

炭素質隕石と宇宙塵の赤外分光

大澤 崇人¹、鍵裕 之¹、長尾 敬介¹

1. 隕石の赤外分光分析

赤外分光分析は分子の結合状態、特に有機官能基の同定を行う上で強力な分析手段であり、様々な研究分野で利用されている。惑星科学の分野では、中赤外領域における隕石の赤外吸収、反射スペクトルの包括的報告がいくつか報告されている[1-3]。

始源的隕石である炭素質コンドライトは2～20wt%の水を含んでいることが知られている。分子水、もしくは水酸基のO-H結合の持つ大きな双極子モーメントは強い赤外吸収を示すため、隕石中の水を赤外分光分析を用いて検知することができる[e.g. 4, 5]。

このように、隕石に関する赤外分光分析の報告は比較的多く存在しているのに対し、宇宙塵、惑星間塵に関する実験報告は少ない[6]。しかし、宇宙塵中の含水鉱物や有機分子を検出する目的で赤外分光が利用できることは十分に期待できる。こうした背景から、本研究では炭素質コンドライトと南極宇宙塵中の有機化合物の検出を試みた。結果的に有機物の検出は困難であったが、O-H基の吸収バンドに着目することにより、炭素質コンドライトと宇宙塵中の水に関する有益な情報を得た。特に、炭素質コンドライトと宇宙塵の測定結果の比較から南極宇宙塵の熱史に関する有益な制約条件を与えた。また、炭素質コンドライトの分類に関して、赤外吸収スペクトルの立場から新たな提言を行った。本論文ではこれらの多面的分析結果から、赤外分光分析が惑星科学の分析方法として有用

であり、様々な情報を引き出せることを示したい。

2. 測定方法

宇宙塵は極めて微小であり(直径約100 μm 以下)、KBrを粉末にして粉末試料を混合希釈して測定する、所謂KBr錠剤法で透過スペクトルを測定することはできない。そこで今回は一組のType IIaダイヤモンドアンビルの間に試料をはさんで潰し、赤外光が透過する程度に十分薄くした後、一方のダイヤモンドを干渉縞の発生を防ぐために取り外し、顕微赤外法による測定を行った(以下、ダイヤモンドプレス法、図1)。Type IIaダイヤモンドは赤外領域に高い透過率を持つ、窒素を含まない純粋なダイヤモンドである。この方法の妥当性を検証するために、同一の隕石(ここではMurchisonを用いた)をKBr法で測定して本方法とスペクトルを比較した結果、まったく同一のスペクトルが得られた。この新しい方法は直径20 μm 程度の極めて微小なサンプルでも測定可能であるだけでなく、操作が非常に簡単であるという利点がある。今回の測定では、炭素質コンドライトは宇宙塵と比較を行うため、隕石を細かく砕いた後にマトリックスだけを選択的に測定した。

¹ 東京大学大学院理学系研究科附属地球化学実験施設

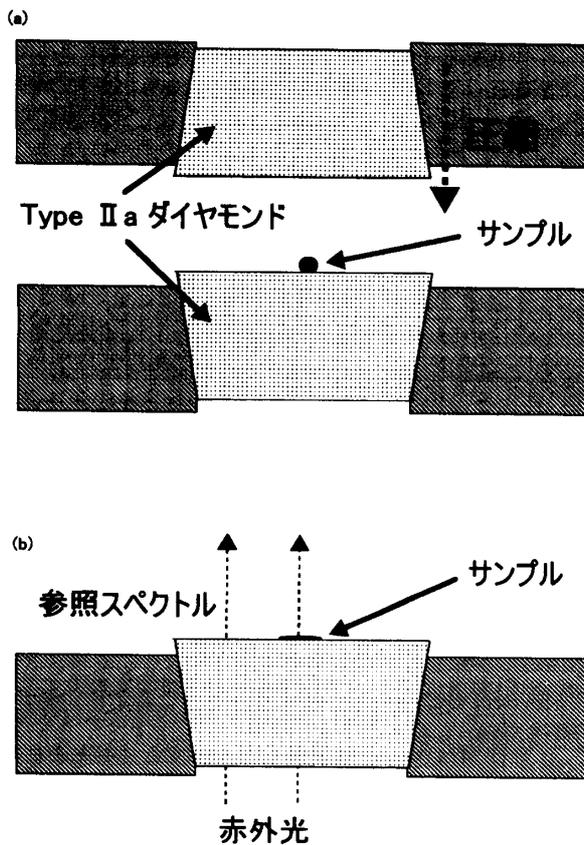


図1 ダイヤモンドプレス法 (a) 圧縮時 (b) 測定時

3. 炭素質コンドライトの赤外吸収スペクトル

図2に本研究で測定をおこなった炭素質コンドライトの赤外吸収スペクトルを示す。いずれのコンドライトの場合も1000 cm^{-1} 付近にSi-O伸縮振動に相当する強い吸収を持っている。また、Allende以外の5つのコンドライトは3400 cm^{-1} 付近に幅が広く強い吸収を持っている。これはO-H伸縮振動に相当する。また、1640 cm^{-1} に見える鋭い吸収はH-O-H変角振動である。この結果が明確に示している事実は、Allende (CV3)が非常にドライな状態であるのに対し、CI、CM2、CR2、CO3といった隕石が豊富な水、もしくは含水鉱物を含んでいる点である。CI、CMといった炭素質コンドライトの種類の違いは基本的に隕石の化学的組成に由来しているのであるが、それは同時に隕石の母天体の相違に対応していると考えられている。

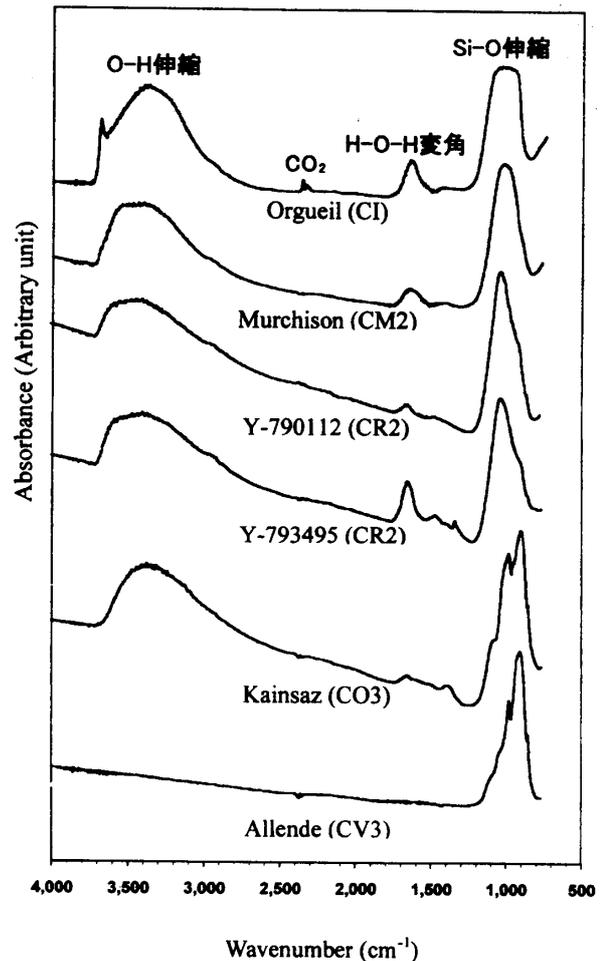


図2 炭素質コンドライトの赤外吸収スペクトル

つまり隕石種の相違は隕石学上重要であり、隕石母天体の形成史と顕著に結びついているのである。

3400 cm^{-1} 付近に見えるO-H伸縮バンドは、水のいくつかの存在状態の混合としての吸収である。例えば液体の水は約3400 cm^{-1} に幅の広い吸収を示すが、それは3220 cm^{-1} の対称伸縮振動と3445 cm^{-1} の逆対称伸縮振動を含む[7]。我々は炭素質コンドライトのO-H伸縮バンドは主に3つの吸収に分解されると考えた。すなわち3400 cm^{-1} 付近の幅広い吸収、3600 cm^{-1} 付近の比較的鋭い吸収、そして3685 cm^{-1} の非常に鋭い吸収である。もし水が結晶格子に固定されず、他の水分子や鉱物表面に水素結合している場合は、結果として3400 cm^{-1} 付近に広い吸収を示す[8, 9]。3600 cm^{-1} 付近に見える吸収は結晶に固定された水和物に

よるものであろう。Murchison(CM2)、Y-790112(CR2)、Y-793495(CR2)の3つの炭素質隕石は、上に述べた2つの吸収によって成り立っている。一方、Kainsaz(CO3)は3400 cm⁻¹付近の吸収しか持っていない。

O-H基が水素結合を持たず孤立した状態であるならば、O-H伸縮振動バンドは非常に鋭いピークとして高波数域に現れる[10]。3685 cm⁻¹に現れるこの鋭い吸収は今回測定した隕石のうち、Orgueilしか持っていない。この吸収は蛇紋石などの含水鉱物が持っているピークと完全に一致している(図3)。このピークの高さからOrgueil中の蛇紋石の量を見積もろうという試みもなされたことがあるが[11]、もしこの吸収が蛇紋石によるものだと考えると、蛇紋石を含むはずのCMコンドライト中になぜこの吸収が見られないのかは謎である。いずれにせよ、CIコンドライトにのみ3685 cm⁻¹の吸収があるというのが一般的事実だとすれば、赤外吸収スペクトルの測定が炭素質コンドライトを分類する最も簡便な方法として利用できることを意味している。簡単にまとめると、赤外吸収スペクトルの観

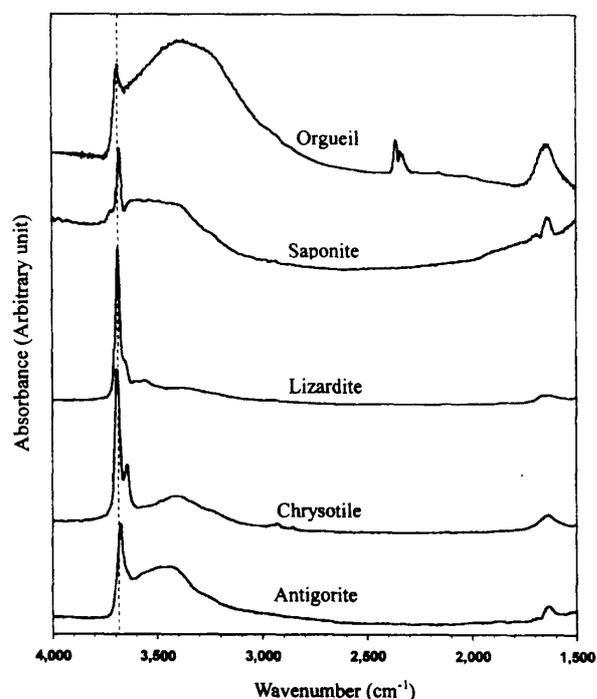


図3 Orgueil隕石、Saponite、蛇紋石(Lizardite、Chrysotile、Antigorite)の赤外吸収スペクトル。4つの鉱物のスペクトルデータは[9]より。

点から炭素質コンドライトは3つに分類できる。すなわち、3685 cm⁻¹に特徴的の吸収を持つCI、3600 cm⁻¹と3400 cm⁻¹に吸収を持つCMとCR、そして3400 cm⁻¹のみに吸収を持つCOである。これらはそれぞれの隕石中の水(水素)の存在状態の違いに相当しており、隕石母天体の形成史と関係しているのだろう。

狭山隕石は最近日本で発見された炭素質隕石のひとつである[12]。この隕石の初期分析として赤外吸収スペクトルを測定した結果を図4に示す。明らかなO-H伸縮振動が見られるが、Orgueilに特徴的な3685 cm⁻¹の吸収は持っていない。当初この隕石はその概観等からCIコンドライトかもしれないと考えられた。しかし我々はこの初期分析において赤外吸収スペクトルがCM2もしくはCR2に似ておりCIとは異なる点から、この隕石はおそらくCMかCRに分類されるだろうと予測した。現在では酸素同位体組成の測定結果から、この隕石はCM2に分類されることがわかっている。先に述べた簡便な炭素質コンドライトの分類法は、この結果から判断すると妥当かもしれない。隕石の分類は隕石母天体の生成と進化を紐解く上で重要であるため、赤外分光法の利用は隕石の初期分析方法として有用だと言える。

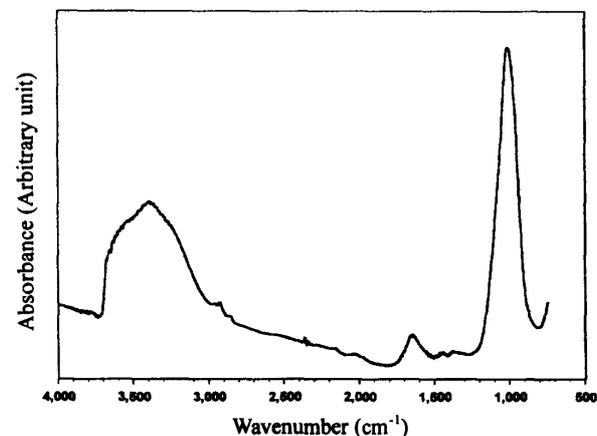


図4 狭山隕石の赤外吸収スペクトル

4. 南極宇宙塵の赤外吸収スペクトル

現在までに南極宇宙塵に関する赤外吸収スペクトルの報告は我々の報告以外存在しない[13, 14]. 今回測定した南極宇宙塵の赤外分光分析の結果を図5に示す. 本研究では赤外吸収スペクトルを測定した後に希ガスの測定も連続して行っているが, その結果はここでは省略する. 南極宇宙塵はCMコンドライトに近い鉱物組成を持っており[15], 希ガスの組成も大量の太陽ヘリウムとネオンを持っているものの, 重い希ガスはコンドライト的組成を示す[16]. このような背景から推察すると, 南極宇宙塵の赤外吸収スペクトルはCMコンドライトに近いものになるだろうと予想される. しかし図5から明らかなように, 宇宙塵はMurchison(CM2)のスペクトルとは異なり, O-H伸縮振動をほとんど示さない. F97AC017とF97AC019の2つのサンプルでわずかにその痕跡が確認される程度である. この原因

は宇宙塵が大気圏に突入した際に受ける加熱の影響であると考えるのが最も妥当であろう. ちなみにF97AC019は分析した試料の中で最もヘリウム濃度が高く, 揮発性元素であるヘリウムが水と同様の挙動をしていたことを示している. そこでMurchison隕石を用いた瞬間的加熱実験を行い, 果たしてどの程度の温度の加熱で脱水が起こるのかを確認した. 数値シミュレーションによると宇宙塵が最大温度で加熱される時間はわずかに2秒以下なので[17], 直径100 μm ほどのMurchison隕石のマトリックスのかけらを白金坩堝の中に入れ, 電気炉の中で30から60秒間加熱する方法を取った. この実験ではわずか30秒たらずの間に温度はほぼ平衡に達してしまうので, 加熱シミュレーション実験としては妥当だと思われた. この結果, 30秒の結果と60秒の結果は全く同一であり, この時間オーダーでは脱水効率が加熱時間に依存しないことが判明したため, 図6には30秒の結果のみを示

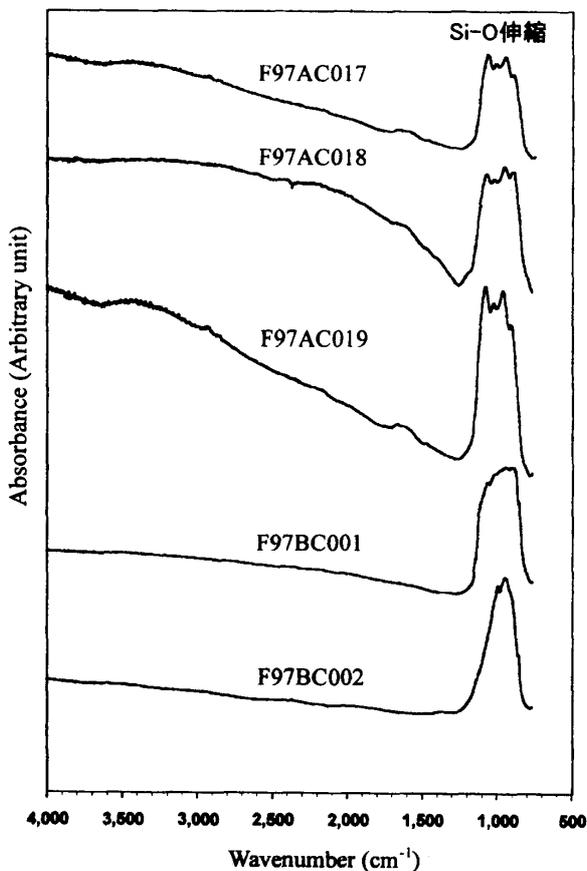


図5 南極宇宙塵の赤外吸収スペクトル

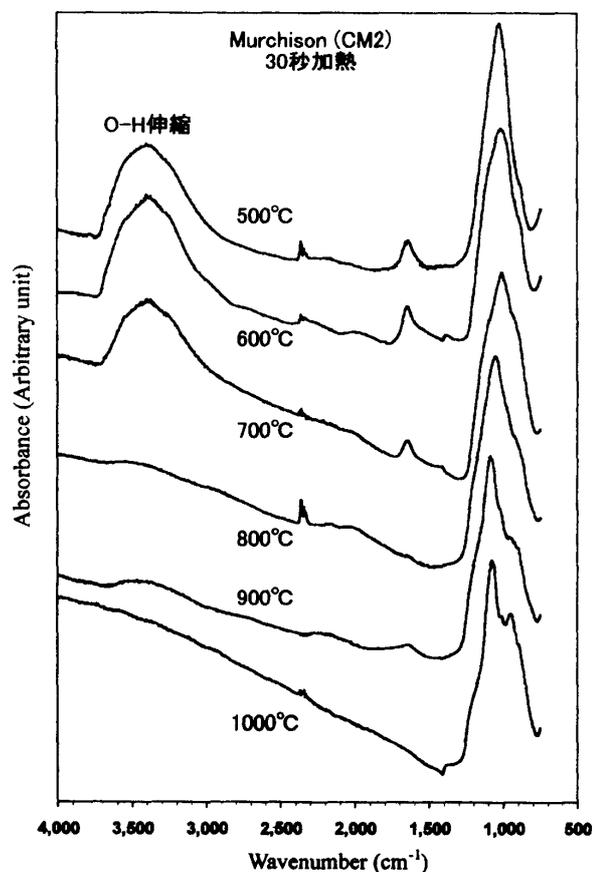


図6 Murchison隕石の瞬間的加熱実験の結果

す。500℃から700℃までの加熱ではほとんど脱水していないのに対し、800℃以上の加熱ではほとんどO-Hの吸収が消えてしまっている。この実験事実はコンドライト中の水が700℃から800℃の間のある温度で、わずか30秒ほどの加熱によって急激に抜けることを示しており、大気圏突入時の摩擦熱によってCMコンドライト的化学組成を持った宇宙塵が800℃を超えるほどにまで加熱されていた事実を明確に示している。

5. 南極宇宙塵中の有機分子

これまでに示した炭素質コンドライト、南極宇宙塵いずれの場合も有機分子の存在を裏付ける吸収は持っていなかったが、ひとつの個性的な宇宙塵において明確な有機分子の存在を確認した。この宇宙塵の赤外吸収スペクトルを図7に示す。2900 cm^{-1} 付近に一对のC-H伸縮振動がはっきりと確認できる。また、1200-1800 cm^{-1} の間に複雑な吸収が見えている。これら全てのピークを同定することはできないが、少なくともこのサンプルが有機物を豊富に持っていることは明らかである。この宇宙塵は希ガスの測定から明らかに本物の宇宙塵であり(太陽起源のヘリウムを持っている)、エネルギー分散型X線分光検出器(EDS)による元素分析の結果から、大量の硫黄と炭素を持っていることがわかっている。そしてこの炭素は有機物の形でこの塵の中に入っているのである。確かに地球上での汚

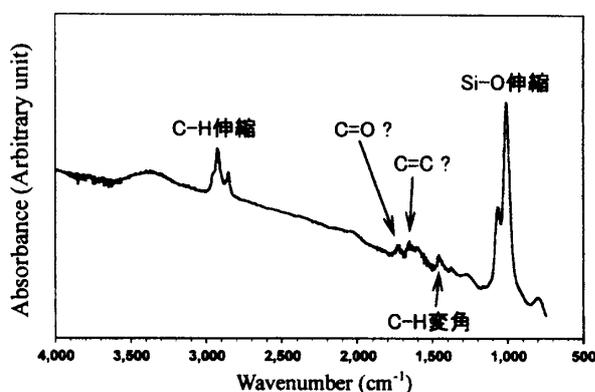


図7 特殊な南極宇宙塵F97AC021の赤外吸収スペクトル。明らかな有機物の存在を示している。

染の可能性は否定できないが、他のサンプルと全く同一のフラクションから収集しているため、この塵だけに汚染の影響があるということは少し考えにくいことかもしれない。いずれにせよ、この宇宙塵が地球外起源の有機分子を豊富に含んでいる可能性は高い。

6. 偽宇宙塵

ある宇宙塵らしき粒子がはっきりと地球外物質であると同定されるためには、希ガスの分析は欠かせない。なぜならば、地球物質と宇宙物質とでは希ガスの同位体組成が全く異なるためである。しかし全てのサンプルの希ガスを測定することは困難である上、希ガス分析は完全な破壊分析であるため、一度測定してしまうとサンプルは跡形もなくなってしまふ。それに加えて本物の宇宙塵かどうかよく分からないものの塵を分析するのは効率が悪すぎる。そこで現在宇宙塵の初期同定として、宇宙塵らしき黒色の塵を肉眼でピックアップし、SEM/EDSで分析を行うという方法を取っている。宇宙塵はコンドライト的な元素組成をもっているため、大抵の場合は地球物質ときちんと区別がつく。しかし、今回同定したサンプルの中に見出された、一見すると本物の宇宙塵のように思われたが、実は偽物だったという例を紹介しよう。図8にこれらの偽宇宙塵と本物の宇宙塵とのEDSスペクトルの比較を、図9に偽宇宙塵のIRスペクトルを示す。これらのサンプルは希ガス分析の結果から地球外物質である証拠が全く得られなかったため、99パーセント偽物であろう。しかし不思議なことに、炭素濃度が異常に高いことを別にするると、コンドライトの元素組成にかなりよく似ている。ニッケルが全く見えない点では少々怪しいが、珪素と鉄が多く、そして特に地球物質としては驚くほどマグネシウムが豊富である。また硫黄も比較的多い。なぜこのような不思議な元素組成になっているのかは不明であるが、非常に紛らわしいことは確かである。これらの偽宇宙塵は豊富な有機物を有しており、図9

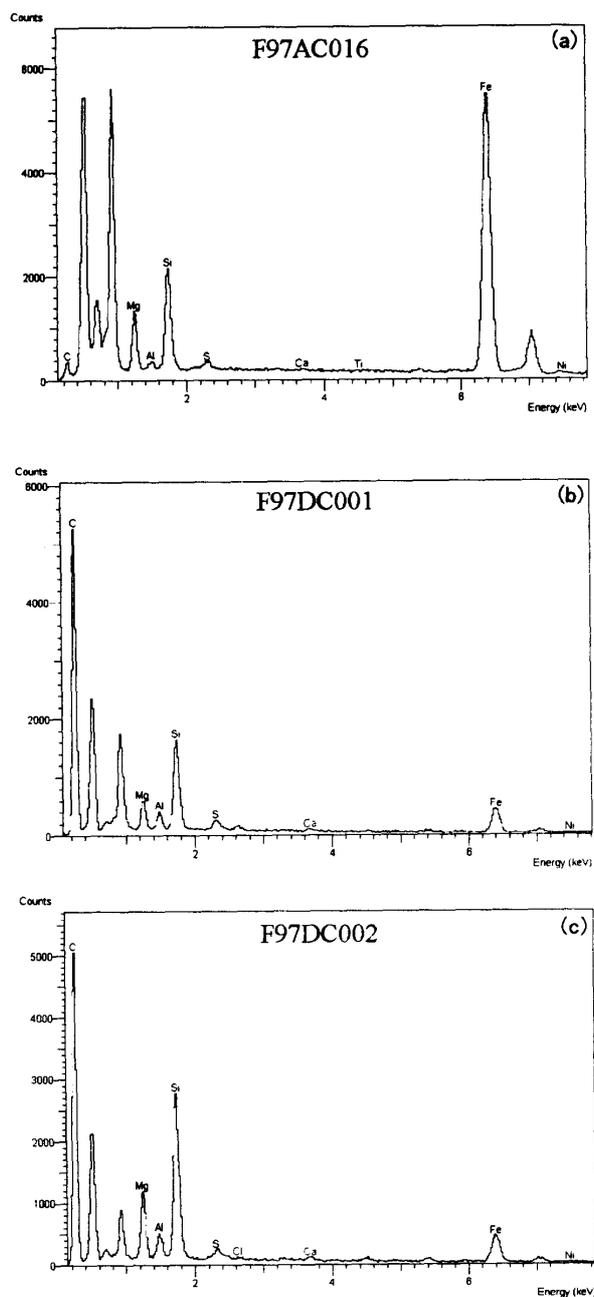


図8 本物の宇宙塵と偽宇宙塵のEDSスペクトルの比較。(a) 本物の宇宙塵F97AC016 (b) 偽宇宙塵F97DC001 (c) 偽宇宙塵F97DC002

から明らかなように、 2900 cm^{-1} 付近にはっきりとC-H伸縮振動の対のピークが見られ、 1500 cm^{-1} 前後に複雑な吸収が見られる。

はたしてこの物体は何物なのだろうか？はっきりとしたことは何もわからないが、ディーゼルエンジンの煤

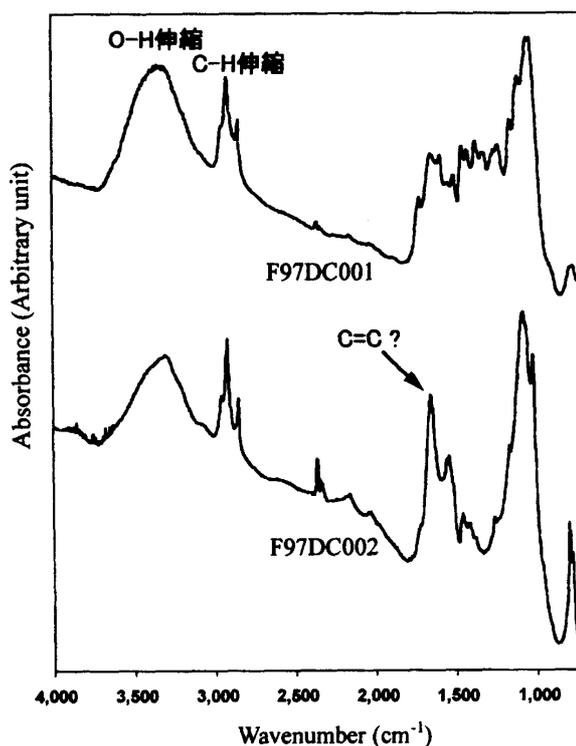


図9 偽宇宙塵の赤外吸収スペクトル

煙の周囲に様々なものが吸着し、このような元素組成に偶然なっているのかもしれない。

7. 今後の研究

本研究の元来の目的は非破壊で宇宙塵中の有機分子を同定し、なおかつサンプルを回収した後に希ガスの測定を行って、希ガス組成と有機物との関係を明らかにし、かつ炭素質コンドライトの赤外スペクトルとの比較によって宇宙塵中の有機物を間接的に同定しようというものであった。この興味は宇宙塵が隕石に比べて桁違いに大量の地球外有機分子を地球にもたらしており、生命の発生に大きく関与しているのではないかという推測に起因している。しかし予想以上に隕石中の有機物の検知は難しく、非破壊での有機物の検出には大きなハードルが存在しているという印象を否めない。とは言え、本研究では隕石中の水に関する有益なデータを得ることができ、また宇宙塵の大気圏突入時の加熱に関する新しい観点からの情

報を得た。これは非常に興味深い結果であったが、本来の目的に関してはたったひとつの宇宙塵で有機分子を確認したにすぎない。更なる実験方法の改良と工夫が必要であろう。

8. 謝辞

本稿の執筆を依頼して下さった米田成一先生に深く感謝いたします。また、試料を提供して下さった国立極地研究所をはじめ、研究を支援していただいた南極宇宙塵研究グループの方々に感謝いたします。

参考文献

- [1] Salisbury, J.W. et al., 1991:Icarus, 92, 280.
- [2] Sandford, S.A., 1984:Icarus, 60, 115.
- [3] Sandford, S.A., 1993:Meteoritics, 28, 579.
- [4] Miyamoto, M., 1992:Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites, 5, 155.
- [5] Miyamoto, M. and Zolensky, M.E., 1994:Meteoritics, 29, 849.
- [6] Sandford, S.A. and Walker, R.M., 1985:Astrophys. J., 291, 838.
- [7] Aines, R.D. and Rossman, G.R., 1984:J. Geophys. Res., 89, 4059.
- [8] Kagi, H. and Takahashi, K., 1998:Meteorit. Planet. Sci., 33, 1033.
- [9] Salisbury, J.W. et al., 1992:Infrared (2.1-25 μ m) spectra of minerals. The John Hopkins University Press, Baltimore and London. (with CD-ROM).
- [10] Nakamoto, K. et al., 1955:J. Amer. Chem. Soc., 77, 6480.
- [11] Zaikowski, A., 1979:Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 943.
- [12] 米田成一他, 2000:日本地球化学会年会講演要旨集, 47, 230.
- [13] Osawa, T. et al., 2001:Antarct. Meteorite Res., 14 (投稿中)
- [14] Osawa, T. et al., 2000:Antarctic Meteorites, XXV, 125.
- [15] Kurat, G. et al., 1994:Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 3879.
- [16] Osawa, T. et al., 2000:Antarct. Meteorite Res., 13, 322.
- [17] Love, S.G. and Brownlee, D.E., 1991:Icarus, 89, 26.