theor. Phys.* **58**, 816-828.
- [3] T. Kozasa and H. Hasegawa, 1987: Grain formation through nucleation process in astrophysical environments II. *Prog. Theor. Phys.* **77**, 1402-1410.
- [4] M. Kato, 1976: Preparation of ultrafine particles of refractory oxides by gas-evaporation method. *Jap. Jour. Applied Phys.* **15**, 757-760.
- [5] J. A. Nuth and B. Donn, 1982: Experimental studies of the vapor phase nucleation of refractory compounds. I. The condensation of SiO. *Jour. Chem. Phys.* **77**, 2639-2646.
- [6] I. Kushiro and H. Nagahara, 1988: Formation of liquid and condensation of gas in the primitive solar nebula. *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **96**, 291-303.
- [7] J. W. Larimer and E. Anders, 1967: Chemical fractionations in meteorites-II. Abundance patterns and their interpretation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 1239-1270.
- [8] 久城育夫, 1985: 隕石と惑星の化学組成. 月刊地球, **7**, 506-513.
- [9] N. L. Bowen, 1928: The evolution of the igneous rocks, Dover Publications, INC.
- [10] N. Imae, A. Tsuchiyama and M. Kitamura, 1993: An experimental study of enstatite formation reaction between forsterite and Si-rich gas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **118**, 21-30.
- [11] N. Imae and M. Kitamura, 1995: Sulfidation of metallic iron in the primordial solar nebula. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites* **8**, 139-151.
- [12] E. M. Fryt, V. S. Bhide and W. W. Smeltzer and J. S. Kirkaldy, 1979: Growth of the iron sulfide( $Fe_{1-8}S$ ) scale on iron at temperatures 600°-1000°C. *J. Electrochem. Soc.* **126**, 683-688.
- [13] B. Fegley, D. S. Lauretta and D. T. Kremser, 1995: The origin of troilite and pyrrhotite in chondrites: I. Iron sulfide formation kinetics in  $H_2S-H_2$  gas mixtures. Antarctic Meteorites XX, Papers presented to the twentieth symposium on antarctic meteorites, 59-62.
- [14] N. Imae, 1994: Direct evidence of sulfidation of metallic grain in chondrites. *Proc. Japan Academy* **70**, Ser. B, 133-137.
- [15] D. S. Lauretta, D. T. Kremser and B. Fegley, 1995: The origin of troilite and pyrrhotite in chondrites: II. Comparative studies of metal-sulfide assemblages. Antarctic Meteorites XX,

- Papers presented to the twentieth symposium on antarctic meteorites, 134-137.
- [16] A. Tsuchiyama, H. Nagahara and I. Kushiro, 1980: Experimental reproduction of textures of chondrules. *Earth Planet Sci. Lett.* **48**, 155-165.
- [17] J. A. Wood, 1967: Chondrites: Their metallic minerals, thermal histories, and parent planets. *Icarus* **6**, 1-49.
- [18] S. R. Taylor, 1993: Early accretional history of the Earth and the Moon-forming event. *Lithos* **30**, 207-221.
- [19] L. Grossman and J. W. Larimer, 1974: Early chemical history of the solar system. *Rev. Geophys. Space Phys.* **12**, 71-101.
- [20] J. S. Lewis, 1972: Metal/silicate fractionation in the solar system. *Earth Planet Sci. Lett.* **15**, 286-290.
- [21] A. G. W. Cameron and M. R. Pine, 1973: Numerical models of the primitive solar nebula. *Icarus* **18**, 377-406.
- [22] 中沢清・中川義次, 1984: 惑星形成のシナリオ, 現代の太陽系科学(上)(長谷川博一・大林辰蔵編), 48-81.
- [23] T. Sata, T. Sasamoto, H. L. Lee and E. Maeda, 1978: Vaporization processes from magnesia materials. *Rev. int. Hautes Temp. Refract., Fr.* **15**, 237-248.
- [24] S. Tachibana, A. Tsuchiyama and M. Kitamura, 1995: Incongruent evaporation experiments on troilite (stoichiometric FeS). Antarctic Meteorites XX, Papers presented to the twentieth symposium on antarctic meteorites, 235-238.
- [25] G. E. Morfill, 1983: Some cosmochemical consequences of a turbulent protoplanetary cloud. *Icarus* **53**, 41-54.