

コアマントル状アモルファス炭素粒子の発見 ～Tagish Lake隕石中の有機物その場観察・分析～

中村 圭子¹, Michael E. Zolensky², 富田 知志^{1,3}, 留岡 和重⁴

1. はじめに

有機物は生命の起源・進化を語る上で欠かすことの出来ない物質であり、また惑星系形成を議論する上で大変重要な「太陽系惑星の主要材料物質」ともなり得る[1]. 有機物が宇宙空間に大量に存在していることは、天文学的観測からも明らかになっている。しかしこれまで、マーチソン隕石などでのプレソーラー粒子を含む隕石中有機物の直接的研究は、化学的な抽出という過程を経てのみ可能であったため[2], 揮発性・水溶性の有機物は研究対象として除外せざるを得なかった。また抽出された鉱物(有機物)では、他の鉱物との共成環境や形状が失われてしまうため、多くの研究者がそれらの *in situ* (その場) 観察・分析の実現に心血を注いできたが、成功には至らなかった。

我々は、一昨年カナダの凍結湖上に落下後、汚染を受けることなく低温のまま保持・回収された Tagish Lake

隕石から薄片を作成し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてその場観察・分析を行った。その結果、分子雲の模擬実験により生成された有機物と酷似したコア・マントル構造をもつアモルファス炭素粒子を大量に発見した(図1)。

本稿ではまず、隕石中有機物(特に膜状有機物)についてのこれまでの研究の経緯と、太陽系誕生時の謎を解明する鍵を多く秘めた隕石・Tagish Lakeについて紹介する。さらに我々が今回行った硫黄超膜薄片処理法について述べ、その観察結果からアモルファス炭素粒子の生成過程について考察する。

2. 隕石中の生命前駆体有機物研究

有機物が膜状球形組織(membrane)を形成することは、(1) 薄膜内部の有機物を外部から防御し(2) 有機分子合成において必要なエネルギーを内部に保存する、という意味で、「生命の起源」を語る上で欠かせない一過程である[3]。60年代から80年代初頭には、炭素質コンドライト(最も始原的な隕石)から、生命体前駆物質としての炭化水素化合物(概ね membrane として記載されている)の報告が数多くなされた。しかしながら、それらの研究内容には以下のような要因から、懐疑的な目を向けられてきた。(1) 報告されている有機物は酸処理によって隕石中から抽出されたもので、その組成・形状はオリジナルのものとは言い難い[4-7]。(2) 研究対象となっている隕石は落下後数十年間に渡って研究室・博物館内に放置されていたもので、地球大気・実験室内での汚染が全く考慮されておらず、論文自体に

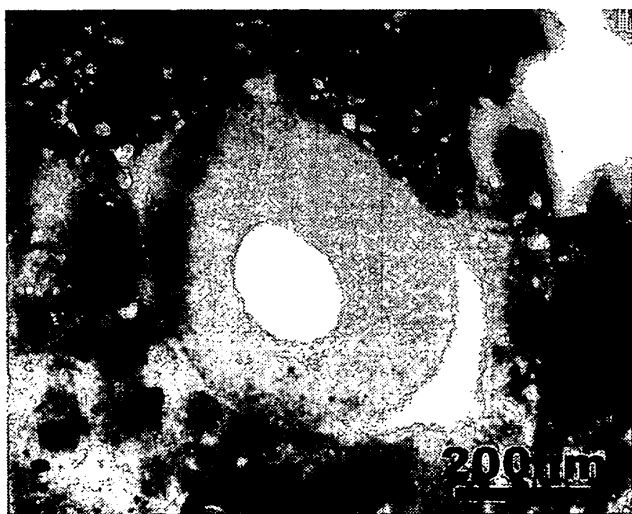


図1: membrane 構造をもつアモルファス炭素粒子

1 神戸大学大学院自然科学研究科
2 米航空宇宙局 ジョンソン宇宙センター
3 理化学研究所・ナノ物質工学研究室
4 神戸大学理学部地球惑星科学科

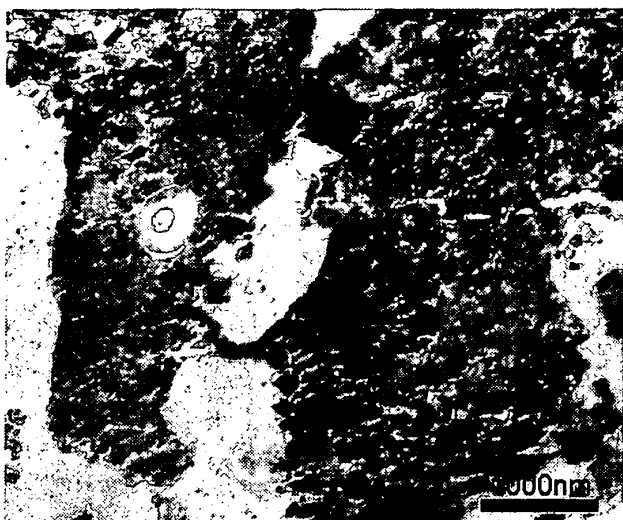


図2：Tagish Lake マトリクスのTEM明視野像

不明瞭な記述が目立つ[7,8]. (3) 発表された論文が著者自身によって後年再検討されることなく、報告内容が誤りであったと訂正している場合もある[9,10]. 80年代以降、透過型電子顕微鏡などのナノスケールの観察・分析技術が普及したが、以上に報告されているような有機物が再発見されることはなかった. 上記のような問題点を解決するためには、地球上での汚染を受けていない「新鮮な落下隕石」での有機物のその場観察・分析が不可欠である. それには新鮮であることに加えて、多量の有機物が期待できる始原的炭素質コンドライト(CI・CMタイプなど)の獲得を待たねばならなかった.

3. Tagish Lake 隕石

2000年1月18日午前8時43分(現地時刻)、カナダ・ユーコン地方で巨大な火球が目撃された. 火球は上空で少なくとも2度爆発した後、氷結湖・Tagish Lake (タギッシュレイク) 上に落下した. この火球は過去10年間の観測上最大で、アメリカの軍事衛星でも観測された. そのデータから、大気圏突入時の総重量は $\sim 2 \times 10^6$ g、直径は ~ 2 -4mと推定され、また軌道計算により小惑星帯外縁部から飛来したこともわかった[11]. その後3ヶ月間に渡って、数mmから握り拳大の隕石試

料が氷に閉じ込められたまま合計約10kg回収され、低温クリーンルームに収容された. 中でも ~ 1 kgの試料は、第一発見者の機転により素手で触れられることなく、落下後5日以内にジョンソン宇宙センター・低温クリーンルームに収容された. これは「初期試料 (Pristine Tagish Lake)」と呼ばれており、地球上での汚染可能性が極めて低い「最も新鮮な地球外試料」となった.

Tagish Lake 隕石は回収後、ただちに様々な手法で分析が開始された. その結果、岩石学的、鉱物学的、化学的にもCI・CMタイプの間中に位置する極めて稀な炭素質コンドライトであることが明らかになった. Tagish Lake 隕石は含水層状ケイ酸塩や炭酸塩に富み、炭素総量は5wt%以上と隕石炭素含有量の中では最大量で、総重量中1.3wt%がプレソーラー粒子と有機化合物からなることがわかった[11]. 有機物としては主に複素環式芳香族化合物などが検出された [12]. また分子雲起源物質に富むことを示唆する重水素、C-13, N-15の過剰も他の隕石に比べて際立っていた [13,14]. またTagish Lakeの反射スペクトルは、水・有機物に富むと考えられている極めて始原的なD型小惑星のものとも一致することが指摘された[15].

4. その場観察・分析のための薄片作成法

Tagish Lakeはバルク密度が1.67g/ccと他の隕石に比べて最も低密度で[11], 回収された試料のほとんどは親指の先ほどの大きさしかない. 特にマトリクス部分は細粒物質の集まりで、ピンセットで持ち上げると砕け散ってしまうほど脆い. 我々はこれまで大気圏で回収された宇宙塵試料(5 \sim 40 μ m)研究で培ってきたウルトラマイクローム法などのサブミクロン技術を応用し、Tagish Lake 初期試料マトリクス部分の非常に薄い薄片を作成した. ウルトラマイクローム法とは、ダイヤモンドナイフを用いて10 μ m足らずの粒子から70nm以下の薄片を作成する方法である. 水に浮かせた薄片を支持メッシュで回収することにより、透過型電子顕微鏡

(TEM)を用いた結晶構造の解析や組成分析が可能になる。しかしこれまではサンプルをエポキシ樹脂に包埋してきたため、試料には有機汚染の危険性があった。今回、我々は Tagish Lake の細粒マトリクス (直径 $\sim 80 \mu\text{m}$) を硫黄中に包埋することにより、エポキシ樹脂による有機汚染の可能性を除去した。さらに硫黄で包埋すると、TEM 観察前の炭素蒸着が不必要な上、電子線に弱い含水鉱物・有機物質も比較的容易に観察・分析できるという利点がある。

5. 電子顕微鏡 (TEM) 観察

ウルトラマイクローム法で作成した Tagish Lake 試料のマトリクス部分の典型的な TEM 像を図2に示す。マトリクスの大部分は細粒 ($\sim 50\text{nm}$) の含水層状ケイ酸塩の集合体からなり、数層のサポナイトの結晶が絡み合ったような、空隙の多い構造をとっている (図3)。また粗粒状のマトリクスにはサポナイトと同じく含水層状ケイ酸塩のサーペンティンの互層構造もみられる (図4)。サポナイトとサーペンティンの互層構造は CI・CM コンドライトで稀に見られ、IDP 中でも確認されているが一般的なものではない。図2で黒っぽく見える部分はマグネタイト及び鉄ニッケル硫化物の粒子で、マグネタイトはフランボイダル・プレートレット・多結晶アグリゲイトなどの組織をもつ。また鉄ニッケル硫化物の多くは結晶性の低いグラファイト (poorly graphitized carbon 以下、PGC) によって内包されている (図5a,b)。

Tagish Lake マトリクス中にはさらに、図1, 6に示すような空洞コアとマントルからなる構造をもつ微小粒子が多数存在する。粒子の直径は平均 300nm 、最も大きなもので直径 1700nm 。中心の空洞部分は $100 \sim 200\text{nm}$ 程度で、試料 $100 \mu\text{m}^2$ あたりに1つの割合で存在し、周囲の細粒サポナイトと密接している。図7のようにコア部分に空洞がない粒子も存在する。いずれの場合も、明瞭な同心円状レイヤー構造をもち、レイヤー間に多数の気泡状の含有物 ($5\text{-}10\text{nm}$) を含むのが特徴である。また粒子の外郭部分は周囲のサポナイトマト

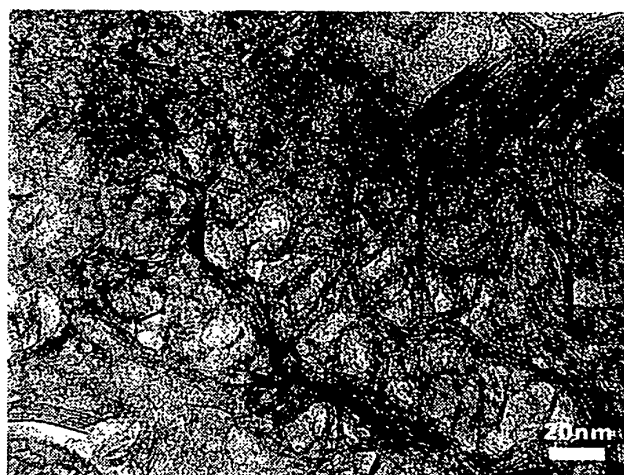


図3：細粒サポナイトのリボン状構造。層間隔は $10\text{-}12 \text{ \AA}$

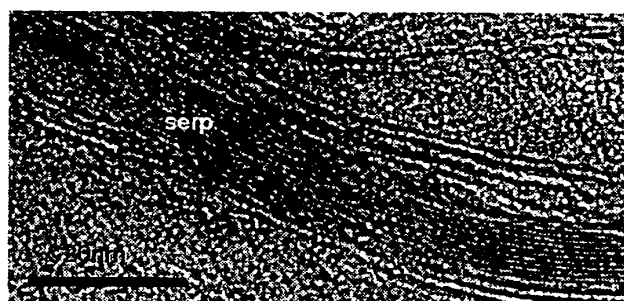


図4：含水層状ケイ酸塩・サーペンティンとサポナイトの互層構造

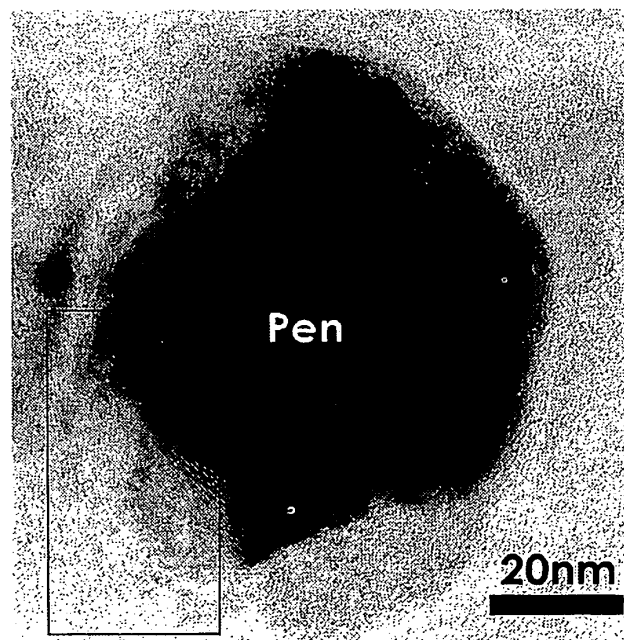


図5a：グラファイトカプセルで覆われた鉄ニッケル硫化物 (ペントランダイト) 粒子

リクスに圧迫され変形しており、レイヤー間にサポナイト片を巻き込んでいるものもあった。チューブ状や円柱

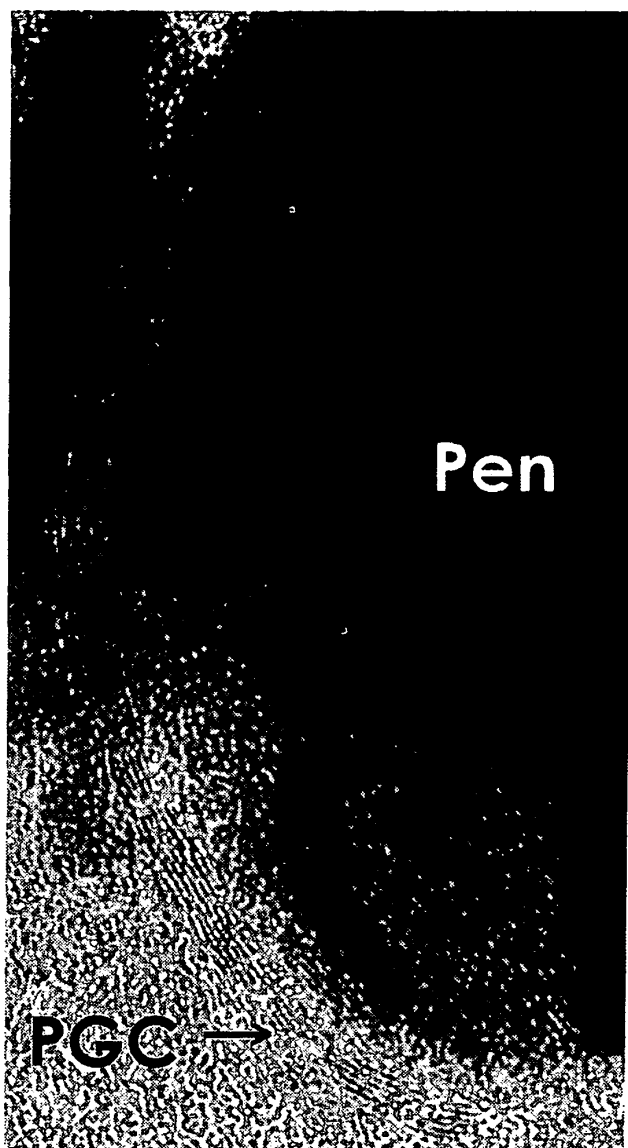


図5b : 図5aのボックス部分拡大図. グラファイト (002) 面間隔は0.35-0.38nm

状の形態をもつものは見られないので、これらが3次元的には球状粒子であることは間違いないと思われる。

このようなコア・マントル構造をもつ粒子のTEM中でのエネルギー分散型X線分光(EDS)及び電子エネルギー損失分光(EELS)(空間分解能は $\sim 30\text{nm}$)を行った。EDSでは化学組成、EELSでは測定領域の組成や原子の結合状態を知ることができる。これらの測定の結果、粒子マントル部分は主にアモルファス炭素からなり、その他にO, Si, Cl, Feを含有している(図8,9)。

6. コアマントル構造をもつアモルファス炭素粒子の生成条件

PGCはケローゲンなどアモルファス炭素が熱変成を受けることによって形成されることが知られている[16]。有機物が熱を受けることによって徐々にH, N, Oなどを失い、炭素がグラファイト化する途中過程にPGCは存在する。また硫化物や金属は炭素がグラファイト化する際の触媒として働き、 250°C 程度でも周囲のアモルファス炭素をグラファイト化する作用を果たす。Tagish Lake中の鉄ニッケル硫化物粒子を内包するPGCカプセルについては、元々鉄ニッケル硫化物粒子に付着していた有機物が、母天体に取り込まれる以前に硫化物の触媒作用によって境界部分だけPGC化したものと解釈すれば、アモルファス炭素の存在との矛盾はない。

Tagish Lake中のアモルファス炭素粒子は、いわゆるGreenbergモデルの有機質星間塵と形状・サイズ分布ともによく似ている[17]。Greenbergモデル星間塵のコア部分にはシリケート鉱物が存在する。しかしTagish Lake中の炭素粒子は中心部分が空洞になっており、シリケート核を持つものは確認されていない。ウルトラミクロームで薄片化する際、コア部分が抜け落ちたと

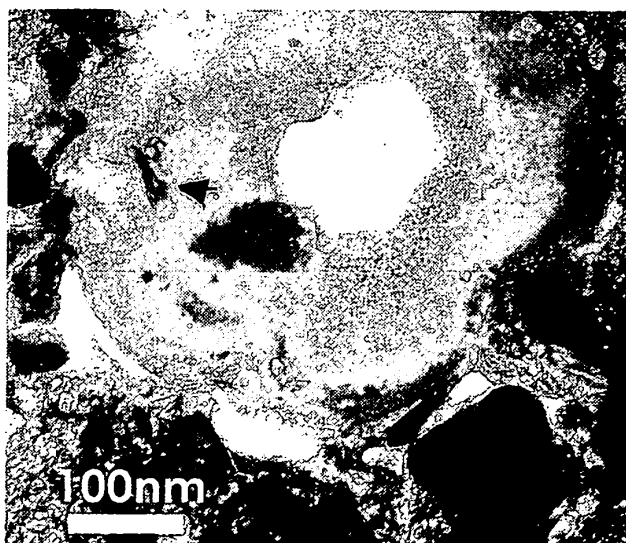


図6 : membrane構造をもつアモルファス粒子. レイヤー間にサポナイト片を巻き込んでいる(矢印). 周りはサポナイト



図7：中心部まで詰まっているアモルファス炭素粒子。3重のレイヤー構造をもつ(矢印)。周りはリボン状構造をもつ細粒サポナイト

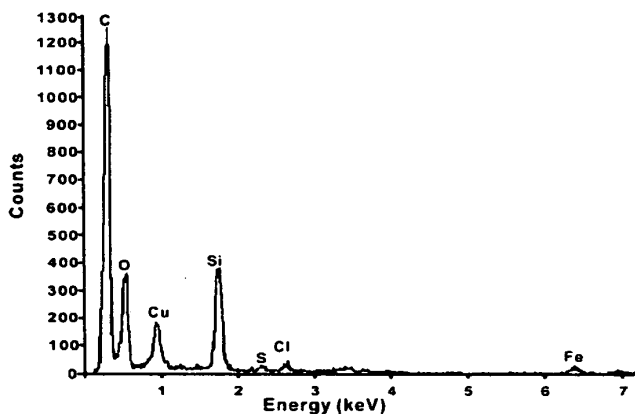


図8：アモルファス炭素粒子のEDSスペクトル

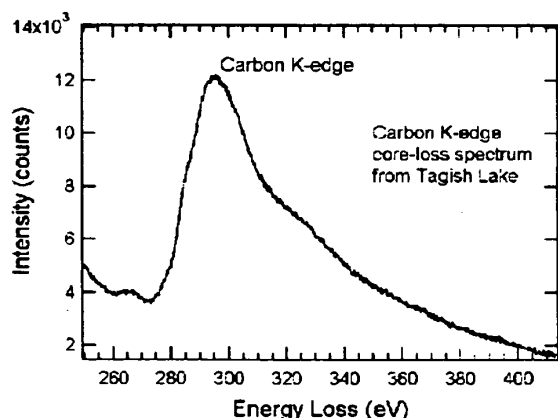


図9：炭素K-edge領域のEELSスペクトル。Membrane状粒子がアモルファス炭素を主成分としていることがわかる

は考えにくい。Tagish Lake中アモルファス炭素粒子のEDS分析では、ハロゲン元素であるClが検出されていることからハーライト(NaCl)やシルバイト(KCl)のような水溶性の岩塩鉱物がコアを占めており、削切時

に薄片を受ける水に溶けたとも考えられる。しかし、微小な岩塩鉱物が宇宙空間に単独で存在していたとは考えにくい。そこで我々は以下にあげる実験結果から、Tagish Lake中のアモルファス炭素粒子の「母天体上での」生成条件を考察した。

Deamer[18]によると、マーチソン隕石から化学分離した有機物溶液を弱アルカリ緩衝液に滴下したところ、溶液中で $\sim 10\mu\text{m}$ 程度のMembrane状有機分子集合体が形成された。またDworkinら[19]は、 H_2O , CO , CH_3OH , NH_3 といった低温星間雲中にも存在する単純なCHON物質を弱アルカリ性緩衝溶液中に混合し、紫外線をあてれば、より複雑な有機質分子が合成され、それらは自然発生的にMembrane構造をとることを実験的に確認した。彼らは、このようなMembrane有機物が隕石の構成物質として原始地球に降り注げば、生命誕生の鍵となると主張している。

炭素質コンドライトの含水層状ケイ酸塩マトリクスは隕石母天体(小惑星)中での水質変成によって生成されると考えられている[20]。またその小惑星での水質変成にまつわる水溶液は弱アルカリ性であったことが熱化学的モデルによって示唆されている[21]。従って、星雲中で生成されたGreenberg星間塵のような物質、あるいはもっと単純なCHON分子でも、Tagish Lake隕石母天体上のような弱アルカリ性水溶液中に取り込まれれば、先の実験結果と同じようにMembrane有機物が形成される可能性がある。

CIタイプの炭素質コンドライトOrgueilのサポナイト・フェリハイドライトマトリクスのTEM観察では、多数の円形空隙が確認されている[22]。この空隙の中にはTagish Lake中のアモルファス炭素粒子と同様の物質が入っていた可能性がある。これまで隕石にこの透過型電子顕微鏡観察においては、イオンリング法による薄片作成が主流であったため、有機物のようなイオン照射に弱い物質は選択的に削り取られていたのかもしれない。あるいはOrgueilは始原的コンドライトの代表的な隕石であるが、落下後100年以上経過しているため(1864年5月14日落下)、博物館あるいは研究室に保

管されている過程で、有機物の大部分が風化侵食されてしまった可能性がある。

6. 結論

Tagish Lake 中のアモルファス炭素を主成分とする中心部分に空洞をもつ粒子は、分子雲を模擬した実験生成有機物と酷似したmembrane組織を呈している。この粒子は分子雲中で生成されたアモルファス氷星間塵等がTagish Lake隕石母天体に取り込まれたのち、低温に保たれたまま、弱アルカリ性水溶液中で同心円多層構造を作るなど再合成されたものと考えられる。その際周囲のサポナイトを巻き込んだり、層間にバブル状含有物を形成するなどさらに複雑な形に変化したと考えられる。

このような隕石中のアモルファス炭素粒子は今回我々が行ったTagish Lakeの電子顕微鏡その場観察で初めて発見された。ほとんどの始原的炭素質コンドライトには25-100℃程度、最高で800℃の変成作用を受けた証拠が示されている[23-25]。25℃という低温変成しか受けていないCMタイプ炭素質コンドライトにおいても、このようなアモルファス炭素のmembrane組織は見つかっていない。分子雲起源物質に富むことを示唆する重水素、C-13、N-15の過剰が検出されたことと、今回のアモルファス炭素粒子の存在から、Tagish Lake(隕石およびその母天体)は形成過程で低温に保たれ、高温変成作用から免れていたことがうかがえる。Tagish Lakeの反射スペクトルが、水・有機物に富むと考えられている極めて始原的なD型小惑星のものと一致すること、軌道計算により小惑星帯外縁部から飛来したことから考えて、小惑星帯外縁部以遠に存在するD型小惑星や木星などの氷衛星には、生命誕生の材料物質・membrane状有機物が存在する可能性がある。

現在ワシントン大学(セントルイス)との共同研究として、Tagish Lakeアモルファス炭素粒子のNanoSIMSを用いた炭素及び水素の同位体測定に取り組んでいる。

謝辞

Tagish Lake試料の早期発見とその回収試料を本研究にご提供くださったJim Brook氏に感謝します。香内晃先生、山本哲生先生はじめ、私たちの研究に興味をもって議論して下さった方々に感謝します。また井田編集長と匿名で査読いただいた方に心からお礼を申し上げます。ありがとうございました。

参考文献

- [1] 香内 晃ほか, 2001, 遊星人 10, 11.
- [2] Bernatowicz, T.J. & Zinner, E., 1997, *AIP Conf. Proc.* **402**.
- [3] Deamer, D.W. & Barchfeld, G.L., 1982, *J. Molecular Evolution*, **18**, 203.
- [4] Claus, G. & Nagy, B., 1961, *Nature*, **192**, 594.
- [5] Nagy, B. *et al.*, 1963, *Nature*, **198**, 121.
- [6] Rossignol-Strick, M. & Barghoorn, E.S., 1971, *Space Life Sciences*, **3**, 89.
- [7] Pflug, H.D., 1984, *Naturwissenschaften*, **71**, 531.
- [8] Steele, A. *et al.*, 2000, *Lunar Planet. Sci.* **XXXI**, [CD-ROM].
- [9] Alpern, B. & Benkheiri, Y., 1973, *Earth Planetary Science Letters*, **19**, 422.
- [10] Fitch, F.W., Schwarz, H.P. & Anders, E. 1962, *Nature*, **193**, 1123.
- [11] Brown, P.G. *et al.*, 2000, *Science*, **290**, 320.
- [12] Pizzarello S. 2001, *Lunar Planet. Sci.* **XXXII**, [CD-ROM].
- [13] Messenger, S., 2001, *Lunar Planet. Sci.* **XXXII**, [CD-ROM].
- [14] Grady, M.M. *et al.*, 2001, *Lunar Planet. Sci.* **XXXII**, [CD-ROM].
- [15] Hiroi, T., Zolensky, M.E. & Pieters, C.M., 2001, *Science*, **293**, 2234.
- [16] Durand, B., 1980, *Kerogens*, (Ed., Technip, Paris), 927.

- [17] Greenberg, J.M., 1998, *Astron. Astrophys.* **330**, 375.
- [18] Deamer, D.W., 1985, *Nature*, **317**, 792.
- [19] Dworkin, J.P. et al., 2001,
Proc. National Academy of Science, **98**, 815.
- [20] Zolensky, M.E. & McSween, H.Y., 1988,
in Meteorites and the Early Solar System,
Univ. Arizona Press, 114.
- [21] Zolensky, M.E., Bourcier, W.L. & Gooding,
J.L., 1989, *Icarus*, **78**, 411.
- [22] Tomeoka, K. & Buseck, P.R., 1988, *Geochim.*
Cosmochim. Acta, **52**, 1627.
- [23] Hayes, J.M. et al., 1992, in *Proterozoic*
Biosphere, Cambridge University Press. 83.
- [24] Krot, A.N., Scott, E.R.D. & Zolensky, M.E.,
1995, *Meteoritics*, **30**, 748.
- [25] Lipschutz, M.E., Zolensky, M.E. & Bell, M.S.,
1999, *Proc. NIPR Symposium on Antarctic*
Meteorites, **12**, 57.