

重い酸素同位体に富む太陽系物質の発見

坂本 直哉¹

2009年1月19日受領, 2009年2月11日受理.

(要旨) Acfer 094隕石中の磁鉄鉱(Fe_3O_4)と鉄ニッケル硫化物からなるユニークな微細結晶集合体が、太陽系物質で最も重い酸素同位体組成を持つことを発見した。熱力学計算により原始惑星系円盤における磁鉄鉱と硫化鉄の共存条件を求めたところ、この物質は太陽系星雲中では金属鉄または硫化鉄が重い酸素同位体組成を持つ H_2O と360K以下で反応して形成し、隕石母天体上で周囲のケイ酸塩との同位体交換が平衡に達していない事がわかった。このことから、太陽系の始原的な水が重い酸素同位体組成を持つことを示す。

1. はじめに

隕石は、我々が手にとれる最も豊富な地球外物質である。中でもコンドライトとよばれる隕石は、未分化であるが故に太陽系形成初期の情報を保持していると考えられており、コンドライトの大部分を占める酸素は、気相、液相、固相に分配されるため、ガスとダストが主役を務める原始惑星系星雲の形成過程を解明するための有用なトレーサーである。さらに、コンドライトには“異常”な酸素同位体組成を持つ物質が含まれており、それらの大部分は単純な規則性に従うことが、トレーサーとしての酸素に特異的かつ無二の性格を与えている[1]。最近、筆者らはAcfer 094というコンドライトから特徴的な化学組成と酸素同位体組成を持つ物質を発見した[2]。この物質は、従来報告されていた同位体異常と正反対の酸素同位体組成を持ち、宇宙化学における最大の謎の1つである酸素同位体の異常な規則性を解明する手がかりとなると考えられる。本稿では、従来報告されている酸素同位体の異常について述べた後、発見した物質の持つ特徴的な化学組成と酸素同位体組成からその形成環境について議論し、太陽系における酸素同位体異常の起源に言及する。

2. 地球外物質の酸素同位体異常

酸素は、質量数16, 17, 18の3つの安定同位体からなり、地球ではそれぞれ99.757 : 0.038 : 0.205の割合で存在する。同位体の組成は地球の標準平均海水(SMOW)からの偏差を千分率(‰)で表す δ 値 $\delta^{i\text{O}} = [(\text{iO}/^{16}\text{O})_{\text{試料}} / (\text{iO}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}} - 1] \times 1000$ で示す(i=17, 18)。図1に地球と隕石物質の酸素同位体組成を示す。蒸発や凝縮など熱力学が支配する過程において、同位体組成の変動は

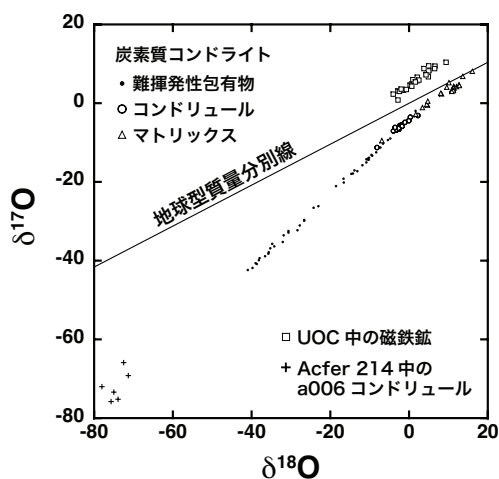


図1: 地球(傾き1/2の直線)、炭素質コンドライト構成物質(Claytonらの結果をまとめたもの[7,23])の酸素同位体組成と従来報告されている隕石物質の端成分となる酸素同位体組成を持つ物質[5,8]

1. 北海道大学創成科学共同研究機構

質量差に依存し、縦軸に $\delta^{17}\text{O}$ 、横軸に $\delta^{18}\text{O}$ をとった 3酸素同位体図上で傾き1/2の直線で表現される。とくに、原点を通る傾き1/2の直線を地球型質量分別線とよぶ。

隕石の主要な構成要素であるCaとAlに富む難揮発性包有物(CAI)、コンドリュールおよびその間を埋める細粒なマトリックスは、地球型質量分別線から外れる“酸素同位体異常”を示し、傾き約1の同位体異常線を形成する。酸素同位体異常のうち、 ^{16}O に富む“軽い”酸素同位体組成を示すものは3酸素同位体図上で左下方に位置し、 $^{17,18}\text{O}$ に富む“重い”酸素同位体組成は右上方に位置する。原始太陽系星雲が形成する時に完全に均質化されたとすると、傾き1/2の同じ直線にのるはずである。よって、酸素同位体異常があるということは、原始太陽系星雲に酸素同位体組成の不均質があったことを意味する。この単純な規則性をもつ酸素同位体の不均質性がどのように確立されたのか、またその起源は何かということが、酸素同位体異常の謎として太陽系の起源を物質科学的に解明する上で第一級の問題となっている[3]。

酸素同位体異常は、 ^{16}O に富む酸素同位体組成を持つ物質、とりわけ高温鉱物の集合体であるCAIによく見られる[1]。CAIの他に、アメーバ状オリビン凝集物(AOAs)とよばれる包有物も ^{16}O に富むことが知られており、 ^{16}O に富む成分は星雲ガスからの高温凝縮物であることが示唆されている[4]。大部分のコンドリュールは相対的に ^{16}O に乏しいが、Acfer 214隕石から太陽系で最も軽い酸素同位体組成 $\delta^{17,18}\text{O} = -75\%$ を持つコンドリュールが見つかった[5]。コンドリュールはケイ酸塩の液滴から形成した組織を示すことから、やはり高温状態を経験している。つまり、これまでに隕石から報告されている ^{16}O に富む物質は、高温で形成したと考えられるものばかりなのである。

一方で、 $^{17,18}\text{O}$ に富む酸素同位体組成を持つ物質はあまり知られていない。著しく水質変質を受けた隕石は、3酸素同位体図上で各コンドライトグループに固有な地球型質量分別線に近い傾きの線に沿って $\delta^{17}\text{O}$ と $\delta^{18}\text{O}$ が正の酸素同位体組成を示す[6]。このような隕石に含まれる含水鉱物が、無水鉱物と水との反応により形成するとき、無水鉱物と含水鉱物のそれぞれの酸素同位体組成と反応の物質収支から、元々の水の持つ酸素同位体組成が見積もられた[7]。その値は、アミノ

酸の存在などから母天体上で高々100°C程度までしか温度が上がらなかったとされるCMコンドライトという隕石グループの場合では $\delta^{17}\text{O} = +28.1\%$ 、 $\delta^{18}\text{O} = +17.7\%$ であった[7]。直接酸素同位体が測定され、明らかに $^{17,18}\text{O}$ に富む物質として、非平衡普通コンドライト(UOC) Semarkona中の H_2O によって金属鉄が酸化されて生じた磁鉄鉱(Fe_3O_4)がある[8]。細心の注意を払って実験が行われた結果、UOCグループの分別線に比べて明らかに $\Delta^{17}\text{O} = +5\%$ ほど $^{17,18}\text{O}$ に富んでいた。ここで $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52\delta^{18}\text{O}$ で定義され、地球型質量分別線からの縦方向の距離を表す。彼らの見積もった水の酸素同位体組成の初期値は $\delta^{17}\text{O} = +21.0\%$ 、 $\delta^{18}\text{O} = +17.5\%$ であった[8]。つまり、隕石中の $^{17,18}\text{O}$ に富む物質は、母天体上で水質変質を受けたものから見つかっており、水がその起源として考えられている。

隕石以外では、アポロにより月の土壤から直接回収された金属粒子の酸素同位体が測定されている。橋爪とChaussidonによれば $\Delta^{17}\text{O} < -20\%$ であり、同位体異常線と約-40%で交わる値以下である結果が出ている[9]。一方で、月の金属粒子の酸素同位体の測定はIrlandらによっても試みられており、橋爪らとは逆に $\Delta^{17}\text{O} = +26\%$ 、同位体異常線と約+50%で交わる値が示されている[10]。両者とも、金属粒子表面に打ち込まれた太陽風を同定する目的を持っていた。実際に太陽の酸素同位体組成を決定することを目的とした、NASAのジェネシス計画で回収された試料は、プレリミナリーな結果ではあるが約-50%以下を示し[11]、橋爪らの結果を支持している。橋爪らによる追実験の結果、重い酸素同位体に富むものはまれではあったが、再度両方の値が示された[12]。月の金属粒子が示す酸素同位体についてはさらなる検証が必要であるが、現在進められている隕石中の金属粒子の酸素同位体測定の結果と比較することで、その起源を探るヒントが得られるかもしれない[13]。

酸素同位体異常を示す物質として、太陽系の原材料となったプレソーラー粒子がある[14]。その酸素同位体組成は、起源となる星の核合成プロセスを反映しているため、当然ながら太陽系物質でみられる単純な規則に従わない。

3. 重い酸素同位体異常を持つ物質： 宇宙シンプレクタイト

2004年11月、筆者らは同位体顕微鏡という装置を用いて、多数の隕石から広範囲にプレソーラー粒子の探索を行っていた。図2にAcfer 094コンドライトから取得した $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位体比イメージを示す。地球物質とほぼ同じ均質な酸素同位体組成を示すマトリックス中に、著しい ^{17}O の過剰を持つプレソーラー粒子を示すスポットと、5~10 μm の ^{17}O に富む領域が写っている。撮影した当時、プレソーラー粒子探索のみに目を向けていた筆者は、この領域の重要性に全く気付いていなかった。データを整理していた永島一秀博士がこの変な物質を発見し、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位体比イメージにも同程度の同位体異常があることが判明した。しかし、時すでに遅く、この隕石は特別貴重なものだったため、観察を終えていたAcfer 094隕石の薄片は返却された後であった。この物質に注目していなかったおかげで、手元に残っていたのは酸素同位体比イメージの他に、粗いX線元素マップと白飛びした電子顕微鏡写真だけであった。2006年、1枚のAcfer 094隕石薄片を借り受けて頂いた。X線元素マップからFe-O-Sが含まれることが判明していたため、導入されたばかりのエネルギー分散形X線分析装置(EDS, Oxford INCAEnergy)付き電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL JSM-7000F)を用いて、Fe-O-Sを含む10ミクロンサイズの粒子の探索を行った。その結果、いくつかの候補物質が見つかった。

3.1 酸素同位体組成

すぐさま同僚から同位体顕微鏡のマシントimeを譲り受け、候補物質に対し同位体比イメージングを行った。ひとつめ、異常なし。ふたつめ、ビンゴ！図3にふたつめの候補物質の酸素同位体比イメージと電子顕微鏡写真を示す。以前と同様に5~10 μm 程度の粒子が、周りのマトリックス部分に比べて $\delta^{17}\text{O}$ と $\delta^{18}\text{O}$ とに同程度富んでいる。ひとつめの候補物質との違いは、粒子全体にFe-O-Sが分布していることであった。この指標をもとに候補物質を選び直し、片っ端から同位体比イメージをとっていった。すると、選んだ候補物質のすべてが $\delta^{17}\text{O}$ と $\delta^{18}\text{O}$ に同程度富んでいた。同位体比イメージングを行った中から大きめの粒子を選び、伊

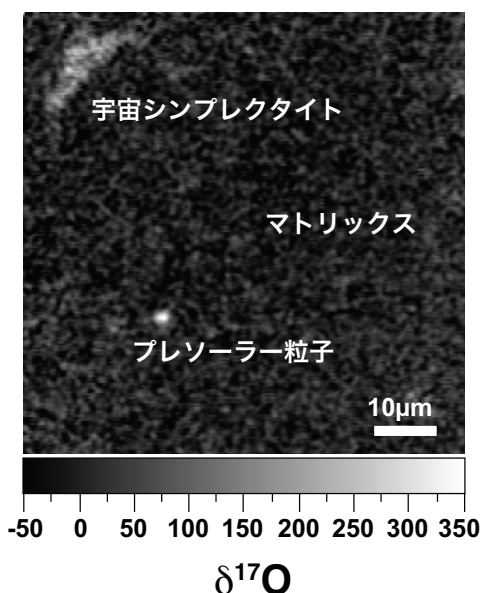


図2: Acfer 094コンドライトの $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位体比分布。ほぼ均質な同位体組成のマトリックス中に酸素同位体異常を示す10 μm サイズの領域(宇宙シンプレクタイト)($\delta^{17}\text{O}=+180\text{‰}$)とプレソーラー粒子($\delta^{17}\text{O}=+400\text{‰}$)が写っている。

藤正一博士と共に慎重に同位体点分析を行った。念のため、 ^{16}O に富むAOAと同位体比イメージに写っていたマトリックス部分も同時に点分析した。この物質の同位体スタンダードには、指導教官である坂本教授があたりをつけた磁鉄鉱が選ばれた。図4に同位体比イメージングを行った10個の粒子と点分析の結果を示す。この物質の酸素同位体組成は、典型的には $\delta^{17}\text{O}=+176\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}=+178\text{‰}$ であった。これは、太陽系物質の中で最も $^{17,18}\text{O}$ に富む重い酸素同位体組成であり、傾き約1の太陽系物質の示す同位体異常線の延長線上に位置していた。

3.2 化学組成

これらの物質は主にFe, Ni, O, Sから構成されており、典型的にはFe, 61.6; Ni, 5.4; O, 19.3; S, 9.6; Mg, 0.1; Si, 0.2(質量%濃度)、原子数比で(Fe, Ni):O:S=4:4:1という特徴的な化学組成を粒子全体が持っていた。このような化学組成を持つ鉱物は報告されておらず、当初、この物質の構造がよく分からなかったため、CMコンドライト中のPoorly Characterized Phases(PCPs)という物質がFe-O-Sを含むことから

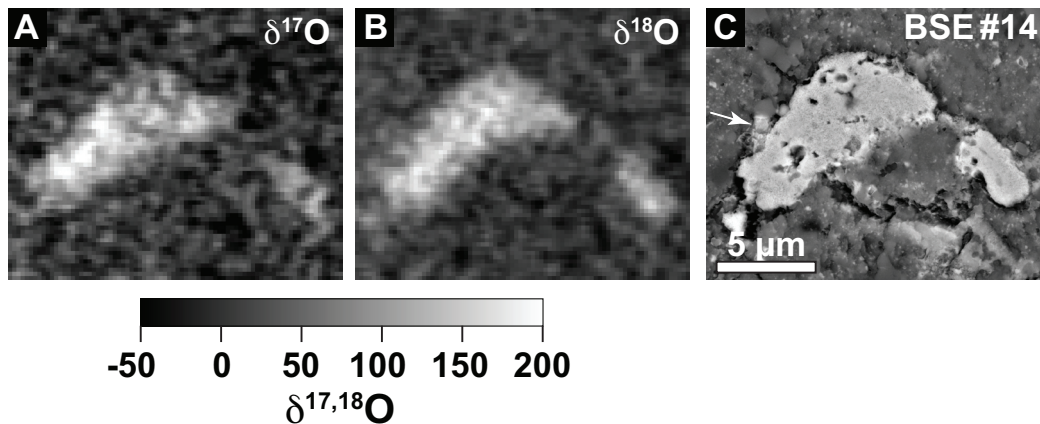


図3: Acfer 094コンドライトのマトリックス部分の酸素同位体比(A) $\delta^{17}\text{O}$, (B) $\delta^{18}\text{O}$ 分布と(C)走査電子顕微鏡写真. 宇宙シンプレクタイトはマトリックスに比べて $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$ ともに同程度富むことが分かる. (C)の矢印部は硫化鉄.

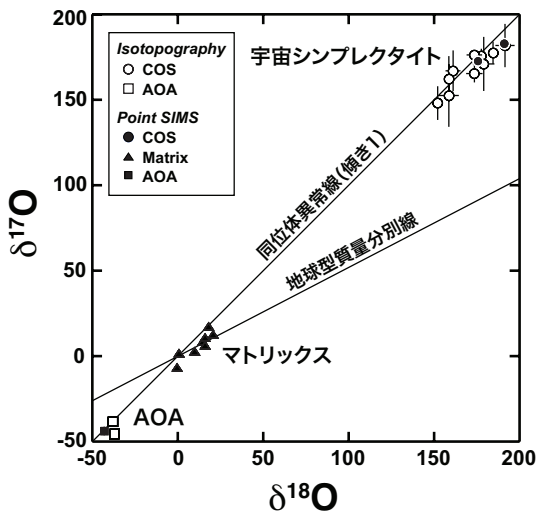


図4: 宇宙シンプレクタイトの酸素同位体組成を示した3酸素同位体図. AOAおよびマトリックスも同時に示してある. 宇宙シンプレクタイトの酸素同位体組成は、傾き約1の太陽系の同位体異常線の延長線上にプロットされる.

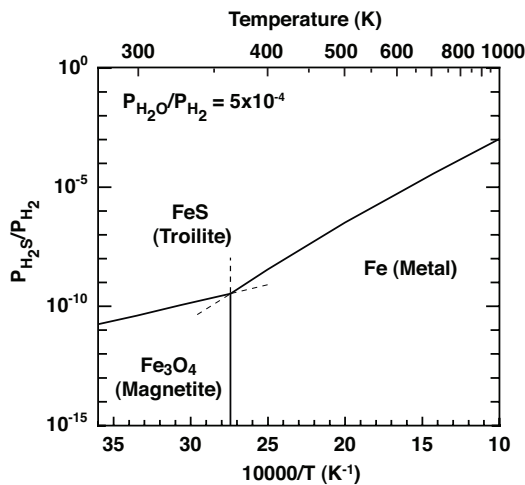


図5: 熱力学計算により見積もられた金属鉄-硫化鉄-磁鉄鉱の平衡凝縮温度.

“new-PCP”と呼んでいた[2].

瀬戸雄介博士により、この物質の徹底的な結晶鉱物学的研究が行われた。集束イオンビーム装置を用いてこの物質を薄片から切り出すことに成功し、シンクローン放射光X線回折、透過型電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光法、FE-SEM-EDSを用いた観察の結果、磁鉄鉱と鉄ニッケル硫化物からなるナノスケールの微結晶集合体であり、ユニークなシンプレクタイト構造をしていたため、現在では“宇宙シンプレクタイト

(Cosmic Symplectite, COS)”と呼んでいる[15].

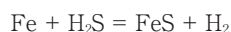
3.3 存在度

宇宙シンプレクタイトの持つ特徴的な化学組成に基づいて、Acfer 094隕石における存在度を求めた。系統的に存在度を求めるため、阿部憲一氏は、Acfer 094薄片の3mm²の領域について0.2μm/pixelの高空間分解能X線元素マップを取得した[16]。結果、マトリックス部分の占める1.96mm²の領域から39個の宇宙シ

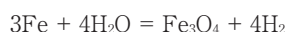
ンプレクタイトを発見し、マトリックス部分における粒子存在度は $20 \pm 3 \text{ grain/mm}^2$ 、平均サイズ $28 \mu\text{m}^2$ 、体積存在度550ppmと見積もられた。宇宙シンプレクタイトは、Acfer 094コンドライトのマトリックス部分のいたる所から見つかったのである。同様の手法を用いて、Acfer 094以外の隕石から宇宙シンプレクタイトを探索しているが、現在までの所、発見には至っていない。Acfer 094隕石は変成変質作用を受けた証拠がない非常に始原的な隕石であるので[17]、他の隕石ではすでに壊れてしまっている可能性は高い。であるとすれば、宇宙シンプレクタイトの存在は、隕石の始原性を示す非常に敏感な指標となるかもしれない。

4. 形成環境

結晶鉱物学的研究から、宇宙シンプレクタイトは磁鉄鉱と鉄ニッケル硫化物から構成されることが分かった。倉本圭教授は、原始惑星系円盤における磁鉄鉱と硫化鉄の共存条件を化学熱力学を用いて計算した。硫化鉄は、金属鉄と H_2S ガスとの反応生成物であると考えられている[18,19]。



隕石中の磁鉄鉱は、金属鉄[19,20]または硫化鉄の酸化によって生成される。



原始太陽系星雲の典型的な $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 分圧比 5×10^4 を用いると[20]、図5のように相境界は $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 分圧比と温度に依存し、磁鉄鉱と硫化鉄は360K以下で共存可能であった。共存領域の $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 分圧比は、原始太陽系星雲(33×10^6 [19])に比べきわめて高く、硫化鉄がバッファとなって実現されると考えられる。

原始太陽系円盤における主要な酸化剤である H_2O 氷の昇華温度は、およそ200Kである[18]。よって、太陽系星雲中で宇宙シンプレクタイトが形成したとすると、200Kから360Kの間の温度条件で硫化鉄は H_2O の水あるいは水蒸気と酸化反応を起こして磁鉄鉱となったと考えられる。そのような形成場所は、氷の昇華する場所、つまりスノーラインの内側となる。

従来考えられてきた水質変質過程[7]と同様に、Acfer 094隕石の母天体上に集積した後で形成したという可能性はないだろうか。宇宙シンプレクタイトの

酸素同位体組成は主にケイ酸塩鉱物からなる周囲のマトリックスと大きく異なるため、もし母天体で形成したとすると、集積した重い酸素同位体に富む H_2O 氷が溶けた水または水蒸気との酸化反応で形成した後、周囲のケイ酸塩と同位体交換しなかったというケースが考えられる。これは、Acfer 094隕石が水質変質を受けた証拠がないことから支持されるが[17]。このようなプロセスは明らかになっていない。

宇宙シンプレクタイトが星雲中、母天体上のいずれで形成したにせよ、前駆となる金属鉄または硫化鉄を酸化した水は重い酸素同位体組成を持っていなければならない。

5. 酸素同位体異常の起源

Wasson博士は、磁鉄鉱が太陽系の酸素同位体異常を解明する鍵であると指摘していた[21]。なぜなら、磁鉄鉱(Fe_3O_4)はもともと酸素を持たない金属鉄(Fe)または硫化鉄(FeS)が酸化されて形成するため、磁鉄鉱の持つすべての酸素は酸化剤、おそらく H_2O の酸素に由来すると考えたからである。すると、宇宙シンプレクタイトの持つ酸素同位体組成($\delta^{17,18}\text{O} = +180\%$)は、酸化剤である水の酸素同位体組成をそのまま反映しているはずである。このような酸素同位体組成を持つ水は、分子雲起源仮説が予言する水にびたりと一致する[22]。この説が提唱された当時、+50%以上の同位体異常は示唆すらされていなかったにも関わらず、大胆にも+200%という大きな酸素同位体異常を予言的中させたことは驚きである。この説によれば、惑星系の酸素同位体異常は分子雲中で形成され、重い酸素同位体組成の成分は H_2O 氷が担う。よって、宇宙シンプレクタイトを酸化した水は、太陽系が形成する前の水、つまり太陽系の始原水ということになる。

太陽系物質にみられる酸素同位体異常のうち、 $^{17,18}\text{O}$ に富む重い酸素同位体組成が水または氷を起源とする低温の物質であるのに対し、 ^{16}O に富む軽い酸素同位体はケイ酸塩などの高温鉱物にみられることは大変興味深い。太陽系の酸素同位体異常は、始原水とケイ酸塩との間にある温度勾配を減少させるように混合が進んだ結果だと考えることは自然であろう。そして、従来報告されている非平衡普通コンドライトSemarkona隕石中の磁鉄鉱の示すわずかに重い酸素同位体組成を

持つ母天体の水こそは、太陽系の始原水とケイ酸塩との反応の平衡過程を表しているのかもしれない。

6. おわりに

太陽系における酸素同位体異常の^{17,18}Oに富む端成分となる物質をAcfer 094隕石から発見した。結晶鉱物学的研究により、この物質は磁鉄鉱と鉄ニッケル硫化物からなるナノスケールのシンプレクタイト構造をもつことがわかり、宇宙シンプレクタイトとよんでいる。熱力学計算により、原始惑星系円盤における磁鉄鉱と硫化鉄の共存条件は、360K以下であることがわかり、宇宙シンプレクタイトの持つ重い酸素同位体組成は当時の水の酸素同位体組成を反映していることを示した。従来報告されているわずかに重い酸素同位体組成を持つUOC中の磁鉄鉱は、隕石中によくみられる¹⁶Oに富むケイ酸塩と^{17,18}Oに富む水の母天体上での平衡過程をみているかもしれないことを示唆した。

電子顕微鏡で隕石を観察する際、倍率やコントラストの違いはもちろん、その日の体調や目的意識によっても受ける印象や認識できるものが変わる。宇宙シンプレクタイトは1mm四方に20個もあるのだから、発見までに幾度となく観察視野に入っていたはずである。小論で行った研究を通して、存在を認識していない物質を見ることが非常に困難である事を改めて実感した。宇宙シンプレクタイトがたまたま写り込むまでに、筆者が取得したAcfer 094隕石の酸素同位体比イメージは500 μ m四方ほどである。毎年数トンの隕石が地球に届けられる中で、これまでに取得された地球外物質の同位体比イメージの総面積は、全世界あわせても1cm²もいかないだろう。電子顕微鏡でX線元素マップをとるように、同位体比イメージングの技術を進め、より迅速かつ簡便に広範囲を分析できるようになれば、まだわれわれが認識していない重要な情報を持つ物質が必ず見えてくるはずである。

謝辞

松久幸敬先生には磁鉄鉱スタンダードを提供して頂きました。小論で用いた同位体顕微鏡に必要なツール群を提供して下さっている国広卓也博士に、この場をお借りして深く感謝の意を申し上げます。また、

投稿原稿に有意義なコメントをして頂いた査読者の岡崎隆司博士、本記事の執筆機会を与えて下さった田中秀和遊・星・人編集長に感謝いたします。

参考文献

- [1] Clayton, R. N. et al., 1973, *Science* 182, 485.
- [2] Sakamoto, N. et al., 2007, *Science* 317, 231.
- [3] 倉本 & 坂本, 2005, *遊星人*, 193.
- [4] Krot, A. N. et al., 2002, *Science* 295, 1051.
- [5] Kobayashi, S. et al., 2003, *Geochem. J.* 37, 663.
- [6] Clayton, R. N. & Mayeda, T. K. 1984, *Earth. Planet. Sci. Lett.* 67, 151.
- [7] Clayton, R. N. & Mayeda, T. K. 1999, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2089.
- [8] Choi, B. G. et al., 1998, *Nature* 392, 577.
- [9] Hashizume, K. & Chaussidon, M. 2005, *Nature* 434, 619.
- [10] Irland, T. R. et al., 2006, *Nature* 440, 776.
- [11] McKeegan, K. D. et al., 2008, *Lunar Planet. Sci.*, 39, 2020.
- [12] Hashizume, K. & Chaussidon, M. 2008, *Lunar Planet. Sci.*, 39, 1531.
- [13] 藤本ら, 2008, 連合大会, C104-003.
- [14] Nagashima, K. et al., 2004, *Nature* 428, 921.
- [15] Seto, Y. et al., 2008, *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2723.
- [16] Abe, K. et al., 2008, *Lunar Planet. Sci.*, 39, 1509.
- [17] Greshake, A. 1997, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 437.
- [18] Fegley, B. Jr 2000, *Space Sci. rev.* 92, 177.
- [19] Lauretta, D. S. et al., 1996, *Icarus* 122, 288.
- [20] Krot, A. N. et al., 2000, in "Protostars and Planets IV", (eds. V. Mannings, A. P. Boss, S. S. Russell), Univ. Arizona Press, Tucson, p.1019.
- [21] Wasson, J. T. 2000, *Rev. Geophys.*, 38, 491.
- [22] Yurimoto, H. & Kuramoto, K., 2004, *Science* 305, 1763.
- [23] Clayton, R. N. et al., 1977, *Earth Planet. Sci. Lett.* 34, 209.