

## 蒸発にともなう元素・同位体分別における逆反応の役割

## The role of back reaction on the chemical and isotopic fractionation in evaporation

# 永原 裕子[1], 小澤 一仁[2]

# Hiroko Nagahara[1], Kazuhito Ozawa[2]

[1] 東大・理, [2] 岡山大・固地センター

[1] Geol. Inst., Univ. Tokyo, [2] ISEI

蒸発過程における元素と同位体の分別挙動をモデルと実験により検討した。モデルでは化学量論的に蒸発する2成分系における元素、同位体分別の時間発展を理論的に検討した。逆反応の効果が顕著な条件で揮発性元素が蒸発する場合に同位体分別と元素分別はデカップリングする。実験においてはクヌッセンセルのオリフィスサイズを変化させることでセル内部の蒸気圧を変化させ、逆反応の程度のことなる蒸発による化学・同位体分別の程度を見積もった。コンドライトの珪酸塩部分の部分融解状態でのアルカリ元素の蒸発は、大きな元素分別係数と大きなペクレ数の場合に期待される変化を示す。

蒸発と凝縮は太陽系星雲における化学分化・同位体分別をもたらした主要な過程である。しかしコンドライトからは揮発性に基づく元素分別は様々なスケールでみだされるが、同位体分別はほとんど見出されない。また月は揮発性元素の著しい減少が知られているが、Kの同位体分別がないことが明らかになっている。これらの事実が表すことの物理的意味を明らかにするため、蒸発や凝縮過程における元素と同位体の分別挙動をモデルと実験により検討した。ここでは実験データの豊富な蒸発についてのみ検討をおこなった。

化学量論的に蒸発する2成分系における元素、同位体分別の時間発展を理論的に検討した。このモデルの最大の特徴は、他成分系凝縮相の蒸発の進行にともなう増加する逆反応の効果を取り扱っている点にある。重要なパラメータは、初期状態における全ダスト量、ガス/ダスト比、元素分別係数、同位体分別係数、蒸発ペクレ数(=蒸発速度\*サイズ/拡散係数)である。一般的には元素が非平衡過程によって分別する場合には同位体分別と元素分別がカップリングすると考えられやすいが、著しく揮発性の高い元素でデカップリングする場合がある。その条件は2つあり、1つは揮発性が高く拡散がきわめて遅い元素が真空中または低圧で蒸発する場合である。もう1つは逆反応の効果が顕著な条件で揮発性元素が蒸発する場合である。ダスト量が化学平衡を到達するよりはるかに乏しい場合でも揮発性の高い元素の場合はデカップリングがocこりうる。その効果は固体中の拡散係数が小さい場合にはさらに顕著となる。

蒸発過程における逆反応の役割を定量的に見積もるため、予備的な実験をおこなった。クヌッセンセルのオリフィスサイズを変化させることでセル内部の蒸気圧を変化させ、蒸発にともなう化学・同位体分別の程度を見積もることを目的としている。クヌッセンセルは小さなオリフィスのあいた容器で、内部は平衡蒸気圧にきわめて近い圧力で満たされ、オリフィスサイズに応じたガスが流出するため、流出量から平衡蒸気圧が推定できる。オリフィスが十分小さい範囲では内部はほぼ平衡蒸気圧で満たされるが、オリフィスサイズが容器サイズ、物質の蒸発速度に比して一定以上のサイズになると流出量が過大となり内部は平衡以下の蒸気圧となる。したがってオリフィスサイズの変化で、平衡蒸気圧にある条件から真空蒸発の条件までを連続的に変化させることができる。Jirin 隕石(H5)の珪酸塩部分の粉末を出発物質として用い、1300°C、30分から10

時間の実験をおこなった。容器は白金パイプ、内径2.8mm、オリフィスサイズは0.25mmから2mmまでのほか、完全に閉じたもの、完全に開口したもの、のあわせて10種類を用いた。

30分の実験の結果、閉じた容器のものは内部はほぼ均質、開口容器のものはアルカリはほとんどすべて蒸発し、ほぼ均質なガラス組成である。そのほかの実験残渣は斑状組織を呈し、斑晶鉱物はかんらん石、輝石である。で、部分融解程度は20-30程度、ガラスは容器内で組成勾配を持ち、表面に近いほどNa, K, Fe, Siにく、Al, Caに富む。これは蒸発速度に対し拡散速度が小さいため(比較的大きなペクレ数)融解程度が低いことがその原因である。この系の実験温度においてはAl, Na, Kは完全に液相濃集元素であり、Alは著しく難揮発性であるため、Na/AlおよびK/Al比が揮発性成分の蒸発程度のよいインディケーターとなる。表面付近のNa/Alはオリフィスサイズの増大とともに低下する。ガラス中のAl, Ca量から推定した蒸発程度は35程度、Na, Kの蒸発程度はオリフィスサイズの小さいものでは数程度、オリフィスの大きいものでは70-80程度である。クヌッセン法による容器のクローキング係数とオリフィスサイズから容器内のNa分圧を推定すると、オリフィスサイズが0.25mmから1mmに変化すると、Na分圧は1/5に減少し、流出速度は5倍に増大する。開口容器ではその分圧は1mmオリフィスの場合の1/4程度に小さい。オリフィスサイズに依存するこれらの差は逆反応の程度の違いで説明される。実験結果をモデルと比較すると、大きな分別係数と大きなペクレ数の場合の蒸発挙動としてよく説明される。これらの結果を天然に適用すると、コンドライトにみられる同位体分別をとまなわないアルカリ元素の減少は、蒸発速度が大きいため、系が平衡となるために必要なダスト量よりはるかに小さなダスト量でも元素は分別し同位体は分別しない、

ということで可能であることがわかった。