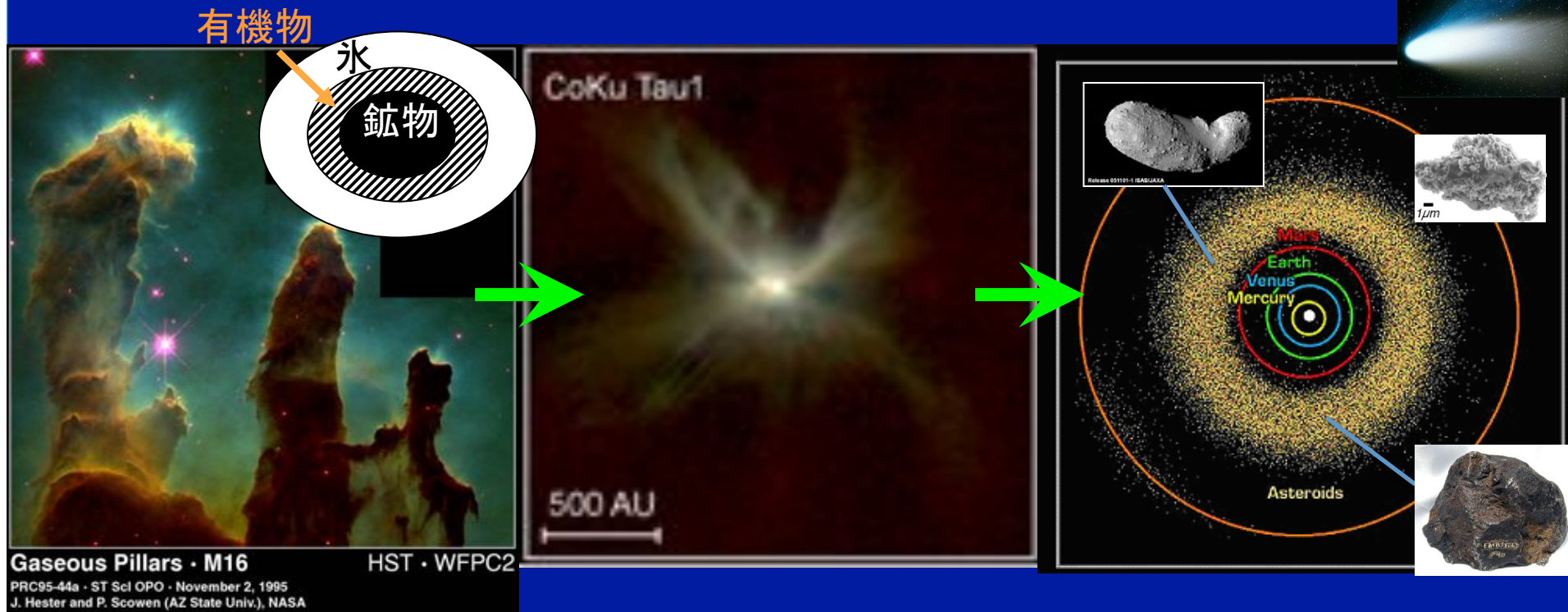


太陽系始原小天体の水質変成と有機物の化学進化
藪田ひかる(阪大)

Copyright, NEMS, 2001

太陽系の鉱物・水(氷)・有機物相互作用



有機物の意義と役割

- 主要構成元素(C、H、O、N)の宇宙存在度が高い
- 星間分子雲のダストは、鉱物、有機物、氷からなる固体微粒子
- 反応性が高い(熱、光、衝撃、水、無機物)
→ 太陽系史におけるプロセスを敏感に記録する化学指標
- ダスト同士のくつきやすさ(粘性)に影響した可能性
- 原始惑星系円盤内に酸化還元状態の不均質をもたらす要因

隕石に含まれる有機物の一覧



10 – 1000 mg

有機溶媒 / 水
抽出



始原的な炭素質コンドライトは
有機炭素を約2 wt%含む

その1 wt% 以上が固体有機物

溶けるもの

(アミノ酸、カルボン酸、炭化水素など)

カルボン酸 +++
(モノ-, ジ-, ヒドロキシ-)

アミノ酸 ++

アルコール ++

アルデヒド ++ プリン ++

ケトン ++ ピリミジン ++

アミド ++ ホスホン酸 ++

アミン ++ スルホン酸 ++

芳香族炭化水素 ++

脂肪族炭化水素 ++

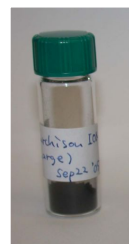
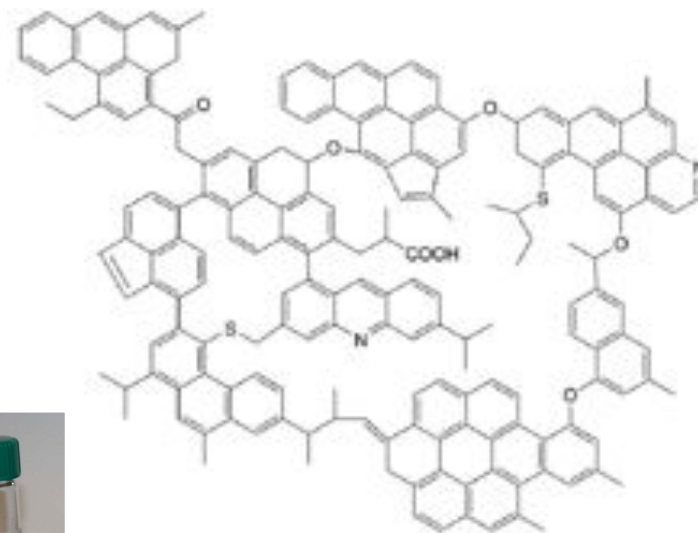
(+++ > 100 ppm, ++ > 10 ppm, + > 1 ppm)

溶けないもの

(酸不溶性固体高分子有機物)

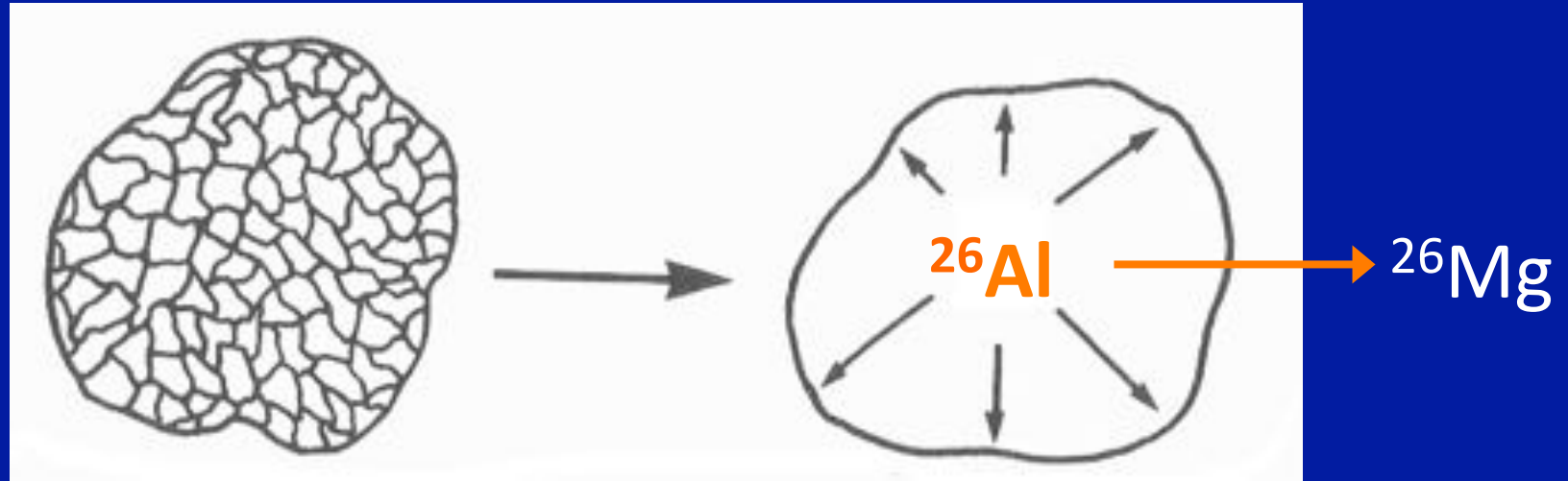
$C_{100}H_{75}N_4O_{17}S_3$
(Alexander et al. 2007)

$C_{100}H_{80}N_4O_{20}S_2$
(Halley CHON, Kissel & Krueger, 1987)



(Pizzarello et al. 2008)

隕石母天体(小惑星)での岩石・水相互作用(水質変成)



母天体中の氷が, 内部の短寿命核種からの熱により溶けて水になり、
母天体表面に向かって移動する間に起こる岩石・水反応

→ 水質変成(0~150°C)

変成過程が起こった環境, 期間, 年代などは隕石によって異なる

コンドライトの分類

コンドライトの分類			岩石学的分類							
			← 水質変成			熱変成 →				
			1	2	3	4	5	6	7	
化学的 分類	炭素質 (C)	CI	■							
		CM	■	■						
		CR								
		CH			■	■	■	■	■	■
		CB			■	■	■	■	■	■
		CV		■	■	■	■	■	■	■
		CO			■	■	■	■	■	■
	普通 (O)	CK				■	■	■	■	■
		H				■	■	■	■	■
		L				■	■	■	■	■
	エンスタタイト (E)	LL				■	■	■	■	■
		EH				■	■	■	■	■
		EL				■	■	■	■	■
		R				■	■	■	■	■
K						■	■	■	■	

Weisberg et al (2006)を改変

異なる分類の隕石間で見られる物質組成のバリエーションに、初期太陽系のさまざまな二次プロセスが記録されている

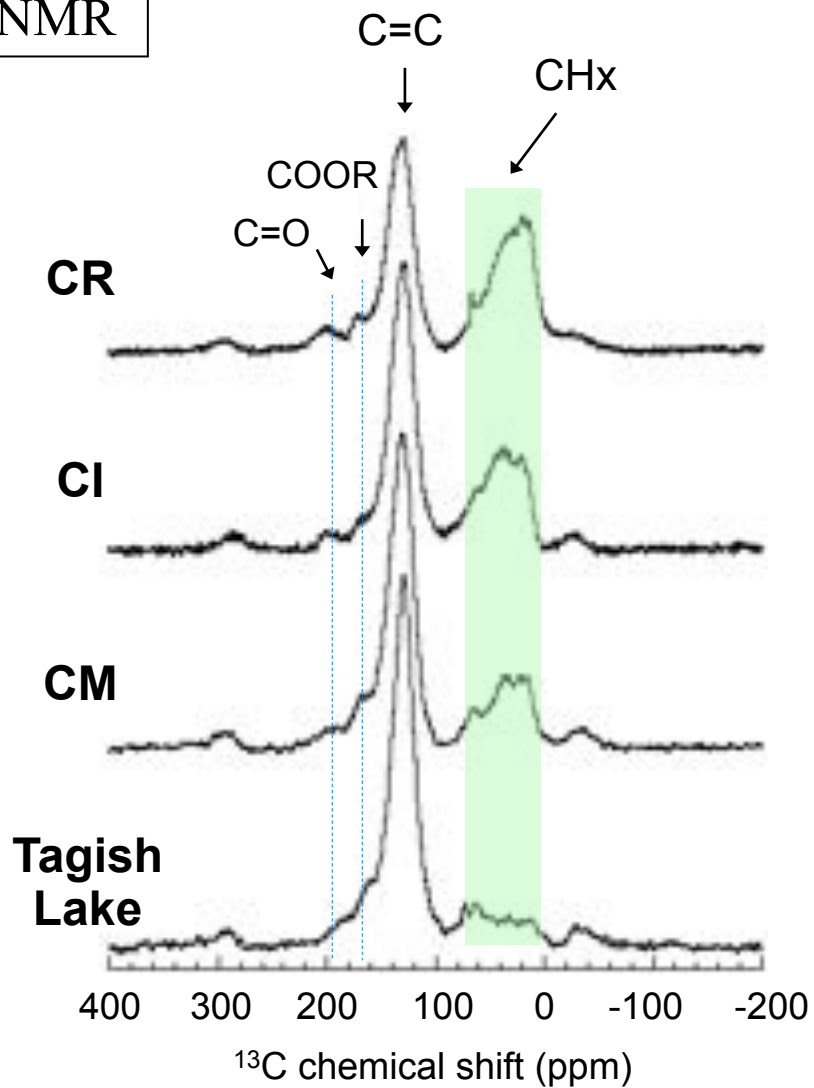
Contents:

1. 隕石母天体上の岩石・水相互作用の進行と有機物の分子組成との関係
2. 有機物・鉱物の共存状態の顕微分光観察の試み
3. 彗星に液体の水は存在する？

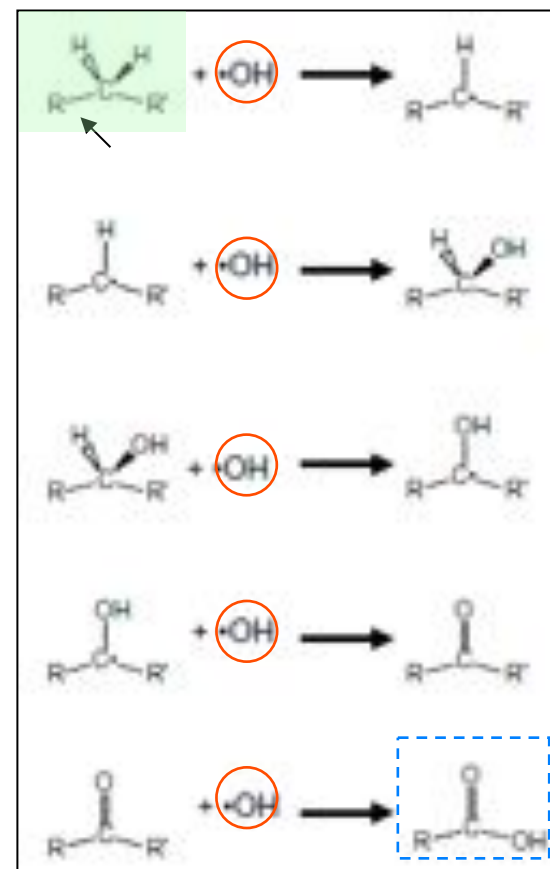
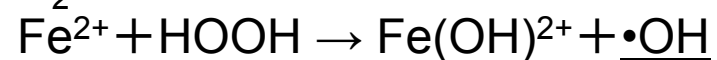
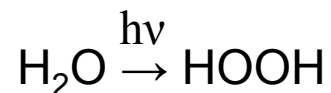
隕石母天体上の岩石・水相互作用と固体有機物の分子組成

固体 ^{13}C NMR

水質変成の進行
(主に酸化分解)



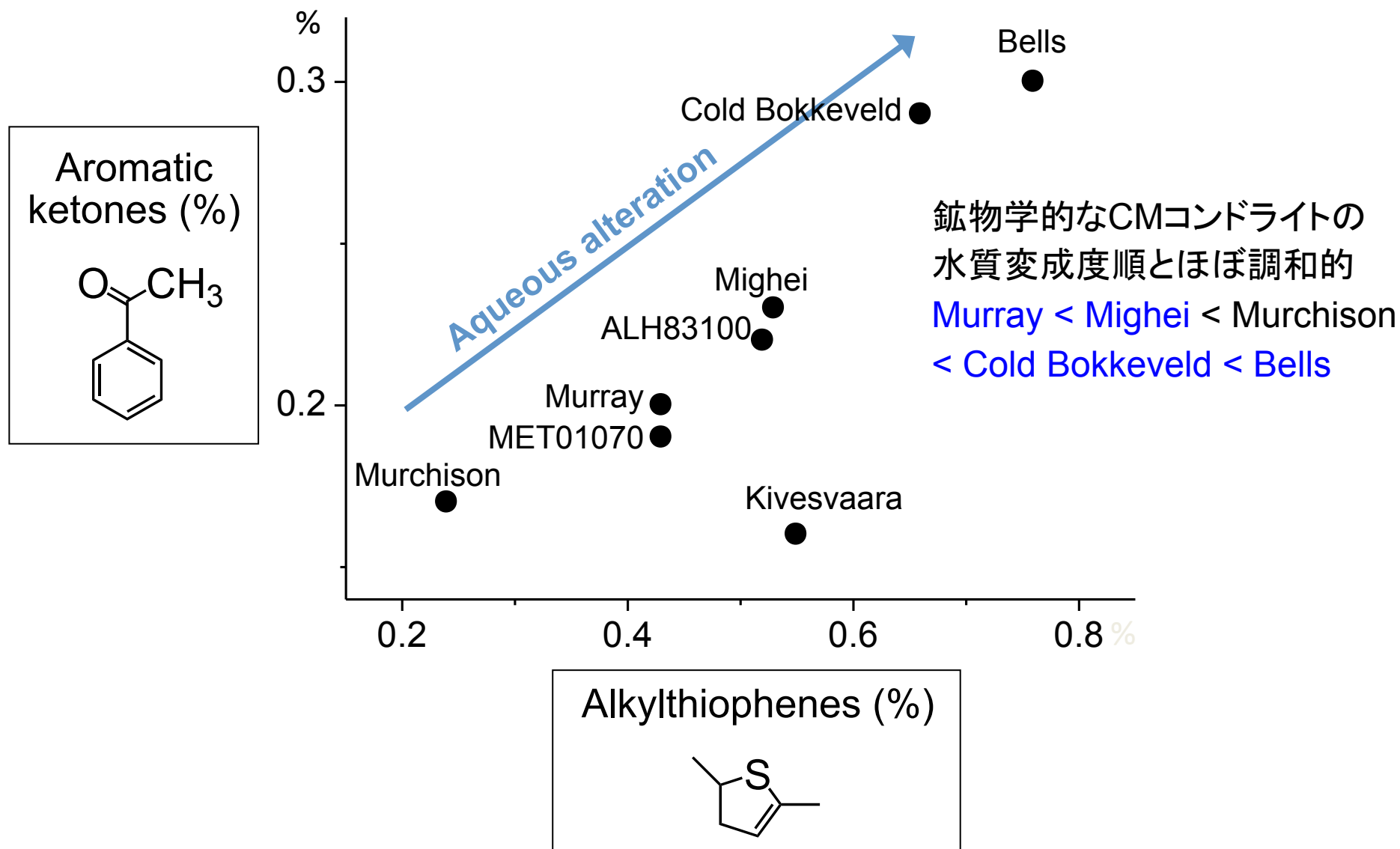
Within parent body fluid,



(Cody and Alexander, 2005)

隕石母天体上の岩石・水相互作用と固体有機物の分子組成

固体有機物を熱分解して生成した分子の割合の比較



隕石母天体上の岩石・水相互作用によるアミノ酸濃度の変動

隕石	隕石グループ	アミノ酸濃度 (ppm)
GRA95229 ^[20]	CR2	249
EET92042 ^[13]	CR2	180
Yamato791198 ^[28]	CM2	68
Marchison ^[8]	CM2	17
Murray ^[16]	CM2	12
ALH83100 ^[6]	CM2	10
LEW90500 ^[14]	CM2	9
Renazzo ^[15]	CR2	4.8
Orgueil ^[10]	CI1	4.2
Ivuna ^[15]	CI1	4
GRO95577 ^[11]	CR1	0.9
Tagish Lake ^[17]	C2	<0.1

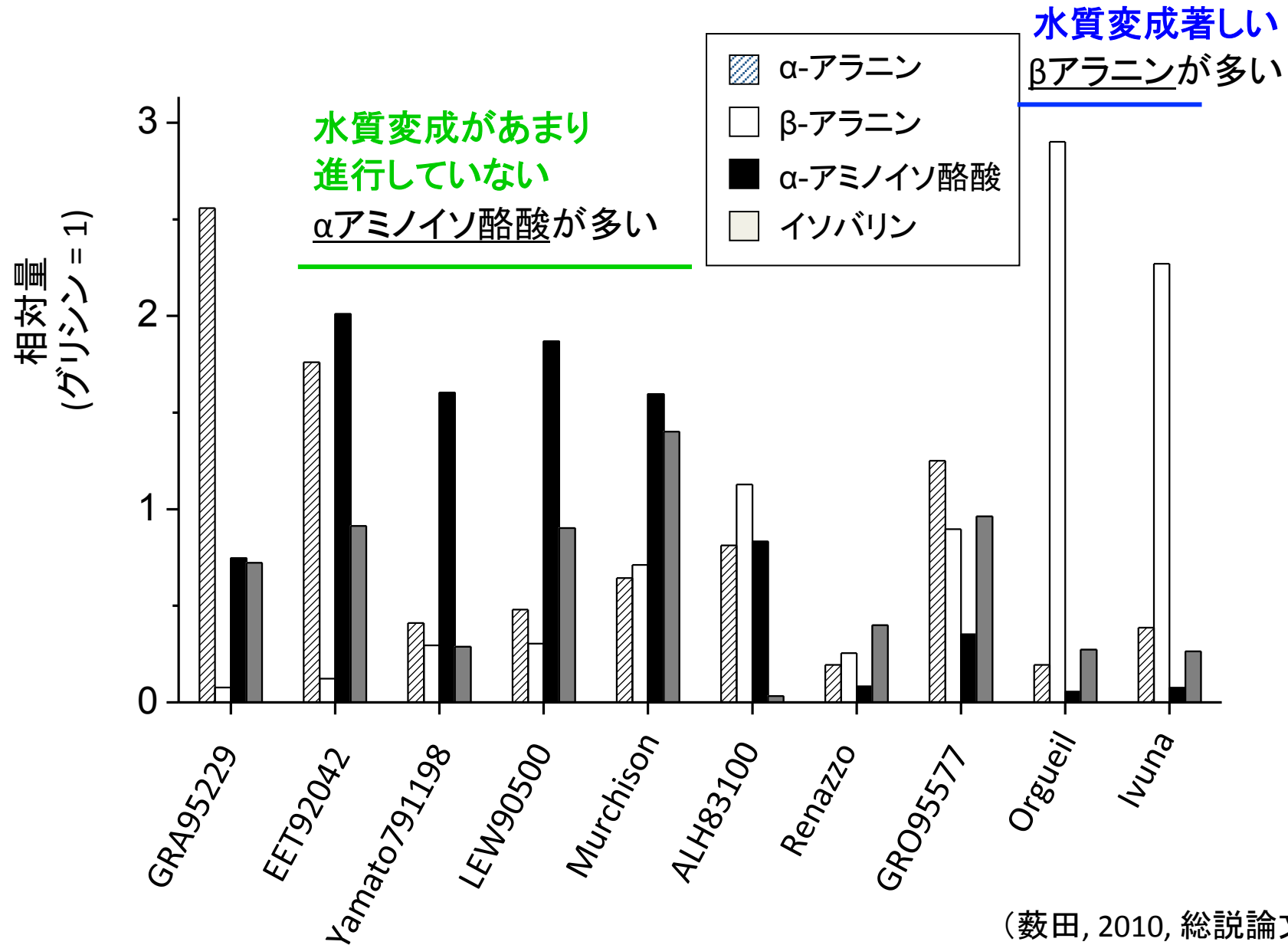
水質変成をほとんど
受けていない
アミノ酸多い

水質変成が著しく
進行している
アミノ酸少ない

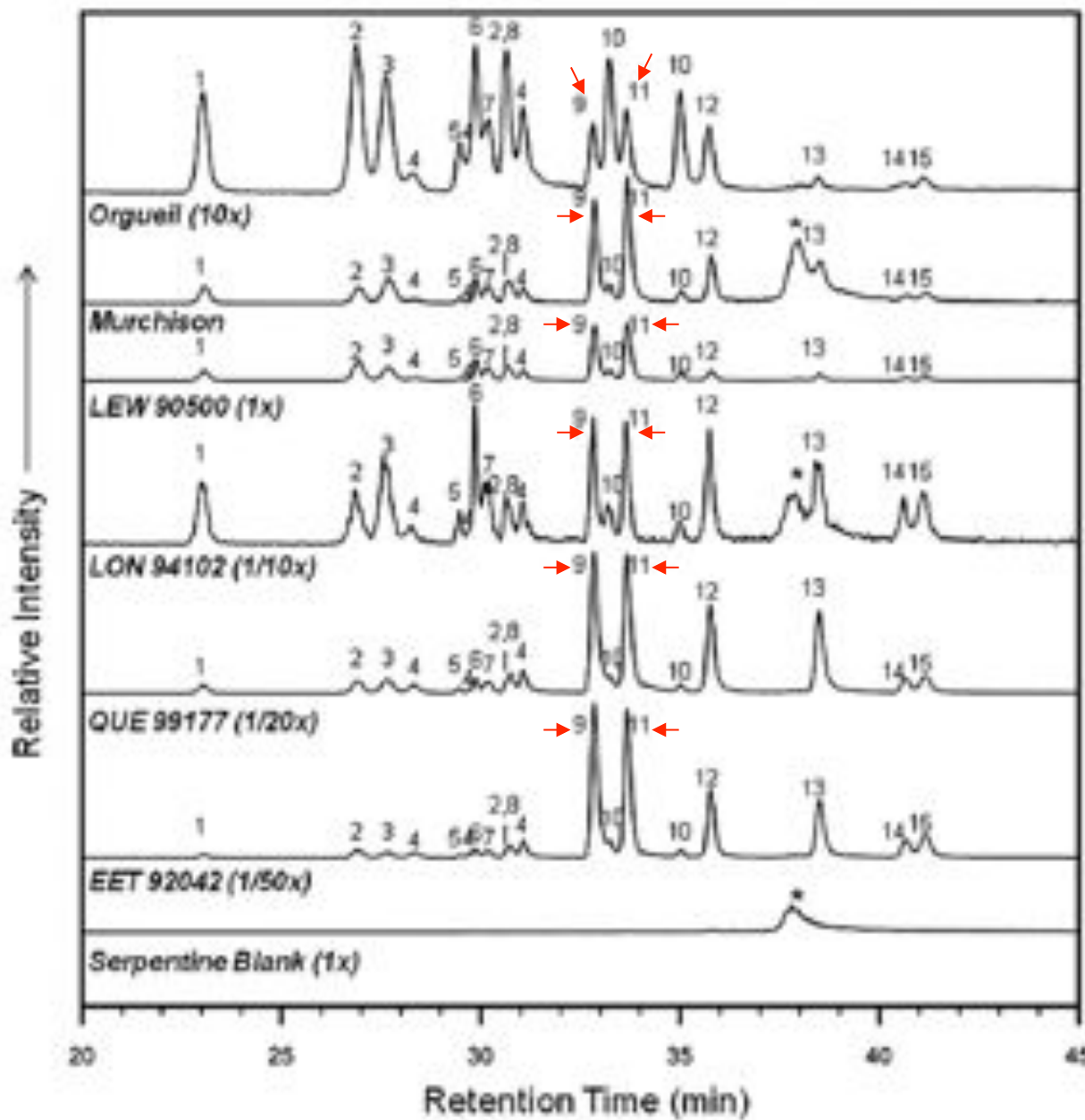
(Ehrenfreund et al. 2001; Glavin and Bada, 2001; Botta et al. 2002; Shimoyama and Ogasawara, 2002; Pizzarello et al 2006; Martins et al. 2007)

(藪田, 2010, 総説論文)

隕石母天体上の岩石・水相互作用によるアミノ酸組成の変動

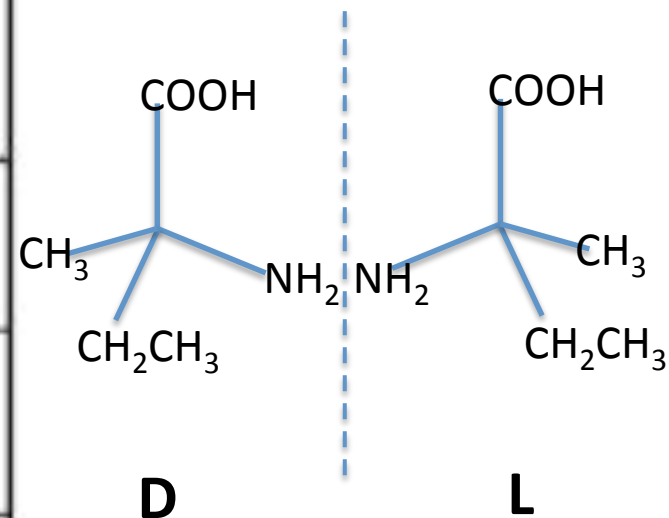


隕石母天体上の岩石・水相互作用によるアミノ酸D/L比の変動



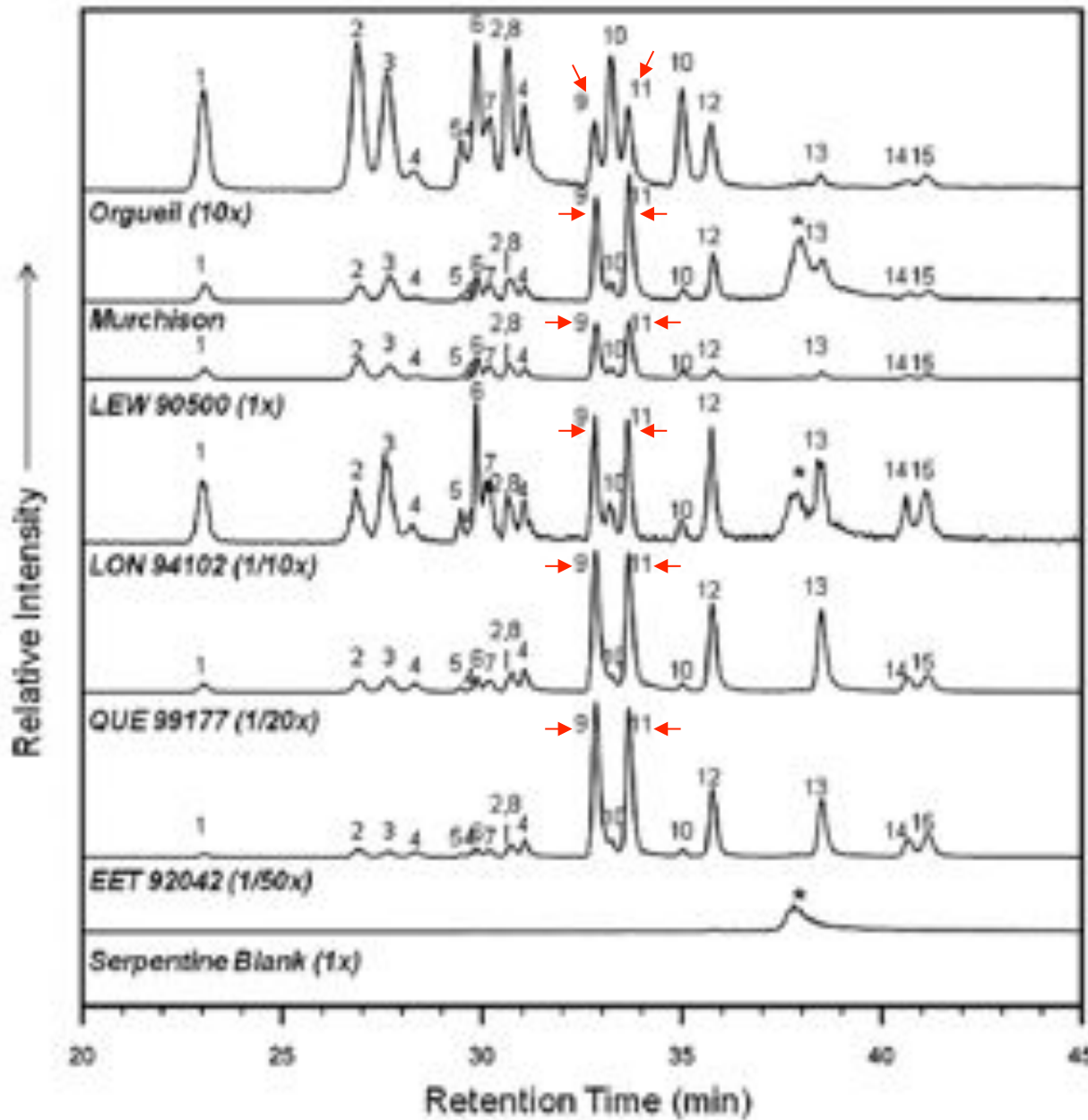
D-isovaline (Peak 9) と
L-isovaline (Peak 11)に注目

$$\text{エナンチオマー過剰率 (ee)(\%)} = \frac{(L-D)}{(L+D)} \times 100$$



(Glavin and Dworkin 2009)

隕石母天体上の岩石・水相互作用によるアミノ酸D/L比の変動



D-isovaline (Peak 9) と
L-isovaline (Peak 11)に注目

$$\text{エナンチオマー過剰率 (ee)(\%)} = \frac{(L-D)}{(L+D)} \times 100$$

水質変成を受けた
Orgueil (CI) と
Murchison (CM) では
L体過剰

水質変成をほとんど受け
ていないQUE99177と
EET92042 (CR) では
D:L = 1:1

(Glavin and Dworkin 2009)

隕石母天体上の岩石・水相互作用によるアミノ酸D/L比の変動

Table 2. Spatial variation of L-isovaline enantiomer excesses (ee) within a Murchison stone.^a

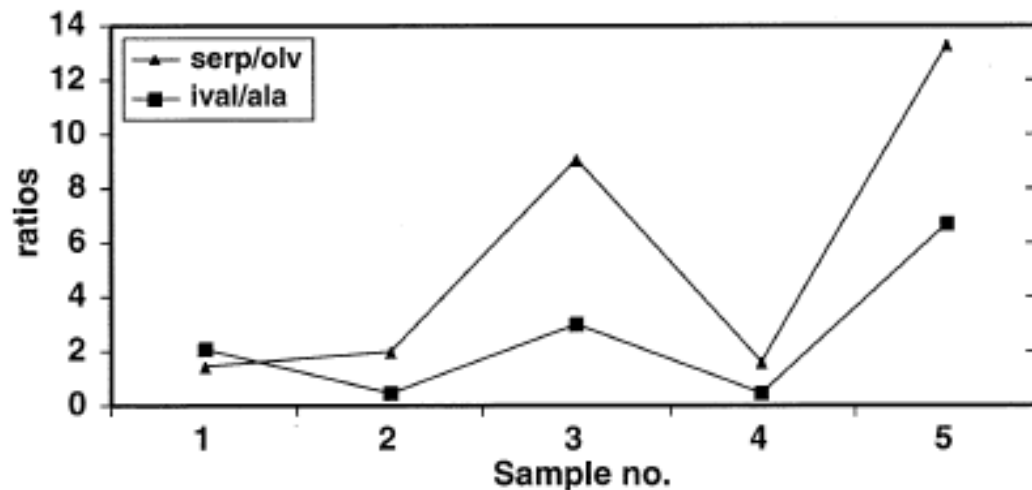
Sample no.	L-iva ee% (n)	σ	iva/ala	iva/aiba
1	15.0 (6)	± 1.0	2.1	0.24
2	3.8 (8)	± 0.6	0.5	0.20
3	14.6 (5)	± 0.4	2.9	0.30
4	6.2 (8)	± 0.5	0.5	0.31
5	13.2 (6)	± 0.4	6.7	0.40
Standard	0.4 (8)	± 0.6		

- L-イソバリンのeeは、同じ隕石 (Murchison隕石) でも岩石によってばらつきがあった。
さらには、ひとつの岩石中の空間分布毎にばらつきがあった。

- 炭素同位体比はいずれも +18‰で、地球外起源

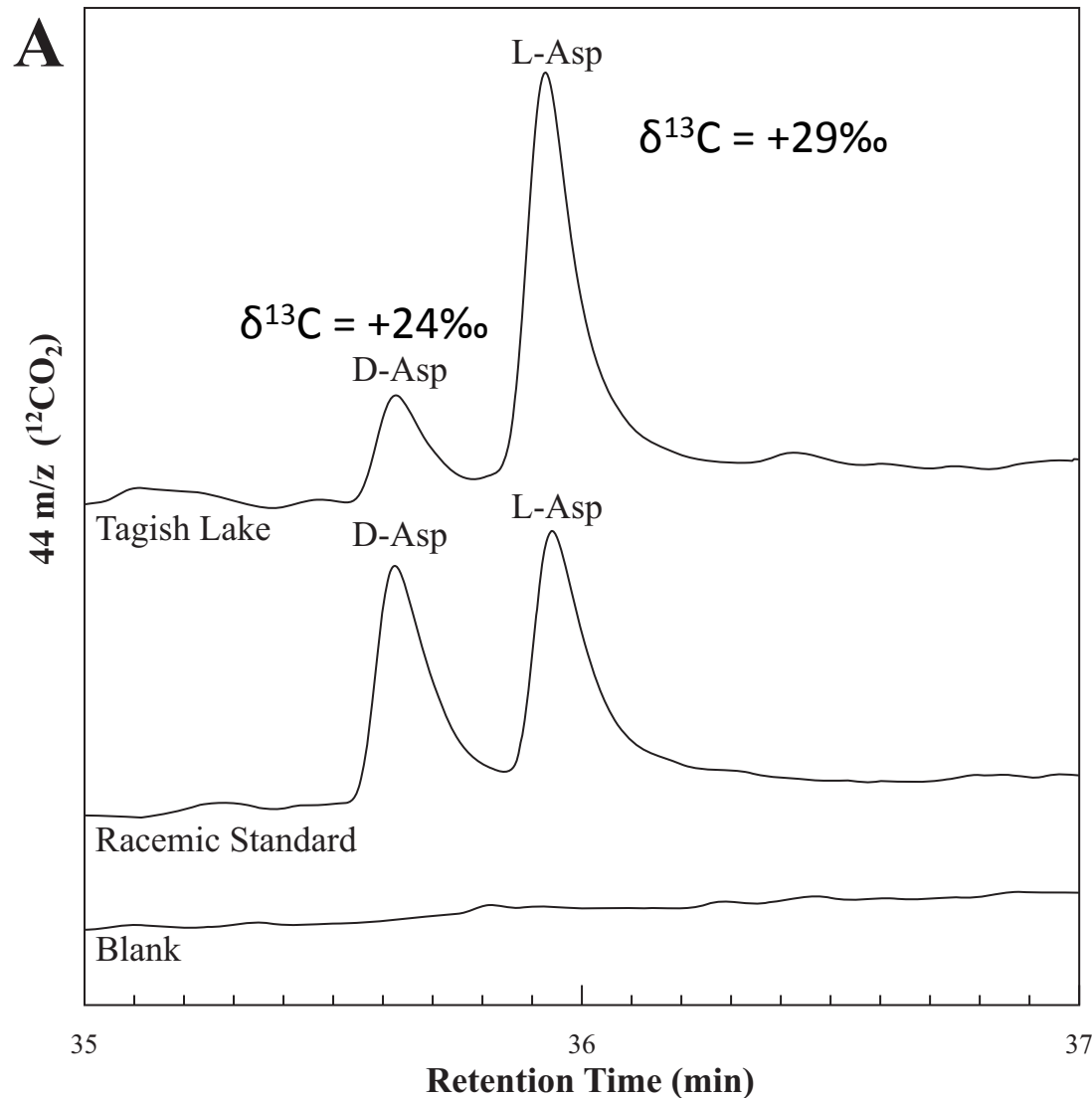
- L-isovalineの相対比と、含水ケイ酸塩の相対比が相関(左図)

→ 隕石母天体上の水質作用と関係がある可能性を示唆



(Pizzarello, Zolensky and Turk 2003)

隕石母天体上の岩石・水相互作用によるアミノ酸D/L比の変動



- Tagish Lake隕石中のアスパラギン酸のLeeは、**43-59%!**
(過去最高記録)
- その他のタンパク性アミノ酸もこれまでにない高いLee
- 炭素同位体比は地球外起源
- アスパラギン酸は、再結晶に際して結晶化がeeを生成し、共存するアミノ酸も同じeeで共晶する (Kojo et al. 2004)

(Glavin et al. 2012)

Contents:

1. 隕石母天体上の岩石・水相互作用の進行と有機物の組成との関係
2. 有機物・鉱物の共存状態の顕微分光観察の試み
3. 彗星に液体の水は存在する？

軟X線吸収顕微分光による、炭素の“化学状態”の可視化

走査型透過軟X線顕微鏡(STXM)

集光X線に対し、微小な試料を走査して透過したX線の強度を検出することにより、軟X線吸収スペクトルを取得、試料の化学結合状態を定量評価する

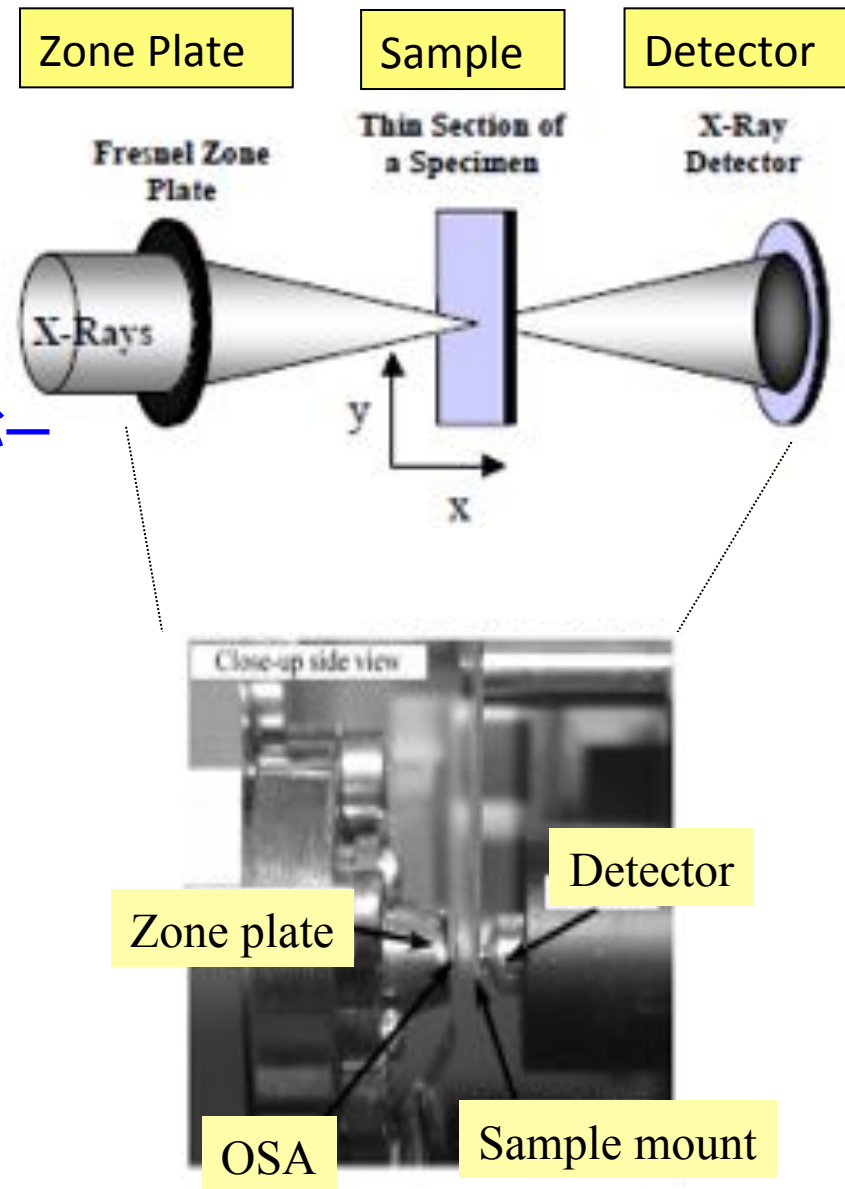
軟X線はC, N, Oの吸収端(275-600eV)をカバー

- Energy resolution: $< 0.1 \text{ eV}$
- **X-ray Beam spot size: $< 30 \text{ nm}$**
- Scanning range: $20 \times 4 \text{ mm}$ (max)
- Step size: 2.5 nm (minimum)

$$\text{OD (optical density)} = \ln(I_0/I)$$

I: 試料透過後のX線強度

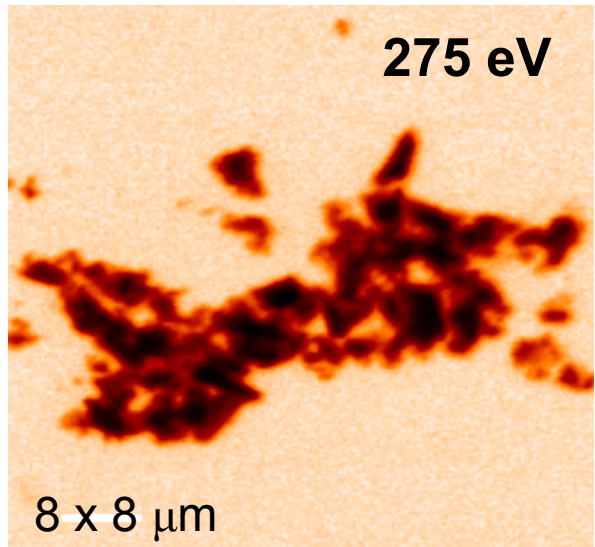
I_0 : 試料のない部分を透過した後のX線の強度



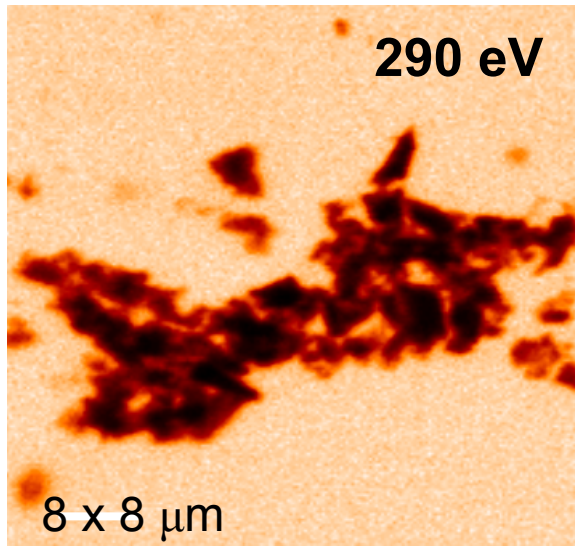
(Kilcoyne et al. 2003)

軟X線吸収顕微分光による、炭素の“化学状態”の可視化

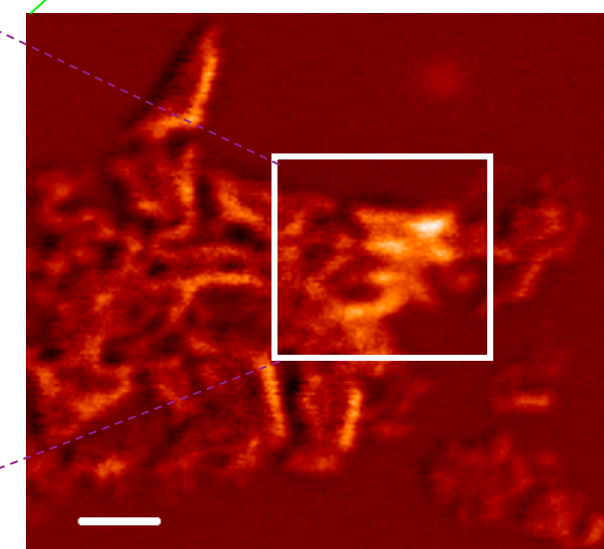
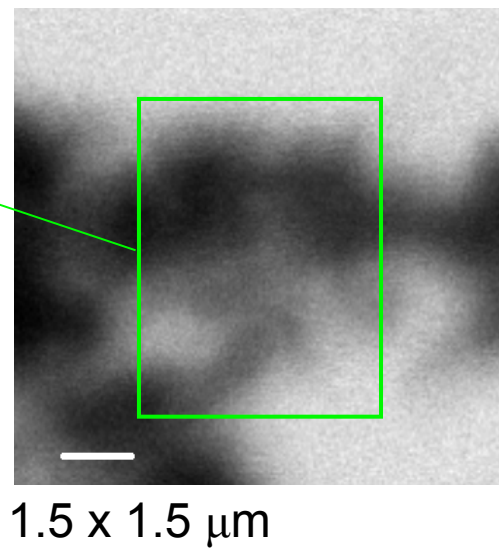
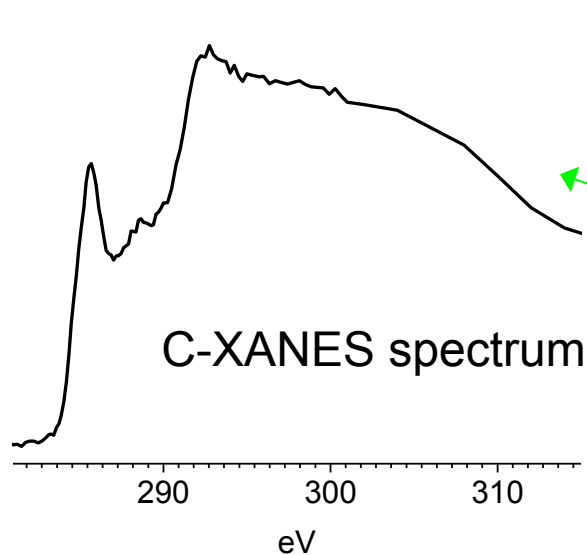
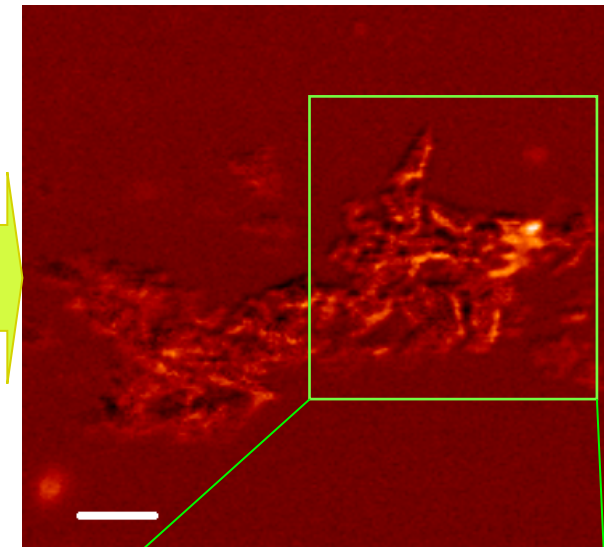
マーチソン隕石の走査型透過画X線顕微鏡 (STXM) 画像



炭素が吸収しないX線

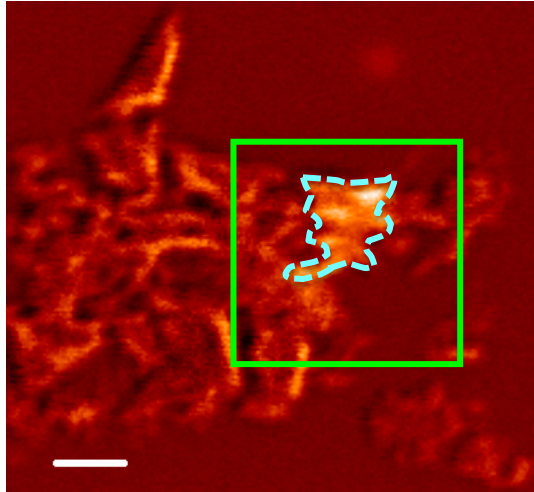


炭素が吸収するX線

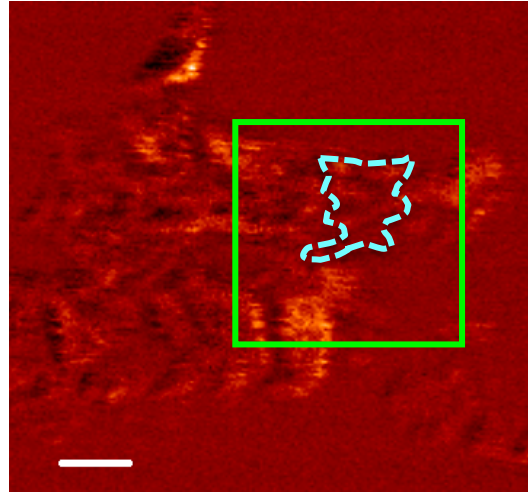


軟X線吸収分光によるマーチソン隕石の元素マッピング

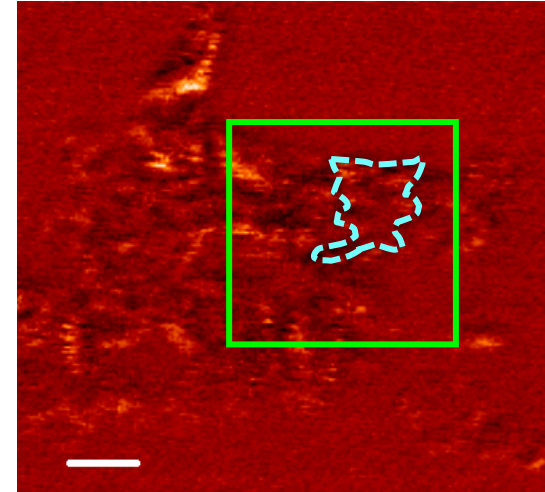
C 1s



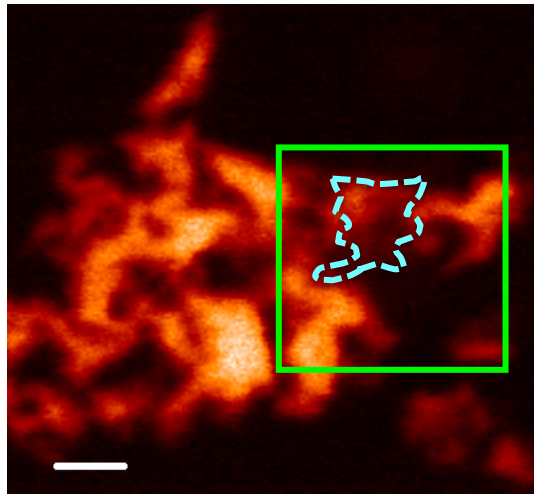
Ca 2p



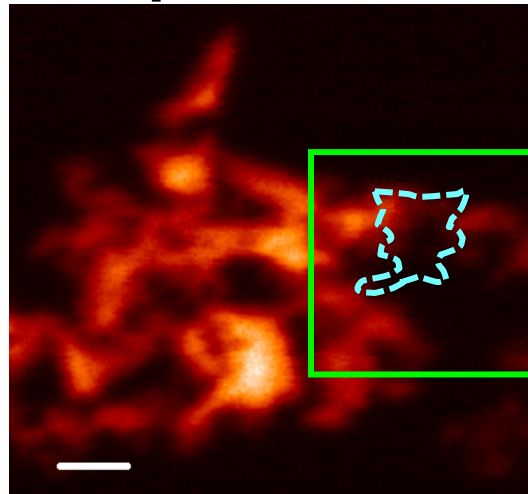
N 1s



O 1s



Fe 2p



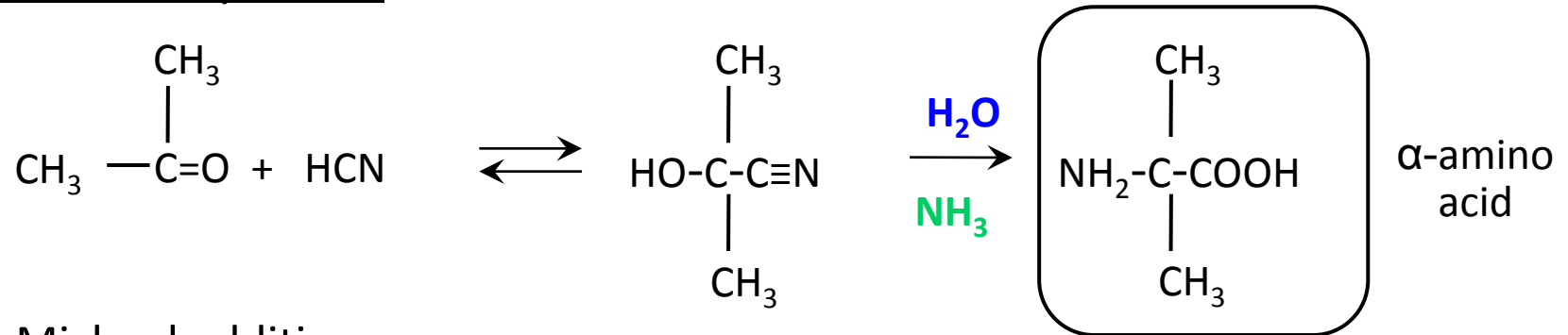
Cと、O、Feが隣り合っているように見える

Contents:

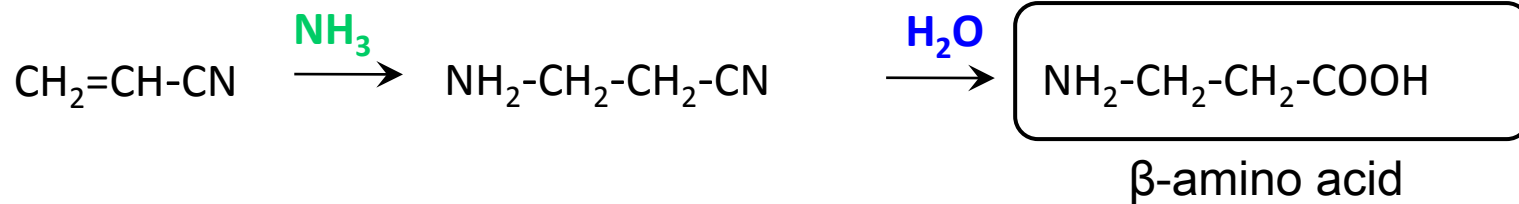
1. 隕石母天体上の岩石・水相互作用の進行と有機物の組成との関係
2. 有機物・鉱物の共存状態の顕微分光観察の試み
3. 彗星に液体の水は存在する？

アミノ酸の生成には液体の水が必要なのに、
なぜ、母天体上の水質変成で減少するのか？

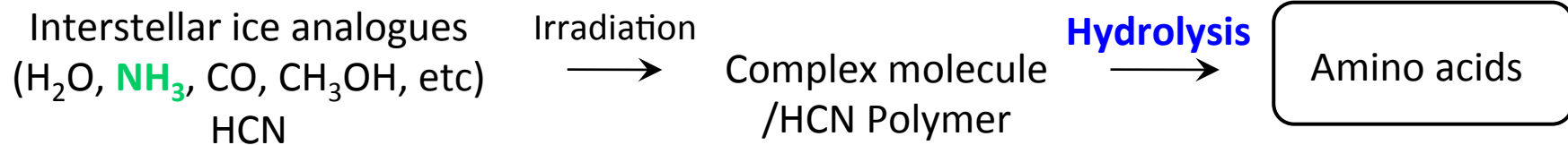
Ex(1) Strecker synthesis



Ex(2) Michael addition



Ex(3) Hydrolysis of photochemical products (polymer)



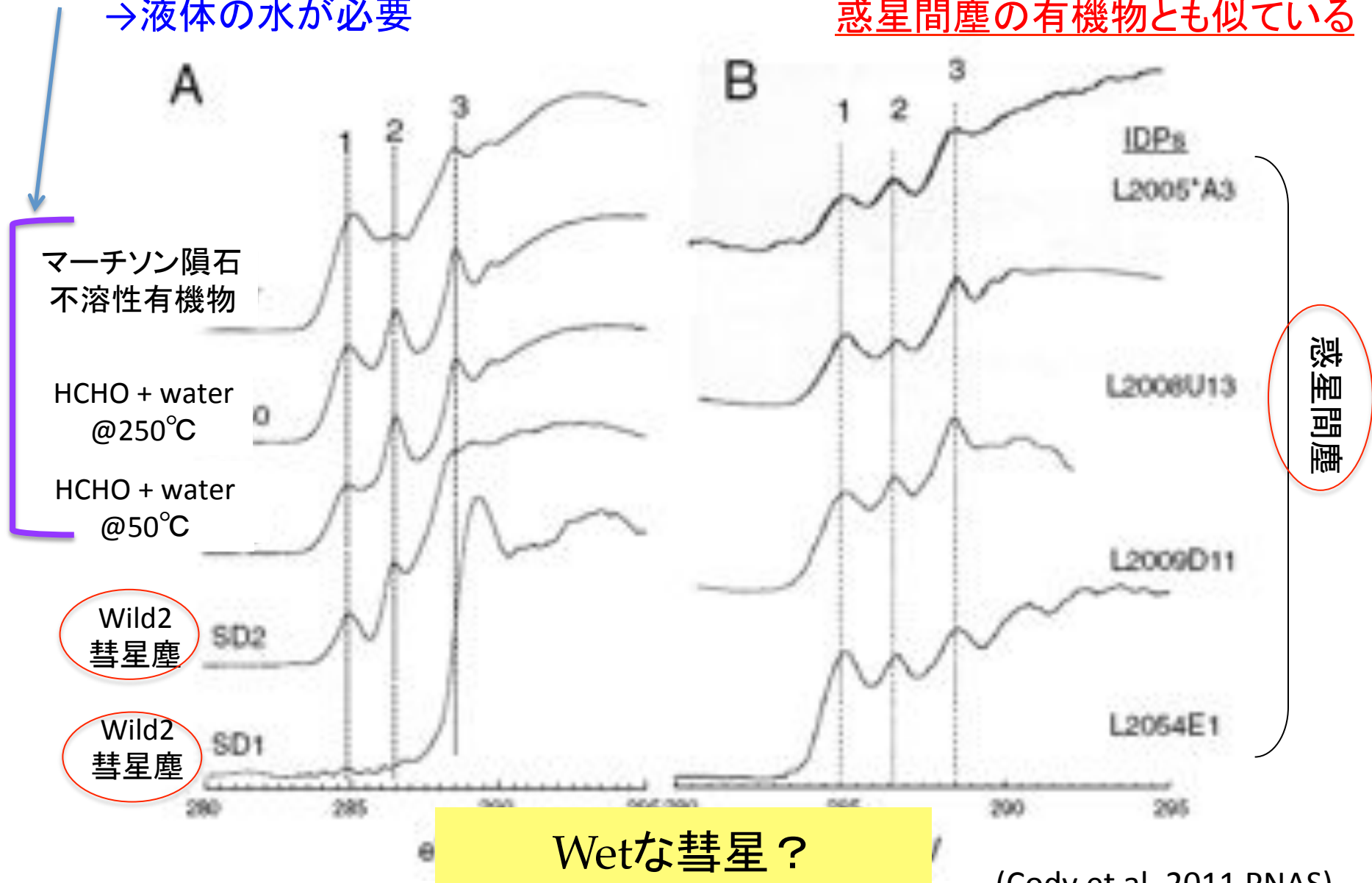
水熱変成が起こる前、NH₃で氷の凝固点が下がった“低温の水”と作用して生じたのでは (Pizzarello et al., 2011)・・・彗星環境？

隕石有機物はホルムアルデヒドと水の
短時間反応で実験的に再現 (Cody et al. 2011)

→液体の水が必要

でも...

彗星や(彗星起源といわれる)
惑星間塵の有機物とも似ている



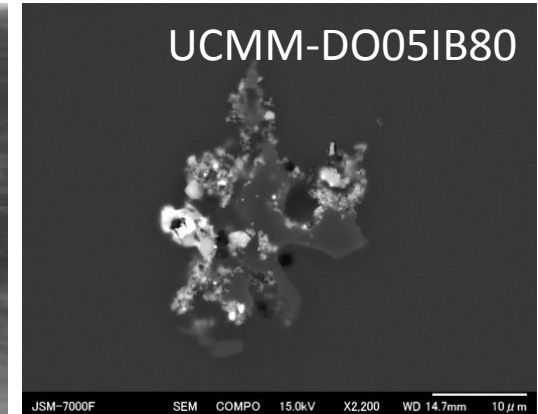
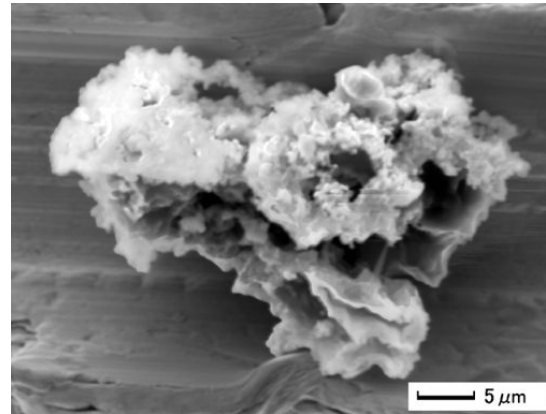
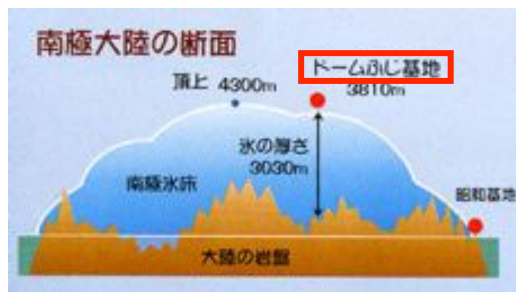
(Cody et al. 2011 PNAS)

超炭素質南極宇宙塵

(Ultracarbonaceous Antarctic Micrometeorites, UCMMs)

Nakamura and Noguchi et al. (2005)
MAPS 40, A110

南極ドームふじ基地



UCMMs の主な特徴:

(1) 宇宙塵の全領域に炭素質物質が分布

(2) 炭素質物質はアモルファス

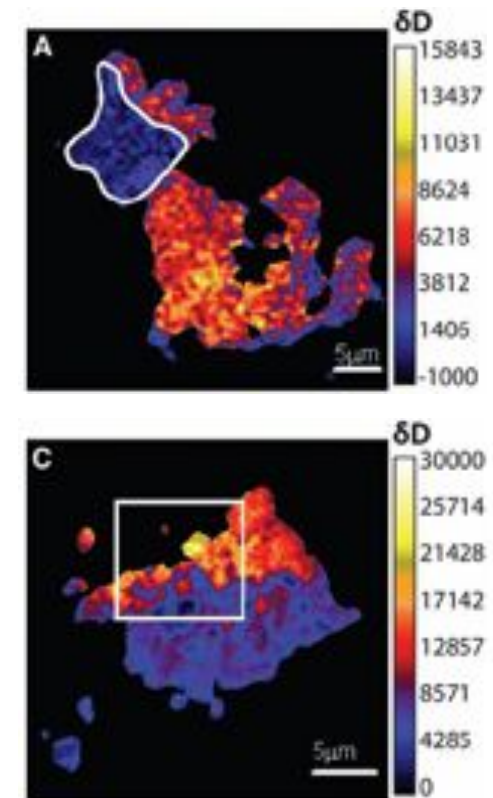
(3) オリビン、カルシウムに乏しいケイ酸塩鉱物 (low-Ca pyroxene)、硫化鉄 (pyrrhotite)、カマサイト (Fe, Ni) が炭素質物質中に細かく分布

Duprat et al. (2010) *Science*

Extreme Deuterium Excesses in Ultracarbonaceous Micrometeorites from Central Antarctic Snow

J. Duprat,^{1*} E. Dobrică,¹ C. Engrand,¹ J. Aléon,¹ Y. Marrocchi,² S. Mostefaoui,² A. Meibom,² H. Leroux,³ J.-N. Rouzaud,⁴ M. Gounelle,² F. Robert²

Primitive interplanetary dust is expected to contain the earliest solar system components, including minerals and organic matter. We have recovered, from central Antarctic snow, ultracarbonaceous micrometeorites whose organic matter contains extreme deuterium (D) excesses (10 to 30 times terrestrial values), extending over hundreds of square micrometers. We identified crystalline minerals embedded in the micrometeorite organic matter, which suggests that this organic matter reservoir could have formed within the solar system itself rather than having direct interstellar heritage. The high D/H ratios, the high organic matter content, and the associated minerals favor an origin from the cold regions of the protoplanetary disk. The masses of the particles range from a few tenths of a microgram to a few micrograms, exceeding by more than an order of magnitude those of the dust fragments from comet 81P/Wild 2 returned by the Stardust mission.



超炭素質南極宇宙塵中、重水素(D)に富む有機物が、非晶質・結晶性ケイ酸塩の両方と共存

→ 原始惑星系円盤での、低温物質(presolar)と高温物質(solar)の混合

→ スターダスト計画で採取されたWild 2彗星塵にも見られる …彗星起源か

