# スピネル形成真空実験から探るプレソーラー スピネルの起源

# 原田 真理子<sup>1</sup>, 瀧川 晶<sup>2</sup>, 橘 省吾<sup>3</sup>, 永原 裕子<sup>1</sup>, 小澤 一仁<sup>1</sup>

2012年3月23日受領, 2012年4月25日受理.

(要旨) 始源的コンドライト中からプレソーラースピネル(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)とプレソーラーコランダム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の 両者が発見されている事実は、晩期型巨星周囲のガス中において、コランダムと、ガス中のマグネシウムお よび酸素との反応によるスピネル形成が完了しなかった可能性を示唆する。本研究では、1420-1650 ℃に おいてコランダムとガス中のマグネシウム・酸素との反応によるスピネル形成実験を行い、その反応速度を 求めた.実験の結果、過飽和比約10において、スピネル形成表面反応の効率を表す反応係数が約0.002であ ることがわかった.この結果を星周環境におけるスピネル形成に適用し、晩期型巨星近傍において凝縮した コランダムは、恒星近傍でのガス放出速度が極めて遅い場合(~0.001 km/s)を除き、必ずしもスピネルに変 化しないことを示した.コランダム粒子半径(>1 µm)が大きい場合にも必ずしもスピネルに変化しない. これは、コンドライト中のプレソーラースピネル、プレソーラーコランダム両者の存在と調和的である.

#### 1. はじめに

恒星進化の終焉段階にある晩期型巨星の大気は、球 殻状に拡大して星間空間に放出され、この過程で恒星 は質量の大半を失う.冷却する質量放出風中で形成さ れ、星間空間に放出された固体微粒子(ダスト)の一部 は、分子雲に取り込まれ、新しい恒星・惑星系の材料 ともなる.始源的コンドライトのマトリクス中から発 見されるプレソーラー粒子は、太陽系物質と著しく異 なる同位体比から、太陽系形成以前に赤色巨星や超新 星などの進化末期の恒星の周囲で形成され、太陽系形 成過程での変質を受けずに生き残ったものと考えられ ている[1-3].プレソーラー粒子の存在は、我々の太陽 系の原材料が進化末期の恒星周囲で形成されたダスト であった直接の証拠であり、太陽系形成以前の情報を 保持するプレソーラー粒子の形成過程の理解は、太陽 系材料物質形成の理解へつながる.

現在までに炭化物,酸化物,ケイ酸塩などのプレソ

- 2. 京都大学大学院理学研究科
- 3. 北海道大学大学院理学研究院

ーラー粒子が発見されている(e.g., [2]). このうちプレ ソーラー酸化物として最もよく発見されているものが コランダム $(Al_2O_3)$ であり、次いでスピネル $(MgAl_2O_4)$ 、 ヒボナイト(CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)も発見されている (e.g., [2]). 太陽系元素存在度をもつ系の平衡凝縮を考えると、コ ランダムは高温ガスの冷却過程において最初に凝縮す る鉱物であり、スピネルは、コランダムの凝縮温度よ りおよそ300 K低温で形成すると予想される[4]. アル ミニウム(Al)はより低温でシリケイトに取り込まれ るため、平衡条件ではコランダムやスピネルなどの酸 化物としては残らないと考えられる.しかし、プレソ ーラースピネルとプレソーラーコランダムの両方がコ ンドライト中から発見されていることに加え、プレソ ーラースピネルのMg/Al比のばらつき(0.5-0.13)や. 化学量論比(0.5)よりもMg/Al比が小さい粒子が多く 存在することが報告されており[5]、スピネル形成は 非平衡条件下で起こったと考えられる. 星周環境にお けるスピネル形成過程としては、気相からの直接凝縮、 あるいはコランダムやヒボナイト、メリライト (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>)などの鉱物とガスの化学反応が考えられ る、平衡凝縮計算では、高温ガスの冷却に伴い、コラ

<sup>1.</sup> 東京大学大学院理学系研究科

harada@astrobio.k.u-tokyo.ac.jp

ンダムが晶出し、その後、ヒボナイト、メリライトが 安定相となる.スピネルが安定相となるのはさらに低 温であり、平衡凝縮の場合には晶出反応はヒボナイト、 メリライトとマグネシウムおよび酸素ガスとの反応で ある.この反応はヒボナイトやメリライトからケイ素 やカルシウムを分離する過程を含む複雑な反応となる. 対して、残存するコランダムに酸素ガスとマグネシウ ムガスが反応してスピネルを形成する反応

 $Al_2O_3(s) + Mg(g) + O(g) = MgAl_2O_4(s)$ (1)

は、カルシウムやアルミニウムを含まない簡潔な反応 である.加えて、プレソーラー酸化物粒子に占めるコ ランダムやスピネルの割合は非常に高いのに対し、プ レソーラーヒボナイトの発見数は少数であり、プレソ ーラーメリライトに関しては発見されていないため [1,2]、本研究では、スピネル形成過程としてコランダ ムを材料物質とする(1)の反応に注目する.

実際の星周環境におけるスピネル形成反応の進行の 度合いを議論するためには、物理化学条件が時間と共 に変化する質量放出風中でのスピネル形成速度を理解 することが不可欠である、 星周環境において、 スピネ ル形成反応を律速する可能性があるのは、反応ででき たスピネル層内の元素拡散.または界面(スピネル-気 相境界またはスピネル-コランダム境界)でのスピネ ル形成過程(Mg, Oの供給フラックスに比例)である. これまでコランダムとマグネシウム、酸素の反応によ るスピネル形成実験はセラミクス科学の分野で数多く 行なわれており、MgO固体-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体反応(e.g., [6-9]), 1気圧酸化的および還元的条件でのMgOからの 蒸発気体とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体との反応[10,11]などの研究例が ある.いずれの実験においても、スピネル層内の元素 拡散が律速過程であることが報告されているが. 星周 環境のような低圧条件ではガスからの材料供給フラッ クスに依存する界面反応がスピネル形成反応を律速す る可能性がある.

本研究では、星周環境を模擬した低圧条件における コランダムと気体のMg, Oの反応によるスピネル形 成実験を行い、その反応律速過程および速度を求め、 晩期型星周に存在するコランダム粒子がどの程度スピ ネルに変化しうるか見積もることにより、プレソーラ ーコランダム、プレソーラースピネルの形成条件を考 察する.



図1:スピネル形成実験概念図.

# 2. スピネル形成実験

スピネル形成実験は抵抗加熱式真空炉を用いて行っ た.酸化マグネシウム粉末を固めたペレット(直径5 mm,高さ3-6 mm)を底に入れた一端とじアルミナ 管(外径10 mm,内径6 mm,高さ42 mm)を真空炉 に設置し,真空条件下でアルミナ管全体を加熱するこ とで,アルミナ管の底の酸化マグネシウム粉末を蒸発 させ気体の発生ガス源とし,アルミナ管の内壁面と, ガス中のマグネシウム,および酸素の反応(式(1))に よるスピネル形成を調べた(図1).

真空炉内は、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ を用いて、~10<sup>-4</sup>Paまで排気し、加熱には炉内に設 置したタングステン・メッシュヒーターを用いておよ そ1420-1640 ℃の温度範囲で実験を行なった.

実験は低温(1420-1470 ℃),中温(1590 ℃),高温 (1640 ℃)の3種類のスピネル形成温度で行った(表1). 管の底をX= 0,管の口をX=1として規格化したア ルミナ管の高さXとしたとき,X= 0, $X_1$ ~0.25, $X_2$ ~0.5, $X_3$ ~0.75, $X_4$ ~1の各高さ(図1)にニッケル線(融 点1455 ℃),鉄線(融点1535 ℃),またはロジウム線

获未IT.					
ガス温度[℃]	スピネル形成温度[℃]				宇殿時間「レ」
$T_0$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	天映时间[11]
1530	1470	1470	1450	1420	165, 455, 530, 695, 1437
1680	1590	1590	1590	1590	24, 48, 68, 84, 287
1740	1640	1640	1640	1640	6, 14, 24, 48
	ボス温度[℃] T <sub>0</sub> 1530 1680 1740	ボス温度[℃] T <sub>0</sub> T <sub>1</sub> 1530 1470 1680 1590 1740 1640	ボス温度[℃] スピネル形) <u>T<sub>0</sub> T<sub>1</sub> T<sub>2</sub></u> <u>1530 1470 1470</u> <u>1680 1590 1590</u> <u>1740 1640</u>	<pre>ボス温度[℃] スピネル形成温度[℃] T<sub>0</sub> T<sub>1</sub> T<sub>2</sub> T<sub>3</sub> 1530 1470 1470 1450 1680 1590 1590 1590 1740 1640 1640</pre>	<pre>ボス温度[℃] スピネル形成温度[℃] T<sub>0</sub> T<sub>1</sub> T<sub>2</sub> T<sub>3</sub> T<sub>4</sub> 1530 1470 1470 1450 1420 1680 1590 1590 1590 1590 1740 1640 1640 1640</pre>



100µm –

図2:スピネル形成温度1590℃,68時間の実験後のアルミナ管断 面.アルミナ管内壁面を覆うようにスピネル層が形成した. 上)X~0.9,中)X~0.7,下)X~0.3(EDS組成マップと 二次電子像の合成図).

とグラファイト(共融点1657  $\mathbb{C}$ )を設置し,金属の溶 融が起こる炉の設定温度を調べることで,アルミナ管 内部の温度キャリブレーションを実施した.アルミナ 管内壁面の温度  $T_1 - T_4$ は,低温の実験条件では管の 高さ方向に50  $\mathbb{C}$ 程度の温度勾配が存在し,管の下部 ほど高温であったのに対し,中温・高温条件では等温 的であった.ガスが発生する管の底(X=0)の温度  $T_0$  は管内壁面の温度よりも高く,各実験条件においてそ れぞれ,1530℃,1680℃,1740℃であった(表1).

実験後の試料はダイヤモンドカッターを用いて切断 し、アルミナ管内壁に形成した反応層の断面及び表面 を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-7000-F)およびエネルギー分散型X線分光(EDS)で 観察・定性分析を行い、また反応層の組成分析は電子 線マイクロアナライザ(EPMA, JXA8900)を用いて行 った.

#### 3. 結果

すべての条件において、実験後のアルミナ管内壁表 面に反応物が形成し、EDSを用いた組成分析により、 反応物はスピネルであることがわかった(図2).また. いずれの実験温度についても、管の底部から中部(お よそ*X*=0-0.6)にかけて、スピネルが層となってアル ミナ管内壁を覆い、このスピネル層は管の底から離れ るにしたがって薄くなることが確認された(図3).ス ピネル層の厚みは、管下部(X~0.1)から上部(X=0.7 -0.8)までなだらかに減少するが、10ミクロン以下の 厚さのスピネル層は観察されず。管上部付近(X~ 0.9)では5-10ミクロン程度の大きさのスピネル粒子 が部分的に形成されるのみであった.また、本実験条 件では、管口付近(X~1.0)でスピネルは形成しなか った. 図4に3つの実験温度におけるスピネル層の厚 みと実験時間の関係を示す. すべての実験条件, およ び、スピネルが層状に形成したすべての高さで、スピ ネル層の厚みは時間に対して線形に増加し、その増加 率(スピネル形成速度)はガス源に近いほど大きかった.

EPMAを用いて反応層の組成を分析した結果,反応層は化学量論組成よりもマグネシウムに乏しいスピネルであることがわかった.反応層の平均組成は1420-1470℃,1590℃,1640℃においてそれぞれ, Mg075Al216O4, Mg052Al232O4, Mg046Al236O4であり,高



図3:各実験条件におけるスピネル層の厚みと管底からの距離との関係. 左から低温(1420-1470℃),中温(1590℃), 高温(1640℃)条件,シンボルの違いは実験時間の違いを表す(1640℃,48hA, B, Cは異なる3回の実験). いずれの 実験条件についても,スピネル層は管の底から離れるにしたがって薄くなることが確認された.



図4:スピネル層の厚みの時間変化. 左から低温(1420-1470℃),中温(1590℃),高温(1640℃)条件,シンボルの違い は管底(ガス源)からの距離の違いを表す.スピネル層の厚みは時間に対して線形に増加し,その増加率(スピネ ル形成速度)はガス源に近いほど(Xが小さいほど)大きい.

温で形成したスピネルほどマグネシウムに乏しかった. Roy et al.(1953)[12] による MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の 相図においても、コランダムと平衡共存するスピネル は高温ほどマグネシウムに乏しく、その傾向と調和的 である.

# 4. スピネル反応係数

本実験ではスピネル層の厚みが時間に比例して増加 することがわかった.これは,層厚が時間の1/2乗に 比例して増加する拡散律速[6-11]ではなく,表面や界 面でのスピネル形成が律速(界面反応律速)となってい ることを示す.以下,界面反応律速によるスピネル反 応を議論する.

管内での気体分子の平均自由行程は管のサイズと比 較して充分大きく,管内は分子流条件下にあると考え



図5:スピネル形成反概念図.単位時間・単位面積あたりに壁面 に衝突するマグネシウム原子数Fに対し反応係数α(α< 1)をかけたαFが壁面に取り込まれ、スピネル層を拡散し、 スピネル・コランダム境界で反応する.マグネシウムイオ ンの移動に対し、電荷のつりあいを保つように、コランダ ム側からはアルミニウムイオンがスピネル層を拡散し、ス ピネル・気相境界で反応する.



図6:アルミナ管の底からの距離と反応フラックス(スピネル形成速度)の関係. 左から低温(1420-1470℃),中温 (1590℃),高温(1640℃)条件. 式(4)のフィッティング(破線)により,反応係数αはそれぞれ0.0017,0.0027,0.0027 と求められた.

られる.管の底でMgOペレットから供給されるマグ ネシウムと酸素が,管内を管口に向かって定常拡散す ると仮定する.気相中のマグネシウムと酸素の一部は, 管の内壁面に衝突し,スピネル形成反応に関与する.

これまでに行なわれたスピネル形成実験 [6.8.9.11] では. 形成されたスピネル層内でのアルミニウムイオ ンとマグネシウムイオンの相互拡散(図5)が反応律速 過程であると報告されている。これは、スピネル中の 酸素イオンの拡散速度がマグネシウムイオンとアルミ ニウムイオンの相互拡散速度に対し遅いため[13].ス ピネル形成反応はマグネシウムイオンとアルミニウム イオンの相互拡散により起こるが、この相互拡散速度 が界面反応速度よりも遅いことに起因する。本研究に おいては律速過程が表面や界面でのスピネル形成であ るため、スピネル層内での拡散種が何であろうと反応 速度とは無関係であるが、管内壁面でマグネシウムイ オンがとりこまれ、アルミニウムイオンと相互拡散す ることにより、コランダム層・スピネル層境界、およ びスピネル層・気相境界でスピネルを形成すると考え る(図5)

界面律速反応速度は単位時間・単位面積あたりに壁 面に取り込まれるマグネシウム原子数(反応フラック ス)に等しい.単位時間・単位面積あたりにアルミナ 管壁面に衝突する気体分子数(衝突フラックス)をFと すると、反応フラックス $F_{cond}$ はこれに反応係数 $\alpha$ ( $\alpha$ <1)をかけて $F_{cond} = \alpha F$ と表すことができる(図5). 反応係数 $\alpha$ は、結晶表面での原子間ボンドの切断、 表面吸着原子の拡散、反応層結晶格子への取り込み、 吸着原子の表面からの離脱といった一連のプロセスを すべて加味した反応障壁をあらわす.

ĉ

アルミナ管内のマグネシウム分圧をp,スピネルの 平衡蒸気圧(スピネルと平衡共存するマグネシウム分 圧)を $p_{eq}^{sp}$ とすると、ヘルツ・クヌーセン式より反応フ ラックス $F_{cond}$ は、

$$F_{cond} = \alpha F = \frac{\alpha (p - p_{eq}^{sp})}{\sqrt{2\pi MRT}}$$
(2)

と表される. Mはマグネシウムの原子量, Rは気体定数, Tは温度である. 気体分子の定常拡散が起こる管内部の気相マグネシウム原子数の時間変化は式(3)のように書き表される.

$$\frac{n}{\partial t} = \frac{D}{x_0^2 RT} \frac{\partial^2 p}{\partial X^2} - \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi MRT}} \frac{1}{2\pi a} (p - p_{eq}^{sp})$$
(3)

nはマグネシウムガス分子数, pはマグネシウムガス 分圧, Xは管の長さ(x<sub>0</sub>=42 mm)で規格化した管の底 からの距離を表す. Dは拡散係数であり,分子流条件 では管の内径aを用いて次のように表される.

$$D = \frac{2a}{3}\overline{v} = \frac{2a}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{4}$$

式(3)の右辺第一項は、酸化マグネシウムペレット の蒸発により供給されるマグネシウムガスが、管の高 さ方向に拡散する効果を表す。右辺第二項は、単位時 間あたりにスピネル形成反応により失われるマグネシ ウム原子数である。マグネシウムがコランダムに取り 込まれるときの反応係数とスピネルからマグネシウム が気相に放出される場合の反応係数は別の値を取って も構わないが、本研究では二つが等しいと仮定して議 論する.

定常を仮定(式(3)の左辺が0)して式(3)を解くと,

高さXにおけるマグネシウムガスの分圧と平衡蒸気 圧の差は,

$$p - p_{eq}^{sp} = A \exp\left(\frac{x_0}{a} \sqrt{\frac{3\alpha}{16\pi}X}\right) + B \exp\left(-\frac{x_0}{a} \sqrt{\frac{3\alpha}{16\pi}X}\right)$$
(5)

となる.ここで定数A, Bは, 管の底(X=0)および管 の口(X=1)におけるマグネシウム分圧(p<sub>0</sub>, p<sub>1</sub>)と平衡 蒸気圧(p<sup>⊕</sup><sub>eq.0</sub>, p<sup>⊕</sup><sub>eq.1</sub>)を境界条件として用いて求められる. 管の底X=0におけるマグネシウム分圧p<sub>0</sub>は, 酸化マ グネシウムペレットの蒸発速度と管内部のコンダクタ ンスから求められる.また, 管の口X=1におけるマ グネシウム分圧p<sub>1</sub>は, 反応せずに管から出て行く単位 時間・単位面積あたりのマグネシウム原子数から見積 もられる. 管から出て行くマグネシウム原子数は, 酸 化マグネシウムペレットの蒸発量から管への凝縮量 (スピネル形成量)を差し引くことで求める.以上より, ある地点Xにおける反応フラックスは,

$$F_{cond}(X) = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi MRT}} \Big( A \exp(\nu\sqrt{\alpha}X) + B \exp(-\nu\sqrt{\alpha}X) \Big)$$
(6)

$$A = -\frac{(p_0 - p_{eq,0}^{sp})\exp(-\nu\sqrt{\alpha}) - (p_1 - p_{eq,1}^{sp})}{\exp(\nu\sqrt{\alpha}X) - \exp(-\nu\sqrt{\alpha}X)}$$
(7)

$$B = \frac{(p_0 - p_{eq,0}^{op})\exp(v\sqrt{\alpha}) - (p_1 - p_{eq,1}^{op})}{\exp(v\sqrt{\alpha}X) - \exp(-v\sqrt{\alpha}X)}$$
(8)

$$\nu = \frac{x_0}{a} \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \tag{9}$$

となる.

実験で得られたスピネル層の厚みの時間変化(図 4)から求められる反応フラックスを式(6)に適用し、 スピネル形成の反応係数αを求めた.フィッティン グは各実験温度について、スピネル層が形成し、かつ 酸化マグネシウムペレット表面位置より高いXの範  $\boxplus (X = 0.2 - 0.5(1420 - 1470 \ ^{\circ}C), X = 0.2 - 0.6(1590 \ ^{\circ}C),$ *X*=0.2-0.7(1640 ℃))に対して、管に温度勾配が存在 する場合にはそれを考慮し、フィッティングを行った. その結果, 1420-1470℃, 1590℃, 1640℃の形成温 度における反応係数αはそれぞれ、0.0017、0.0027、 0.0027と求められた.これは、コランダムに衝突する 気体分子のうち、0.2-0.3%程度の分子しかスピネル 形成に関与していないことを意味する.熱力学的計算 により求められるスピネルの平衡蒸気圧*p*<sup>sp</sup>と,式(5) から求められるマグネシウム分圧 pの比から, 過飽和 比 $S=p/p_{eq}^{sp}$ が求められる、反応係数 $\alpha$ を求めたXの範 囲における過飽和比Sは、各実験温度において、およ

そ15-13(1420-1470 ℃), 16-9(1590 ℃), 16-6 (1640℃)と計算された.

## 5. 星周環境におけるスピネル形成反応

実験で求めた反応係数を用いて星周環境におけるス ビネル形成反応の進行の度合いを見積もり,発見され ているコランダム,スピネル両者のプレソーラー酸化 物について,その起源を考察する.晩期型巨星周囲に おいて高温で凝縮したコランダム粒子が周囲のガスと 反応してスピネルが形成する場合,恒星から放出され たガスやダストはシェル状に拡大しながら冷却する. ここでは,実験で求めた反応係数を用いて,晩期型巨 星周囲で高温ガスから凝縮したコランダム粒子が,拡 大に伴い温度とガス密度が低下する質量放出風中で, ガス中のマグネシウム,および酸素と反応してスピネ ルを形成するときの反応の進行程度を見積もる.

半径rのコランダム粒子の周囲のマグネシウム分圧 がp, ガス温度がTであるとき,単位時間あたりにコ ランダム粒子と反応しスピネルを形成するマグネシウ ム原子数は,反応係数α,スピネル形成反応の平衡 蒸気圧 p<sup>20</sup><sub>2</sub>を用いて以下のように書き表される.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\alpha (p - p_{eq}^{sp})}{\sqrt{2\pi MRT}} 4\pi r^2 \tag{10}$$

ガス温度T,マグネシウム分圧pは,晩期型巨星の質 量放出風モデル[14]の結果(中心星光度10<sup>4</sup>L<sub>0</sub>,中心星 質量1M<sub>☉</sub>,中心星温度2400 K)を用い,恒星から離れ るにしたがって指数関数的に減少するものとする(中 心星からの距離2-4R\*(R\*: 中心星半径)で温度1200 -800 K. マグネシウム分圧10<sup>-9</sup>-10<sup>-11</sup>Pa). 平衡蒸気 圧 p<sup>sp</sup><sub>eq</sub>は,温度 T において H, O, Mg, Al が太陽系元素 存在度[15]で存在していると仮定して求める、過飽和 比(S=p/pea)が1になり、スピネルが熱力学的に安定 となる温度でスピネル形成がはじまるとすると、恒星 から約2.4恒星半径の距離(約1050 K)に対応する。従 って、スピネル形成は、恒星から放出されるガスが加 速される領域より恒星近傍の低速度領域で起こると考 えられるので、 コランダム粒子の移動速度として一定 速度v=0.001-0.1 km/s[16.17]を仮定する. 太陽系元 素存在度ではマグネシウム量がアルミニウム量に対し 十分大きく、コランダムがすべてスピネルに変化した 場合もMgガスは5%程度しか減少しないため、本計 算においてはスピネル形成反応によるマグネシウム分 圧の低下は考慮しない. 恒星からの距離に対する式 (10)を時間に対して積分して求めたスピネル形成量か ら, コランダム粒子がスピネルに変化した度合い(反 応率)が求められる(ここでは生成するスピネルは化学 量論組成であると仮定する).

スピネルの反応係数 $\alpha$ , 異なる質量放出風速度(v = 0.001-0.1 km/s), コランダム粒子半径(r = 0.5-1  $\mu$ m)を変数として, コランダムがスピネルに変化した割合を計算した結果を図7に示す. コランダムがス ピネルに変化するタイムスケールは,  $\alpha$ , 1/v, 1/r に比例するため, このタイムスケールを表す変数とし て $\beta$ を以下のように定義する.

$$\beta = \left(\frac{\alpha}{0.002}\right) \left(\frac{\nu}{0.001 \text{[km/s]}}\right)^{-1} \left(\frac{r}{1 \text{[}\mu\text{m]}}\right)^{-1} \tag{11}$$

スピネルの反応係数  $\alpha$  は温度依存性をもち、実験条件より低温の星周環境ではより小さな値をとる可能性があり、また水素や水蒸気の金属元素との量比などのガス組成に依存する可能性もあるが、ここでは実験で得られた値に近い0.002を用いた。計算の結果、恒星近傍での質量放出風速度やコランダム半径が小さい場合( $v \le 0.001$  km/s または $r \le 1$   $\mu$ m)には $\beta > -1$ となり、コランダム粒子はスピネルに完全に変化するのに対して、質量放出風速度やコランダム半径が大きく(v > 0.001 km/s またはr > 1  $\mu$ m)、 $\beta < -1$ となる場合には、コランダムがスピネルに変化するより先に



図7: 晩期型星質量放出風においてコランダム粒子がマグネシウム・酸素ガスと反応しスピネルを形成する割合(黒色線)と、スピネル形成の反応速度(灰色線). β>~1ではコランダム粒子はスピネルに完全に変化するが、β<~1ではコランダムはスピネルに完全には変化しないで反応が終了する.</p>

周囲のガスの温度圧力が低下し,コランダムはスピネ ルに完全には変化しないで反応が終了することがわか った(図7).また、本条件で予想される界面律速反応 速度と、先行研究[5]により求められた拡散速度を低 温側に外挿して推定した拡散律速反応速度を比較した ところ、星周環境での反応条件においては、スピネル 層内のマグネシウム拡散は充分に速く、拡散律速にな らないことも確認された.

この計算結果から、カイネティクスの効果を考慮す ると、コランダム粒子がスピネルに変化する度合いは 質量放出風速度やコランダム粒子半径に依存してさま ざまに変化し、質量放出風速度やコランダム粒子半径 が大きい場合には、スピネル形成反応が完了しないこ とが予想される、このことから、コンドライト隕石中 のプレソーラーコランダムとプレソーラースピネルの 両者の存在を説明することができる. また. 隕石中に 発見される化学量論組成をとらないプレソーラースピ ネルは、スピネルとコランダムが共存する粒子の形成 から説明されうる.スピネルとコランダムが共存する プレソーラー粒子は未だ発見されていないが、これに は個々のプレソーラー粒子を詳細に分析した研究が少 ないことも影響している可能性がある.計算結果から は、脈動するひとつの晩期型巨星の質量放出風中にお いても放出条件の変化に応じて、コランダム、スピネ ル、両者の共存状態など、さまざまな酸化物ができる ことも示唆される。ただし、本実験で用いたアルミナ は1 µm サイズより大型の多結晶体であるため, 1 µm サイズのコランダム粒子を用い. 温度やガス組成も星 周環境に近づけたスピネル形成実験による確認も、今 後必要である.

#### 6. まとめ

本研究では星周条件でのスピネル形成反応の効率を 議論するため、低圧(~10<sup>-4</sup> Pa)、高温(1420-1640 ℃)条件下でスピネル形成実験を行い、コランダムと、 固体の酸化マグネシウムを蒸発源とするガス中のマグ ネシウム、および酸素との反応により、スピネルが形 成することを確認した、コランダム表面に形成したス ピネル層の厚みは時間に線形に増大し、反応が界面反 応で律速されていることがわかった、ガス源で発生し たマグネシウム気体分子・酸素気体分子が定常拡散す ることで、コランダム表面へマグネシウム気体分子・ 酸素気体分子が供給されていると仮定し、スピネルの 反応係数 $\alpha$ が、0.0017(1420-1470 °C, S = 15-13)、 0.0027(1590 °C, S = 16-9)、0.0027(1640 °C, S = 16 -6)と求められた、反応係数が温度依存性・ガス組成 依存性を持つ可能性はあるが、星周条件に近い低圧・ 高温条件下では、コランダム表面に衝突する気体分子 のうち、およそ0.2-0.3%のみがとりこまれ、スピネ ルを形成することがわかった、

実際の晩期型巨星周囲におけるプレソーラースピネ ルの形成を議論するため、実験により得られた反応係 数αを用いて、星周環境におけるスピネル形成反応の 進行の度合いを見積もった、その結果、実際の拡大・ 冷却する星周シェルにおいて想定される温度・圧力条 件, 質量放出風速度範囲, およびコランダム粒子半径 に対して、反応の速度論効果を考慮すると、恒星近傍 での質量放出風速度およびコランダム粒子半径が小さ い場合 ( $v \le 0.001$  km/s または  $r \le 1$   $\mu$ m) にはコラン ダムが完全にスピネルに変化するが、逆にそれらが大 きい場合 (v > 0.001 km/s またはr > 1  $\mu$ m)にはスピ ネル形成反応がほとんど進まない場合もありうること がわかった. すなわち、さまざまな放出条件の晩期型 巨星において、もしくは脈動するひとつの晩期型巨星 周囲の放出条件の変化に応じて、コランダム粒子は条 件によっては必ずしもスピネルに変化しない.これは、 プレソーラースピネルとプレソーラーコランダムとの 両方が発見されている事実と調和的である.

# 謝 辞

実験試料の観察に関する試料準備や装置使用に関し て,吉田英人氏にご協力いただきました.また,大久 保彩氏には試料準備・観察を補助していただきました. 本稿に対し,査読者の方には有益な指摘をしていただ きました.ここに記して感謝申し上げます.

## 参考文献

- [1] Zinner, E. K., 2007, ToG 1, 16.
- [2] Nguyen, A. N. et al., 2007, ApJ 656, 1223.
- [3] Nittler, L. R. et al., 1997, ApJ 483, 475.
- [4] Wood, J. A. and Hashimoto, A., 1993, GCA 57, 2377.

- [5] Choi, B.-G. et al., 1998, Science 282, 1284.
- [6] Whitney, W. P. II and Stubican, V. S., 1971, J. Phys. Chem. Solids 32, 305.
- [7] Mackenzie, K. J. D. and Ryan, M. J., 1981, J. Mater. Sci. 16, 579.
- [8] Zhang, P. et al., 1996, Metall. Mat. Trans. A 27A, 2105.
- [9] Watson, E. B. and Price, J. D., 2002, GCA 66, 2123.
- [10] Navias, L., 1961, J. Am. Ceram. Soc. 44, 434.
- [11] Carter, R. E., 1961, J. Am. Ceram. Soc. 44, 116.
- [12] Roy, D. M. et al., 1953, Am. J. Sci. 251, 337.
- [13] Van Orman, J. A. and Crispin, K. L., 2010, Rev. Miner.& Geochem. 72, 757.
- [14] Woitke P., 2006, A&A 452, 537.
- [15] Ferrarotti, A. S. and Gail, H.-P., 2002, A&A 382, 256.
- [16] Heras, A. M., and Hony, S., 2005, A&A 439, 171.
- [17] Sogawa, H. and Kozasa, T., 1999, ApJ 516, L33.