「2015年度最優秀研究者賞受賞記念論文」 局所分析から探る隕石有機物の起源と進化

癸生川 陽子1

2017年1月18日受領, 査読を経て2017年2月1日受理.

(要旨) 始原的な隕石などの地球外物質には多様な有機物が含まれている. これらの大部分は複雑な化学構造を持つ固体有機物である. mm ~ cm サイズでの全体分析(バルク的な分析)からは, 隕石母天体における 水質変質や熱変成により, 有機物の化学構造が系統的に変化することが知られている. 一方で局所分析から は, このような母天体変成のトレンドから外れるような有機物や, 1つの隕石の中でも有機物の化学構造や 形状に多様性があること, 特定の鉱物との共存関係などが明らかになってきた. このような nm ~ µm スケールでの局所分析から, m ~ km, ひいては AU スケールでの物質の混合を伴う複雑な有機物の進化過程が あることが伺われる. 本稿では, このような局所分析・イメージング分析から得られた太陽系形成過程に伴う有機物の起源と進化の知見を, 筆者らの研究を中心に紹介する.

1. はじめに

分子雲が重力により収縮し、原始太陽、原始惑星系 円盤が形成され、ダストの衝突合体成長により、微惑 星が形成された[1]. 月隕石や火星隕石を除く大部分 の隕石はこのような微惑星の生き残りであり、いわば 太陽系46億年の歴史を詳細に記録している化石であ る、太陽に近い高温の領域ではダストは岩石や金属か ら構成されているが、太陽から遠く温度の低い領域(雪 線以遠)のダストは、岩石、金属と有機物の他に氷を 含んでいる[2]. Greenberg[3]は、ケイ酸塩鉱物のコア の周りにCOなどの単純分子や有機物を含む氷マント ルを持つサブミクロンサイズのダストを彗星塵の構造 として提唱した(グリーンバーグ・モデル). これは彗 星塵のモデルであるが、炭素質コンドライトと呼ばれ る始原的な隕石の母天体も鉱物・有機物・氷を含むダ ストから形成されたと考えられる。一方、コンドライ トには白色の難揮発性包有物(Ca-Al-rich inclusion, CAI)やコンドリュールのような高温で形成した鉱物 相も多く含まれる(なおこれらの高温凝縮物はStar-

1. 横浜国立大学 大学院工学研究院 kebukawa@ynu.ac.jp

dustミッションにより回収された彗星塵中にも見つ かっている[4.5]). このような高温鉱物相はXウィン ドのような原始惑星系円盤中心部から噴き出す超音速 ジェットにより太陽系の内側の高温領域から冷たい外 縁部へ運ばれたと考えられている[6]. つまり初期太 陽系において惑星系円盤内部では広く物質の混合が起 こっていたのであろう. その後, 混合した物質から微 惑星が形成し、その中に含まれる²⁶Al等の短寿命放射 性核種の崩壊熱により氷が溶けて液体の水となり、水 質変質や熱変成が起こった[7]. このような内部から の熱だけでなく、衝突などによっても加熱、変成が起 こったと考えられている[8].水質変質時には、およ そ0~150℃, pH6~12程度の流体により無水のケイ 酸塩からフィロケイ酸塩(含水ケイ酸塩)が形成される ほか、比較的酸化的な環境が生じ、硫化鉄などが酸化 されてマグネタイト(磁鉄鉱)が形成されるといった反 応が起こったことが知られている[9].

最も多く有機物を含む隕石は、炭素質コンドライト の中でもCM, CI, CRグループに分類されるもので ある.これらのグループは水質変質の度合いの大きい ものから岩石学タイプ1~3に分けられ、例えばCM2 のように表記する.それ以外のコンドライトのほとん どは熱変成を受けており,熱変成度の小さいものから 岩石学タイプ3~6に分類される.熱変成度の大きい もの(タイプ4~6)にはほぼ有機物は残っていない.

太陽(系)の元素存在度の上位5元素は、H. He. O. C. Nである[10]. 有機物はそのうちの4つの元素.H.C.N. Oを含んでいるにもかかわらず、太陽系形成史を語る うえでおろそかにされてきた!太陽系形成史における 有機物の役割やその形成と進化を知るためには、隕石 の化学分析は有効な手段である. 有機物分析の多くは、 溶媒抽出によるターゲット分析(アミノ酸など見たい 分子種を絞り、それに特化した微量分析)や、フッ酸・ 塩酸処理により鉱物成分を溶解させた残渣である複雑 な高分子固体有機物(不溶性有機物: insoluble organic matter, IOM)の分析が多い.様々な変成度の隕石か ら抽出したIOMの分析から、隕石母天体での変成が 進むに従い、IOMの化学構造、元素比、同位体比の 系統的な変化が知られている[e.g., 11-14]。例えば、変 成に伴いH/C比, D/H比が減少する傾向がみられる [12]. また,赤外分光, ラマン分光, 核磁気共鳴(nuclear magnetic resonance, NMR)などの分光学的な手法に より、変成にともなう有機物の化学構造の系統的な変 化(芳香族化や脂肪族側鎖の減少)が明らかにされてき た[e.g., 11, 13, 14]. したがって, Alexanderら[12]は, 様々な隕石に含まれるIOMは、もともとはすべて同 様の化学構造・組成を持っており、母天体における変 成過程で現在の隕石に見られるような様々なものに変 化したと解釈している.ただしこれには異論もあり, 隕石IOMのバリエーションは集積前の前駆物質の違 いによるものだという考えもある[e.g., 15].

一方で,顕微的手法を用いて隕石有機物のその場分 析を行うと,有機物の構造が不均一であったり,特定 の鉱物との共存関係がみられたりする.例えば,IOM の中にはナノグロビュールと呼ばれる,数百ナノメー トル(最大1 µm)程度の球状の有機微粒子がみられる [e.g., 16].しかしこのよう形状のはっきりした粒子は まれで,不溶性有機物のうちの10%程度である[17]. それ以外の有機物は鉱物の結晶粒界などに入り込んで いるのか観測が難しく,それらの二次元・三次元的な 分布の全容は明らかになっていない.例えば,オスミ ウムで有機物をラベルした炭素質コンドライトの走査 型電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)観 察から,含水ケイ酸塩(フィロケイ酸塩)が多く分布し ているところに有機物も多く分布していることが知ら れている[18].

隕石は最も手に入りやすく, 最もよく分析されてい る地球外物質であり、隕石から得られる科学的知見は 甚だしい.しかし.隕石が地球に落ちてくる過程にお いて、サンプリングバイアスがあるのも事実である. 現に、地球上で回収される隕石の大部分(落下が観測) された隕石の85%以上)は普通コンドライトである [19]. しかしながら、隕石のふるさとである小惑星帯 において、普通コンドライトの母天体と考えられてい るS型小惑星の割合(質量比)は比較的少なく(8%). 地球で回収される割合の少ない炭素質コンドライトの 母天体と考えられているC型小惑星のほうが多い (53%) [20]. また, 有機物など揮発性物質を多く含 むより始原的なD/P型小惑星も多数観測されている が. これらを起源とする隕石はTagish Lake隕石[21] しか知られていない(WIS 91600隕石もTagish Lake 隕石との関係性が指摘されている[22]). このような サンプリングバイアスは、地球近傍小天体(near earth objects, NEO)のおよそ80%がS型(またはQ 型)であることのほか[23]、このような揮発性物質を 多く含む母天体は物理的にもろく、大気圏突入時など に破壊されてしまうことが多いためと考えられる。実 際, 惑星間塵(interplanetary dust particles, IDPs)と 呼ばれる成層圏で回収される塵には、始原的なもの(炭 素質コンドライト的なものや彗星由来と考えられるも の)が多い. また、大量の南極の雪を溶かして回収さ れる微隕石(micrometeorites)には、特に炭素質に富 むもの(ultracarbonaceous micrometeorites, UCAMM) が見つかっている[e.g., 24]. このように微小な試料は 回収が難しく、地球由来の物質による汚染の心配もあ る、一方、このような、もろく始原的な物質は、他の 隕石母天体に捕獲されている場合もある.様々な隕石 で見つかっている捕獲岩クラスト(周りの岩石とは起 源の異なるmmからcmサイズの捕獲岩)の中には. ダーククラストやCIクラストなどと呼ばれ、周りの 物質よりも明らかに始原的で、母岩の熱変成の後に他 天体より捕獲されたものと考えられているものがある [e.g., 25]. このような始原的クラストは, 普通コンド ライトなどの丈夫な母岩に守られるため、比較的無傷 で回収される. これらの中には少々変わった有機物が 含まれている場合がある.



図1:太陽系形成過程に伴う有機物の形成と進化.

本論文では、バルク的な IOM 分析からはわからな かった有機物と鉱物との共存関係や、クラスト等に含 まれる特異的な有機物の局所分析を紹介し、これらか ら示唆される太陽系初期物質進化過程における有機物 の起源と進化について考察する.バルク的な IOM 分 析と実験的研究に基づく隕石母天体変成過程について は、地球化学会誌に総説[26, 27]を書かせていただい たのでそちらも参考にされたい.

太陽系形成過程に伴う有機物の 形成と進化

まず,太陽系形成過程における有機物の形成・進化 の経緯を,分子雲・原始惑星系円盤・微惑星の3つの ステージに分けて見ていこう(図1).

10K程度と極低温の分子雲では、イオン-分子反応や、 紫外線・宇宙線による反応で有機物が形成されたと考 えられている[e.g., 28]. ケイ酸塩ダスト表面を取り巻 いているH₂O, CO, NH₃等の様々な分子を含むアモ ルファス氷では、宇宙線や紫外線をエネルギー源とし た反応により、多様な有機物が形成される.170-200Kにまで温度が上がると氷は昇華し、イエロー・ スタッフと呼ばれる複雑な有機分子の混合物が形成さ れることが実験的に知られている[e.g., 29]. このよう な極低温環境においては、水素のイオン-分子反応に より,反応性の高い H_3^+ イオンに重水素が濃縮するため,これらをもとに形成される有機物にも重水素の濃 集が起こる[e.g., 30]. 窒素については,同様のイオン-分子反応や自己遮蔽効果¹により¹⁵Nの濃集が起こる と考えられている[e.g., 32].

原始惑星系円盤において、このようなダストの大部 分は蒸発・再凝縮を経験するが、太陽からの距離に応 じて、部分的にあるいは全体が生き残ったダストも存 在すると考えられる.また、数百℃程度の領域では、 H₂, CO等のガスと金属粒子などの触媒反応(フィッ シャー・トロプシュ型反応: Fischer-Tropsch-type (FTT) reaction)により、金属粒子などの表面に有機 物が形成される[e.g., 33, 34].FTT反応で形成された 有機物はおそらく星雲ガスを反映した同位体組成を持 つと推測される.また、原始惑星系円盤では、Xウィ ンドにより内側の高温部で形成された物質が外側に輸 送され低温物質を高温物質の混合が起こる[6].

これらのダストが集積し微惑星が形成されると, ²⁶Alの放射性崩壊などにより加熱され,氷を含む微惑

 ¹⁴N₂分子と¹⁴N¹⁵N分子の光解離エネルギーが異なるため、主要な¹⁴N₂を解離させる波長の紫外線はすぐに減衰されるが、 ¹⁴N¹⁵Nを解離させる紫外線は減衰せずに内部まで到達し、微量な¹⁴N¹⁵N成分を選択的に解離させることにより、¹⁵Nが選択的 に反応に寄与する。もとは分子雲におけるCO分子の酸素同位 体組成を説明するために導入されたもの[31].



図2:Bells隕石の赤外分光イメージング. (a) 2930 cm⁻¹芳香族CH₂, (b) 3650 cm⁻¹ フィロケイ酸塩OH, (c) 1480 cm⁻¹炭酸塩, (d) 1040 cm⁻¹ケイ酸塩Si-O. Kebukawaら[43]のFig. 5を改変.

星では氷が溶けて水質変質が起こる。水質変質過程で は、ホルムアルデヒドやアンモニアなどの単純な分子 から、隕石に含まれる不溶性有機物(IOM)と化学構 造のよく似た高分子固体有機物が形成されることが知 られている[35-37]. また、流水による有機物の再分配、 その過程における鉱物表面への吸着や鉱物を触媒とし た化学反応が考えられる. さらに、比較的高温での水 質変質やそれに引き続く熱変成過程においては、IOM の化学構造変化、すなわちH/C比の減少、脂肪族鎖・ カルボキシ基の減少や芳香族化が進行することが実験 的にも確かめられている[38, 39]. 水質変質過程にお いては、分子雲など極低温環境に起因する重水素(D) に富む有機物と比較的D/H比の低い水との同位体交 換により、有機物のD/H比が減少する[40]、比較的太 陽系の内側で形成され含水量の少ない普通コンドライ トなどの場合は、水が鉄を酸化することによりH2が 抜ける際に同位体分別がおこった結果,水のD/H比 が増加し、それに伴い有機物のD/H比の増加が起こ ると考えられている[41]. さらに、微惑星形成過程では、 これらの衝突破壊・再集積により,様々な変成度の物 質の混合が起こる場合もある。

3. 鉱物と有機物の共存:赤外分光 イメージング

赤外分光の利点は、有機物と鉱物両方の情報を得る ことができ、なおかつ、顕微的なイメージング分析が 可能なことである.筆者らは、この手法を使って隕石 の有機物と鉱物の共存状態を調べる試みを行ってきた (図2).Bells (CM2)、Tagish Lake (C-ungrouped)隕 石の赤外分光イメージングの結果、脂肪族C-H (2900 cm⁻¹付近)の吸収強度の大きい領域とフィロケイ酸塩 の構造水(3650 cm⁻¹付近)または吸着水/層間水(3400 cm⁻¹付近)の吸収強度の大きい領域にオーバーラップ が見られた[42-44].これらの結果はPearsonら[18]の SEM観測による有機物とフィロケイ酸塩の共存関係 を裏付けるものである.赤外分光の空間分解能(1μm 程度が限界)ではどのように有機物がフィロケイ酸塩 と共存しているのかまではわからないが、フィロケイ 酸塩の表面に吸着しているか層間に入っていると推測 される.一方,有機物と炭酸塩鉱物(1480 cm⁻¹付近に ピークを持つ)については,Bells隕石では共存が見ら れず,Tagish Lake隕石については共存がみられる場 合とみられない場合があった[43,44].これは,比較 的結晶サイズの大きな炭酸塩鉱物は独立に存在してい るのに対し,結晶サイズの小さなものは,有機物との インターカレーションにより分子レベルで混合してい ることを示しているのかもしれない.Codyと Alexander[11]は,水質変質度の異なる隕石IOMの NMR分析により,水質変質により徐々にIOMが酸化 され,最終的に炭酸塩が形成されると推定していた.

したがって,Bells隕石やNWA 852隕石よりも変質の 進んだTagish Lake隕石では,IOMが酸化して一部が 炭酸塩となり,有機物とのインターカレーションがみ られるのかもしれない.

有機物とフィロケイ酸塩の共存関係については複数 の要因が考えられる.まず,分子雲のグリーンバーグ・ モデル粒子のようなものがそのまま残っていれば,ケ イ酸塩の周りに有機物が取り巻いた構造がみられるは ずだが,サブミクロンの粒子に有機物がコーティング された構造は赤外分光の空間分解能では観測できない. しかし,このようなグリーンバーグ・モデル粒子のケ イ酸塩が水質変質でフィロケイ酸塩になれば,上記の ように,有機物とフィロケイ酸塩の共存関係がみられ てもおかしくはない.

次に、円盤ガス中のFTT反応で形成された有機物 の場合を考えてみよう、FTT反応では金属粒子など の周りに有機物が形成されるため、これら金属粒子が 水質変質を受けた結果、酸化物や硫化物の周りに有機 物が取り巻いた構造が観測されるであろう、このよう な金属酸化物や金属硫化物は赤外領域に特徴的なピー クを示さないため[45], 有機物との共存関係は赤外分 光イメージングでは観測できない. MET 00426隕石, QUE 99177隕石(ともにCR3)の透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM)分析による と、Fe-Ni硫化物、Fe-Ni炭化物、磁鉄鉱などの周り に有機物(炭素質物質)の層がみられるという報告があ る[46]. これらの炭素質物質がアモルファス炭素やグ ラファイト化があまり進んでいない炭素(poorly graphitized carbon, PGC)であることはわかっている が、これらがIOMと同様の化学構造を持つのか、異 なるのかは明らかではない.

最後に、IOM様の有機物が水質変質で出来た場合 を考えてみよう. Codyらはホルムアルデヒドとグリ コールアルデヒドを水熱すると隕石IOM様の複雑な 高分子固体有機物が生成することを示した[35]. 我々 はさらにアンモニアを加えると有機物の生成量も増え, 化学構造的にもIOMによく似た高分子有機固体がで きることを示した[36,37]. ホルムアルデヒドやアン モニアは、星間物質や彗星中に豊富に含まれるため [28, 47]. 母天体集積時の氷にも含まれていたと考えら れる.水質変質中にこのような反応が起こった場合. フィロケイ酸塩が触媒効果をもち、これらの周りに選 択的に有機物が形成したのかもしれない. 似たような 反応として、ホルムアルデヒドとアンモニアからアル キルピリジンが形成される反応はカンラン石(水質変 質によりフィロケイ酸塩を形成)により促進されるこ とが知られている[48].

現時点では有機物の形成過程と鉱物との共存関係に は、様々な解釈が考えられる.実際は、複数の起源を もつ有機物の混合や、複数の進化過程を経て複雑に進 化してきたのではないだろうか.このような有機物と 鉱物の共進化についての研究はまだ始まったばかりで ある.今後、分析技術の発展や新しい地球外試料の増 加などにより、この謎を解いていけるであろう.

微小領域分析でみる有機物の多様 性:STXM-XANES分析

赤外分光の空間分解能は、回折限界のため赤外光の 波長程度に限られるが、より波長の短いX線を使えば、 より高い空間分解能を得ることができる。そこで、走 査型透過X線顕微鏡(scanning transmission X-ray microscopy, STXM)は微小領域分析の強力なツール である。STXMでは、入射X線の波長を変化させる ことにより、X線吸収スペクトルを得ることができる (図3).元素は特定の波長(エネルギー)のX線(炭素 のK殻であれば約290 eV)を吸収して、内殻電子が非 占有軌道に遷移するが、非占有軌道の電子状態や化学 状態により吸収エネルギーが微妙に異なる。これを利 用して、0.1 eV程度のエネルギー分解能で得られるの がX線吸収端近傍構造分析(X-ray absorption near edge structure, XANES)である。この分析により赤 外分光と比較的似た情報、すなわち有機物の場合は試



図3:STXM-XANES分析のイメージ.

料に含まれる有機官能基の情報を高空間分解能で得る ことができる、しかし、有機物分析用のSTXMの場合、 C. N. OのK殻の吸収領域(およそ280~600 eV) に 特化しているため、無機元素についての情報は限られ る. また、軟X線を透過させるために100 nm程度の 薄片試料を作成する必要がある。 試料作製の方法とし ては、集束イオンビーム (focused ion beam, FIB)装置 を用いて、ガリウムイオンによるスパッタリングで薄 片を削り出す、あるいはウルトラミクロトームを用い てダイヤモンドナイフにより切片を切り出す方法があ る. ウルトラミクロトームにおいては、TEMなどの 分析用には試料を樹脂に埋めて切片を作成する方法が 一般的であるが、有機物を対象としたSTXM分析の ためには樹脂は測定時に邪魔になるため、硫黄を溶か した液滴に埋めて固化させ、薄片化する、最近では FIBを使用する方法が主流である.この手法は、重要 な部分を直接切り出すことができ、比較的簡易である が、イオンビームによる試料へのダメージに注意が必 要である. 有機物分析ができるSTXMは国内外の一 部の放射光施設に限られる。筆者らが使用しているの は米国カリフォルニア州バークレーのLawrence Berkeley National Laboratory, Advanced Light Source (ALS)のビームライン 5.3.2.2, 愛知県岡崎市 の分子科学研究所, UVSORのBL4U, 茨城県つくば 市の高エネルギー加速器研究機構(KEK).フォトン・ ファクトリーのBL13Aである.

STXMにより、有機物のサブミクロンスケールで

の化学組成の不均一やこれらの母天体変成過程との関 係が明らかにされつつある.例えば、Le Guillouら [49]は、Renazzo(CR2)、Murchison(CM2)、Orgueil (CI)隕石について、STXM-XANES及びTEM分析を 行った.その結果、サブミクロンの有機物粒子(ナノ グロビュール)と、鉱物粒子間にナノスケールで広が った有機物との2種類の有機物が見られ、粒子状のほ うが比較的芳香族炭素が多く、広がった有機物はカル ボキシ基が多かった.OrgueilやMurchisonなど水質 変質をより受けている隕石のほうが、広がった有機物 が多く見られたことや、化学組成の不均一性が多く見 られたことから、水質変質時に化学変化が起こったこ とが示唆された.

有機物の起源を知るうえで、もう一つ重要なパラメ ーターは水素、炭素や窒素など軽元素同位体組成比で ある。特に水素や窒素の安定同位体比(D/H比及び ¹⁵N/¹⁴N比)は、有機物の進化と起源を解明する優れた トレーサーである.STXMと同程度の空間分解能で これらの同位体イメージングを行うことのできる高空 間分解能二次イオン質量分析器(secondary ion mass spectrometry, SIMS), NanoSIMSを用い、有機物の 化学構造と同位体組成分布の関連性を同一試料の同一 部位から得るという多角的なアプローチが近年行われ るようになってきた. 例えば, De Gregorioら[50]は, CI1 (Orgueil隕石), CM2 (Murchison, Bells隕石), CR1 (GRO 95577隕石), CR2 (EET 92042, QUE 99177 隕石), CO3.0 (ALH 77307隕石)のIOMについて, TEM, STXM-XANES, NanoSIMSを行い, 184個の ナノグロビュールの形状, 化学構造, 窒素同位体比を 調べた.多くのナノグロビュールはIOMと同様の化 学構造であったがややカルボキシ基に富んでおり、し ばしば芳香族に富むナノグロビュールがあった. 変質 の進んだ隕石ほど、ナノグロビュールが大きく、芳香 族に富むナノグロビュールの割合が少ないため、母天 体過程で形成や変化したと考えられる。窒素同位体比 には大きな幅があったが、形状や化学構造との相関は 顕著には見られなかった.

次の章では、筆者らが行っている隕石中のクラストのSTXM-XANES分析について紹介する.



図4: Sharps隕石に含まれるクラストのSTXMによる (a) C-Ca-Fe map, (b) シングルエネルギーイメージ, (c) C-XANESスペクトル. Kebukawaら[51]のFigs. 7,8を改変.

5. 隕石中のクラスド捕獲岩)

我々は、Sharps隕石(タイプ3.4普通コンドライト) に含まれる炭素質物質に富むクラストについて, FTIR, Raman, STXM-XANES, TEM 及び希ガス同位 体分析により多角的に調べた[51]. その結果について 以下に紹介する. Brearley [52]により. Sharps 隕石は 5mm程度の大きさのクラストを含んでおり、金属鉄・ ニッケルを含むPGCからなる凝集体(carbon-rich aggregates, ここではCRAと略す)が含まれることが 知られていたが、TEMによる分析にとどまっていた ためその化学構造などの情報は限られていた。筆者ら のSTXMによるイメージング分析の結果、数ミクロ ン程度の炭素の濃集している部分がみられた(図4a). これらはBrearleyにより報告された炭素に富む凝集 体(CRA)と考えられる、CRAのC-XANESスペクト ルをみると、285 eVに芳香族炭素の吸収ピーク、 291.7 eV にグラフェン構造の発達を示す励起子の吸収 ピークが見られた(図4c). また、CRAの周辺にも、

少ないが有機物が含まれており、C-XANES分析から は、285 eVの芳香族炭素のほか、287.5 eVに脂肪族 炭素、288.5 eVにカルボキシ基の吸収ピークが見られ た. このような特徴は、CI、CM、CRコンドライト に含まれる IOMに似ており、芳香族炭素骨格に脂肪 族炭素や、カルボキシ基などの官能基を含む、始原的 な化学構造であることが分かった.

クラストの有機物にCodyら[53]により提案された C-XANESを用いた温度指標を適用すると、CRAが経 験した平均加熱温度(T_{EFF})は700 \mathbb{C} ~800 \mathbb{C} 、その周 辺部分が経験した平均加熱温度は最大で300 \mathbb{C} ~500 \mathbb{C} であると見積もられた、Codyらの温度指標では加 熱時間を1000万年と仮定しているが、時間依存性は あまり大きくないため、加熱時間による誤差は少ない と考えられる。周辺部分を「最大で」としているのは、 周辺部分にも細粒の炭素に富む凝集体が含まれており、 それにより、温度の見積もりが過大評価されている可 能性があるためである。

一方で, RietmeijerとMackinnon [54]により提唱さ れた, TEMによりPGCのd002面間隔を調べてピー



図5: Sharps隕石に含まれるクラスト及びIOMの赤外吸収スペク トル. 比較としてSharps隕石と同じ岩石学タイプ(熱変成 度)のChainpur隕石(タイプ3.4普通コンドライト)IOMのス ペクトルも載せた. 同様の熱変成度の隕石IOMと比較して も明らかにSharpsクラストのIOMには特徴がなく,赤外領 域に吸収を持たないグラファイト的な構造であることがわ かる. Kebukawaら[51]のFig. 3を改変.

ク変成温度(peak metamorphic temperature, PMT) を見積もる方法を用いると、CRAのピーク変成温度 は300℃~400℃であった.これは、同じ方法で Brearlev [52]により見積もられたCRAのピーク変成 温度, 330 ± 50 ℃とおよそ一致する. TEM分析から 求められた温度は「ピーク変成温度」であるにも関わ らず、C-XANESから求めた「平均加熱温度」よりも低 いのは不思議である.原因としては、TEMによる温 度の見積もりは、地球の岩石に基づいており、圧力の かかった状態での温度スケールのため、圧力のあまり 高くない条件と考えられる母天体では温度は過小評価 されている可能性がある.我々は他にもラマン分光を 用いて温度の推定を行った。ただし、分析上、ラマン 分光から見積もられた値は、CRAとマトリックスの 有機物の平均的な値となっているが、後に述べるよう に、クラストに含まれる炭素質物質の大部分はCRA であると考えられる. ラマン分光法では, 1580 cm⁻¹ 付近のGバンド(グラファイトの六員環構造の面内伸 縮振動),及び1350 cm⁻¹付近のDバンド(その欠陥構 造に由来)のピーク強度比や半値幅等を用いて、ピー ク変成温度を求める方法が知られている. Dバンドの 半値幅 $\Gamma_{\rm D}$ [cm⁻¹]を指標としてBusemannら[13]の式:

 $PMT(^{\circ}C)$

= 931 - 5.10× $\Gamma_{\rm D}$ cm + 9.1×10⁻³× $\Gamma_{\rm D}^{2}$ cm² (1) 及びCodyら[53]の式:

 $T_{\rm EFF}(^{\circ}{\rm C})$

=899.9 - 3.0× Γ_D cm + 1.4×10⁻³× Γ_D²cm² (2) を用いると、それぞれ約 380 ℃及び約 490 ℃と求ま った. なお、Codyら[53]の式は、様々な隕石について、 先に述べたC-XANESで求めた温度とBusemannら [13]の式から求めた温度の相関関係から得たものであ る.

分析方法により求まる温度が異なるのは、先に述べ た様にキャリブレーションの方法などの問題もあるが、 おそらくCRAの場合は,分析手法ごとに異なる化学 状態を見ているからということが大きいと思われる. C-XANESはグラフェン構造の2次元的な発達を、 Ramanはグラファイト状構造の欠陥などを反映. そ してTEMではグラファイト状物質の格子間隔をみて いるのである. それでも比較的よく調べられてきた IOMについては、CodyらのC-XANESの温度指標と BusemannらのRamanによる温度指標はおよそよい 相関を示すし[53]、TEMによる指標も大きくかけ離 れてはいない. しかし、Sharpsクラストに含まれる CRAの場合は、出発物質・加熱条件などが通常の隕 石IOMとはかなり異なるため、異なる結果となった のではないかと推測される. このように、バルク的な IOM分析から知られているような母天体変成過程だ けでは説明のつかない有機物が存在するのである.

筆者らはまた, Sharps隕石のクラストを酸処理 (HF/HCl処理)することより,ケイ酸塩鉱物等を溶解 させ, IOMを回収した.得られたIOMのC-XANES スペクトルはCRAのものとおよそ一致していたこと から, IOMの大部分はCRAであると考えられる.こ れは, IOMの赤外スペクトル(図5)にほとんどピーク が見られなかったことからも裏付けられる.すなわち, 赤外吸収を持つ脂肪族鎖や酸素を含む官能基がほとん ど含まれていない,PGCやglassy carbonのような構 造だと考えられる.酸処理前のクラストの赤外スペク トルには,有機物のピーク(2960, 2925, 2860 cm⁻¹の 脂肪族C-H結合のピーク, 1585 cm⁻¹付近の芳香族 C=C結合のピーク)及び1100-800 cm⁻¹にわたるケイ 酸塩Si-O結合のピークが見られた.1100-800 cm⁻¹の けた炭素質コンドライトよりも、CO、CVなどの熱変 成を受けた炭素質コンドライトのものに似ており、カ ンラン石などの無水のケイ酸塩を多く含んでいること が示唆される、CRA部分の詳細なTEM分析からは、 幅数百~数十nm程度のグラフェンシートが何層かま とまったものや、数十nmのpoorly-organized carbon の周りに、より層構造の発達した炭素が取り囲む構造 が見られた、グラフェン層の向きはランダムであり、 このようなランダムな配向のものはこれ以上のグラフ ァイト化が難しいため, non-graphitizing carbon と呼 ばれることがある. このような特徴は岩石学タイプ 3.6以上の炭素質コンドライトに似ており[55], 始原的 なCI, CMコンドライトとは異なる. また, CRA中 には鉄-ニッケル合金や鉄-ニッケルカーバイドが含 まれていることがあった. さらに、クラストIOMの 希ガス分析を行った.希ガスは不活性で周りの物質と 反応しないため、物質の形成環境や物理化学的過程の 良いトレーサーとなる. クラスト IOM の希ガス成分は, 炭素質コンドライトに含まれる希ガスと類似しており、 Xe等の重い成分が比較的豊富なQガス、プレソーラ ーダイヤモンドに含まれるHLと呼ばれる成分、プレ ソーラー SiC に含まれる Ne-E(H)と呼ばれる成分が多 く含まれていることが分かった。したがって、CRA はIOMと同様の前駆物質を持ち、プレソーラー物質 も多く含まれていることが示唆される.

CRAの起源についてはっきりとした結論は得られ ていないが、いくつかの可能性を考えてみよう.分光 的な観測から、星間塵に含まれる固体有機物の多くは 水素化非晶質炭素(hydrogenated amorphous carbon, HAC) や多環芳香族炭化水素(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)であると考えられている[56, 57]. こういった物質が凝集して、さらに変質が進むことに よりCRAを形成したのかもしれない. 実際, TEMに より観測されるCRAの構造は、HACにUV照射をし たものと類似している[58]. あるいは、CRA中に鉄-ニッケル粒子などがみられることから、原始惑星系円 盤ガス中のH₂やCOによるFTT反応によりできた可 能性もある. 鉄によりグラファイト化が促進されるこ とも知られており[59], FTT反応で形成した炭化水素 のグラファイト化がさらに進行してCRAを形成した のかもしれない. また、微惑星で形成されたとすると、 比較的熱変成度が高くかつ集積時に炭素質物質を多く

含んでいた微惑星内部で形成され(例えばユレイライ トの母天体のような?), 衝突破壊などにより微粒子 となってクラストの母天体に取り込まれたのかもしれ ない.

いずれにせよ、CRAは炭素質コンドライト的な希 ガス成分を持っているため、前駆物質は炭素質コンド ライトに含まれるIOMと似たようなものであったと 考えられる.しかし先に述べたように、温度見積もり を考慮すると、IOMと前駆物質は同様であったとし ても後にたどった加熱過程などは大きく異なると考え られる.CRAは何らかの形で最大800℃程度の高温を 経験しており、その後CRAの周辺部分の物質(低温成 分)と混合し、クラストの母天体が形成されたのであ ろう.さらにそのクラストの母天体が衝突破壊され、 普通コンドライトの母天体(Sharps隕石の母天体)に 取り込まれたと考えられる.すなわちCRAは少なく とも3つの異なる環境を経験したことになり、太陽系 初期には複雑、かつ大規模な物質混合過程があったこ とをうかがわせる.

さて、ここまではSharps隕石に含まれるクラスト の話であったが、最近筆者らが進めている Zag 隕石(タ イプ3-5普通コンドライト)のクラストについて少し 紹介したいと思う、Zag隕石は、液体の水をもつ流体 包有物を含む岩塩が見つかったことで知られている [60]. Zag隕石のクラスト中にはマイクロメーターサ イズの有機物の塊があり、その有機物部分をFIBによ り切り出し, STXMによる化学構造分析及び NanoSIMSによる同位体イメージング分析を行った [61]. STXMによる有機物のC-XANES分析からは, 芳香族炭素(sp2炭素)以外に特徴的なピークは見られ なかった. しかし、Sharps隕石のCRAとは異なり、 グラフェン状組織の発達を示す励起子のピークは見ら れなかったため、アモルファス的な構造を持つ炭素質 物質と考えられる. このようなC-XANESスペクトル の特徴は、水素化非晶質炭素(HAC)に似ている[62]。 Zagクラスト中の有機物のD/H比と¹⁵N/¹⁴N比はとも に高く、分子雲や太陽系外縁部の極低温環境の痕跡を 留めている.このように、サイズが大きく、同位体異 常を持つ有機物はUCAMMに類似しているが、化学 構造には差異がみられる[63, 64]. このようなマイク ロメーターサイズの有機物がどこでどのように成長し たのかは未だ謎である.

6. まとめと今後の展望

以上のような局所分析からは、バルク的な分析から 得られる母天体変成によるトレンドに収まらないよう な有機物や、有機物と鉱物の相互作用についての知見 を得ることができる.さらに、有機物の化学的なプロ セスだけでなく、物質の混合や流体の作用などの物理 的な過程の解明にもつなげることができる.

これらのためには、最先端かつ多角的なアプローチ による局所分析が不可欠である.ここ10年ほどの分 析技術の飛躍的な向上により、これまでに得られなか ったような高分解能・高精度のデータが得られるよう になった. それに伴い, これまで見えなかったような 惑星物質の細部にわたる情報が得られるようになり, クラストやUCAMMなどから多様性に富む有機物の 存在も明らかになってきた、これらは試料が少なく研 究例も少ないため、重箱の隅をつついているようにも とらえられかねないが、先に述べたように隕石はサン プリングバイアスのある試料ということも考慮せねば ならない.現在はまだこれらが「太陽系物質進化パズ ル」のどこのピースに該当するのか明らかではないが、 さらなる分析技術の向上や分析試料数の増加. 太陽系 始原天体からのサンプルリターンや直接探査によるデ ータが増えるにつれて、今はまだつながらない空白の 部分、ミッシングピースが埋められていき、こういっ た一見マイナーな物質の重要性が明らかになるのでは ないだろうか?

また,情報量が増えていくにつれ,複雑な物質進化 過程が垣間見えるようになってきた.自然界はそんな に単純ではなく,それらをすべてつなげるシナリオの 構築はより難しくなり,チャレンジングである.複雑 難解な現実に悲鳴をあげつつも,自然界からの挑戦状 を受けて立とうと気を引き締める次第である.

謝 辞

この論文は2015年度日本惑星科学会最優秀研究者 賞受賞記念論文として執筆の機会を頂きました.推薦 して頂いた小林憲正教授を始め,審査員の方々に感謝 します.また,学生時代にご指導頂いた中嶋悟教授, 当時から共同研究させていただいているMike Zolensky博士,STXMの紹介・指導を始め様々な実 験のアイディアを頂いたGeorge Cody博士に感謝し ます.また,多数の共同研究者の方々,諸先輩方や同 僚の皆様にお礼申し上げます.また,査読者により有 益な意見を頂いたことに感謝します.

参考文献

- Hayashi, C. et al., 1985, in Protostars and planets II, 1100.
- [2] Ciesla, F. and Charnley, S., 2006, in Meteorites and the early solar system II, 209.
- [3] Greenberg, J. M., 1998, Astron. Astrophys. 330, 375.
- [4] McKeegan, K. D. et al., 2006, Science 314, 1724.
- [5] Nakamura, T. et al., 2008, Science 321, 1664.
- [6] Shu, F. H., 1997, Science 277, 1475.
- [7] MacPherson, G. J. et al., 1995, Meteoritics 30, 365.
- [8] Rubin, A. E., 1995, Icarus 113, 156.
- [9] Brearley, A. J., 2006, in Meteorites and the early solar system II, 587.
- [10] Asplund, M. et al., 2009, Annu. Rev. Astron. Astrophys. 47, 481.
- [11] Cody, G. D. and Alexander, C. M. O., 2005, Geochim. Cosmochim. Acta 69, 1085.
- [12] Alexander, C. M. O. D. et al., 2007, Geochim. Cosmochim. Acta 71, 4380.
- [13] Busemann, H. et al., 2007, Meteorit. Planet. Sci. 42, 1387.
- [14] Kebukawa, Y. et al., 2011, Geochim. Cosmochim. Acta 75, 3530.
- [15] Orthous-Daunay, F. R. et al., 2013, Icarus 223, 534.
- [16] Nakamura, K. et al., 2002, Int. J. Astrobio. 1, 179.
- [17] Pizzarello, S. et al., 2006, in Meteorites and the early solar system II, 625.
- [18] Pearson, V. K. et al., 2002, Meteorit. Planet. Sci. 37, 1829.
- [19] Weisberg, M. K. et al., 2006, in Meteorites and the early solar system II, 19.
- [20] DeMeo, F. and Carry, B., 2013, Icarus 226, 723.
- [21] Hiroi, T. et al., 2001, Science 293, 2234.
- [22] Yabuta, H. et al., 2010, Meteorit. Planet. Sci. 45, 1446.
- [23] Bottke Jr., W. F. et al., 2002, in Asteroids III, 3.

- [24] Duprat, J. et al., 2010, Science 328, 742.
- [25] Johnson, C. A. et al., 1990, Geochim. Cosmochim. Acta 54, 819.
- [26] 癸生川陽子, 2016, 地球化学 50, 67.
- [27] 癸生川陽子, 2016, 地球化学 50, 211.
- [28] Herbst, E. and van Dishoeck, E. F., 2009, Annu. Rev. Astron. Astrophys. 47, 427.
- [29] 香内晃, 2005, 岩石鉱物科学 34, 114.
- [30] Millar, T. et al., 1989, Astrophys. J. 340, 906.
- [31] Yurimoto, H. and Kuramoto, K., 2004, Science 305, 1763.
- [32] Aléon, J., 2010, Astrophys. J. 722, 1342.
- [33] Anders, E. et al., 1973, Science 182, 781.
- [34] Nuth, J. A., III et al., 2008, Astrophys. J. Lett. 673, L225.
- [35] Cody, G. D. et al., 2011, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 108, 19171.
- [36] Kebukawa, Y. et al., 2013, Astrophys. J. 771, 19.
- [37] Kebukawa, Y. and Cody, G. D., 2015, Icarus 248, 412.
- [38] Yabuta, H. et al., 2007, Meteorit. Planet. Sci. 42, 37.
- [39] Kebukawa, Y. et al., 2010, Meteorit. Planet. Sci. 45, 99.
- [40] Alexander, C. M. O. D. et al., 2012, Science 337, 721.
- [41] Alexander, C. M. O. D. et al., 2010, Geochim. Cosmochim. Acta 74, 4417.
- [42] Kebukawa, Y. et al., 2009, Chem. Lett. 38, 22.
- [43] Kebukawa, Y. et al., 2010, Meteorit. Planet. Sci. 45, 394.
- [44] Yesiltas, M. and Kebukawa, Y., 2016, Meteorit. Planet. Sci. 51, 584.
- [45] Salisbury, J. W. et al., 1991, Infrared (2.1–25 micrometers) spectra of minerals (Baltimore: John Hopkins University Press).
- [46] Abreu, N. M. and Brearley, A. J., 2010, Geochim. Cosmochim. Acta 74, 1146.
- [47] Mumma, M. J. and Charnley, S. B., 2011, Annu. Rev. Astron. Astrophys. 49, 471.
- [48] Yamashita, Y. and Naraoka, H., 2014, Geochem. J. 48, 519.
- [49] Le Guillou, C. et al., 2014, Geochim. Cosmochim. Acta 131, 368.
- [50] De Gregorio, B. T. et al., 2013, Meteorit. Planet. Sci.

48,904.

- [51] Kebukawa, Y. et al., 2017, Geochim. Cosmochim. Acta 196, 74.
- [52] Brearley, A. J., 1990, Geochim. Cosmochim. Acta 54, 831.
- [53] Cody, G. D. et al., 2008, Earth Planet. Sci. Lett. 272, 446.
- [54] Rietmeijer, F. J. and Mackinnon, I. D., 1985, Nature 315, 733.
- [55] Le Guillou, C. et al., 2012, Meteorit. Planet. Sci. 47, 345.
- [56] Jones, A., 1990, Mon. Not. R. Astron. Soc. 247, 305.
- [57] Muñoz Caro, G. M. and Dartois, E., 2013, Chem. Soc. Rev. 42, 2173.
- [58] Gadallah, K. A. K. et al., 2011, Astron. Astrophys. 528, A56.
- [59] Charon, E. et al., 2014, Carbon 66, 178.
- [60] Zolensky, M. E., 1999, Science 285, 1377.
- [61] Kebukawa, Y. et al., 2016, 79th MetSoc, abstract#6233.
- [62] Robertson, J., 1991, Prog. Solid St. Chem. 21, 199.
- [63] Yabuta, H. et al., 2012, 43rd LPSC, abstract#2239.
- [64] Engrand, C. et al., 2015, 46th LPSC, abstract#1902.