

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17794

研究課題名(和文) 脂肪族炭素と芳香族炭素から推定する小惑星の熱履歴

研究課題名(英文) Thermal history of asteroids inferred from aliphatic and aromatic carbon

研究代表者

癸生川 陽子 (Kebukawa, Yoko)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70725374

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：隕石に含まれる有機物は、隕石母天体である小惑星の熱履歴の情報を保持していると考えられている。本研究は、隕石中の有機物の「脂肪族炭素の減少」及び「芳香族化度の増加」の2つの独立した指標を用いて、小惑星の熱履歴を推定することを目的とする。まず、芳香族化度の増加から熱履歴の指標とするために、あまり加熱を受けていない隕石の加熱実験を行い、ラマン分光法によりスペクトルの変化を調べた。しかし、精度よく速度論パラメータを決めるために十分な測定点がまだ得られていないため、今後も継続して実験を行う必要がある。また、比較的短期間の加熱を受けたと考えられている2種類の隕石について、暫定的に加熱温度・時間を求めた。

研究成果の概要(英文)：Organic matter in meteorites preserves records of the thermal history of their parent asteroids. The aim of this study is estimations of time and temperature ranges of meteorite parent asteroids using two individual indicators; decreases in aliphatic moiety and increase in aromaticity, obtained from organic matter in meteorites. We did heating experiments using one of the most primitive and organic rich meteorites, and analyzed using Raman spectrometer. However, we need more experimental data set to obtain precise kinetic expressions using Raman spectral parameters. Thus we are planning to continue this study. We also obtained tentative time and temperature ranges for two meteorites that were considered to be subjected to short time heating.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：隕石 小惑星 有機物

1. 研究開始当初の背景

小惑星を起源とする隕石は、太陽系初期の物質化学的情報を保持しているため、「太陽系の化石」とも言える太陽系物質進化の研究のための貴重な試料である。小惑星は太陽系形成初期に放射性核種 (^{26}Al など) の崩壊熱により、水質変質や熱変成を受けたことが知られている。このような小惑星の変質・変成過程を知ることは、太陽系形成過程の理解に大きく貢献する。隕石などの実試料を用いたこのような変成過程における熱履歴の評価はこれまで主に鉱物学的な視点から行われてきた[e.g. 1]。鉱物を用いた評価は比較的高温(数百度以上)においては有効であるが、それより低温における水質変質・熱変成時の熱履歴の議論には乏しい。このため、激しい熱変成を受けておらず、最も太陽系初期の情報を留めている始原的な小惑星における、熱履歴の研究は不十分である。近年、わが国のはやぶさ2などのサンプルリターンミッションでもこのような始原天体がターゲットとされており、比較的低温における熱履歴を評価することは急務である。

そこで新たな加熱過程の指標として近年注目を集めているのが有機物である。始原的な隕石には最大で数%程度の有機物が含まれており、その大部分が一定の分子構造を持たない複雑な高分子有機物である。このような隕石中の高分子有機物は、主に芳香族骨格に各種官能基(脂肪族鎖・カルボニル基等)が置換した構造を持っている[e.g. 2]。これらの有機物は隕石母天体における比較的低温での変成でも敏感に分子構造が変化するため、始原的な小惑星の加熱過程の指標に最適である[e.g. 3, 4]。我々は、隕石有機物の熱に伴う脂肪族炭素の減少を反応速度論を用いて解析し、有機物の小惑星内での熱変成を定量的に評価した[5]。

しかし、速度論においては、1つの指標に対して「温度」と「時間」という2つのパラメーターがあるため、一意に熱履歴を求めることが難しいという問題がある。したがって、脂肪族炭素の減少のほかにもう1つの指標を加えることができれば、一意に熱履歴を求めることができる。そこで、芳香族化度の増加も熱履歴の指標となることが知られており[3, 4]、もう1つの指標として有効であると考えられる。以上の、脂肪族炭素量 $f_1(T, t)$ と芳香族化度 $f_2(T, t)$ という2つの独立した指標を組み合わせることで、温度 T と時間 t を一意に求めることが期待できる。特に曖昧であった、①小惑星自体の発熱により低温・長期間加熱された場合、及び②衝突などの衝撃により高温・短期間加熱された場合、をはっきりと区別することができるかと期待される。

さらに、これまでの速度論的研究は不活性ガス中での加熱実験から求めたものであり[4, 5]、小惑星内での水を伴った水質変質過程には適用できない。また、有機物と共存している鉱物が触媒作用などの影響を考慮する必

要もある。

2. 研究の目的

本研究では、(1)隕石有機物の加熱変化の2つの指標から、反応速度論を用いて加熱温度と時間を算出する新しい手法を確立し、(2)実際の隕石有機物と比較することによりこれらの小惑星の熱履歴を推定することが目的である。

そのために、小惑星環境を模擬した鉱物の存在下で隕石有機物の熱変成実験を行う。そして、芳香族化度および脂肪族含有量の変化を反応速度論的に調べる。この結果を様々な隕石有機物の脂肪族炭素量および芳香族化度と比較し、これらの隕石母天体である小惑星の受けた加熱温度と時間を推定する。

3. 研究の方法

(1) 小惑星環境を模擬した熱変成実験

隕石有機物の加熱変化を温度と時間の関数として表すために、隕石母天体環境を模擬した実験を行う。試料として、最も水質変質・熱変成を受けていない隕石(Murchison隕石)の粉末を用いる。隕石有機物の分析方法として、フッ酸・塩酸を用いて鉱物成分を溶解し精製した有機物を用いる方法がよく行われているが、ここでは、共存鉱物の影響を考慮するため、あえて処理をせずに試料として用いる。

窒素ガスを流したヒーティングステージを用いて 400°C 、 600°C でそれぞれ30分~8時間、隕石試料の加熱を行った。加熱後の試料はラマン分光法により分析を行った。芳香族化度の指標としては、Gバンドの半値幅及びピーク位置を用いることができることが知られている[3]。

(2) 実験結果の反応速度論による解析

有機物を指標とした小惑星の熱履歴の計算手法を確立するために、上記の実験結果を反応速度論を用いて解析する。ラマン分光及び赤外分光分析結果から、それぞれ芳香族化度の増加及び脂肪族炭素の減少を、温度ごとに時間の関数としてプロットし、各種反応速度関数(1次反応・2次反応など)を用いてフィッティングを行う。最もよくフィットする関数を用い、見かけの反応速度定数 k を求める。速度定数 k と温度 T の関係から、アレニウスの式 ($\ln k = \ln A - E_a/RT$) により見かけの活性化エネルギー E_a および頻度因子 A を求める。以上により、脂肪族炭素の減少 $f_1(T, t)$ および芳香族化度の増加 $f_2(T, t)$ を温度 T と時間 t の関数として求めることができる。

4. 研究成果

(1) 隕石有機物の加熱変化の2つの指標から反応速度論を用いて加熱温度と時間を算出する手法の確立:

本研究ではまず、芳香族化度の増加から熱履歴の指標とするために、あまり加熱を受けていない Murchison 隕石の加熱実験を行い、

ラマン分光法によりスペクトルの変化を調べた。芳香族化度の指標としてGバンドの半値幅及びピーク位置を用いて解析する手法を確立した。しかし、精度よく速度論パラメータを決めるために十分な測定点がまだ得られていないため、今後も継続して実験を行う必要がある。今後、加熱実験の測定データを増やし、より精度の高い指標を作ることにより、数々の隕石についてその母天体におけるより正確な熱履歴の推定が可能になると期待できる。

(2) 隕石母天体の熱履歴の推定：

既存の隕石有機物の熱変成の速度論を用いて、比較的短期間の加熱を受けたと考えられているY-86720隕石とTagish Lake隕石について、暫定的に加熱温度・時間を求めた。

Kebukawa et al. [5]による赤外分光分析をもとにした脂肪族C-H減少の速度論と、Cody et al. [4]によるC-XANES分析をもとにした励起子強度の速度論を用いて、時間-温度-変成(Time-Temperature-Transformation, T-T-T)ダイアグラムを作成した(図1)。脂肪族C-Hピーク強度は低温または短時間での加熱に対してよい指標となり、励起子強度は高温において良い指標となることが分かる。励起子強度は隕石母天体の変成時のような $10^6\sim 10^7$ 年といったタイムスケールではあまり時間に依存せず、温度依存性が高いことが分かる。一方で、衝突などによる短時間の加熱の場合、特に脂肪族C-Hについては時間依存性が大きくなる。Yamato (Y-) 86720隕石は、鉱物学的に報告されている経験温度が $400\sim 850^\circ\text{C}$ であるのに対し、反応時間を 10^7 年と仮定して励起子強度($I = 7.1 \pm 2.4\%$)から求めた実行温度は $265 \pm 42^\circ\text{C}$ と低温である(Cody et al., 2008b, and references therein)。Y-86720隕石及びMurchison隕石のIOMの赤外スペクトル[6]から求めた脂肪族C-Hのピーク面積を用い、Y-86720隕石の有機物が加熱を受ける前はMurchison隕石のような分子構造であったと仮定すると、Y-86720隕石は 600°C で3.5秒の加熱を受けたと計算できる。ただしこれは温度一定の場合なので、実際は昇温・降温過程を考慮する必要がある。

Tagish Lake隕石は複数の異なる変成度の岩質(lithology)を含んでいることが知られている[7]。各岩質のIOMの赤外分光分析の結果、変成度が上がるにつれ、脂肪族C-Hの減少がみられた[8]。最も変成度の高い岩質‘Old’と最も変成度の低い岩質‘5b’のIOMの赤外スペクトル[8]の脂肪族C-Hピーク面積比(Old/5b)はおよそ0.3であり、また、‘Old’の励起子強度は $1.8 \pm 1.4\%$ であることから[4]、Y-86720の場合と同様に、Tagish Lakeも短期的な加熱であった可能性が高く、Tagish Lake ‘Old’は 230°C で2.9日の加熱を受けたと計算できる。

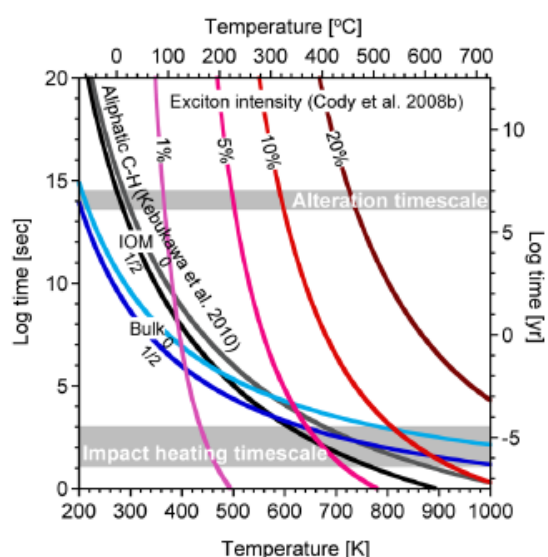


図1: 隕石有機物の赤外分光による脂肪族CHピーク強度[5]とC-XANESによる励起子強度[4]を指標とした時間-温度-変成ダイアグラム(Time-Temperature-Transformation (T-T-T) diagram)。

(3) まとめ：

以上のように、Y-86720隕石とTagish Lake隕石について、暫定的に加熱温度・時間を求め、これらの隕石が数時間～数十日程度のタイムスケールの加熱を受けたことを確認した。今後、加熱実験の測定データを増やし、より精度の高い指標を作ることにより、数々の隕石についてその母天体におけるより正確な熱履歴の推定が可能になると期待できる。

<引用文献>

- [1] Huss, G. R., et al., *Thermal metamorphism in chondrites*, in *Meteorites and the early solar system ii*, D.S. Lauretta and J.H.Y. McSween, Editors. 2006, University of Arizona Press: Tucson. p. 567-586.
- [2] Sephton, M. A. (2002) *Natural Product Reports*, **19**, 292-311.
- [3] Busemann, H., et al. (2007) *Meteoritics & Planetary Science*, **42**, 1387-1416.
- [4] Cody, G. D., et al. (2008) *Earth and Planetary Science Letters*, **272**, 446-455.
- [5] Kebukawa, Y., et al. (2010) *Meteoritics & Planetary Science*, **45**, 99-113.
- [6] Kebukawa, Y., et al. (2011) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**, 3530-3541.
- [7] Herd, C. D. K., et al. (2011) *Science*, **332**, 1304-1307.
- [8] Alexander, C. M. O. D., et al. (2014) *Meteoritics & Planetary Science*, **49**, 503-525.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 8 件)

1. M. E. Zolensky, R. J. Bodnar, H. Yurimoto, S. Itoh, M. Fries, A. Steele, Q. H.-S. Chan, A. Tsuchiyama, Y. Kebukawa, M. Ito. The search for and analysis of direct samples of early Solar System aqueous fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 375: 20150386 (2017) DOI: 10.1098/rsta.2015.0386 (査読有)
2. Y. Kebukawa, Q. H. S. Chan, S. Tachibana, K. Kobayashi, M. E. Zolensky. One-pot synthesis of amino acid precursors with insoluble organic matter in planetesimals with aqueous activity. *Science Advances*, 3: e1602093 (2017) DOI: 10.1126/sciadv.1602093 (査読有)
3. 癸生川陽子. 局所分析から探る隕石有機物の起源と進化. (2015 年度最優秀研究者賞受賞記念論文) *日本惑星科学会誌 遊星人*, 26: 4-14 (2017) https://www.jstage.jst.go.jp/article/yuseijin/26/1/26_4/_pdf (査読有)
4. 癸生川陽子. 地球外有機物分析の最前線. *ぶんせき*, 1: 19-27 (2017) (査読無)
5. Y. Kebukawa, M. E. Zolensky, Q. H. S. Chan, K. Nagao, A. L. D. Kilcoyne, R. J. Bodnar, C. Farley, Z. Rahman, L. Le, G. D. Cody. Characterization of carbonaceous matter in xenolithic clasts from the Sharps (H3.4) meteorite: Constraints on the origin and thermal processing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196: 74-101 (2017) doi:10.1016/j.gca.2016.09.024 (査読有)
6. 癸生川陽子. 反応速度論から探る隕石有機物の起源と進化. (2015 年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文) *地球化学*, 50: 211-225 (2016) DOI: 10.14934/chikyugaku.50.211 (査読有)
7. 癸生川陽子. 隕石母天体における有機物進化をひも解く. *地球化学*, 50: 67-76 (2016) DOI: 10.14934/chikyugaku.50.67 (査読有)
8. M. Yesiltas, Y. Kebukawa. Associations of organic matter with minerals in Tagish Lake meteorite via high spatial resolution synchrotron-based FTIR microspectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*, 51: 584-595 (2016) DOI: 10.1111/maps.12609 (査読有)

〔学会発表〕 (計 1 4 件)

1. Y. Kebukawa, M. Ito, M. E. Zolensky, A. Nakato, H. Suga, Y. Takahashi, Y. Takeichi, K. Mase, Q. H. S. Chan, M. Fries, K. Kobayashi, Highly Pristine Organic Matter in a Xenolith Clast in the Zag H Chondrite, 48th Lunar and Planetary Science Conference, March 20-24, 2017, The Woodlands, Texas
2. Yoko Kebukawa, Formation of amino acid

- precursors with insoluble organic matter in the early Solar System small bodies, Fifth ELSI International Symposium: Expanding Views on The Emergence of The Biosphere, January 11-13 2016, Tokyo, Japan (招待)
3. Yoko Kebukawa, Carbonaceous meteorites and the origins of organic matter, Search for Life: From Early Earth to Exoplanets, December 12 - 16, 2016, International Centre for Interdisciplinary Science Education, Quy Nhon, Vietnam (招待)
4. 癸生川陽子, 三澤柗介, 松隈諄, 依田功, 大内貴仁, 濱中颯太, 村松康司, 橘省吾, 小林 憲正, 小惑星でのアミノ酸前駆体形成におけるガンマ線と鉱物の効果, アストロバイオロジーネットワーク 2016 年年会, 2016 年 9 月 22-23 日 東北大学片平キャンパス (宮城県仙台市) (招待)
5. 癸生川陽子, 伊藤元雄, M. E. Zolensky, Z. Rahman, A. L. D. Kilcoyne, 中藤亜衣子, 武市泰男, 菅大暉, 宮本千尋, 高橋嘉夫, 間瀬一彦, 小林憲正, Q. Chan, M. Fries, Zag 隕石(H5 普通コンドライト)に含まれるゼノリスクリラスト中の“マクロ”グロビュール, 2016 年度 日本地球化学会年会 2016 年 9 月 14 ~16 日 大阪市立大学杉本キャンパス (大阪府大阪市)
6. 癸生川陽子, 隕石有機物の起源と進化: 太陽系初期進化への物質化学的アプローチ, 日本惑星科学会 2016 年秋季講演会, 2016 年 9 月 12-14 日 ノートルダム清心女子大学 (岡山県岡山市) (学会賞受賞講演)
7. Y. Kebukawa, M. Ito, M. E. Zolensky, Z. Rahman, A. L. D. Kilcoyne, A. Nakato, Y. Takeichi, H. Suga, C. Miyamoto, K. Mase, Y. Takahashi, Q. Chan and M. Fries, Organic aggregates with δD and $\delta^{15}N$ anomalies in the Zag clast revealed by STXM and NanoSIMS, 79th Annual Meeting of the Meteoritical Society, August 7-12, 2016, Berlin, Germany
8. Yoko Kebukawa, Kinetics of organic matter degradation in primitive asteroids, Workshop on Planetary Science and Space Exploration, July 4-6, 2016, Aobayama Campus, Tohoku University (招待)
9. Yoko Kebukawa, Shusuke Misawa, Jun Kawai, Hajime Mita, Keita Nanbu, Takahito Ouchi, Yasuji Muramatsu, Isao Yoda, Shogo Tachibana, and Kensei Kobayashi, Aqueous chemistry of formaldehyde and ammonia in the early Solar System, The 26th Goldschmidt Conference, June 26 - July 1, 2016, Pacifico Yokohama (Yokohama, Japan) (招待)
10. Yoko Kebukawa and George D. Cody, Constraining temperature and heating duration of heated chondrites using FTIR and C-XANES spectra, Experimental

Cosmochemistry Work Shop (at Goldschmidt Conference), June 26 – July 1, 2016, Pacifico Yokohama (Yokohama, Japan)

11. Y. Kebukawa, M. E. Zolensky, M. Fries, A. Nakato, A.L. D. Kilcoyne, Y. Takeichi, H. Suga, C. Miyamoto, Z. Rahman, K. Kobayashi, K. Mase, and Y. Takahashi, STXM-XANES analysis of organic matter in dark clasts and halite crystals in Zag and Monahans meteorites , 47th Lunar and Planetary Science Conference, March 21–25, 2016, The Woodlands, Texas
12. 癸生川陽子, 太陽系小天体における有機物の形成と進化過程の研究, 2015年度日本地球化学会年会 2015年9月16日～18日 横浜国立大学 (学会賞受賞講演)
13. Y. Kebukawa, M. E. Zolensky, Q. H. S. Chan, M. Fries, A. Steele, A. L. David Kilcoyne, Z. Rahman, and G. D. Cody, Constraining thermal processing of carbon-rich aggregates in xenolithic clasts from Sharps (H3.4) meteorite , 78th Annual Meeting of the Meteoritical Society, Berkeley, California, July 27-31, 2015
14. Yoko Kebukawa, Origin and evolution of organic matter in asteroids and small bodies, TIARA Workshop on Astrobiology, June 30, 2015 (招待)

[その他]

ホームページ等

www.koba-kebu-lab.ynu.ac.jp

6. 研究組織

(1)研究代表者

癸生川 陽子 (KEBUKAWA, Yoko)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 70725374