

## 特集「初期太陽系の物質科学」

## 原始星雲の化学・同位体分別

橋元 明彦<sup>1</sup>

## 1. 隕石と星雲

隕石という名称を改めるべきではないかと筆者は思うことがある。太陽系の起源を刻んだ輝かしいロゼッタストーンにしては、その言葉の響きがよろしくない。

地球を含めた大型の惑星は元々宇宙に存在した固体物質が大量に集積して生じたのだが、集まりすぎて内部温度が上昇し溶融して変化してしまった。その結果、太陽系形成期の星雲の状態を殆ど記憶していない。隕石は主に小天体の“かけら”と考えられる。小天体の特質は、小さいが故に内部温度が岩石を溶かすほどに上がらなかったことである。そのため原始太陽系星雲に漂っていた固体物質を殆ど変化させずに保存した。コンドライトと呼ばれる一群の隕石は特に小さな小天体が衝突破壊して太陽系に散らばったものと考えられる。太陽系の初期においては、無数のかけらが太陽系の随所に（現在ではその多くは小惑星帯に）分布していたと推定される。

コンドライト隕石は大小様々の性質の異なった粒子から成る。岩石全体として一度も溶融したことのないコンドライトは宇宙に存在した固体粒子をそのままに集めたかもしれない。実際プレソーラー粒子という、太陽系形成以前から存在したと思われる $1\mu\text{m}$ 以下の様々の組成の固体微粒子が炭素質コンドライト<sup>注1</sup>に発見された。その強力な証拠は、太陽系物質の“平均的同位体組成”（実際その平均値として我々は地球と月についてしか詳しく知らないのであるが）と大幅に異なる同位体組成が、C, O, N, Si, Ca, Ti, Al (Alについて

は過剰<sup>26</sup>Mgから推定される<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Alの初生値)などの主成分やNe, Xeなどの不活性ガスのほか微量に含まれる元素にも現れていることである。ただし発見されたプレソーラー粒子はコンドライト隕石の体積にして0.1%に満たない。コンドライトの構成物質の殆どは元素の同位体組成において太陽系物質の平均値に近いのである。しかしその構成物質を顕微鏡スケールで事細かに見ると、異様な形態の粒子が相互に無関係にごちゃ混ぜに入っているのがわかる(図1)。

形態を主な拠り所としてこれらの粒子は分類されたが、その分類は決して悪くなかった。形状の丸いものは大きさが0.1~1mm程度あり、一度溶融を経験した岩石組織を持っている。これらはコンドリユールと呼ばれ、コンドライトの体積の10~90%を占める。不定形~球状の大きな粒子(大きさが0.1~20mm; 炭素質コンドライトでは体積の10~30%を占める)は、一般にインクルージョンと称されるが、それらの岩石組成において様々である。中でもCAIと呼ばれるCaとAlに富むインクルージョンは、Ca, Al, Mg, Si, Oを主成分とする高温安定型の岩石である。地球上では多種の珪酸塩や酸化物鉱物からなる天然物を岩石と称するが、コンドリユールやインクルージョンは、小さくとも一個一個が独立した岩石である。これらの粒子は粒度のはるかに細かい無数の粒子(大きさ $\sim 10\mu\text{m}$ 以下)の間に埋もれている。これらの極微小粒子は相互に軽く接着していて、顕微鏡下では暗黒に見え、マトリックス(下地)物質と通称される。その構成物質は実に多様であり、プレソーラー粒子もまたこの中に含有されている。

<sup>1</sup> 北海道大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻

注1 炭素を比較的によく含む隕石で、揮発成分を除けば全体として太陽の元素組成比に近い組成を持つ。太陽系で最も原始的な物質と考えられる。

コンドリュール、インクルージョン、マトリックスは地球の岩石に類似のものはない。それらはまた一粒一粒が、化学組成において、酸素の同位体組成において、また程度こそ随分小さいがプレソーラー粒子に見つかったその他の元素の同位体異常などにおいて、異なっている。これらの物質は元を正せば星間塵すなわちプレソーラー粒子に行きつくはずである。なぜなら太陽系は宇宙で太陽系形成以前に存在した物質の濃密に集まった一部分(星間雲)から生まれたのであるから。しかし $1\mu\text{m}$ 以下の星間塵は十億個集まらなければ一個のコンドリュールにならない。それだけの数が集まれば、鉱物も化学組成も同位体組成も完全に平均化してしまうはずである。巨大な惑星では、そのコンドリュールがさらに $10^{27}$ 個集まる必要があるが、地球型惑星の全体組成は惑星毎に異なると推定されている。

こうして、宇宙に漂う星間塵をただ集めたのがコンドリュール隕石や惑星ではないことがわかる。原始の太陽系においては、星間塵を原料として化学組成と同位体組成を全体としては均一化する一方、元々とは違った多様な物質に変化させてしまう現象＝化学・同位体分別が大規模に行われたはずである。隕石の中でたまたま隣り合うコンドリュールやインクルージョンやマトリックスが相互に独立(非平衡)状態にあるという事実

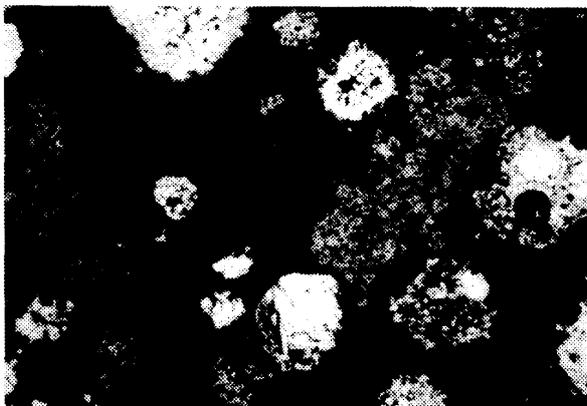


図1 アレンデ隕石(3型炭素質隕石)の岩石薄片写真。視野ヨコ約10mm。インクルージョンやコンドリュールが暗黒の細粒物質の中に埋まっている。この隕石は原始太陽系に浮遊していた粒子が集まってできた。

は、これらが一つの小天体に集積する以前、すなわち固体粒子が原始太陽系のガスの中で分散混合の状態にあった時代＝星雲時代に化学・同位体分別を受けたことを示す。コンドリュールとインクルージョンは溶融・蒸発または高温ガスからの凝縮に特徴的な組織・化学組成を持つ。つまり原始太陽系にはある時期激烈に熱い場所があって、その結果として化学・同位体分別が生じたと推定される。低温の小天体(コンドライト母天体)に集積後は、特に表面近くに集積したものは先に述べたように殆ど変成や続成作用を受けていない。

かくして隕石は太陽系以前と太陽系の原始の物理・化学状態を記憶した化石と見ることができる。稀少というよりも<sup>注2</sup>、この意味において科学に貴重なのである。

## 2. 元素の蒸発と凝縮の過程

コンドライト隕石に含まれる様々の固体粒子を研究することで原始太陽系を知ることができるはずである。ところが決定的に不足している知識がある。(1) いかなる物質を出発物質として、(2) いかなる分別の物理過程によって、(3) いかなる物理・化学条件が揃えば、実在の鉱物・化学組成・同位体組成になるのかということが良く解っていないのである。即ちこの逆問題を解くには、太陽系のガスに浮遊していた固体粒子の、考える様々の物理・化学条件の下での蒸発または凝縮の分別過程の研究を徹底してやるほかない。

### 2.1 平衡凝縮と非平衡凝縮

歴史的には、太陽系形成期にほぼ全域が高温ガス化したとする物理モデルを基礎に、そのガスがゆっくりと平衡を保ちながら冷却していったらどのような固体物質(鉱物)が生成するであろうかという問題が取り扱われた。平衡凝縮論[1]と呼ばれるが、平衡を仮定するのであるから、逆に低温のガスと固体物質の共存状態からゆっくりと温度を上昇させた場合も結果は同じである。いずれにせよ、平衡凝縮論は太陽系の元

注2 南極では日本及び米国の探検隊により、過去20年以内に数万個も発見されている。

素の安定な存在様態を温度の関数として示すことに成功した。このモデルの成功は特にCAIの化学組成・鉱物構成に近いものを予言できたことである。しかし皮肉にも高温でのみ安定なCAIが低温の隕石に存在することは平衡が途中で破られたこと、或いは非平衡を意味する。その後原始太陽系の物理モデルは、より低温を予言するようになって、平衡凝縮論の理論的基盤が失われた。しかし、原始太陽の極く近傍(0.1AU以内)では全ガス化の温度が達成されたと考えられる。また、平衡論は第一次近似的に正しいと見る学者も多い。

星雲での凝縮は本質的に非平衡過程で行われたと考えられる。予め固体の存在しないガス空間では、最初の固体は平衡凝縮温度まで下がっても形成しない。固体はマクロな表面を持つために平衡では表面エネルギー分だけガスに比べて不安定である。そのため過冷却が生ずる。過冷却の度合いは凝縮して生成するであろう鉱物の表面エネルギーに依存するが、ガス密度の低い星雲では生成する固体核あるいはその前駆物質であるクラスターを構成する原子数が少ないために、その表面エネルギーはマクロな表面と大きく異なる可能性がある。ここに古典的な核形成理論の難点がある。

星雲での最初の固体(平衡凝縮論では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ または難揮発性金属が予言されている)が非平衡で生じた後には、それより低温で凝縮するであろう鉱物はすでに存在する固体表面を使って平衡的に凝縮するであろうか? この問題は簡単ではない。まず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が非平衡凝縮した温度は、星雲の冷却速度とガス密度にもよるが、すでに幾つかの鉱物の平衡凝縮温度を下回っている可能性が大きい。その場合平衡モデルで予想された以外の鉱物が凝縮することもありうる。またガスの冷却速度が速い場合には、ガス分子が固体表面に衝突して凝縮するよりもガスの冷却が先行して、実質的な過冷却に陥る可能性がある。予め存在する固体の総質量が限られた数の粒子に集中する場合(即

ち粒子の質量分布が大きいものに偏っている場合)には、総表面積の低下によりこのような状況は起こりやすいと考えられる。この点、コンドライト隕石の構成要素がmm~cmのコンドリュール及びCAIと $\mu\text{m}$ 程度のマトリックス微粒子にサイズにおいて二極化していることは非常に暗示的である。コンドリュールおよびCAIを生じた残りのガスは、より低温で凝縮するガス成分に富んだであろうが、それらはガス中にまばらに浮遊する固体粒子(コンドリュールやCAI)と衝突・凝縮する機会が少なかったであろう。大部分はずっと低温に達した後に過冷却状態から一気に大量の微粒子として均質核凝縮し、それが主に低温鉱物からなるマトリックス粒子そのものになったと考えてもよさそうである。

封筒裏のスペースで行える簡単な計算によれば、星雲の質量を一定とした場合、既存の固体粒子にガスが衝突し凝縮するタイムスケールは、粒子の直径に比例し星雲の全圧力に逆比例する。全圧を $10^{-4}$ 気圧、太陽系の平均的元素存在度を仮定して計算を行うと、100K以上の過冷却が進行する前にガス中のMgとOが既存の $\text{Al}_2\text{O}_3$ に衝突して $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ という組成の鉱物を生成できるためには、全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒径が一様に0.1mmの場合に百万秒、1mmでは千万秒かかる。一方岩石組織から推定されるコンドリュールの冷却速度1000K毎時を使うとコンドリュールは最初の100Kを360秒で冷えたことになり、またCAIの冷却速度10K毎時を使うとCAIは同上の温度差を3万6千秒で冷えた。ガスの冷却速度もこれら固体粒子の冷却速度と等しいと考えた場合に、MgとOには $\text{Al}_2\text{O}_3$ に衝突・反応するための十分な時間が与えられず、必然的に過冷却が生ずる。

固体核の予め存在しないガスから固体が凝縮する「非平衡均質核凝縮」の実験的試みは原始太陽系環境については未だ成功していない。ガス分子を断熱的に超音速の細い流れにして過冷却を瞬時に実現するクラスター物理学で実践される方法は、そのままでは適用は困難である。太陽系の物質は多成分であり、ガスビームを複数交叉させて相互反応を生じさせねば

ならない。また、その殆どが蒸気圧の極く小さい酸化物であるためかなりの高温が要求される。さらに太陽系星雲では実現しても実験室で困難な点は、その空間スケールである。実験室の真空容器の大きさには限度があり、ガスはいずれ固体表面(容器の壁)に衝突して不均質凝縮を起こしてしまう。このような問題を解決する実験法を筆者は現在試案中である。

## 2.2 真空蒸発・平衡蒸発・その中間

当然のことながら原始太陽系星雲のガス密度は時間と空間において異なっていたであろう。その低い極限は「真空」である。その場合加熱によって固体または液体(物理学では両者を凝縮相と総称する)表面から生じた蒸気はそれらの元々の表面には決して戻らない。なぜなら飛び出す際の蒸気分子の運動量は全て表面に垂直の正の成分を持っているからであり、周囲に蒸気分子と衝突するガスがなければ永遠に飛び続けるはずだから。この状況は本質的に非平衡状態である。

真空蒸発(自由蒸発とも言われる)という実験技術がある。熱分解によって凝縮相表面から離脱する分子を高真空ポンプで強制的に排気することにより、それら分子が元の表面に再衝突して凝縮するのを阻止するのである。この場合注意しなければならないことは、容器の壁などに分子が衝突して凝縮相表面に分子が戻らないように工夫することである。単位時間・単位表面積当りの蒸発量を測定することで、温度の関数として熱分解による絶対蒸発速度を正確に求めることができる。

もし連続的な排気を行うことが出来るシステムがなければ、蒸気は凝縮相の周りに蓄積しはじめてその内のあるものは表面に衝突して凝縮するであろう。この部分的な凝縮により、正味の蒸発速度は真空蒸発に比べて小さくなる。蒸発と凝縮の速度が等しくなるまで蒸気が容器の中を満たすようになると、マクロには一見蒸発も凝縮も生じていないように見える。即ち平衡状態となる。実験室で用いられるヌッセン容器型蒸発は、この原理を用い内部の蒸気圧を下げない程度

の小孔を穿って平衡蒸気圧と(質量分析計を併用することで)蒸気の種類と分圧を測定するのである。正味の蒸発が観測されなくともマイクロに見れば蒸発は生じている(凝縮と釣り合っているだけ)ので、平衡蒸発と呼ぶ。平衡蒸発速度は実測不可能である。真空蒸発と平衡蒸発の間は一部を開放した容器を用いて部分的な再凝縮を達成させれば良い。容器出口までのコンダクタンスが正確に求まっていれば(分子流の場合には、それは容器の幾何学のみで決まる)、正味の蒸発速度を測定することで再凝縮速度を計算することができる。

一方自由エネルギー関数を用いると化学平衡論より当該の凝縮相の平衡蒸気圧を計算できる。これから気相と凝縮相が平衡にある場合に単位表面積に単位時間あたり衝突する蒸気分子の数が分子運動論から導かれる。平衡下では蒸発と凝縮の分子数は等しいはずだから、分子の凝縮速度は上記の絶対蒸発速度(真空蒸発速度)と等しくあるべきである。従って、表面に衝突する分子の内、実際に凝縮して再び凝縮相の一部となる分子の割合は真空蒸発速度を衝突数で割った値となる。これを蒸発係数または凝縮係数と言ったりする。その数値は物質固有の言わば物性値に相当する。後に述べるように気相が蒸気の外に反応性のガス種を含む場合には、蒸発係数および凝縮係数はそれらガス種の相対的存在度にも依存する。

蒸発係数(凝縮係数)は定義から1を超えることのない数値である。その値は蒸発および凝縮がどれだけ速度論的に束縛されているかの指標となる。係数1は、凝縮相と気相のエネルギー差(即ち熱力学的反応エネルギー)以外に余分の活性化エネルギーが必要ないことを意味する。凝縮の過程で説明するならば、凝縮相表面に衝突した蒸気分子は全て吸着・凝縮することになる。一方1よりも小さい値は小さいほど速度論的障壁の高いことを意味する。再び凝縮の過程で説明するならば、衝突した蒸気分子は一部吸着して残りは反発して気相に戻るか、或いは吸着した後に凝縮

相に転移せずに再び蒸気分子として気相に戻るかなどが考えられる。何故そのようなことになるかの物理的メカニズムまでは、単なる係数の値から知ることは通常困難である。しかしSiO<sub>2</sub>とMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(カンラン石)の蒸発について推定されたことを後に詳しく説明する。

筆者は惑星を構成する重要な元素について、それらの酸化物と主な化合物(鉱物)の熱的絶対蒸発速度と蒸発(凝縮)係数を決定した。事実これらのうちほぼ半数の惑星構成成分が1よりも十分小さな値を持ち、残り半数は誤差の範囲で1に等しい値を示した。主要成

分とその化合物については表1a, 1bに、微量成分の酸化物については図2に値を示す。これらから蒸発または凝縮が非平衡で起こる場合に予想できることをSiO<sub>2</sub>(蒸発係数~0.01)とCaO(蒸発係数~1)を対比して示そう。係数の小さい物質は本来我々が平衡蒸気圧から予想するよりもその係数倍だけ蒸発しにくくなり、より耐火性(凝縮相を好む)に見える。SiO<sub>2</sub>の平衡蒸気圧はCaOのそれよりも1桁以上大きいのが係数が約2桁小さいために、真空中に同量置けばCaOの方が先に蒸発し尽くしてしまうのである。逆に凝縮の場合には、小さい係数の物質は係数倍だけ凝縮しにくくなり、より揮発性(気相を好む)に見える。SiO<sub>2</sub>とCaOのやや過飽和の蒸気を各々単独で準備した場合にCaOはSiO<sub>2</sub>に比べて圧倒的に早く凝縮を終結してしまうであろう。このように係数が1よりも小さな物質は蒸発においてはより蒸発しにくく、凝縮においてはより凝縮しにくくなるのである。蒸発と凝縮が平衡に近い状態で実現されれば、係数に無関係に全ての物質は本来の平衡蒸気圧で予言さ

表 1 a : 隕石の主要な構成成分の蒸発係数

| Pure oxides                    | Solid     | Liquid           | Notes <sup>1</sup> |
|--------------------------------|-----------|------------------|--------------------|
| CaO                            | 0.9       | —                | st.                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.35-0.38 | 0.38-0.40        | st.                |
| MgO                            | 0.12-0.22 | —                | st.                |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.01-0.02 | 0.03-0.05        | st.                |
| FeO                            | —         | ~ 1 <sup>2</sup> | non-st.            |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.39      | 0.41             | non-st.            |

1 量比蒸発(st.: 固体に等しい比率で元素の蒸発が生ずる)と不量比蒸発(non-st.: 固体組成のまま蒸発せず、ある成分が他の成分より速く蒸発する)の違いを示す。FeOの場合、0よりもFeがより速く蒸発する。TiO<sub>2</sub>ではTiよりもOがより速く蒸発する。

2 Wang, 1994によるデータ。

表 1 b : 隕石の主要な化合物の蒸発係数

| Compounds <sup>1</sup>            | Solid                          | Liquid    | Notes <sup>3</sup> |
|-----------------------------------|--------------------------------|-----------|--------------------|
| CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | CaO                            | 0.8-1.2   | non-st.            |
|                                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.5-0.7   |                    |
| Spinel                            | MgO                            | 0.15      | non-st.            |
| Forsterite                        | MgO                            | 0.08-0.16 | st.                |
|                                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.08-0.16 |                    |
| Gehlenite                         | SiO <sub>2</sub>               | ~ 1       | non-st.            |
|                                   | CaO                            | ~ 1       |                    |
| Ak <sub>50</sub> Ge <sub>50</sub> | MgO                            | 0.35      | non-st.            |
|                                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.38      |                    |
| Akekanite                         | MgO                            | 0.52      | non-st.            |
|                                   | SiO <sub>2</sub>               | 0.21      |                    |
|                                   | CaO                            | ~ 1       |                    |

1 化合物中で蒸発係数の求まった酸化物成分を{で示す

2 固体中では元素拡散が遅く、表面に拡散律速層(boundary layer control)が生ずるため、蒸発係数を求めることが出来ない。Forsteriteは量比蒸発(固体に等しい比率で元素の蒸発が生ずる)なので、可能となる。

3 量比蒸発(st.)と不量比蒸発(non-st.: 固体組成のまま蒸発せず、ある成分が他の成分より速く蒸発する)の違いを示す。

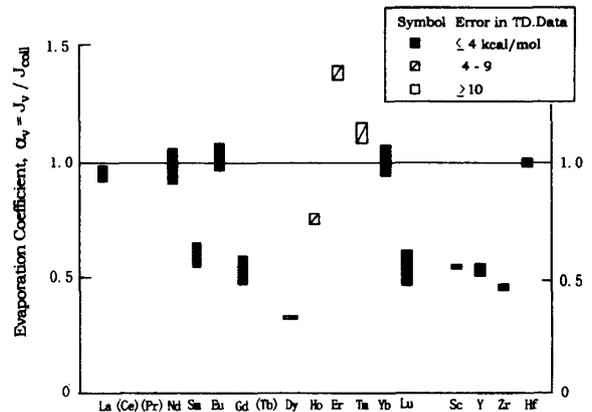


図2 耐火性微量元素酸化物の蒸発係数。図中ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>以外は、M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>型の酸化物。蒸発係数は真空蒸発速度(実験値)を表面衝突率(計算値)で割った値である。三つの異なるシンボルは表面衝突率を計算する時に使用した熱力学データの誤差(2σ)の範囲を示す。一方、実験値の測定誤差は棒の長さで表す。前者の誤差が~4 kcal/mol以上の酸化物については蒸発係数の値はあまり信頼できない。これら4点を外すと、蒸発係数がほぼ1と0.5の二つのグループに分かれる。蒸発係数はその定義より1を超えてはならない値であることに注意してほしい。

れる揮発度に習うであろう。即ち蒸発または凝縮が非平衡で生ずるか平衡に近い状態で生ずるかは、揮発性に関する元素の挙動を大きく変化させる。つまり非平衡の場合でも平衡凝縮論を第一次近似的に正しいと決めつけるのは必ずしも適切な認識ではない。

### 2.3 蒸発・凝縮のメカニズム

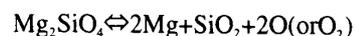
蒸発(凝縮)係数という一つの値だけでは、蒸発・凝縮のメカニズムを知ることは難しいが、以下はある程度の予測がついた一例である。

カンラン石 (forsterite:  $Mg_2SiO_4$ ) と純粋の固体  $MgO$  および固体&液体  $SiO_2$  の真空蒸発実験を行ない、それらの絶対蒸発速度と蒸発係数を温度の関数として求めた[2]。蒸発係数は温度の緩やかな関数なので、実験温度1600-2100°Cにおける平均値で言うと、 $MgO$ については0.3、 $SiO_2$ については0.02と決まった。いずれも値1よりもかなり小さく、速度論的障壁の高いことがわかる。これら蒸発係数の決定には先にも述べたように平衡ガスからの表面衝突率の理論値を用いている。ところで $SiO_2$ の場合には平衡に存在するガスには、 $SiO$ 、 $SiO_2$ 、 $Si$ などのガス種の存在がヌッセン容器蒸発法によって知れており、計算で求めた表面衝突率はこれら全てのガス種の合計である。そこで次のような作業仮説を立ててみた。蒸発と凝縮の過程において、あるガス種の反応速度が他種を圧倒しているために実際の蒸発・凝縮速度はその種のみによって実質的に決定され、他種のガスはそのガス種の気相における反応で二次的に生成されるというものである。こう考えて $SiO$ 、 $SiO_2$ 、 $Si$ 各々の表面衝突率を独立に計算し、その値で実験から求めた絶対蒸発速度を割ってみた。 $SiO$ については、その"個別"蒸発係数は0.02(平衡ガスでは $SiO$ が最も多いため上記の"全"蒸発係数にほぼ等しい)、 $SiO_2$ については $1.0 \pm 0.3$ 、 $Si$ については約1000となった。ここで蒸発係数はその定義より1以下の数値であるはずなので、 $Si$ 原子は固体 $SiO_2$ の蒸発過程を速度論的に制御している種ではない。 $SiO$ 分子と

$SiO_2$ 分子が候補として残る。

仮に $SiO$ であれば、 $SiO$ が固体 $SiO_2$ から蒸発または固体 $SiO_2$ へ凝縮する際に大きな速度論的障壁が存在することになるが、その実態は不明である。一方 $SiO_2$ ならば障壁は全く存在せず、表面に衝突してきた $SiO_2$ 分子は全て固体 $SiO_2$ へと凝縮することになる。実験の全ての温度について、また $SiO_2$ 凝縮相が固体であろうと液体であろうと、 $SiO_2$ 分子の個別蒸発係数は1になった。このことは、 $SiO_2$ 分子が実際に凝縮相とガスの間を行き来する分子で、 $SiO$ は衝突しても反応せずに気相に戻ることを示すのではないかと推論した。

固体 $MgO$ の蒸発データを同様に解析した結果、 $MgO$ ガス分子については個別蒸発係数が1を遥かに越えてしまうので、係数が唯一1以下の $Mg$ 原子が大方の"往来"分子でなければならない。カンラン石の実験では、全蒸発係数は実験温度範囲で0.1-0.2と求めたが、次のような反応機構を仮定すると、個別蒸発係数は1に近くなる。



しかしこの推定は唯一無比のものではない。 $SiO$ が障壁を持ちながらも実際の往来分子である可能性は残されている。しかし、次節で述べるように、同位体の質量分別効果を説明するためには、 $Mg$ 、 $SiO_2$ 、 $O_2$ の組合せが最も都合よい。

### 2.4 同位体分別

蒸発と凝縮によって蒸発物・凝縮物の化学組成が変化するだけではなく、同位体の組成もまた一般に変化する。特に気相と凝縮相の間を行き来し易い元素では、大きな同位体比の変動が予測される。先にも述べたようにコンドライト隕石はタイプによって $Si/Mg$ の元素存在度比が30%近く異なる。その主な原因は岩石中の $Si$ と $Mg$ の揮発性の違いに求められており、星雲での大規模の蒸発または凝縮による化学分別を示唆するのであるが、コンドライト中の $Si$ と $Mg$ の同位体組

成にタイプによる違いは認められない。さらにそれらの同位体組成は誤差の範囲で地球に等しくすらある。なぜであろうか？一方酸素は金属元素と酸化物の形で行動を共にし、SiとMgの蒸発・凝縮に常に伴う。酸素の同位体組成は隕石毎に、そして隕石中の固体粒子毎に大きく異なる。なぜか？

前者は同位体の質量依存効果に関わる問題である。後者は未だに熱い論争中の酸素同位体の非質量依存効果の問題であり、本特集号の比屋根氏による論文を参照されたい。

#### (a) 質量依存同位体効果

気相と凝縮相を往来する分子中の元素に幾つかの同位体が存在する時、質量の異なる分子の移動速度の違いが原因となって、一般に分子の質量差に比例した程度の同位体分離が生ずる。これを質量依存同位体効果といい、蒸発や凝縮以外の物理・化学過程でも生じうる。

隕石中にこの効果の顕著に表れた粒子が存在する。FUN-CAIと呼ばれるCAIの一種である。これらの特殊なCAIは、Si, MgのみならずOにおいても+10~+40% /amuにおよぶ質量依存同位体効果が認められる。(さらにこれらのCAIは、プレソーラー粒子に表れる特徴的な同位体効果を微弱に含んでいるが、そのことについてはここでは触れない。)

同位体組成の通常の実験では、基準とする同位体(一般に最も存在度の大きい同位体)に対する当該の同位体の量比を測定量とし、さらにその値の標準試料からの差として次式で定義される。

$$\delta^iA(\%) = \frac{(^iA/^jA)_{sp} - (^iA/^jA)_{std}}{(^iA/^jA)_{std}} \times 1000$$

ここで、 $^iA$ および $^jA$ は各々当該の同位体と基準の同位体を表す；Mgの場合前者として $^{25}\text{Mg}$ または $^{26}\text{Mg}$ 、後者として $^{24}\text{Mg}$ を選ぶ。( )<sub>sp</sub>はサンプル中の同位体の濃度比を、( )<sub>std</sub>は標準試料中の同位体の濃度比を示す。1000倍して表現する(単位は%, パーミル)のは通常

同位体効果が小さいためである。Mg, Si, Oには、たまたま3種の同位体が存在する(Mg: 24,25,26; Si: 28,29,30; O:16,17,18)ので、これら各元素について上記の同位体組成の表現が2組づつ可能である。従ってMgを例にとると $\delta^{26}\text{Mg}$ を横軸に $\delta^{25}\text{Mg}$ を縦軸にとって2次元のグラフに表せる。この図上で、質量依存同位体効果を受けた物質は傾き1/2の直線上を動く。

FUN-CAIの同位体組成をこの図上に表すと、殆どが標準物質(地球)から正の座標方向に位置する。蒸発または凝縮の過程では、移動(相転移)する分子には軽い同位体が多く、そのため前相に残る分子には重い同位体が濃縮していく。したがってこれらCAIは"蒸発し残り"の固体または(蒸発が融点以上で起こった場合には)液体であると考えられる。ではどの程度の蒸発、即ち元の物質質量に対して何%蒸発した結果、残り物(蒸発残渣)に50パーミル近い正の同位体効果が現れるのであろうか。

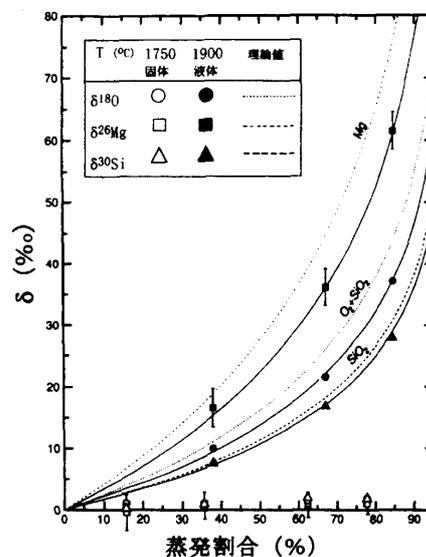


図3 カンラン石の蒸発による蒸発残り試料の同位体組成。横軸は蒸発前の質量に対する蒸発量の割合(%)を、縦軸はO, Mg, またはSiの同位体組成(%)を表す。液体のカンラン石のデータは黒塗り、固体のデータは白抜きで示す。実線はデータの回帰曲線、また3つの点線は各々の元素について図中の原子・分子を蒸発種と仮定した場合の同位体組成変化の理論曲線を示す。液体カンラン石の実験値が理論曲線に近いこと、固体カンラン石の同位体組成が殆ど変化しないことに注目。(Davis et al., 1990の図を改変)。

同位体効果を調べやすいカンラン石 (forsterite) について、真空蒸発の実験を行い、蒸発割合の関数として蒸発残渣のMg, Si, Oの同位体組成の変化を調べたのが図3である[3]。標準の同位体組成を出発点として、蒸発残渣が+数10パーミルの同位体組成に達するにはカンラン石の元々の約9割が蒸発しなければならない。CAIの化学組成はカンラン石ではないが、平均の太陽系元素存在度に近いコンドライト全岩(その約75%がMg, Si, Oである)を出発物質として真空蒸発を行うと、約95%の蒸発段階でCAI組成の蒸発残渣が得られる[4]。実際にコンドライト全岩組成を出発点とした同位体質量分別実験でも[5]カンラン石同様の結果が得られた。

FUN-CAIでは、Mg, Si, Oの質量依存同位体効果に相互に明瞭な正の相関がある。これもまたカンラン石の蒸発実験で再現された。図4には $\delta^{26}\text{Mg}$ を横軸に $\delta^{30}\text{Si}$ を縦軸にとって、FUN-CAIおよび若干個の正常CAIの同位体組成(小点)と実験データ(大丸)を示す。全般にCAIのデータが実験値よりもSi同位体組成値の低い傾向があるが、これは恐らくCAIの源物質が地球の同位体組成に比べて僅かに負の値を持っていたためであろう。また唯一、負のMg同位体組成(-10‰)を

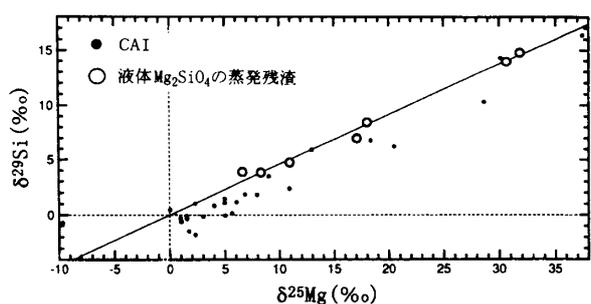


図4 カンラン石の蒸発による蒸発残り試料の同位体組成(白抜き大丸)と実在のCAIの同位体組成(黒点)。横軸は $\delta^{26}\text{Mg}$ または $\delta^{26}\text{Mg}/2$ を縦軸は $\delta^{30}\text{Si}$ または $\delta^{30}\text{Si}/2$ を表す。実線は蒸発残り試料の回帰直線を示す。実験試料でもCAIでも $\delta^{26}\text{Mg}$ と $\delta^{30}\text{Si}$ に比例関係があることが判る。これらの関係からCAIが星雲中で高温蒸発を経験して生き残った物質であることが推定される。図中 $\delta^{26}\text{Mg} = -10\%$ (負の値)のCAIは、蒸発で生じたガスからの凝縮物と考えられる。(Davis et al., 1990の図を改変)。

持つCAIは凝縮に特徴的な非常に細粒の組織をもっており、蒸発で生成したガスからの凝縮相と考えられる。FUN-CAIでは酸素同位体もまたMg, Si同位体と正の相関を示すが、酸素には他の正常なCAI同様の非質量依存効果が同時に被っているためやや複雑となる。

上記のような同位体分別効果は蒸発の際に出発物質の温度を融点以上に保った場合のみ生じた。融点以下の温度で固体から蒸発させた場合には、蒸発割合を増やしても蒸発残渣には殆ど全く同位体組成の変化がなかった(図3の下方に並ぶデータ)。このようなサンプルを緻密に調べてみると、表面の僅か $10\mu\text{m}$ の薄い層だけが、+10%以上になっていることが判明した。これは、固体では元素の拡散速度が液体の場合よりも数桁小さくなるために、蒸発によって表面に濃縮した重い同位体が内部に充分拡散して全体の濃度を上げるよりも先に表面層が蒸発してしまうためと理解される。これを固体内の拡散律速による蒸発という。

蒸発による同位体分別がRayleighの方程式

$$R = F^{\beta-1}$$

に従うとして、理論的に同位体組成の変化を求めることができる。ここで $R = (A/A)_{\text{sp}} / (A/A)_{\text{start}}$ は出発物質に対するサンプルの同位体比、 $\beta = (A/A)_{\text{gas}} / (A/A)_{\text{liq}}$ は液相に対する蒸発ガスの同位体比を、Fは蒸発開始時に比べて当該元素の液相に残っている割合を表す。蒸発では表面から離脱するガス分子の平均速度の差が同位体分別の原因と考えることにより、 $\beta$ の値として、異なる同位体を含んだ分子の質量の比の平方根をとる。Mg元素の場合、 $^{24}\text{Mg}$ に対する $^{26}\text{Mg}$ の分別は、仮に蒸発する分子が単体のMgであれば、 $\beta = (24/26)^{1/2} = 0.9608$ となる。Si元素の場合、前節で予言した蒸発分子は $\text{SiO}_2$ であるから、 $^{28}\text{Si}$ に対する $^{30}\text{Si}$ の分別は、 $\beta = (60/62)^{1/2} = 0.9837$ となる。O元素の場合、 $\text{SiO}_2$ と $\text{O}_2$ の形で1:1の割合で蒸発するならば、 $^{16}\text{O}$ に対する $^{18}\text{O}$ の分別は、 $\beta = \{ (60/62)^{1/2} + (32/34)^{1/2} \} / 2 = 0.9769$ となる。こうして予測された同位体組成は図3に点線で示

すが、実験データと整合的である。ここで述べた以外の分子種(例えばSiOなど)を蒸発分子として計算を行うと、実験データを説明しなくなる。

このようにカンラン石の蒸発機構に予測された分子種の組み合わせは同位体分別をも説明するわけだが、最近これに矛盾する実験結果が出た[6]。Nicholsらはカンラン石の真空蒸発-質量分析を行い、SiO<sub>2</sub>ではなくSiOがSiを含む蒸発分子として圧倒的に多いことを示した。両者が正しいとすれば、次のような可能性が考えられる。蒸発過程は通常複数の素過程からなると考えられている。表面の化学結合が切れた後、分子はまず表面の吸着位置に移動し、そこから気相へ脱離するという3ステップでは、いずれのステップが最も遅い(即ち律速する)かによって事情が異なる。気相への脱離過程が律速ならば、同位体分別の原因となる分子は直接の質量分析で同定できるであろう。一方、化学結合の切断過程が律速ならばこの段階で関与した分子が同位体分別の主体となるが、もし分子の表面移動時に分解反応などが生ずれば、気相へ脱離する時の分子は異なるとよい。すなわち、

$2\text{SiO}_2$  (反応直後)  $\rightarrow 2\text{SiO} + \text{O}_2$  (吸着位置)  $\rightarrow$  脱離のステップを踏んでいるとすれば、蒸発の律速段階つまり同位体分別に直接関わる分子がSiO<sub>2</sub>であっても、表面から剥がれてくる分子はSiOということになる。

筆者らは最近、水素とカンラン石の反応実験(次節で詳述する)においてもカンラン石の真空蒸発実験で求めた同位体分別効果と全く同じ結果を得た。このことは、一見矛盾に見える。なぜならば、水素とのカンラン石の反応速度は真空蒸発速度の約3桁も大きいので、本質的に熱分解反応の真空蒸発とは蒸発機構が異なると推定され、従ってSiO<sub>2</sub>分子が両反応の素過程に共通するとは考えにくいからである。しかし、測定された同位体分別効果は両方共にSiO<sub>2</sub>を示しているように見える。この矛盾を解く一つのアイデアは、水素との反応実験ではSiO<sub>2</sub>ではなくSiOOHが反応の素過程に関与していると仮定するものである。SiO<sub>2</sub>とSiOOHは質

量的には殆ど変わらないので、 $\beta$  の値として  $(60/62)^{1/2} = 0.9837$  の代わりに、 $(61/63)^{1/2} = 0.9840$  になるだけであり、実験的には殆ど区別がつかない。

再び隕石のMg, Si, Oの同位体の問題に話を転じると、FUNという特殊なCAI以外では質量依存同位体効果は殆ど見られない。このことは、大部分の隕石物質が蒸発作用を受けていないか(化学組成の多様性からこの選択枝はありそうもない)、または蒸発が固体状態(融点以下の温度)から生じたことが推定される。もう一つの可能性は、蒸発が気相と凝縮相の間でほぼ平衡を保ちながら生じたというものである。平衡では凝縮率が蒸発率に等しくなり、蒸発で生成した軽い同位体に富むガスは凝縮過程でも同様に軽い同位体を含む分子から選択的に凝縮するために、結局気相と凝縮相の同位体の差は消失する。これら二つの可能性のいずれもが、大部分の隕石が質量依存同位体効果に欠如する原因となりえた。

#### (b) 非質量依存同位体効果

この効果についても若干述べておこう。酸素は金属元素とペアを作り岩石中では最も存在量の大きい元素である。多種類の隕石物質・地球・月など今まで分析した限りのサンプルについて、それらの同位体組成は $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{17}\text{O}$ の図上(本号の比屋根論文を参考)において固有の位置を占める。しかしそれらは全く独立ではなく、相互に質量依存同位体効果と非質量依存同位体効果によって関連しているように見えるものが多い。その図上で際立つのは、一群のCAIとコンドリユールの同位体組成が作り出す傾きがほぼ1の直線である。仮にこの直線上にのる同位体組成が同じ直線上の別の点から進化したものとすれば、同位体の質量差(16に対して17は1, 18は2だけ異なる)に依らない分別効果が生じたことになり、これを非質量依存同位体分別と呼ぶ。

しかし実際のこの傾き1の直線の起原については論争中である。一説[7]では直線の下端( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{17}\text{O}$ 共に-50%付近)と上端( $\delta^{18}\text{O}$ ~+10%,  $\delta^{17}\text{O}$ ~+5%)の物

質の化学的混合によって生じたものであり、下端の起原は純粋の $^{16}\text{O}$ のみを含む物質または下端に等しい同位体組成を持つ物質が原始太陽系に混入したと考える。上端は太陽系の平均物質の同位体組成とみる。一方、非質量依存同位体効果とする説は上端を出発点として、原始太陽系内でのある化学反応過程で生じた効果とするものである。傾き1の分別を起こす化学反応として、 $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$  (再結合)； $\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  (再結合)； $\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$  (同位体交換)などが実験的に確認されている[8]。

「混合説」は、 $^{16}\text{O}$ の過剰があれば他の多くの元素にも同じ星を起原とする同位体異常が現れるはずだが、それらが見つかっていないことが最大の難点である。一方、非質量依存同位体効果と考えた場合上記例に見るように気体の原子酸素が関与しているが、原子酸素は星雲では極く微量の成分であり、太陽系の物質の酸素同位体組成を大きく変えたとは考え難い。また非質量依存同位体効果は固体のCAIに存在するのであってガスではない。そこで筆者は固体の凝縮に関わる反応過程で生じたと予想して新たな実験の準備を進めている。

## 2.5 始原的物質の化学・同位体分別

原始太陽系に浮遊していたであろう星間塵の化学的平均(即ち太陽系の平均組成をもつ固体物質)を使って、高温蒸発の過程で生ずる化学・同位体分別を研究するという方法がある。このような研究は直接的で意義もあると思うが、概して実験条件が制御されていない傾向があり、得た結果についても複雑な系のため解析が不十分であった。にもかかわらず、我々の最終目的は太陽系の始原的物質の化学・同位体分別を根本から明かにすることであり、素過程の研究のみでは大事な点を見逃す恐れがある。このような研究例として、[2]、[9]及びそれらに引用されている文献がある。

筆者のもくろみでは、原始太陽系星雲の物理・化学

条件を精密に制御して蒸発と凝縮実験の行える装置を開発することが先決であり、その実現も遠くない。その上で始原的物質の化学・同位体分別に再度取り組むつもりである。

## 3. 星雲ガスと凝縮相の反応

星雲は真空ではない。円盤状の原始太陽系星雲の太陽に向かう動径方向と星雲の鉛直下向きに当然ながら圧力勾配は正になっていたであろう。圧力の高い所では0.05気圧にも達したと推定されている。星雲に存在する反応性のガスは固体(液体)粒子の蒸発を促進する。この効果は真空蒸発(熱分解による蒸発)に相加するはずである。実験手法については従来法と異なるのでここで詳しく述べよう。

星雲ガスの主成分は圧倒的に分子水素である。水素は還元剤だから基本的に酸化物の惑星物質と良く反応すると予測される。真空技術を使って真空蒸発～部分蒸発～平衡蒸発といった非平衡から部分、完全平衡までのレンジが達成されるように、星雲ガスとの反応においても凝縮相近傍からいかに効果的に生成分子が取り除かれるかの程度に応じて、非平衡～平衡の様々のレンジの蒸発が生じ得る。繰り返すようだが、星雲についての熱力学平衡計算は凝縮相と共存する平衡蒸気圧を与えるだけであり、蒸発の速度と凝縮の速度については、平衡下でそれらが等しくあるべきということ以外は何ら知見を与えない。

実験上の問題は、真空蒸発の時と同様に蒸発と凝縮の絶対速度を分離して測定する方法があるか、である。分離して求めることができなければ、現実の星雲に実験データを応用することは不可能になる。しかしこれは一見困難に見える。何故ならば、反応ガス(水素)を連続的に固体に衝突させると同時に、反応で生じた生成ガスのみを固体表面近傍から分離することは相矛盾するからである。

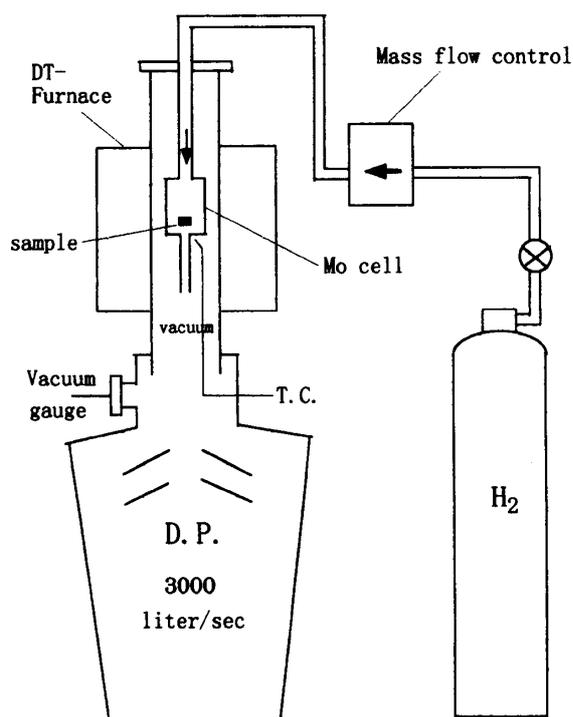


図5 水素ガス-凝縮相の反応装置の概念図。本文参照。

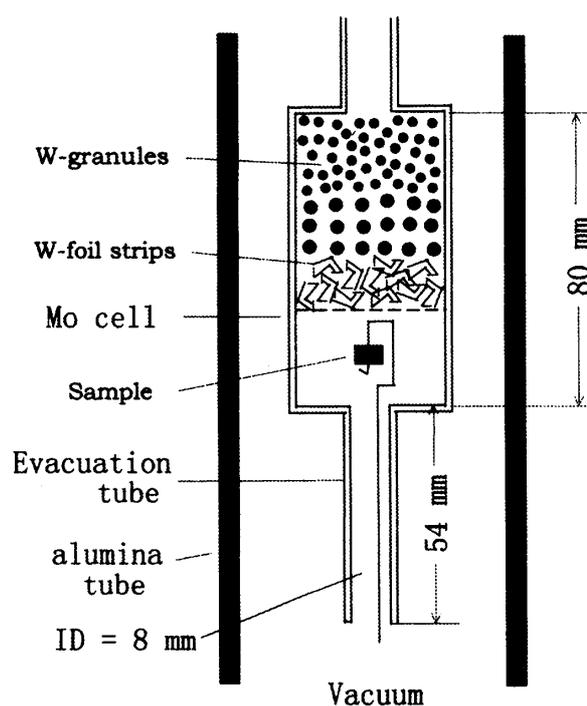


図6 反応容器内の詳細図。本文参照。

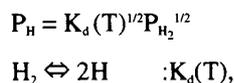
### 3.1 星雲ガス反応装置

実験においては以下のことが達成されねばならない。

- 実験サンプル(固体または液体)とガス( $H_2$ )の温度が等しいこと。
- サンプル近傍のガスの圧力が制御され、既知であること。
- $H_2$ の解離平衡が達成されていること。
- $H_2$ とサンプルの絶対反応速度を求めるために、逆反応即ち凝縮過程を完全に阻止するか、或いは後者の効果を正確に見積もれること。

図5は実験装置の概念図である。分子水素の流量を質量流量制御器で制御して、真空高温炉内の反応容器(モリブデン製)内に連続的に導入する。水素とサンプルは反応し、水素と、生成した蒸気分子は円筒を通して真空中に排気される。図6は反応容器の内部を示す。容器内の上部2/3には細粒の金属タングステン及び細切のタングステン箔が封じてある。水素は上方から流入し、タングステンの隙間を抜けて下に流出する。

その時水素はタングステン表面に衝突して、次式のような解離平衡を達成する。



ここで $K_d(T)$ は平衡定数で温度の関数、 $P$ は分圧を表す。タングステンおよび他の金属表面での水素の解離を調べた研究では、タングステンが最も解離効率が良く、 $\sim 2000K$ では一回の衝突に付き約40%の確率で解離が生ずるといふ。解離で生じた原子水素もまたタングステン表面で再結合を起こす。水素分子または原子は一個につき、下に抜けるまでに粒度 $0.1\sim 1mm$ の細粒タングステンに数百回は衝突するであろう。従って実際にプローブして調べた訳ではないが、解離平衡は不可避である。また水素ガスの温度は多数回の衝突で容器の温度即ちサンプルと等しくなる。本実験の温度 $\sim 1500^\circ C$ では、水素分子の約1/100が水素原子に解離していると計算される。こうして分子・原子水素の

混合ガスがサンプルを吊るした空間に流れ込む。その先は細い円筒の出口となっており、出口の外は3,000 liter/secの巨大な高真空拡散ポンプによって高真空に保たれている。ガスが円筒内壁に衝突する抵抗によりサンプルルームでは真空に比べて圧力差が生ずる。その圧力は円筒のコンダクタンスと質量流量計で制御される水素流量によって決まるので、設計段階で円筒の長さとお内径を精密に工作しておけば圧力が正確に求まる。

図7に見るように、質量流量計を通過する水素の質量は、反応容器の円筒を通して真空中に排気される質量に等しいはずである。このことから、流量計を温度  $T_0$ 、圧力  $P_0$  で通過する単位時間当りの流量を  $f_0$  とした時、温度  $T_1$  の反応容器内のサンプルルームでは圧力  $P_1$  が達成されたとすれば、円筒のコンダクタンスを  $U_k$  として次式が成り立つ。

$$U_k = \frac{d^3}{6L} \sqrt{\frac{2\pi RT_1}{M_{H_2}}}$$

$$\frac{f_0 P_0}{RT_0} = \frac{U_k (P_1 - P_2)}{RT_1} \sim \frac{U_k P_1}{RT_1}$$

ここで、 $R$  は気体定数、 $P_2$  は円筒出口での圧力であるがほぼ0とみなせる。 $U_k$  は流れが分子流の場合には幾何学のみ(円筒部内径  $d$ 、長さ  $L$ )で決まる。 $M_{H_2}$  は水素の分子量である。上式よりサンプルルームでの水素の圧力は次式となる。

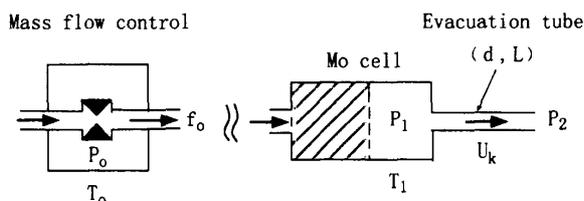


図7 反応容器内の水素圧力 ( $P_1$ ) 決定の原理を示す図。左側は質量調節型流量計の概念図、右側は図6の反応容器を横にした概念図。詳細は本文参照。

$$P_1 = \frac{f_0 P_0 T_1}{U_k T_0}$$

ここで  $P_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $T_0 = 293 \text{ K}$ ,  $d = 0.80 \text{ cm}$ ,  $L = 5.40 \text{ cm}$  である。

上式が使えるためには実験条件は分子流が保証される領域でなければならない。圧力が高まると流れは粘性になる。従って実験可能な水素圧には必ずと限界がある。図8は円筒管を流れる水素のコンダクタンスを  $1500^\circ\text{C}$  の場合に計算した結果である。 $U_p$  は粘性流としてのコンダクタンスを表す。中間圧領域のコンダクタンスは分子流と粘性流の値のほぼ和になる。 $L$  と  $d$  に上記の値を代入し、質量流量計で制御する水素の流量を  $6.7 \text{ cc/min}$ ,  $20 \text{ cc/min}$ ,  $60 \text{ cc/min}$  に設定した場合にサンプルルームで達成されるはずの水素圧を矢印の位置で左から順に示す。本実験システムでは  $P_1 = 6 \times 10^{-4} \text{ atm}$  が分子流として取り扱える限界の圧力となる。それ以上の圧力では、水素分子は円筒管を通過する際に内壁に衝突するほかに分子同士衝突する確率が次第に高くなる。その場合コンダクタンスは

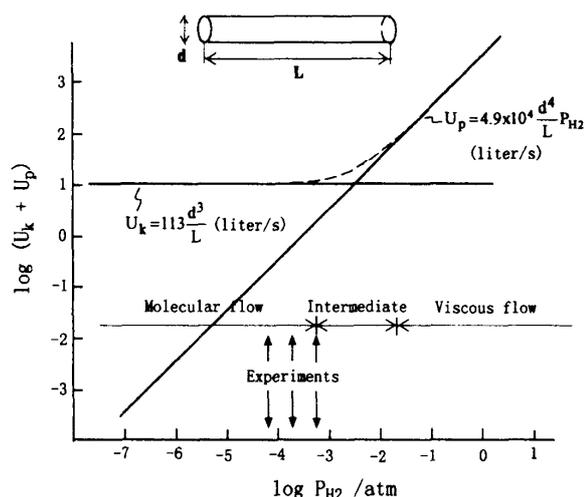


図8 温度  $1773\text{K}$  における反応容器の円筒型出口のコンダクタンスと反応容器内の圧力との関係。 $U_k$  は分子流のコンダクタンス、 $U_p$  は粘性流のコンダクタンスを示す。中間域は両者のほぼ和となる(点線)。実験は分子流のコンダクタンスが適用できる水素圧力についてのみ行った。詳細は本文参照。

圧力にも依存するようになり、 $P_i$ を決定することが難しくなる。勿論、円筒管の大きさを変えれば(細く長くすれば)より高い水素圧でも分子流としての実験が可能である。

反応容器の形状から明らかなように、水素と反応して生じた蒸気は水素同様長い円筒管のためにサンプルルームに一時的に滞留する。その間に蒸気分子はサンプルルーム内壁(Mo製)に衝突し運動の向きを変えてあるものはサンプル表面に衝突するであろう。即ち再凝縮が生ずるはずである。従って実験で測定される正味の蒸発速度 $J_{exp}$ (単位時間・単位表面積当り)は、本来の絶対反応速度 $J_F$ (同左)から再凝縮分 $J_B$ (同左)を差し引いたものに等しい。再凝縮の速度はサンプル近傍の蒸気の圧力に比例するであろう。後者は正味の蒸発速度にサンプル表面積 $A$ を掛けたものに比例する。従って再凝縮速度は $AJ_{exp}$ に比例すると考えられる。比例係数を $\chi$ とおくと、 $\chi$ は円筒の形状因子 $L/d$ および蒸発と凝縮のメカニズムに依存した定数となる。

$$J_{exp} = J_F - J_B = J_F - \chi AJ_{exp}$$

実際の実験では様々の表面積 $A$ をもつサンプルについて $J_{exp}$ を決定する。 $A$ がゼロとなる極限においては再凝縮はゼロとなり、 $J_{exp}$ は求めたい $J_F$ の値に等しくなる。これは上式の $AJ_{exp}$ を $x$ 軸に $J_{exp}$ を $y$ 軸にとった複数のデータの回帰直線の $y$ 切片として求まる。サンプルとして惑星の最も重要な鉱物 $Mg_2SiO_4$ (forsterite)について水素との反応実験を行った。その結果が図9である。各々の直線は異なる水素圧についての実験に対応している。 $y$ 切片として求めた $J_F$ を水素分子と水素原子の圧力の関数として表すと(図10)、水素分子に対しては傾きが1/2、水素原子に対しては傾きが丁度1となった。即ち絶対反応速度は水素分子ではなく水素原子の圧力に比例しているのである。これはどういうことを意味しているのか。水素原子は数密度は分子の1/100以下ではあるが、反応性が極めて高いために反応を完全に支配しているのであろう。本実験での $H_2$ および

$H$ の密度は1気圧よりもはるかに希薄であるために、これらはforsterite表面との間でLangmuir吸着平衡が成立していると推定される。その場合表面に吸着している分子(原子)の密度は気相におけるその分子(原子)の分圧に比例する。 $P_{H_2}=1.9 \times 10^{-4}$  atm ( $P_H=3.9 \times 10^{-6}$  atm)の場合に求めた $J_F$ から、forsterite表面に単位時間当り衝突する $H$ 原子のうち約1/30の割合で $H$ 原子がforsteriteと反応している勘定となる。大部分(29/30)は反応せずに表面から脱離していることになる。従って水素原子の吸着平衡は反応によって殆ど乱されない。

図9から回帰直線の傾きとしての $\chi$ の値は適用した水素圧によって異なることが判る。さらに $\chi$ の値は $P_H$ に逆比例している。これは何を意味しているのか。水素原子との反応で生ずる $Mg$ ,  $SiO$ ,  $H_2O$ 等の蒸気圧は $P_H$ または $P_{H_2}$ に比例するであろう。本実験システムでは $P_H$ と逆比例する可能性のある分子は唯一OHである。OHが逆反応(凝縮)を律速しているならば、低い水素原子圧力下ではOH分子の濃度が上昇するために凝縮反応が促進されてよい。以上のことから、水素とforsterite

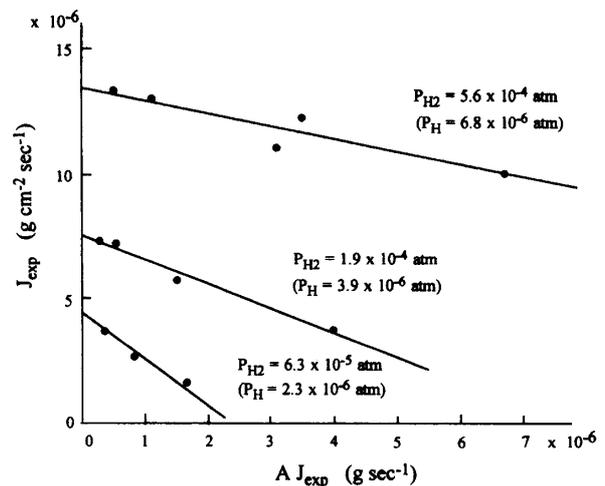


図9 水素とカンラン石の反応実験の結果。T=1773K。  $J_{exp}$ は測定された反応速度 ( $g/cm^2sec$ ) を、 $A$ はカンラン石の表面積(実験前後の平均値)を示す。異なる3つの水素圧力について実験を行った。 $P_H$ は解離平衡から期待される水素原子の圧力である。各々の水素圧について表面積の異なるサンプルを用いることにより、回帰直線の $y$ 切片として水素-カンラン石の絶対反応速度が決定される。詳細は本文参照。

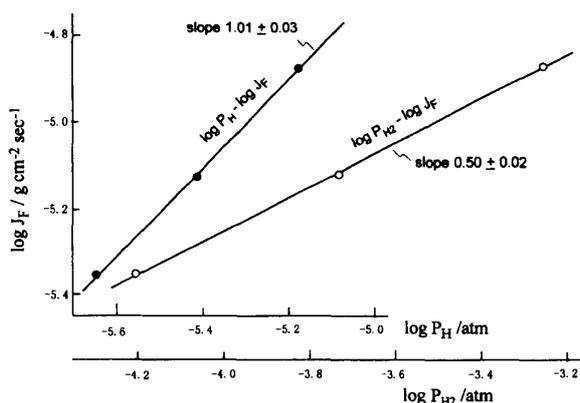
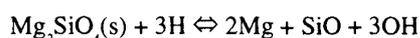
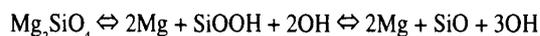


図10 カンラン石の絶対反応速度と水素圧（水素分子及び水素原子）の関係。T=1773K。反応速度は水素原子の圧力に比例することが判る。このことからカンラン石と反応する気体種は水素分子ではなく専ら水素原子であることが推定される。詳細は本文参照。

の蒸発と凝縮の反応は次のようなものと推定された。



ここで前節で懸案の同位体分別効果の問題を解決するために、次のような2段階反応がより実態に近いかもしれない。



### 3.2 星雲での固体粒子の生存

ある簡単な状況を想定する。星雲ガスに1個のある大きさの固体粒子が浮かんでいるとして、星雲ガスの温度・圧力条件下でその粒子がどの程度のタイムスケールで蒸発し尽くしてしまうだろうか。星雲ガスが真空に近い低密度であれば真空蒸発の値が適用される。圧力が増加すれば星雲ガス（水素）と反応して蒸発する割合が高まるであろう。すでにこのような圧力領域での forsterite の蒸発速度は実験的に求めてある。ところがさらに圧力が高まるとどうなるだろうか。実験では、反応容器の壁が邪魔をして蒸気分子を固体表面に押し戻した。周囲のガス圧が高い場合にも実質的な壁となる。つまり固体から生成した蒸気分子は周囲

の星雲ガス分子と衝突して向きを変え、その一部は表面に衝突して再凝縮が起こる。その戻り分だけ固体粒子は水素との絶対反応速度よりも小さな値で蒸発するように見える。これを周囲のガスによる封止効果という。周囲のガスは完全な壁ではなく、蒸気分子のあるものは衝突しながらもその合間を擦り抜けて逃げていく。いわゆる拡散である。封止効果は蒸発がより遅い拡散過程に律速される結果生ずる。一体星雲ガスがどのくらいの圧力になったら封止効果が効いてくるのであろうか。

この効果の目安として、封止による再凝縮速度  $J_c$  を邪魔物のない場合の絶対反応速度  $J_F$  で割った値を「出戻り係数  $f$ 」(come-back coefficient) と定義する。粒子が球であると仮定すると、 $f$  は次式で与えられる。

$$g = \frac{D_{ij}}{\alpha_c r_0} \sqrt{\frac{2\pi m_i}{kT}}$$

$$f = \frac{J_c}{J_F} = \frac{1}{g+1}$$

ここで  $g$  パラメータのうち、 $D_{ij}$  は周囲のガス分子  $j$  の中を蒸気分子  $i$  が拡散する拡散係数、 $\alpha_c$  は表面に衝突する蒸気分子のうち実際に凝縮するものの割合（凝縮係数）、 $r_0$  は粒子半径、 $m_i$  は蒸気一分子の質量、 $k$  はボルツマン定数である。 $D_{ij}$  は、 $i$  と  $j$  の合計の圧力 ( $j$  として水素をとれば、ほぼ星雲の全圧に等しい)  $P$  に逆比例し、また  $i$  と  $j$  の衝突の平均自由行路  $\lambda_{ij}$  に比例する。従って今  $i$  として  $\text{SiO}$  を考え  $T=1800\text{K}$  とすると  $g$  は次のように計算される。

$$g = \frac{6.5 \times 10^{-4}}{\alpha_c r_0 P} = \frac{10.5 \lambda_{ij}}{\alpha_c r_0}$$

$g=1$  の時  $f=1/2$  となり、半分が出戻る勘定になる。 $g < 1$  ( $f > 1/2$ ) であれば封止効果が顕著になる。今簡便のために  $\alpha_c = 1$  (or 0.1) と仮定すれば（定義より1以下ではあるが、実際の値は不明）、 $g=1$  となる時の  $\lambda_{ij}/r_0$  の値

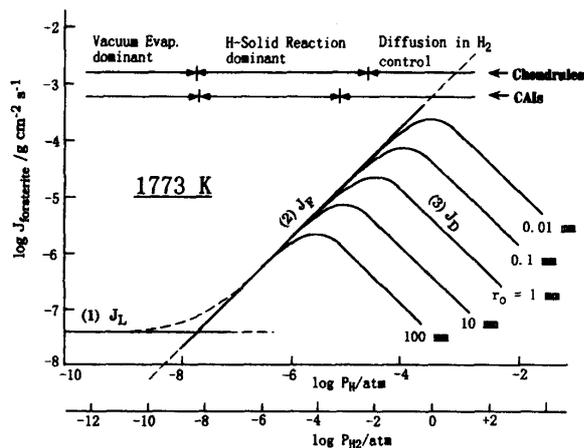


図11 カンラン石の蒸発速度を広い水素圧の範囲について示す。T=1773K。低圧力域では、真空蒸発速度 (Hashimoto, 1990) が、中圧力域では水素との反応速度が支配的となる。それらの中間では両蒸発速度が相加する (点線)。相対的に高圧力域では、水素との反応速度と生成蒸気の水素中の拡散速度が拮抗するために、水素分子による封止効果によってカンラン石表面への蒸気の部分的再凝縮が生ずる。従って蒸発速度はピークを迎えた後、拡散律速となって実質的に減少する。再凝縮率は凝縮係数 (本実験では決定不可能) を1と仮定して計算した。封止効果は蒸発する粒子半径に依存する。ある粒子半径については、水素圧の増加と共に図中 (1) ~ (2) ~ (3) へと蒸発速度が変化する。

は1/10.5 (or 1/105) である。即ち、平均自由行路が粒子半径の約1/10 (or 1/100) よりも短くなると、封止効果は顕著になる。同様に  $r_p P = 6.5 \times 10^{-4}$  (or  $6.5 \times 10^{-3}$ ) atm·cm 以上で封止効果が顕著になる。

図11は星雲ガス (主に  $H_2$ ) の圧力の関数として forsterite の蒸発がどのような過程によってコントロールされるかを表したものである。封止効果は  $a_c=1$  を仮定して計算してある。星雲ガスの圧力が  $10^{-8}$  atm 以下では真空蒸発が勝ち、それ以上では水素原子との反応が蒸発速度を決めている。forsterite の粒子半径に応じて拡散律速による封止効果が現れ始める圧力が異なる。半径100mm以上の粒子では  $10^{-4}$  atm 以下で始まり、圧力の増加と共に蒸発速度は減少する。その理由は絶対蒸発速度は  $P_H$  ( $P_{H_2}^{1/2}$ ) に比例して増加するが、再凝縮速度は全圧  $P$  ( $\sim P_{H_2}$ ) に比例するため、封止効果の方が勝つからである。

CAIの典型的サイズを10mmとすれば、CAIの蒸発

に対する封止効果は  $10^3$  atm 以上で顕著になる。約1桁小さいコンドリュールでは、 $10^2$  atm 以上で顕著になる。再凝縮率が高まるということは、蒸発と凝縮が釣り合い始めることであり、平衡に近づく。従って次の重要な結論が導かれるかも知れない。CAI (コンドリュール) が星雲の  $10^3$  atm ( $10^2$  atm) 以上の圧力で蒸発の過程で生成したとすれば、星雲ガスと平衡になったであろう。ただしこの計算では  $a_c=1$  を仮定したので、 $a_c$  の真の値が求まっていない現状では平衡となるべき圧力のしきい値については全く断定はできない。再凝縮率を決定できる新たな実験システムを作る必要がある。

ここまでの考察は、着目した一個の粒子が無限の星雲に独立に存在した場合である。実際には多数の粒子が共存し、一方の蒸発で生じた蒸気分子は他方に到達し、衝突・再凝縮を引き起こすと考えられる。また有限空間の星雲では、粒子の蒸発により次第に蒸気が満ちて平衡に達するであろう。このような現実の一見の複雑さも素過程の組み合わせとして理解すれば大して困難な問題ではないが、ここではこれ以上は深入りしない。

ここで述べた水素-固体反応は、星雲での最も重要な反応について研究したつもりだが、星雲には水素以外にも反応性に富むガスが存在し、それらは特に蒸発の逆の過程、即ち凝縮において決定的な役割を果たすかもしれない。今回の実験装置は、凝縮に関与するであろうガス種を制御しきれていない。これを可能にする装置を現在考案中である。

### 3.3 星雲化学における固体粒子の役割

固体粒子が星雲のガスに与える影響について述べよう。もし固体粒子が存在しなければ宇宙に分子水素が存在しないだろうという話は有名である。2つの水素原子から水素分子が出来るためには衝突後に余分のエネルギーをどこかに捨てなければならない。それが出来なければ、僅か1, 2回の振動後に水素は再解離するであろう。一方、水素分子は出来てしまえば安定

である。1分子当りの解離エネルギーとして、4.75eVも必要だからである。

固体表面は原子・分子に吸着場所を提供するが、そこでは次のような多くの役割を担っている。まず、原子や分子同士を気相では実現できない長時間のあいだ接近させておくことができる。またそれらの反応の活性化エネルギーを減少させる触媒効果がある。さらに反応が生じた場合には、そのエネルギーの捨て所として格子振動のエネルギーに転化してしまう。従って、十分な数の固体粒子がガスと共存するか否かは星雲の化学に大きく影響すると考えられる。もし充分であれば、原子水素と分子水素の間に解離平衡が成立するであろうし、星雲全体も化学平衡になり易いであろう。不充分の場合、星雲の圧力や温度が急に変わった時これらのパラメータに依存する解離平衡はその変化に追いつけないことがあり得る。

我々は高温では気相は化学平衡に達するものと無意識に決めつけているが、そのような状況は全ての化学反応が固体の入れ物の中で行われるという地上実験に特異なのである。上記の水素-固体反応実験では水素原子が反応をコントロールすることが解った。従って、星雲が水素の解離平衡に近いか遠いかによって固体粒子が反応で蒸発してしまうか生き残るかが決まる。一方では、水素の解離-再結合の効率は星雲で固体粒子表面がどれくらい利用できるかによる。同様の議論が星雲の化学に重要な多種の原子・分子にも当てはまるであろう。前節に関連して、特に $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{OH}+\text{H}$ の間での解離平衡は $\text{OH}$ の供給源として固体物質の凝縮において重要である。

もし気相がUVや宇宙線による電離によって多少でもイオンを含むようなことがあれば、状況は大きく変わる。イオンは中性の原子・分子に比べて圧倒的に大きな反応断面積を持つので、気相を短いタイムスケール内で定常状態の組成に達せしめるであろう。しかし、その場合単に効率が良いというだけではなく、気相の構成を熱力学から予想されるものから根本的に変え

てしまうことが考えられる。原始太陽系星雲の10AU以遠の外縁部では低密度のため銀河宇宙線が貫いたかもしれない。相川ら[10]は星雲円盤の外縁部におけるイオン、中性ガス、固体(氷)を含めた反応ネットワーク解析を行った。それによると、星雲円盤に元々大量に存在したであろう $\text{CO}$ と $\text{N}_2$ は僅か100万年で殆どが $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCN}$ などに変化してしまう。これらの凝縮温度は比較的高いので、氷へと凝縮して彗星として太陽系に残ったと予想される。実際の彗星には、酸化的な分子( $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ )と還元的な分子( $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ )の共存が観測されている。このような結果は中性の原子・分子のみを考慮した化学モデルには現れない。

## 4. ダイナミックな視点

ここまで主に速度論的な視点で星雲の化学・同位体分別を見てきた。しかしそれでは十分でない。次の基本的な質問に答えていない。(1) 星雲においてガスと凝縮相の間の分別を引き起こした本当の物理的状況は何なのか？(2) 分別を完了するために、どうやって固体がガスから実効的に分離を達成したのか？伝統的な分別モデル(例えば平衡凝縮論)は固体が分離するまで星雲は平衡状態にあったと仮定するだけで、それ以上は問わない。この筋を追っても無駄であろう。現実の原始星雲円盤の天文観測に基づいた星雲のダイナミックな進化の描像が必要である。その上で(1)と(2)の検証可能なモデルを構築し、そこに化学・同位体分別の速度論を適用することにより、実際の隕石物質のデータとの比較において初めて原始太陽系の実態が明らかになる。

近年銀河系に存在する原始星のより詳細な観測が可能となり、原始星近傍から両極方向に漏斗状に巨大な物質の流れが生じている(双極分子流)ことが解ってきた。原始太陽近傍の高温下でプロセスされた固体(液体)粒子がこの流れに乗って太陽系星雲の遠くまで運ばれ惑星や隕石の構成要素となった可能性が

すでに幾人かの理論家によって提唱されている。本研究等で明かになった化学・同位体分別の速度論と新たな星雲のダイナミックモデルの結合を達成するチャンスが到来した。

## 参考文献

- [1] Grossman, L., 1972 : *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 597.
- [2] Hashimoto, A., 1990 : *Nature* 347, 53.
- [3] Davis, A. M. et al., 1990 : *Nature* 347, 655.
- [4] Hashimoto, A., 1983 : *Geochem. J.* 17, 111.
- [5] Wang, J. et al., 1994 : *Lunar Planet. Sci.* XXV, 1457.
- [6] Nichols, R. H. et al., 1998 : *Meteoritics & Planet. Sci.* 33, A115.
- [7] Clayton, R. N. et al., 1973 : *Science* 182, 485.
- [8] Thiemens, M. H., 1996 : in *Chondrules and the Protoplanetary Disk*, pp.107.
- [9] Wang, J. et al., 1999 : *Geochim. Cosmochim. Acta*, in press.
- [10] Aikawa, Y. et al., 1997 : *Ap. J.* 486, L51.