

始原天体有機物研究の今とこれから

Ⅲ. 有機ナノグロビュール

中村 圭子¹

2013年12月31日受領, 2014年2月17日受理.

(要旨) 隕石中の不溶性有機物の一部である有機ナノグロビュールは, 星間分子雲あるいは原始太陽系円盤外縁部の極低温環境に起源をもつ極めて始原的な有機物で, これまで数多くの始原惑星物質中で存在が確認されている. 太陽系形成以前からの情報を記録している有機ナノグロビュールがこれほど多くの始原惑星物質中で認められるということは, これらが太陽系形成初期においていたところに存在し, 惑星系形成において重要な役割を果たしたことに他ならない. 有機ナノグロビュールの形状や有機化学・同位体組成, 存在量の違いをサンプル毎に比較することにより, 母天体自身の物質進化・変性過程の解明にも役立つと期待される. 本稿では有機ナノグロビュールの特徴・起源とこれまでの研究結果を時系列にそってレビューする.

1. はじめに

有機ナノグロビュールとは, 多くの始原的太陽系物質中に認められる不溶性有機物からなるナノサイズ球体(ナノグロビュール)で, 多くの場合, 中心部分が空隙で, 明瞭な同心円状のコア・マントル構造を持つ. 有機ナノグロビュールは, 筆者が「コアマントル状アモルファス炭素粒子の発見」[1]として本誌にも発表した2002年当時は, 透過型電子顕微鏡による形状と周辺鉱物との関連の観察及び, 限られた分光分析による化学組成の傾向が指摘できたのみで, その起源・形成過程は推測の域を出なかった. しかしその後のナノスケール分析法の向上・普及により飛躍的に解明が進み, 2006年にはNANOSIMSによるin situ(その場)同位体分析によって, 太陽系物質の同位体とは著しく異なる水素及び窒素同位体比が検出されたことから, ナノグロビュールは分子雲あるいは原始太陽系円盤外縁部の極低温環境に起源をもつ始原的な有機物であると確定した[2]. 2014年現在では数多くの始原惑星物質中でナノグロビュールの存在が確認されている[表1]. 本

表1: 有機ナノグロビュールが確認された地球外物質サンプル一覧. 電子顕微鏡による形状の確認とNANOSIMSによるN同位体異常が確認されたもののみ記載. *[13]は北海道大学の同位体顕微鏡での水素同位体を測定.

サンプル名	タイプ	文献
Tagish Lake	CI breccia	[2]
Orgueil	CI1	[5]
Bells	CM2	[5-8]
Murchison	CM2	[5, 8, 9]
Paris	CM2	[10, 11]
Sutter's Mill	CM breccia	[12]
GRO95577	CR1	[5, 8]
NWA801	CR2	[9, 13*]
EET92042	CR2	[5, 8]
QUE99177	CR3	[5, 8, 12, 45]
ALH77307	CO3.0	[8]
Isheyevo	CH/CB	[14]
Comet Wild2	彗星塵	[5, 15-16]
Chondritic IDPs	含水・無水	[6, 17]

稿では便宜上 Tagish Lake または Bells 隕石中のナノグロビュールを中心に進めるが, 代表的なナノグロビュール研究論文全てを適宜に引用するように努めた. 隕石ごとの詳細については引用文献をご参照いただきたい.

隕石中のアミノ酸に関しては藪田博士による「始原天体有機物研究の今とこれから I. アミノ酸」[3]を,

1. アメリカ航空宇宙局ジョンソン宇宙センター
地球外物質探査科学部門
keiko.nakamura-1@nasa.gov

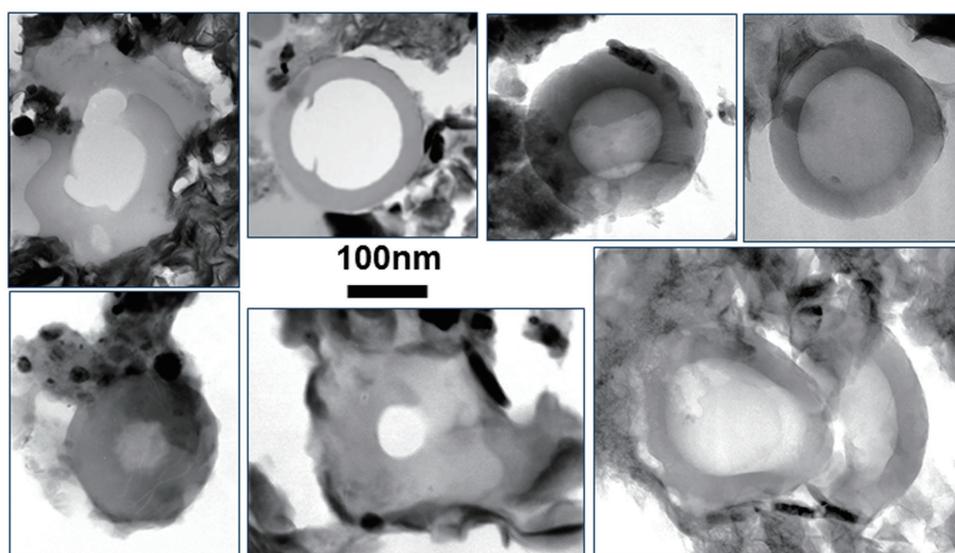


図1：Tagish Lake隕石の有機ナノグロビュールのTEM明視野像。

また有機ナノグロビュール以外の不溶性有機物 (Insoluble Organic Matter : IOM) に関しては癸生川博士による「始原天体有機物研究の今とこれからII. 不溶性有機物」[4]をご参照いただきたい。

2. 有機グロビュール研究の意義

現在我々が手にとって分析することができる地球外物質の中でも、炭素質コンドライトおよび彗星塵は最も始原的な太陽系物質と考えられているが、その構成物質が記録する母天体形成までのイベントは多種多様である。高温太陽系星雲ガスの形成(CAIs)、ガスの凝縮・蒸発による塵の形成(マトリクス)、太陽近縁での高温凝縮物質の形成(CAIs, コンドリュール)。そしてそれらが混合・集積し微惑星を形成したのちに母天体上での二次変成(熱変成, 水質変成, 衝撃変成など)を受ける。

コンドライトや彗星塵の中には、これら母天体上での変成過程を経てもなお太陽系形成以前の情報を留める物質・プレソーラー粒子(Presolar grains)が存在する[18]。ミクロンサイズに満たないプレソーラー鉱物粒子(星間塵, SiCやグラファイトなど)は希ガスや炭素・窒素・珪素の同位体比異常を持つことから赤色巨星や超新星爆発を起源とすることがわかっている[18]。また炭素質コンドライトから化学抽出されたIOMか

らは500種以上の高分子有機物が検出されている。それら中には水素・窒素同位体比が太陽系(地球)の同位体比からかけ離れていることから、星間空間・極低温の分子雲を起源とする始原的なプロトソーラー(Protosolar)有機物が含まれているといえる。

これらのプレソーラー・プロトソーラー粒子, 特に変成に弱い始原的な有機粒子が(1)いかにして母天体上での変成を免れ, あるいは変成を受けつつも太陽系形成以前の情報をとどめることができたのか, (2)変成を受ける前の有機物本来の姿とはいかなるものか, そして(3)有機物が隕石中でいかにして他の構成無機鉱物と交じり合い, 共存しているのか, これら3つの謎を解き明かすことは, その他の固体惑星物質研究と共に太陽系構成鉱物と惑星形成解明につながる。IOM研究における多くの偉業は, それらを化学的に抽出する手法でのみなされてきたが, 上記の3つの謎を解くためには有機溶剤を用いないマイクローム法や Focused Ion Beam (FIB)といった無機・有機物質を同時に研磨できるサンプル作成法の確立と, 21世紀に入ってから急速に発展したナノスケールその場同位体分析の普及を待たねばならなかった。

3. 有機ナノグロビュールのTEM観察

カナダの凍結湖上に落下し, サンプルの一部が隕石

落下直後に回収され冷凍保存された Tagish Lake 隕石は地球上での有機物汚染が最小限に留められた炭素質コンドライトで、有機物のその場観察には最適であった。Tagish Lake 隕石のバルク密度は 1.67 g/cc と他の隕石試料と比べて低密度で[19]、マトリクス部分は特に脆く、岩石試料の透過型電子顕微鏡(TEM)用薄片作成に通常用いられていたイオン研磨法では試料作成が困難であった。そのため、惑星間塵(IDPs)や軟金属、生体物質の試料作成に使われていたウルトラマイクローム法を Tagish Lake 隕石のマトリクス薄片作成に応用した[1]。包埋には従来のエポキシ樹脂は使わず、代わりに常温で液体から透明固体に変化する純粋硫黄を使用することで、試料作成による有機汚染の可能性を除去した。

ウルトラマイクロームで 50–70 nm の厚さに薄切りにした Tagish Lake 隕石のマトリクスには、主要鉱物であるサポナイトやサーペンティンなどの含水ケイ酸塩の隙間に埋まるような形で、球状のアモルファス物質が数多く観察された(図1–3)。この物質の直径は平均 200 nm、最大でも 2 μm に満たず、中心部分が空隙のものがほとんど(図1)で、薄片化によってドーナツ状に見えるが、元は核部分が空洞のナノサイズ球体(ナノグロビュール)である。図2下のグロビュールのように中央の空隙がないものや、明瞭な同心円状のレイヤー構造を持ち、レイヤーの間に気泡(図2下、矢印)を含むものも確認できた。

ナノグロビュールから得られたエネルギー分散型X線分光(EDS)及び電子エネルギー損失分光(EELS)(共に空間分解能は ~ 30 nm)によると、ナノグロビュールはアモルファス炭素構造に酸素・窒素・硫黄・塩素が含まれていることがわかった。

比較的大きなナノグロビュールのTEM明視野像(図3a)とエネルギーフィルター像(C K-edge, 図3b)を見ると、ナノグロビュールのマントル部分はさらに細かな炭素質粒子(100–200 nm)で構成されていることがわかる[2]。

その後 Bells, Mighei, Murchison, Murray 隕石という4つのCM2炭素質コンドライトのTEM観察でも同様のナノグロビュールが確認された[19]。化学組成は Tagish Lake 隕石中のグロビュールと同様であったが、さらにくわしいEELS分析の結果、アモルファス炭素構造は芳香族炭素の割合が高いことがわかった

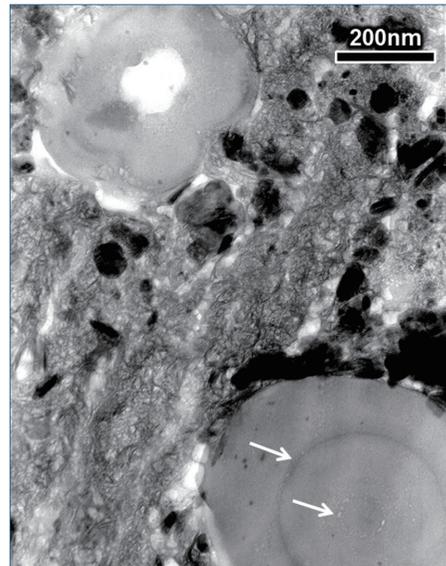


図2：層状ケイ酸塩(サポナイト、網状)と硫化物(黒色)のマトリクスに埋まる二つの有機ナノグロビュール。中心部分が空洞でないナノグロビュールは同心円状の層をなしており、層間に多数の気泡がある(白矢印)。Tagish Lake隕石より[1]。

[19]。また Orgueil 隕石(C1I)から化学抽出されたIOMからも、上記と同様の特性をもつナノグロビュールが発見されたことからナノグロビュールが不溶性有機物であることが確認された[20]。

上記のようなTEM観察・分析のみの限られた情報に基づいて、その組織が分子雲を模擬した実験生成有機物と酷似していることから、有機ナノグロビュールもまた分子雲中で生成されたアモルファス氷星間塵が隕石母天体に取り込まれたのち、低温に保たれたままマトリクスの含水層状ケイ酸塩を形成したのと同じ水溶液中で再合成されたと仮説が立てられた[1]。2006年に有機ナノグロビュールの窒素・水素の同位体組成情報が得られ、その形成起源はさらに絞り込まれることになる。

3. 有機ナノグロビュールの同位体組成

21世紀に入り惑星科学分野で本格的に稼動し始めた高空間分解能二次イオン質量分析器NANOSIMSの最大の利点は、薄片試料の数十 μm の領域の同位体組成分布を100 nm以下の空間分解能で定量的なイメージとして最大7種の質量を同時取得できる点である

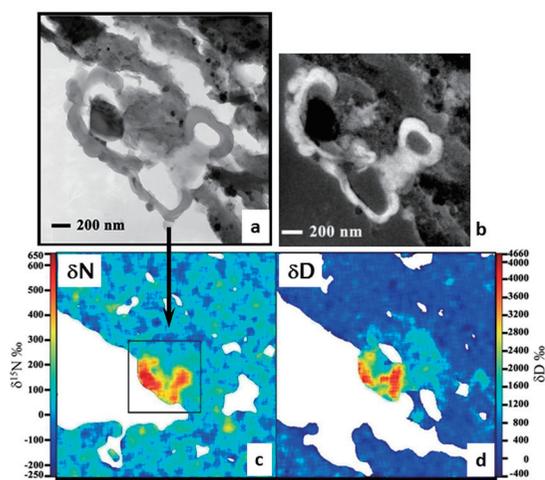


図3：有機ナノグロビュールのTEMとNANOSIMSを併用したイメージング。(a)：TEM明視野像，(b)：C K-edgeエネルギーフィルター像，(c)： $\delta^{15}\text{N}$ 像，(d)： δD 像。Tagish Lake隕石より[2]。

(NANOSIMSの詳細については[21]を参照)。図3, 4のようにウルtramicroトーム薄片(厚さ70 nm)をTEM観察し、ナノグロビュールの形状・化学組成・鉱物分布状況を把握した後、さらなるサンプルプロセスを経ずともNANOSIMSで水素・窒素・炭素などの同位体組成分布を取得することができる。

図3c, dに示すTagish Lake隕石マトリックスの $\delta^{15}\text{N}$ と δD 同位体組成像を観ると、TEMで確認したナノグロビュールに ^{15}N とDが濃集していることが明らかである。水素が特に水熱変成に敏感である[22]ことを裏付ける証拠として、 δD 像(図3d)をみると、Dがグロビュールから周囲のマトリックスに滲みでている様子が見て取れる。このような現象は窒素同位体では見られない(図3c)。有機ナノグロビュールの水素がマトリックスの含水鉱物の構造水あるいはその隙間に拡散していったものと考えられる。

水素同位体に関しては、TEM観察に伴う電子線照射により最大で $\delta\text{D} \sim +1000\%$ ほどの同位体分別が起こることが確認されているため[8, 23]、グロビュール中の水素同位体を議論する際には、水素・窒素同位体測定後にFIBで δD 、 $\delta^{15}\text{N}$ 濃集部分を切り出し、TEMでナノグロビュールの存在を確認するという方法が望ましい。図4にBells(CM2)隕石のマトリックス部分広領域($2\mu\text{m}^2$)のTEM像(図4a)・ $\delta^{15}\text{N}$ 像(図4b)及び領域内のナノグロビュールを矢印で示す。グ

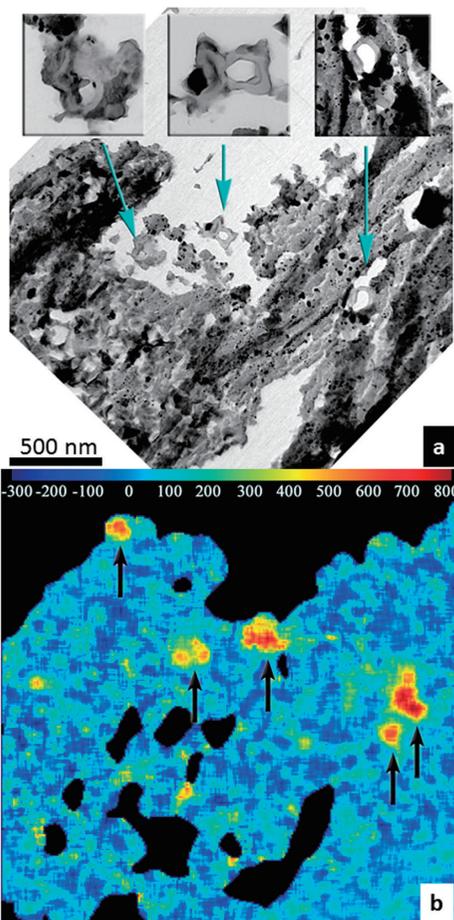


図4：Bells(CM2)隕石のマトリックス部分広領域($2\mu\text{m}^2$)TEM・NANOSIMS coordinatedイメージング。(a)：TEM像とグロビュール部分の拡大図，(b)： $\delta^{15}\text{N}$ 像。領域内のナノグロビュール位置を矢印で示す[6]。

ロビュール以外でも100 nm以下の大きさで ^{15}N が濃集している箇所があるが、グロビュールは全てにおいて ^{15}N のホットスポットとなっており、 $\delta^{15}\text{N}$ も大きいことがわかる。

TEMとNANOSIMSを併用したグロビュール個々の同位体組成分析の結果、有機ナノグロビュールの $\delta^{15}\text{N}$ 値はTagish Lake隕石： $+200 - +1000\%$ [2]、Bells隕石： $+500 - +2000\%$ [5, 6]と、それぞれの隕石の全岩(bulk) $\delta^{15}\text{N}$ 値： $+77\%$ [24]、 $+335\%$ [25]よりも突出していることがわかる。また数十nmの距離に隣接し合うグロビュールの窒素同位体組成がそれぞれ大きく異なる(図4参照)ことから、個々のグロビュールの同位体組成のばらつきは、隕石母天体での水熱

変成によるものだけではなく、母天体に含まれる以前のグロビュール形成時にすでに同位体組成が不均一であったことがうかがえる。De Gregorioら[5]は7種の始原隕石から化学抽出したIOM中に明らかにナノグロビュールの形状を保ったままの物質を確認し、これらの形状・窒素同位体組成・有機化学組成の比較を行い、岩石タイプによって特異な傾向があるか調査した。その結果、ナノグロビュールの窒素同位体組成に関しては、岩石タイプ別の傾向は確認できず、バルク $\delta^{15}\text{N}$ が高い隕石ほどナノグロビュールの数もグロビュール自体の $\delta^{15}\text{N}$ も高いことがわかった[5]。

4. 同位体組成から見る有機ナノグロビュールの起源

地球上での有機汚染の可能性：有機ナノグロビュールの $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比は地球の大気窒素と比べて1.2~2倍、D/H比では地球の標準平均海水と比べて2.5~9倍の値を示すことから、これらが地球上での有機汚染によって形成された可能性は排除できる[2]。

小惑星・彗星など母天体起源の可能性：NAN-OSIMSによる同位体イメージングで明らかになったように、ナノグロビュールは周辺のマトリクス部分と同位体組成が完全に異なり、またバルク同位体組成よりも明らかに高い $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ (図5)・D/H比値を示すことから、ナノグロビュールは母天体上で形成されたものではないと断定できる。特記すべき点として、ナノグロビュールが含水鉱物に富む隕石マトリクス中と、水質変成が認められていない無水鉱物からなるCR3タイプ炭素質コンドライトマトリクスや、無水彗星塵(STARDUSTによって持ち帰られたWild2彗星粒子や無水IDP)の両方で見つかっていることから、小惑星や彗星母天体中での水質変成によってナノグロビュールが形成された可能性は排除できる。また水質変成によって重水素や ^{15}N の濃縮は理論的にも実験的にも実証されていないため、有機ナノグロビュールに関しては、[1, 28]のような水溶液中での球体形成は当てはまらない。

超新星・炭素星など星周起源の可能性：有機ナノグロビュールの窒素・水素同位体組成は太陽系組成からもバルク組成からもかけ離れていたが、炭素同位体組成は $\delta^{13}\text{C} \sim -77$ から $+16\text{‰}$ と、バルク組成(-9‰)

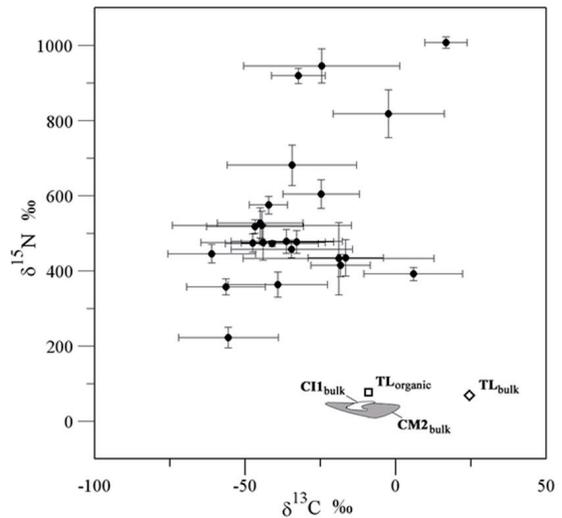


図5：Tagish Lake隕石中の有機ナノグロビュールの窒素及び炭素同位体組成(黒丸、26個の異なるナノグロビュールの測定値。誤差は 1σ)のバルク組成との比較[2]。バルク組成：CI1($\delta^{15}\text{N} = +31 \sim +52\text{‰}$)、CM2($\delta^{15}\text{N} = +15 \sim +47\text{‰}$) [25]。ただしBells隕石($\delta^{15}\text{N} = 335\text{‰}$)を除く。Tagish Lake隕石バルク組成は白抜き菱形、Tagish Lake隕石の有機物は白抜き四角で示す[2]。

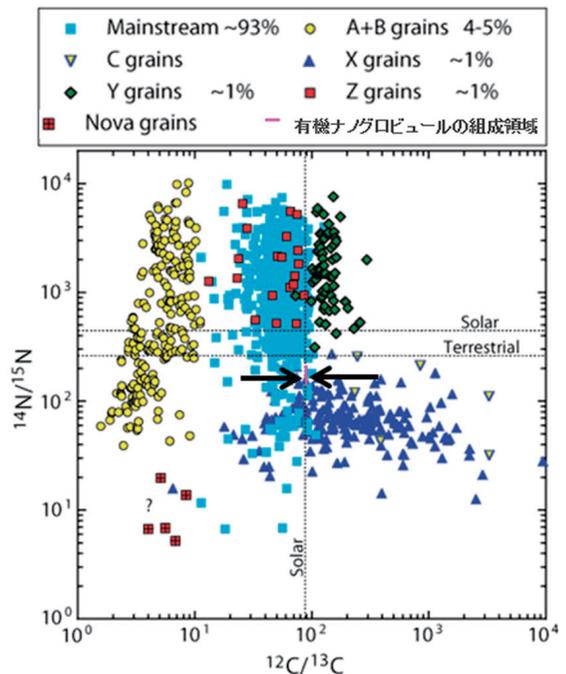


図6：有機ナノグロビュールの窒素及び炭素同位体組成領域(矢印で挟まれた領域)とプレソーラーSiCの同位体比較。プレソーラーSiCプロットは[18]に基づく。データ出展は[18]参照。

と比べても大きな異常は認められなかった(図5)。また数多く抽出されている鉱物星間塵・SiC [29, 30]の同位体組成と比較した場合、その組成範囲がいかかわずかであるかが一目でわかるように(図6)、炭素同位体組成からみて有機ナノグロビュールはCircumstellar起源ではないことがうかがえる。有機ナノグロビュールの起源を考える場合、星周起源以外での ^{15}N 及び重水素の濃縮が可能な領域を考えなければならない。

分子雲あるいは原始太陽系円盤外延部起源：重水素と水素、あるいは ^{15}N と ^{14}N はそれらの質量の違いから重い同位体を持つ分子はゼロ点振動エネルギーが低く、これらの同位体交換反応は発熱反応となる。極低温付近では逆化学反応が起きないため、有機分子は高いD/H、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比を持つことになる。またDを含むイオン分子が電子と結合する際、解離結合によりD元素が出来ることからさらにD/H比が高くなる[31, 32]。有機ナノグロビュールが持つ水素・窒素の同位体組成(D/H～太陽系組成の10倍、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ～太陽系組成の2倍)を可能にするには、10K以下という極低温の環境でなければならない[33]。このような条件を満たし、メタンやアンモニアなどの単純有機物を形成するに足る分子を持つ宇宙環境として、Bok Globuleと呼ばれるような星間分子雲、あるいは分子雲の中でも特に密度の高い分子雲コアが考えられる[32]。分子雲は水素密度が高く(水素個数密度: $10^3 - 10^4 \text{cm}^{-3}$)、極低温(10～数10 K)の領域で、分子ガスが重力収縮することによって、星が生まれると考えられている。

分子雲と同様に重水素・ ^{15}N 濃縮が可能な極低温環境として、カイパーベルトのような原始惑星系円盤の外縁部(30 AU以遠)あるいは、原始星コアから100 AU程度離れた原始太陽系円盤外縁部があげられることから[34]これらの領域でも高い重水素・ ^{15}N 過剰をもつ有機ナノグロビュールが形成され得る。

5. 有機ナノグロビュールの形成過程

分子雲には鉱物を核とし、その周りをCO、 H_2O 、メタノール、PAHなどの分子雲中の有機物、さらに分子雲でのUVによる光化学反応で生成された有機物・アモルファス氷と炭素質微粒子が層状にとりまく星間塵が存在すると理論的に考えられている[35, 36]。

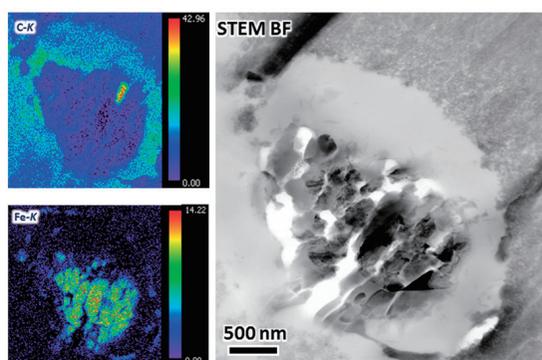


図7：Wild2彗星塵中で観察されたシリケート鉱物の核を持つ有機ナノグロビュールのTEM像とC-K、Fe-KのX線元素マップ[16]。

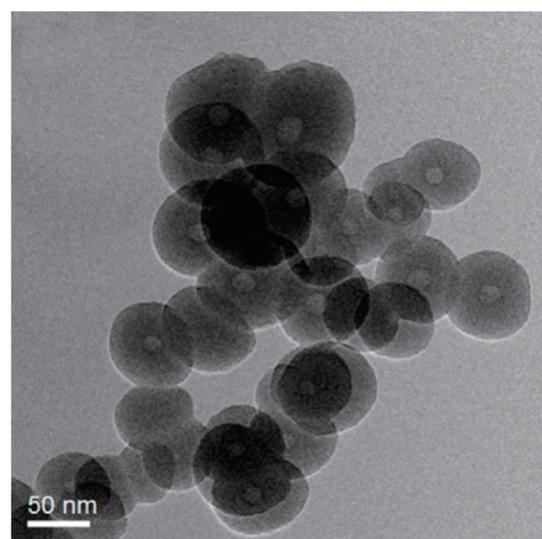


図8：ナノグロビュール模擬実験で生成された有機球状物質のTEM像。[39]より抜粋。

このような有機質星間塵を発案者の名前を冠してGreenbergモデル星間塵と呼ぶ。始原的隕石・彗星塵中で見つかった有機ナノグロビュールはGreenbergモデル星間塵と形状・サイズともに非常によく似ている。しかしながら図7のように鉱物の核を持つ有機ナノグロビュールは例外的で、ほとんどの場合で核部分は空隙が観察されている。

Greenbergモデル星間塵理論に基づいて有機ナノグロビュールの形成過程を理解するにあたり、ナノグロビュールの中心空隙内にはもともとどのような物質が含まれていたのか、という謎を解明する必要がある。

ナノグロビュールをTEMで観察すると、その中心部分はほとんどの場合で空洞(hollow)になっている。これは化学抽出したIOM中のナノグロビュールの場合、中心部分の鉱物が融け出てしまっただけかもしれないし、またウルトラマイクロームで薄片を作成した場合には、中心部分に含まれていた硬い鉱物が切断の際の物理的圧力によって押し出されてしまった可能性が懸念される。ナノグロビュールの内部構造を観察するため、大阪大学の松本らは放射光X線源を用いた3次元トモグラフィーで非破壊分析を行った[37]。その結果、ナノグロビュール内部は鉱物、あるいはハーフライト(NaCl)やシルバイト(KCl)のような水溶性の岩塩鉱物や水溶液の存在も確認できなかった。TEMでのトモグラフィー撮像でも同様の観察結果が出た[38]。有機ナノグロビュールはGreenbergモデル有機星間塵のように鉱物を核とする代わりに、揮発性の高い水が核となって形成された結果、環境温度上昇に伴い核部分が空隙になったと考えられる。図2下のナノグロビュールのように、核部分の空隙が存在せず同心円状構造を持つもの場合は、揮発性水の代わりに有機物が核となったと考えられる。またPAHを原材料とした分子雲空間模擬実験でも鉱物の核を持たずとも形状・大きさが有機ナノグロビュールと似通った有機球状物質が生成できることが確認されている[39]。

6. 有機ナノグロビュールの化学組成

サブミクロンの大きさしかない有機ナノグロビュールの詳しい化学組成を得るためには、高分解能で有機分子の分布状態を分析できる技術が必要である。これまでは放射光走査型透過X線顕微鏡を用いた炭素X線吸収端近傍構造スペクトル(C-XANES)分析が行われてきた。図9に示す有機グロビュールとマトリクス

のC-XANES比較からみて、有機グロビュールは主にPAHからなることがわかる[40]。

隕石から抽出したIOMと、そのIOM中に含まれる有機ナノグロビュールのC-XANESスペクトルを比較した結果、ナノグロビュールにはケトン基及び水酸基を伴うPAHが多く含まれていることがわかった[7, 8]。これらのグループはまた、ナノグロビュールとIOMのC-XANES分析後にNANOSIMSを用いた同位体分析を行った。その結果C-XANES分析で、より顕

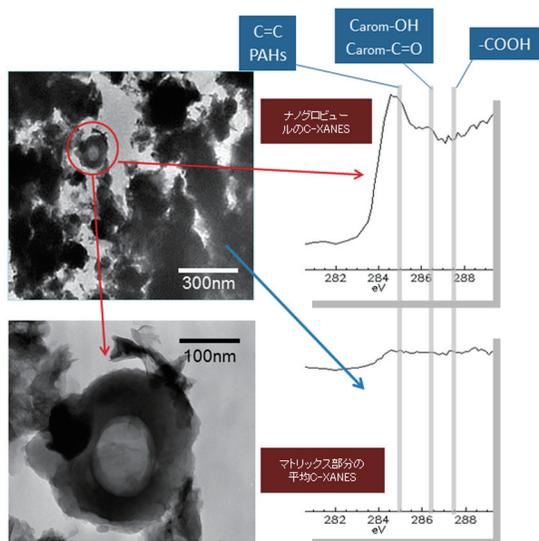


図9：Bells隕石中有機ナノグロビュールとマトリクスのC-XANESスペクトル比較[37]。285eV：芳香族炭素由来の二重結合炭素(C=C：オレフィン)、286.5eV：芳香族ベンゼンに結合したケトン(-C=O)及び水酸基(-OH)、287.5eV：カルボキシル基(-COOH)[40]。

著な芳香族性を示したナノグロビュールほど高い $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比を伴うことから、芳香族性が高く ^{15}N に富むナノグロビュールほど、母天体上での熱変成を強く受けていないオリジナルに近いものと結論づけた[7, 8]。これは[4]で示された加熱実験結果とも一致する。水質変成の影響をほとんど受けていないCR3隕石中に見られるナノグロビュールからは、N-XANES分析でニトリル基(-C≡N)が検出されている[41]。ニトリル基はまた水質変成に非常に敏感で、一般的なIOMではこれまであまり検出されてこなかった[41]。

7. 隕石タイプ別によるグロビュールの変化

有機ナノグロビュールが、隕石から抽出したIOM中でも特徴的な球状を保持していると考えられることから(図10)ひとまとめに数多くのナノグロビュールサンプルの有機化学組成分析が可能になった。しかしこれらの形状は、激しい酸を用いた化学抽出作業過程で変形してしまっている可能性がある。また抽出過程でIOMは必ず酸溶液中に浸されるため、[28]のような水溶液中での球体形成が化学抽出作業途中で起こる可能性がある。酸水溶液中で形成された球体では ^{15}N や

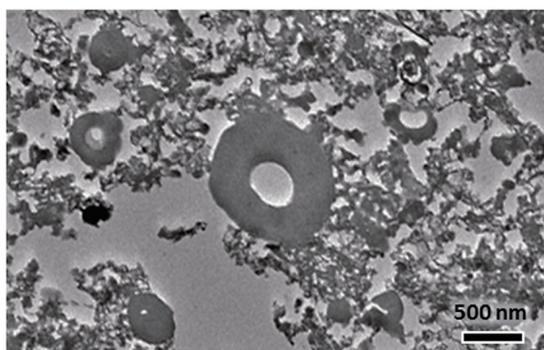


図10: GRO95577(CR1)から抽出したIOM中の有機ナノグロビュールのTEM明視野像。[5]より抜粋。

Dの凝縮は起きないため、同位体組成が低く見積もられてしまう。化学抽出したIOM中のグロビュールの形状・組成比較、起源の議論には特に注意が必要である。隕石中でのナノグロビュールの分布状況や周辺鉱物との関係性を調べる際には、ウルトラマイクロトームとTEM観察による地道な確認作業が不可欠である。

先に述べたとおり、ナノグロビュールの窒素同位体組成と隕石タイプには整合性はなく、また隕石中で隣り合ったナノグロビュール同士でも同位体組成が大きく異なることがある。そのため、ナノグロビュールの同位体は母天体上での水熱変成よりも、元来から持つ個々の同位体組成、つまりは有機ナノグロビュールの起源である分子雲あるいは原始太陽系円盤外延部というとても幅広く不均一な形成環境の地域的な条件にかぎらず依存するものと考えられる。しかし、隕石別にナノグロビュールのマトリクス中での分布状況、形状を詳しく観察した結果、それぞれ特徴があることがわかってきた。以下に特記すべき特徴をもつものをあげる。

QUE99177隕石(CR3)は水質変成をほとんど受けておらず、マトリクスは細かい無水アモルファスケイ酸塩粒子とFe・Niの金属と硫化物粒子の集合体からなる。QUE99177隕石はプレッシャー鉱物の含有量も非常に多いことから、炭素質コンドライトの中でもっとも始原的と考えられている[41-44]。QUE99177隕石の有機ナノグロビュールは、マトリクスの合間に脈状に存在するIOMの中に点在している(図11a)[45]。このようなIOM中の含有物として存在する有機ナノグロビュールは無水IDP中でも確認されている[15,46]。C、N-XANES分析ではナノグロビュールと、そのま

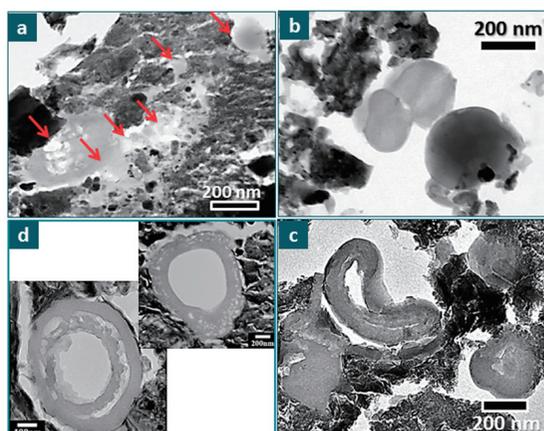


図11: 有機ナノグロビュールのサンプル別構造比較。全てウルトラマイクロトーム薄片をTEM観察したもの。

(a): QUE99177(CR3)隕石、筆者未発表 赤矢印部分がグロビュール(b): Sutter's Mill(CM2)隕石[46], (c): Bells(CM2)隕石、筆者未発表, (d): 南極で回収された微小隕石, [49]より抜粋。

わりのIOMの有機化学組成に際立った違いは認められず[45]、またNanoSIMSによる窒素同位体組成も、ナノグロビュールを含むIOMの脈全体がグロビュールと同程度の非常に高い同位体異常を示した[45, IDPに関しては筆者未発表データ]。このような分析結果から脈状IOMとそこに含まれるナノグロビュールは非常に限られた時間内に同一の条件下で形成された、あるいはIOMの中でグロビュールが形成されたと考えるのが自然である。

Sutter's Mill隕石はCM2と分類されているが、Breccia状で、フラグメント毎に岩石タイプが異なる[47]。Sutter's Mill隕石では、有機ナノグロビュールはこれまでのところ無水鉱物からマトリクスからなるフラグメントでのみ観察されている[46]。このフラグメントのマトリクスは無水アモルファスケイ酸塩粒子とFe・Ni金属・硫化物粒子からなり、QUE99177のマトリクスとよく似ている。有機グロビュールはこのマトリクス中に数個の集合体をなして点在しており、多くの場合空隙を持たない球状で比較的小さい(図11b, [48])。

Bells隕石(CM2)のナノグロビュールは含水層状ケイ酸塩マトリクス中に集合体をなしており、その存在量は非常に多く、時としてケイ酸塩領域よりも上回る。個々のグロビュールが持つ $\delta^{15}\text{N}$ は非常に高いが、周りのケイ酸塩鉱物と同様の水質変成を受けたためか、

グロビュール同士が接続し合っ てAggregateを形成していたり、また一部が泡状構造をとっている(図11c)。これに似た構造は、下記のナノグロビュールでも観察されている：

- 1) 南極で回収された含水鉱物に富む微小隕石(AMM)(図11d, [49])。
- 2) Cold Bokkeveld(CM2.2), GRO95577 (CR1), Al Rais(CR1/2), MET01070(CM2.0)といった比較的強い水質変成を受けた炭素質コンドライト[50,ただし酸処理後の抽出されたIOMでのみ観察]。
- 3) 水質変成を受けていないCR3コンドライト・QUE99177[50,ただし酸処理後の抽出されたIOMでのみ観察]。
- 4) 水質変成を受けていないIDP試料 [17, 46]。

図11d下のグロビュールのように同心円層の合間に空隙が広がっているのは、もともとは図2下のようなグロビュールだったのが、層間に異なる気化点をもつ揮発性に富む有機物・水を含んでいたため、なんらかの加熱によってこのような形状になったと考えられる。加熱が起こった場所・期間を特定するのは難しいが、揮発した物質が氷であれば、長時間の高温加熱は必要ない。またマントル部分が球状を保っているため、加熱が起こる以前にある程度強い高分子有機物である必要がある。これを裏付けるものとして、青木と赤井[51]はTEMの加熱試料ホルダーを用いて、ナノグロビュールを773Kで90分間加熱したが、ナノグロビュールの形状・物性に変化は生じなかった。

上記の観察結果から考察するに、CR3タイプ隕石、あるいは彗星塵のような無水鉱物からなる物質・マトリクス中に含まれる有機ナノグロビュールは、母天体上での変成度合いが最小限に留められたオリジナルに近い形状と考えられる。低温状態で集合体あるいはIOM有機物・あるいは有機物水の脈中に点在していたが、母天体中で徐々に加熱され、最も揮発性の高い氷・有機物水が溶け出し、その水溶液の流れに乗ってマトリクス全体に拡散されていった。さらなる加熱でマトリクス全体が水質変成を受け、層状ケイ酸塩が形成されるに伴い、個々のナノグロビュールの核であった氷物質も揮発し、中心部分が空隙になったまま層状ケイ酸塩マトリクスに閉じ込められた。また高温の水質変成を受けた場合は、グロビュールマントル中の有機物が揮発性の高いもの順に蒸発してゆき、同心円・

泡状の形状となった。元々のグロビュールのサイズにも依存するが、強い水質変成を受けた隕石中のグロビュールは中心部の空洞が大きく、またマントルが薄く、それに伴い球状が複雑に変形する傾向がある。

上記のグロビュールの進化シナリオを確定するためには、さらなる観察・分析が必要である。

8. 将来の展望とまとめ

有機ナノグロビュールは大きさが最大でも2ミクロンほどと非常に小さいため、存在の確認・分布状況・形状・有機化学組成・同位体組成、これら全てを正しく理解するには地道な作業を要する。しかし、2002年の発見から11年経ち、数多くの研究グループが競い合うように研究成果を出し合った結果、上記のように多くのことがわかってきた。

有機ナノグロビュールが「同位体異常を持つ」という特徴を除けば、[28, 39]のように気相・液相中で比較的容易にグロビュール状有機物を作成できる。「生命の起源論」という視点からこの有機ナノグロビュールを見た場合、有機物がナノグロビュールのような膜状球形組織(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ことができる[52]、という点でその形状は極めて重要な意味を持つ。また生命の起源論においては、有機ナノグロビュール自体がいかにか原始的か(プレソーラーか、プロトソーラーか、あるいは隕石母天体起源物質か)ということもさしたる意味を持たない。ナノグロビュールというmembrane構造を持つ有機物質が、地球だけでなく、宇宙空間、そしてさまざまな天体で形成される普遍的な存在で、それらは条件を整えば(Habitable planets)生命の種となり得る、ということの特記しておく。「宇宙起源の有機物」という、好奇心を掻き立てるが分析・解析過程で過ちを犯しやすく敬遠されがちなサブジェクトではあるため、本論文では、「同位体異常」という地球上での汚染物ではあり得ない確固たる宇宙起源の有機物が存在し、その個々の有機物質をナノテクノロジーという手段で分析できる」というメッセージを明確にすべく、「同位体異常をもつ有機ナノグロビュール」にのみ重点を置いて解説した。

有機ナノグロビュールは惑星物質中のIOMその場

分析の対象としてだけでなく、分子雲・始原星円盤での軽元素同位体濃縮理論、有機星間塵形成理論、それらの天文学的観測との比較対象となり、惑星物質学者と天文・物理学者、さらにはアストロバイオリジストの交流・共同研究の架け橋となることを期待する。現在NASA ジョンソン宇宙センターで開発中の2段階式レーザー脱離光イオン化質量分析顕微鏡[53]を用いたPAHのその場マッピング、あるいはアトムプローブなどの次世代分析器で、有機ナノグロビュールの同心円層状別の有機化学組成分布を測定することができれば、始原有機物・惑星系形成の理解はさらに深まるだろう。

謝 辞

本原稿執筆の機会を与えてくださり、また査読者として大変有益なコメントを下された藪田ひかる博士に心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 中村圭子ほか, 2002, 遊星人 11, 112.
- [2] Nakamura-Messenger, K. et al., 2006, *Science* 314, 1439.
- [3] 藪田ひかる, 2010, 遊星人 19, 28.
- [4] 癸生川陽子, 2013, 遊星人 22, 14.
- [5] De Gregorio, B.T. et al., 2013, *Meteor. Planet. Sci.* 48, 904.
- [6] Messenger, S. et al., 2008, *LPSC* 39, 2391.
- [7] Nittler, L.R. et al., 2009, *Geochem. Cosmochem. Acta* 73, A948.
- [8] De Gregorio, B.T. et al., 2010, *Geochem. Cosmochem. Acta* 74, 4454.
- [9] Hashiguchi, M. et al., 2010, *Meteor. Planet. Sci. Suppl.*, 5181.
- [10] Hewins, R.H. et al., 2014, *Geochem. Cosmochem. Acta* 124, 190.
- [11] Remusat, L. et al., 2011, *Meteor. Planet. Sci.* 45, 5327.
- [12] Nakamura-Messenger, K. et al., 2013, *LPSC* 44, 2759.
- [13] Hashiguchi, M. et al., 2013, *LPSC* 44, 1758.
- [14] Ishii, H. A. et al., 2010, *Meteor. Planet. Sci. Suppl.* 5406.
- [15] Matrajt, G. et al., 2008, *Geochem. Cosmochem. Acta* 72, A603.
- [16] Nakamura-Messenger, K. et al., 2012, *LPSC* 43, 2551.
- [17] Matrajt, G. et al., 2012, *Meteor. Planet. Sci.* 47, 525.
- [18] Zinner, E. in *Treatise on Geochemistry*, (Elsevier, 2004) 1, 17.
- [19] Garvie, L.A.J. and Buseck, P.R., 2004, *Earth, Planet. Sci. Lett.* 224, 431.
- [20] Garvie L.A.J., 2006, *Carbon* 44, 158.
- [21] 伊藤元雄, スコットメッセンジャー, 2007, 遊星人 16, 308.
- [22] Kebukawa, Y. et al., 2010, *Meteor. Planet. Sci.* 5, 99.
- [23] Le Guillou, C. et al., 2013, *Icarus* 226, 101.
- [24] Grady, M.M. et al., 2002, *Met. Planet. Sci.* 37, 713.
- [25] Kerridge, J.F., 1985, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1707.
- [26] Messenger, S., 2000, *Nature* 404, 968.
- [27] Floss, C. et al., 2006, *Geochim., Cosmochim., Acta* 70, 2371.
- [28] Dworkin, J.P. et al., 2001, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 98, 815.
- [29] 甘利幸子, 1993, 遊星人 2, 73.
- [30] 千貝健, 小笹隆司, 山本哲生, 2001, 遊星人 10, 178.
- [31] Millar, T.J. et al., 1989, *Astrophys. J.* 340, 906.
- [32] 相川祐理, 2005, 遊星人 14, 168.
- [33] Rogers, S.D. and Charnley, S.B., 2004, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 352, 600.
- [34] Aikawa, Y. and Herbst, E., 1999, *Astrophys. J.* 526, 314.
- [35] Greenberg, J.M., 1998, *Astron. Astrophys.* 330, 375.
- [36] 香内晃, 1994, 遊星人 3, 94.
- [37] Matsumoto, T. et al., 2013, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 116 84.
- [38] Stroud, R.M. et al., 2013, *Met. Planet. Sci.*, 76 5143.
- [39] Saito, M. and Kimura, Y., 2009, *Astrophys. J.* 703, L147.
- [40] Nakamura, K. et al., 2004, in *Chondrites, Protoplanetary Disk*, 9067.
- [41] De Gregorio, B.T. et al., 2013, *LPSC* 2390.
- [42] Abreu, N. and Brearley, A., 2006, *LPSC* 2005.
- [43] Nguyen, A.N. et al., 2007, *Astrophys. J.* 656, 1223.
- [44] Floss, C., and Stadermann, F.J., 2008, *LPSC* 1280.
- [45] Peeters, Z. et al., 2012, *LPSC* 43, 5283.
- [46] Messenger, S. et al., 2012, *LPSC* 43, 2696.

- [47] Jenniskens, P. et al., 2012, *Science* 338, 1583.
- [48] Nakamura-Messenger, K. et al., 2013, *LPSC* 44, 2759.
- [49] Sakamoto, K. et al., 2010, *Met.Planet.Sci.* 45, 220.
- [50] Changela, H.G. et al., 2013, *LPSC* 44, 3101.
- [51] Aoki, T. and Akai J., 2008, *J. Mineral. Petrol. Sci.* 103, 173.
- [52] Deamer, D.W. and Barchfeld, G.L., 1982, *J. Molecular Evolution* 18, 203.
- [53] Clemett, S.J. et al., 2012, *LPSC* 43, 2889.