炭素質コンドライト中有機物の熱的安定性と鉱物の効果

癸生川 陽子[1]，中嶋 悟[1]

2008年8月11日受領，2008年8月28日受理.

（**要旨**）炭素質コンドライトの模擬物質を用いて，顕微赤外分光加熱その場観測により，有機物の熱的安定性への鉱物の効果を調べた．その結果，粘土鉱物（サポナイト）が有機物の熱分解を妨げる効果があることがわかった．また，実際の炭素質コンドライト，マーチソン隕石とオルゲイユ隕石の同様の実験により，有機物の熱的安定性の違いは共存する鉱物の違いによる可能性が示唆された．さらに，反応速度論的解析を行うことにより，炭素質コンドライト中有機物の熱的安定性をより定量的に見積もることができる．

1. はじめに

生命の原材料となった有機物は，炭素質コンドライト隕石や彗星からもたらされた可能性がある[1]．そこで，これらの地球外の有機物がどこでどのようにして形成され，どのような過程を経て地球に到達したかを知ることは，地球の生命の起源や他の天体での生命の存在の可能性を議論するのに重要であると考えられる[2]．

炭素質コンドライトには数wt.%の有機物が含まれていることが知られており，その多くの部分が不定形高分子で占められている．これらの有機物はコンドライト母天体上での変成の影響を受けたと考えられる．例えば，さまざまな熱変成度のCMコンドライトの有機物を調べた結果，熱変成度の高いコンドライトの有機物はよりグラファイト化が進んでいることが知られている[3]．また，水質変成を受けた炭素質コンドライト中の有機物は粘土鉱物と共存していることが知られている[4]．しかし，有機物の変化過程における鉱物の役割に関しては良く分かっていない．そこで，顕微赤外分光法による加熱その場観測を行うことにより，母天体での熱変成を模擬した条件でのコンドライト中有機物の模擬物質の加熱挙動を調べ，鉱物の存在の有無による有機物の熱的安定性の違いを調べた．また，実際のコンドライト中有機物で同様の加熱実験を行って，加熱による有機物の分解を反応速度論的に議論する．これらの実験によって，生命の原材料として有用であった可能性のある有機物が，隕石母天体などでの加熱によってどの程度失われるか，鉱物の存在によって熱的安定性がどの程度変化するかを定量的に見積もることができる．

2. 顕微赤外分光加熱その場観測

炭素質コンドライト中有機物の模擬物質として，国際腐植学会の標準腐植物質である，レオナルダイト・フミン酸をもちいた．レオナルダイト・フミン酸のH/C 及びO/C 比はそれぞれ0.70，0.37 であり[5]，マーチソン隕石の不溶性有機物のH/C 及びO/C比，それぞれ0.588±0.016，0.183±0.003 [6]と比較的近い値となっている．H/C 及びO/C 比は，複雑な有機物の芳香族化度や酸素を持つ官能基の存在度などの構造を大まかに反映しているので，これらの比の近いフミン酸は隕石中有機物と比較的近い加熱挙動を示すことが期待される．またこれと混合する鉱物として，CM及びCI コンドライトのマトリックス中に多く含まれるサポナイト，サーペンティン（蛇紋石），及びオリビンを用いた．

サポナイトはクニミネ工業株式会社の人工サポナイト，スメクトンSAを用い，サーペンティンはニチカより購入した京都府宮津市中ノ茶屋産のアンチゴライ

1. 大阪大学 大学院理学研究科 宇宙地球科学専攻

ト，オリビンは粒径7 μmのサンカルロス産のオリビンを用いた．サポナイトはFeを含んでおらず，アンチゴライト，オリビンのFe/Mg比はそれぞれ0.04 [7], 0.09である．アルミナの乳棒・乳鉢を用いてフミン酸をそれぞれの鉱物と重量45％で混合し，さらに純水を加えて分散させた液をCaF_2板上に滴下し，乾燥させた．

上記の試料を，顕微赤外分光装置に設置された加熱ステージ上で加熱しながら，赤外吸収スペクトルのその場観測を行った．物質に赤外光を照射すると分子の振動が励起され，その構造に固有の波長の赤外光が吸収され，その吸収量(吸光度)は分子結合の濃度に比例する．したがって赤外吸収スペクトルから，有機物や鉱物中の分子結合の種類と濃度の情報が得られる．大気下及びアルゴン雰囲気下で，それぞれ温度は室温から600℃まで毎分10℃で昇温し，20℃おきに赤外吸収スペクトルの測定を行った．スペクトルを測定している間の約80秒間は昇温を止め，温度が一定に保たれている．

また，マーチソン，オルゲイユ隕石については，マトリックス部分の粒子をスライドグラスにはさんで潰し，一方のスライドグラスをはずし，隕石粉末上にCaF_2板を乗せて押し付けた．このようにして作成したCaF_2板上の試料を，同様に顕微赤外分光法を用いて加熱その場観測を行った．

3. 模擬物質の加熱変化に対する鉱物の効果

レオナルダイト・フミン酸の赤外吸収スペクトルを図1に示す．3400cm^{-1}付近の幅広い吸収帯は吸着水及びアルコール性水酸基OHによる．3070cm^{-1}に芳香族CH，2925，2853cm^{-1}に脂肪族CH，1710 cm^{-1}にカルボキシル基のC=O，1600cm^{-1}に芳香族CCのピークがみられる．2350cm^{-1}付近の吸収帯は大気中のCO_2による．これら有機物の吸収帯のうち，3070cm^{-1}(芳香族CH)，2925cm^{-1}(脂肪族CH)，1600cm^{-1}(芳香族CC)のピーク高さの温度に対する変化を調べた．

フミン酸のみの各ピークの大気下での加熱変化を図2に示す．脂肪族CH はおよそ260℃から減少が始まり，およそ440℃でピークがみられなくなった．芳香族CHはおよそ260℃から上昇が始まり，360℃からは減少に転じ，およそ460℃でピークがみられなくなった．芳香族CC はおよそ260℃から減少が始まり，およそ440℃でピークがみられなくなった．低温(260-360℃)側では脂肪族CHの減少および芳香族CHの増加が顕著なことから，主に脂肪族鎖の分解と芳香族化が起こっていると考えられる．高温(360-460℃)側では芳香族CH及び芳香族CC の減少が起こっていることから，主にグラファイト化及び芳香族環の分解が起こっていると考えられる．この結果は，Franciosoら[8]によるレオナルダイト・フミン酸の熱重量測定・示唆熱分析(TG-DTA)(大気下)において，300℃付近で脂肪族鎖部分の酸化分解，470℃付近で芳香族炭化水素部分の

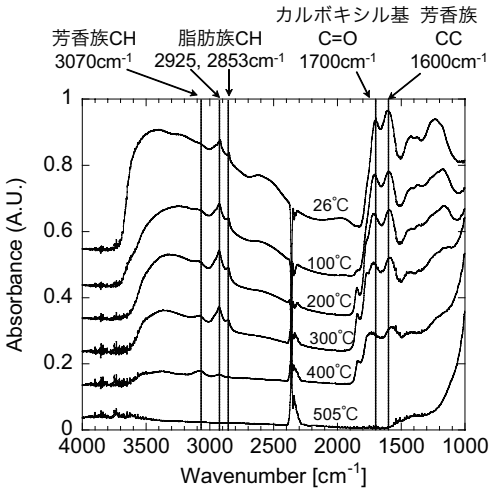

図1：レオナルダイト・フミン酸の大気下加熱による赤外吸収スペクトルの変化．

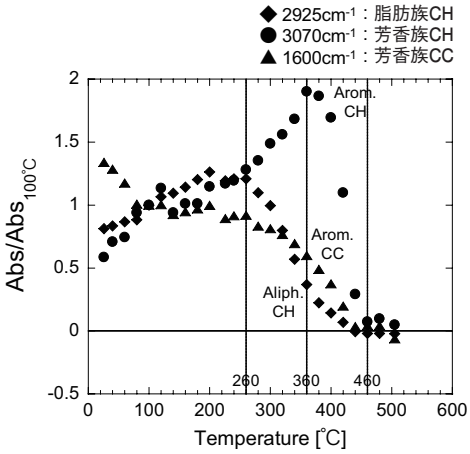

図2：レオナルダイト・フミン酸の大気下加熱における各有機物のピーク高さ（2925cm^{-1}の脂肪族CH，3070cm^{-1}の芳香族CH，1600cm^{-1}の芳香族CC）の温度変化．100℃の値を1として規格化してある．

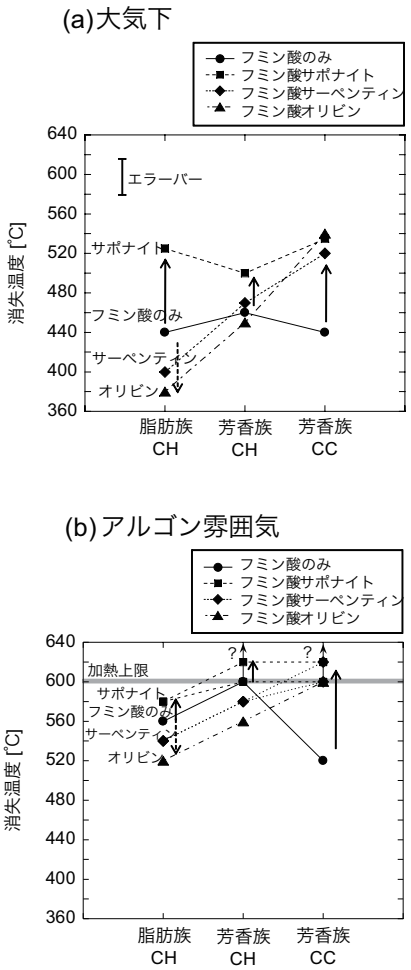

図3：フミン酸のみ，フミン酸+サポナイト，フミン酸+サーペンティン，フミン酸+オリビンの加熱による，脂肪族CH，芳香族CH，芳香族CC のピーク高さの消失温度．(a)大気下加熱，(b)アルゴン雰囲気下加熱．実験装置の都合上600℃までしか加熱できないが，アルゴン雰囲気下でのフミン酸+サポナイトの芳香族CH，芳香族CC，及びフミン酸+サーペンティンの芳香族CCは，600℃加熱の時点でまだピークが観測されたため，実際の消失温度はもっと高温であると考えられる．

熱クラッキングが起こるという結果とおおよそ一致する．

同様の実験を行って，フミン酸だけで加熱したもの，サポナイト，サーペンティン，オリビンをそれぞれ混合したものについて，大気下及びアルゴン雰囲気下での加熱による，脂肪族CH，芳香族CH，芳香族CCのピークの消失温度を図3に示す．特にサポナイトの存在によって，フミン酸の各ピークの加熱変化が高温側になっていることがわかる(図3，上矢印)．

大気下での加熱の場合，脂肪族CH はフミン酸のみでは440℃でピークが見えなくなっているのに対し，サポナイトと混合した場合は約520℃までピークがみられた．一方，サーペンティン及びオリビンと混合した場合は400℃付近でピークがなくなった．芳香族CHはフミン酸のみ及びサーペンティン，オリビンと混合した場合は460℃付近でピークが見えなくなっているのに対し，サポナイトと混合した場合は約500℃までピークがみられた．芳香族CC はフミン酸のみでは440℃でピークが見えなくなっているのに対し，サポナイト，サーペンティン及びオリビンと混合した場合は520℃から540℃程度までピークがみられた．

Ar雰囲気下での加熱の場合，脂肪族CHはフミン酸のみでは560℃でピークが見えなくなっているのに対し，サポナイトと混合した場合は約580℃までピークがみられた．一方，サーペンティン，オリビンと混合した場合はそれぞれ540℃，520℃でピークがなくなった．芳香族CHはフミン酸のみ，及びと混合した場合は600℃付近でピークが見えなくなっているのに対し，サポナイトと混合した場合は600℃でもまだはっきりとピークがみられた．一方，サーペンティン，オリビンと混合した場合はそれぞれ580℃，560℃でピークがなくなった．芳香族CC はフミン酸のみでは520℃でピークが見えなくなっているのに対し，オリビンと混合した場合は600℃までピークがみられ，サポナイト，サーペンティンと混合した場合は600℃でもまだはっきりとピークがみられた．

このように，大気下及びアルゴン雰囲気下において，サポナイトがフミン酸の各官能基の加熱による減少を抑制していることがわかった．粘土鉱物はその表面に有機物を吸着し，物理的に有機物を保護する効果があることが知られているが[9]，粘土鉱物は，一方で有機物の熱クラッキングを促進して，低分子の有機物を生成することが知られている[10]．フミン酸の熱クラッキングはサポナイトで促進された可能性はあるが，生成した低分子有機物の揮発がサポナイトへの吸着によって防がれて，結果的に各官能基が高温まで保持されたのかもしれない．

一方，サーペンティン及びオリビンを混ぜた場合は，大気下での脂肪族CH の減少が低温側に変化したが，芳香族CCの減少は高温側に変化した．サーペン

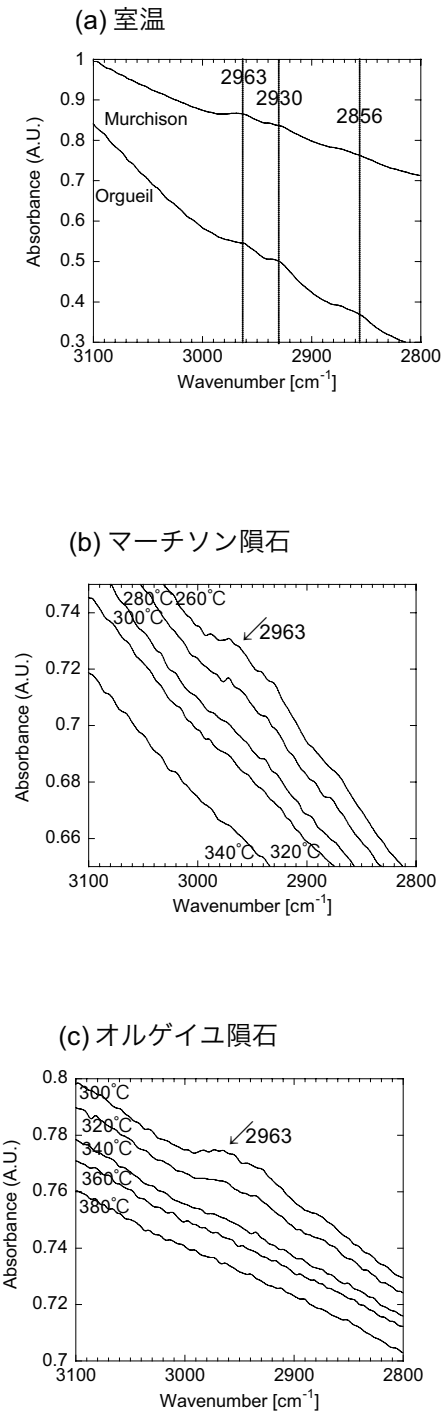

図4：炭素質コンドライトの大気下加熱における，脂肪族CHの赤外吸収スペクトルの温度変化．(a)マーチソン，オルゲイユ隕石の室温での赤外吸収スペクトル，(b)マーチソン隕石の加熱変化，(c)オルゲイユ隕石の加熱変化．

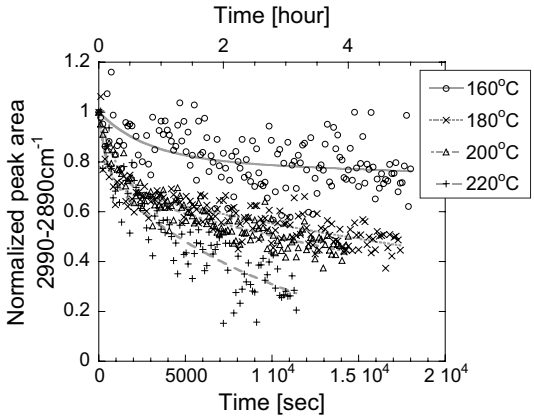

図5：マーチソン隕石の大気下での等温加熱（160℃，180℃，200℃，220℃）における脂肪族CH（2990-2890cm^{-1}）のピーク面積の時間変化．時間0の値を1として規格化．1次反応2つの組み合わせの近似曲線でフィットしている．

表1：マーチソン隕石の脂肪族CH 減少の反応速度定数．

温度 [℃]	N_0	k_1[s^{-1}]	k_2 [s^{-1}]
160	0.20	3.5×10^{-4}	3.0×10^{-6}
180	0.30	2.3×10^{-3}	2.4×10^{-5}
200	0.31	8.8×10^{-4}	3.2×10^{-5}
220	0.25	2.0×10^{-3}	8.8×10^{-5}

ティン及びオリビンは酸化による脂肪族の減少を促進する一方，芳香族の減少を抑制することが示唆された．また，アルゴン雰囲気下の方が大気下よりも有機物が保持されやすい傾向にあるが，これは，アルゴン下では酸素が少ないため酸化分解が抑制されているためと考えられる．

4. 炭素質コンドライト中有機物の熱的安定性と反応速度論

マーチソン隕石（CM2）とオルゲイユ隕石（CI1）の大気下での加熱において，温度に対する脂肪族CHピーク高さの減少を図4に示す．図4-aは室温でのマーチソン，オルゲイユ隕石の赤外吸収スペクトルで，2963，2930，2856 cm^{-1}に脂肪族CHのピークがみられる．図4-b，4-c はそれぞれマーチソン隕石，オルゲイユ隕石の300℃付近での加熱による赤外スペクトルの変化である．マーチソン隕石はおよそ300℃でピークがみられなくなったのに対し，オルゲイユ隕石は340℃でピークがみられなくなった．マーチソン隕石はマトリッ

クスにサーペンティンを多く含むのに対し，オルゲイユ隕石はサポナイトを多く含むため，オルゲイユ隕石の有機物はサポナイトの効果で熱的安定性が増した可能性が考えられる．ただし両隕石に含まれる有機物の構造や組成の違いによる影響も考慮が必要である．

一方，いくつかの温度について等温加熱を行うことにより，有機物の減少過程を反応速度論的に取り扱うことができる．図5はマーチソン隕石の等温加熱（160℃，180℃，200℃，220℃）において，2990-2890cm^{-1} の脂肪族CHの吸収帯のピーク面積を時間0の点で規格化し，加熱時間に対してプロットしたものである．

赤外吸収スペクトルの吸光度（Absorbance）はランベルト・ベールの法則:

$$Absorbance = \varepsilon Cd$$

により，比例係数 ε（モル吸光係数）で濃度Cと試料の厚さ d に比例する．したがってピーク高さ，およびその積分値であるピーク面積の定量的な扱いが可能となる．炭素質コンドライトの不溶性有機物の水熱分解生成物には，250-350℃で生成する不安定な成分と350-500℃で生成する安定な成分の2成分が報告されている[11]．そこで，赤外スペクトルで同じ位置に吸収を持つ脂肪族CHでも，速く減少する不安定なものと減少の遅い安定なものの2成分あると仮定した．それぞれの脂肪族CHの減少速度が物質量に比例する（1次反応）と仮定し，2つの1次反応の和（減少の速い成分と遅い成分の和）として以下の式で近似した．

$$N = N_0 e^{-k_1 t} + (1 - N_0) e^{-k_2 t}$$

ここでk_1，k_2は脂肪族CH減少のそれぞれ速い反応，遅い反応の反応速度定数，tは時間，Nはピーク面積に比例する脂肪族CHの物質量で，N_0は時間0での脂肪族CHの物質量に占める減少の速い成分の割合である．このようにして求めた反応速度定数 k（表1）は絶対温度Tと以下の関係があり（アーレニウスの式），

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

脂肪族CHの加熱による減少の反応速度論的パラメータとして，活性化エネルギー E_a及びアーレニウスの頻度因子Aを求めることができる．現在のところ得られた活性化エネルギーは，減少の速い成分が39kJ/mol，遅い成分が93kJ/molとなった．現在詳細なデータを取得，解析中であるが，このような方法により，炭素質コンドライト中の有機物（脂肪族CH）の加熱による減少の時間・温度スケールを定量的に見積もることができる．

5. まとめと今後の展望

炭素質コンドライトの模擬物質を用いて，有機物の熱的安定性への鉱物の効果を調べた結果，粘土鉱物（サポナイト）が有機物の熱分解を妨げる効果があることがわかった．また，実際の炭素質コンドライト，マーチソン隕石とオルゲイユ隕石の脂肪族CHの熱的安定性の違いは，共存する鉱物の違いによる可能性が示唆された．

また，炭素質コンドライト中有機物の熱的安定性をより定量的に見積もるため，等温加熱による反応速度論的解析を行っている．

今後は，炭素質コンドライトの鉱物部分をフッ酸/塩酸処理により取り除いた不溶性有機物での加熱実験を行い，有機物の加熱変化に対する鉱物の効果を調べる．また，より詳細な反応速度論的解析を行うことにより，より定量的に炭素質コンドライト中有機物の熱的安定性を調べていく．このような方法によって，隕石母天体などでの加熱によって有機物がどの程度失われるか，有機物の熱的安定性が鉱物の存在によってどの程度変化するかを定量的に見積もることができると期待される．またこのような反応速度論的な解析から，例えば，ピーク温度の分かっている加熱を受けたCMコンドライトの有機物量をマーチソン隕石と比較することによって，その温度がどのくらいの時間続いたかを見積もることができよう．

謝 辞

隕石試料の提供をしていただいたNASA，ジョンソン宇宙センターのM. E. ゾレンスキー博士に感謝いたします．また，本稿に対して有意義なコメントをいただいた，査読者の中村智樹准教授に感謝いたします．筆者は日本学術振興会の援助のもとに研究を行っています．

参考文献

[1] Chyba, C. and Sagan, C., 1992, Nature, 355, 125.
[2] 薮田ひかる, 2008, Viva Origino, 36, 20.
[3] Kitajima, F., et al., 2002, Geochim. Cosmochim. Acta, 66, 163.
[4] Pearson, V. K., et al., 2002, Meteorit. Planet. Sci., 37, 1829.
[5] IHSS (International Humic Substances Society), http://www.ihss.gatech.edu/
[6] Alexander, C. M. O' D., et al., 2007, Geochim. Cosmochim. Acta, 71, 4380.
[7] Uehara, S. and Shirozu, H., 1985, Mineral. J., 12, 299.
[8] Francioso, O., et al., 2005, Appl.Geochem., 20, 537.
[9] Salmon, V., et al., 2000, Org. Geochem., 31, 463.
[10] Davis, J. B. and Stanley, J. P., 1982, J. Anal. Appl. Pyrol., 4, 227.
[11] Sephton, M. A., et al., 2003, Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 2093.