

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2014

課題番号：23654191

研究課題名(和文) 隕石有機物の同位体イメージングにより探る冷たい宇宙で進行した物質形成過程

研究課題名(英文) FORMATION PROCESS OF PLANETARY MATERIAL IN THE COLD NEBULA DECIPHERED FROM ISOTOPE IMAGING OF METEORITE ORGANIC MATTER

研究代表者

橋爪 光 (HASHIZUME, KO)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90252577

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：二次イオン同位体分析装置による硫黄同位体イメージング技術を用い、隕石から化学的に抽出した有機物濃縮相中の硫黄同位体異常の探査を進めた。これまでに大きな酸素同位体組成の異常が見つかった隕石有機物の分析を進めたところ、有機物内約2ミクロン大の局所領域において、硫黄同位体比 $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ 及び $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ がそれぞれ標準値に比べ3.4%ないしは4.4%高い、有意な同位体異常を観測することが出来た。隕石有機物に含まれる硫黄における非質量依存同位体分別効果の存在が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Using the isotope imaging technique of sulfur by a secondary ion mass spectrometer, sulfur isotope analyses of organic matter extracted from a primitive meteorite was performed. In the studied sample, large oxygen non-mass-dependent isotope anomalies were previously reported in its organic matter. In the organic matter sample extracted from the carbonaceous chondrite, two micron-sized sulfur-isotope hotspots with  $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$  and  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  anomalies up to 3.4% and 4.4%, respectively, were observed. This result suggests presence of a large non-mass-dependent sulfur isotope fractionation in meteoritic organic matter.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：隕石有機物 同位体 硫黄 酸素 イメージング 非質量依存同位体分別

## 1. 研究開始当初の背景

隕石有機物の一部は冷たい宇宙空間において形成されたと考えられている。その重要な根拠は隕石有機物中に見られる同位体比異常である。隕石有機物中の水素や窒素が重い同位体 ( $^2\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ ) に富んでいることは以前からよく知られていた。これらの傾向は、観測や理論的研究から推測される星間分子雲の組成と同じ方向であり、低温気相中で大きな同位体分別効果を伴う化学反応が原因ではないかと考えられている。ただ、従来の研究手法では、隕石有機物の詳しい誕生の場あるいは、どのような反応過程を経て有機物が形成・進化したのか、などの具体的な描像に迫ることはできなかった。それは、過去の分析では、「巨視的」分析が行われ、非常に多くの有機物微粒子の集合体を分析していたため、個々の微粒子が持っていたであろう、起源や形成過程解読の鍵となる組成情報が、平均化のために失われてしまったことが原因ではないかと考えられる。

この状況が、近年のめざましい極微小領域同位体分析技術、いわゆる同位体イメージング技術の進歩のおかげで、変わりつつある。例えば、地球組成より一桁以上高い  $^2\text{H}/^1\text{H}$ 、あるいは、倍かそれ以上の  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 、などのこれまでにない大きな同位体比異常を示すミクロン大の有機物微粒子が続々と発見されつつある。研究代表者・橋爪らは、地球組成の約 1.5 倍の  $^{17,18}\text{O}/^{16}\text{O}$  を持ち、かつ、炭素同位体異常を伴う隕石有機物微粒子の発見を最近報じた。これらから、例えば、 $^{17,18}\text{O}/^{16}\text{O}$  の異常を持つ有機物は 60 Kelvin 以上の温度において光化学反応をトリガとして形成された、などのように、従前に比べて飛躍的に詳細な有機物形成像が描かれつつある。

## 2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが開発した同位体イメージング技術を継承し、隕石有機物研究の新境地を切り開く。本研究においては、ごく少数しか研究例のない有機物中硫黄同位体組成の研究を進め、その同位体分別過程の解明に取り組む。酸素と硫黄に共通するのは、3 つ以上安定同位体を持つ点、すなわち、有機物形成時の宇宙環境情報・化学素過程の情報を正確に記録した同位体情報（非質量依存同位体分別の痕跡）を明瞭に残す可能性が高い点である。隕石中の硫黄同位体は、従来、変動が少ない、つまり、情報量の少ない同位体だと言われていた。しかし、それは、主に全岩あるいは硫化物の組成を見ていたからかもしれない。上述の隕石有機物中の酸素同位体異常の新発見から類推しても、有機物のイメージングにより今一度この同位体に注目する価値は十分にある。硫黄同位体は、一方、地球環境の進化解明の鍵を握る同位体系であり、その同位体分別過程の解明の波及効果は様々な隣接分野、地球環境学や高層大気

化学に及ぶ。

## 3. 研究の方法

本研究では、隕石有機物の同位体イメージング、という探査手法を中心に研究を進めた。空間分解能 100-500 nm で 20-50  $\mu\text{m}$  四方の領域を網羅的に探査し、同位体比異常を持つ局所領域を特定することを目指した。硫黄には 4 つの安定同位体 ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ ; 地球存在度: 95.02:0.75:4.21:0.02) が存在する。3 個以上の安定同位体組成を分析することにより、質量依存同位体分別効果によらない、物質形成過程に特徴的な同位体効果を検証することが可能になり、有機物が形成する具体的な反応、及び、物質形成が進んだ環境を明らかにすることが出来る。大気海洋研に備わる NanoSIMS50 は、質量数 28 までは 1 質量数違いの二次イオンを 5 個まで同時に検出することが出来る。硫黄の場合、32, 33 及び 34 の各硫黄イオンが同時検出（マルチコレクション）出来ないため、磁場を少しずつ動かしながら、質量数 32, 33 及び 34 の硫黄二次イオンイメージを個別に取得するシングルコレクション方式を採用した。人工的な異常が生じる事がないか、などを標準物質のイメージングを繰り返し行うことにより確認した。標準物質には BBOT (2,5-Bis(5'-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene;  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ) を用いた。この物質は、本研究が対象とする全ての有機 5 元素が（不純物ではなく）化学形が明らかな構成元素として含まれるため、全同位体に対する統一的な標準物質として、安心して用いることが出来る利点がある。

## 4. 研究成果

本研究ではまず、標準物質 BBOT を用い、硫黄のイメージング技術を試行・確立した。分析対象の隕石試料と同様、非研磨の標準物質を試料台に載せ、BBOT のイメージング分析を 23 回にわたり行い、様々な条件下で人工的な局所同位体比異常（ホットスポット）が発生しないかを入念に確認した。

その後、炭素質コンドライト隕石 (Y743495 CR2 隕石) から抽出した有機物濃縮相と同様のイメージング分析を進めた。この隕石から抽出された有機物において酸素同位体  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  が最高 53% も地球組成に比べて高い局所領域が存在することが、Hashizume et al. (Nature Geoscience, 2011) によってこれまで報告されており、同様の硫黄同位体異常が局所的に存在するかに注目した。同試料において、20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$  四方の領域 3 面について集中的なイメージング分析を行った。このうちの 2 面では有意な硫黄同位体異常は確認できなかったが、1 面において、約 2 ミクロン大の範囲において硫黄同位体比が周囲に比べて有意に高い、同位体ホットスポットが観測された。以下にホットスポットが観測された同じ領域の C イオン・イメージを図 1 に、S イオン・イメージを図 2 に、 $\delta^{33}\text{S}$

値イメージを図3に、また、 $\delta^{34}\text{S}$  のイメージを図4にそれぞれ示す。

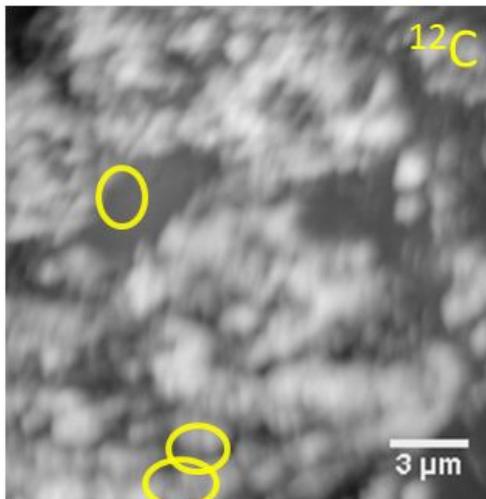


図1. Y743495 (CR2)有機物濃縮相の硫黄同位体イメージングにおいて同時取得された  $^{12}\text{C}$  イオンイメージ。黄色の囲い部分が硫黄同位体ホットスポットが見られた領域を表す。

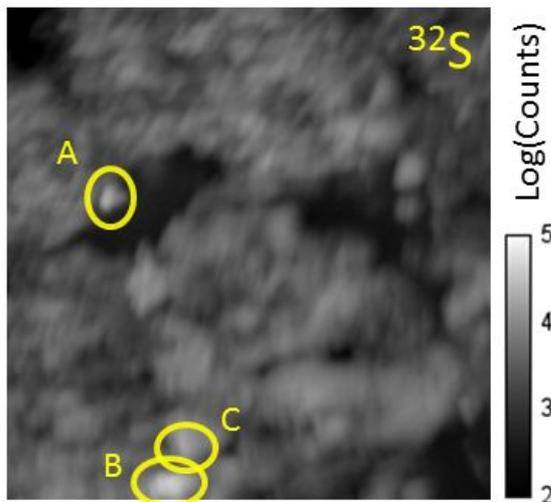


図2. Y743495 (CR2)有機物濃縮相の硫黄同位体イメージングにおいて取得された  $^{32}\text{S}$  イオンイメージ。縮尺スケールは図1と同じ。

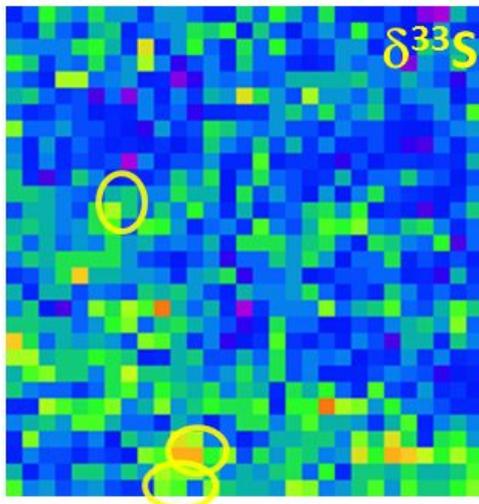


図3. Y743495 (CR2)有機物濃縮相の硫黄同位体

イメージングにおいて取得された  $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$  イメージ。但し、図の各点が示す値は、 $\delta^{33}\text{S}$  値を、各点に付く計数統計誤差で規格化した $\sigma$ 値を表す(本文参照)。全画面の平均同位体組成に対してどれほど有意な同位体異常が見えるか、ということを示している。縮尺スケールは図1と同じ。また、各点の色と値の対応は図4と同じ。

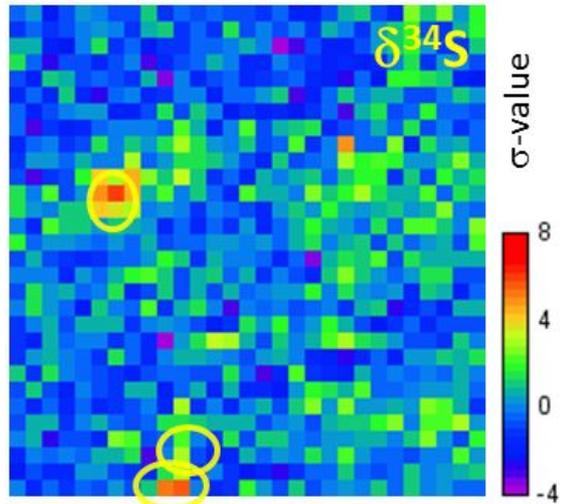


図4. Y743495 (CR2)有機物濃縮相の硫黄同位体イメージングにおいて取得された  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  イメージ。縮尺スケールは図1と同じ。

なお、同位体比 $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  のイメージ(図3・4)においては、標準組成に比べてどれだけの割合同位体比組成がずれているかを表す通常の $\delta$ 値に代えて、各点の誤差と $\delta$ 値を比較して、どれだけ有意な同位体異常が見えているのかを表す値( $\sigma = \delta / (1\sigma\text{-error})$ )を表示している。少なくとも3領域において、 $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$  いずれかの指標において、 $4\sigma$ 以上の同位体異常を示すピクセルが複数繋がった領域(同位体ホットスポット)が3箇所観測された。3箇所のホットスポットA, BおよびCの同位体比・化学組成をまとめると、以下の表のようになる。

	S/C	S(cps)	$\delta^{33}\text{S}$	err	$\delta^{34}\text{S}$	err
A	0.55	23098	8	5	44	4
B	1.62	136464	14	4	20	2
C	1.13	59153	34	3	8	3
x	S/C <sub>average</sub>		‰	1 $\sigma$	‰	1 $\sigma$

3ホットスポット領域の $\delta^{33}\text{S}$  と $\delta^{34}\text{S}$  をグラフにプロットすると以下の図5のようになる。

TFLとラベルされた線は地球分別線、すなわち、 $\delta^{33}\text{S}$  と $\delta^{34}\text{S}$  が質量依存同位体分別作用により変化した場合の関係式( $\delta^{33}\text{S} = 0.515 \times \delta^{34}\text{S}$ )を表す。ホットスポット3領域のうち、Bは地球分別線に乗っている。また、点Aは $2\sigma$ のエラーバーを考慮するとTFLから外れているとは断言しにくい。今回の観測の結果、TFLから有意( $8\sigma$ )にずれてい

る点は領域Cの1カ所のみであった。隕石有機物中硫黄の非質量依存同位体分別の存在について、確定的な結論とその解釈については、今後データ点を増やす必要があるが、本研究において少なくとも1点においてその存在を示唆する観測結果が得られた。

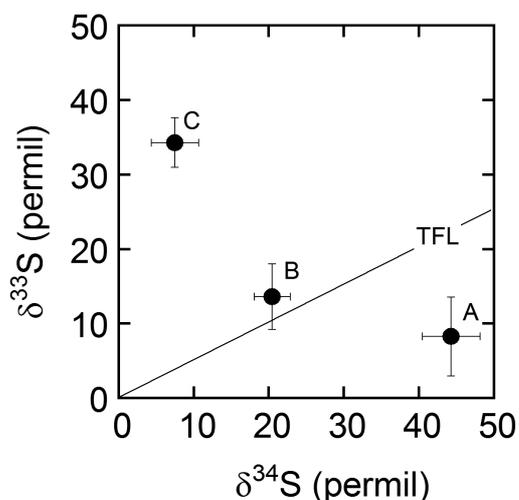


図5. Y743495 (CR2)有機物濃縮相の硫黄3同位体イメージングにおいて観測された3点の硫黄同位体ホットスポットの $\delta^{33}\text{S}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ 値。

#### 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10件)

<sup>1</sup> Hashizume, K. (2015) Self-shielding effects on isotope fractionation, Encyclopedia of Astrobiology, Second Edition, accepted in final form, in press, doi:10.1007/978-3-642-27833-4\_5195-2. (査読あり)

Hashizume, K. (2013) Nitrogen isotopes, Encyclopedia of Astrobiology, pp. 1122-1126, doi:10.1007/978-3-642-27833-4\_5195-2. (査読あり)

Hashizume, K. (2013) Oxygen isotopes, Encyclopedia of Astrobiology, pp. 1196-1200, doi: 10.1007/978-3-642-11274-4\_1138. (査読あり)

Yurimoto H., Hashizume, K. (全33名中7番目) (2011) Oxygen isotopic compositions of asteroidal materials returned from Itokawa by the Hayabusa mission. Science 333, 1116-1119, doi: 10.1126/science.1207776. (査読あり)

橋爪 光・高畑直人・奈良岡浩・佐野有司 (2011) 太陽系有機物の起源が解明された! - 同位体が解き明かす隕石有機物のふるさと. 化学 66, No. 4, pp. 50-53. ( [http://www.kagakudojin.co.jp/kagaku/web-kagaku02/c6604/c6604\\_hashizume/\\_SWF\\_Window.html](http://www.kagakudojin.co.jp/kagaku/web-kagaku02/c6604/c6604_hashizume/_SWF_Window.html) ) (査読なし)

〔学会発表〕(計5件)

Hashizume, K. and Haruyama J. (2014) Exploration of Lunar and Planetary Holes and Subsurface Caverns: The Significance of Volatile Compound Explorations. AOGS 2014, Sapporo, Japan. (28-31 July, 2014)

Hashizume, K., Takahata N., Naraoka H. and Sano Y. (2011) Meteoritic organics as a carrier of the oxygen isotope anomaly in the solar system. Mineralogical Mag. 75, 988, Goldshmidt 2011, Prague, Czech. (15-19 August, 2011)

Hashizume, K., Takahata N., Naraoka H. and Sano Y. (2011) Oxygen and carbon isotope imaging of organics from Y793495 (CR2) and Murchison (CM2). Symposium on Antarctic Meteorites 34th, NIPR, Tachikawa, Tokyo. (17 November, 2011)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

橋爪 光 ( HASHIZUME KO )

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：90252577