

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：12101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K17838

研究課題名(和文) 隕石中の炭酸塩の微小領域分析から探る始原的有機物の同位体組成とその起源

研究課題名(英文) The origin and isotopic compositions of primitive organic matter inferred from microanalysis on carbonate in meteorites

研究代表者

藤谷 渉 (Fujiya, Wataru)

茨城大学・理工学研究科(理学野)・准教授

研究者番号：20755615

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)：始原的な隕石である炭素質コンドライトに含まれる炭酸塩鉱物の酸素・炭素同位体比を分析した。二次イオン質量分析計を用いて、炭酸塩鉱物における粒子内の同位体比の不均質性を数マイクロメートルの空間分解能で調べた。その結果、酸素同位体比は粒子内で大きく変動するものの、炭素同位体比はほとんど一定であることがわかった。酸素同位体比は炭酸塩鉱物が水から析出する過程における水と岩石との相互作用(水質変成作用)を反映する一方で、炭素同位体比は隕石母天体に集積した有機物および固体二酸化炭素の混合比を反映していることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、微小領域の同位体比を測定する手法を駆使して、炭酸塩粒子内では炭素同位体比の変動は小さいが、粒子間の変動は大きいことを見出した。これは溶存炭素の炭素同位体比が空間的に不均質であったが、炭酸塩鉱物の形成中には変化しなかったことを示している。その空間的不均質は、炭素-13に富む成分と乏しい成分という、同位体比の異なる二つの成分が隕石の母天体中で不完全に混合していたことを示唆する。炭素-13に富む成分は隕石母天体に集積した固体二酸化炭素である可能性が高い。本研究は、隕石の母天体に含まれる固体二酸化炭素の存在量を推定することで、母天体が形成した当時の温度環境を制約できる可能性を切り拓いた。

研究成果の概要(英文)：I measured oxygen and carbon isotopic compositions of carbonate minerals in primitive meteorites (chondrites). By using secondary ion mass spectrometry, we investigated heterogeneity of isotopic compositions within individual carbonate grains with a spatial resolution of a few micrometers. We found that oxygen isotopic compositions are highly variable within carbonate grains, whereas carbon isotopic compositions are almost constant. We concluded that oxygen isotopic compositions are determined by water-rock interactions (aqueous alteration) during precipitation of carbonate minerals from aqueous fluids, while carbon isotopic compositions reflect mixing ratios of organic matter and carbon dioxide ice accreted to meteorite parent bodies.

研究分野：宇宙化学

キーワード：炭素質コンドライト 炭酸塩鉱物 酸素同位体比 炭素同位体比

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

炭素質コンドライトとよばれる始原的な隕石は、隕石母天体である小惑星上で水質変成作用を被っている。この水質変成作用のときに、水と岩石との相互作用により、様々な二次鉱物が形成する。二次鉱物の中でも炭酸塩鉱物は一般に粒子径が大きいため、様々な化学分析法が適用できる重要な鉱物である。炭酸塩鉱物は炭素を含むが、その同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) は地球の標準物質と比較して2%から8%ほど ^{13}C に富み、隕石試料間および同一試料の粒子間で変動が大きい。炭素の起源は母天体に含まれていた有機物と考えられるが、有機物も水質変成作用の過程で組成が変化している可能性がある。したがって、隕石中の有機物の分析からは、始原的な有機物の組成を理解することは不可能である。

炭酸塩鉱物の結晶が成長する様子は、酸素同位体比・微量元素存在度・放射性同位体による年代測定などから推測することができる。この結晶成長に沿って炭素同位体比のその場分析を行うことで、結晶成長とともに有機物の炭素同位体比がどのように変化していったかを追跡でき、時間を巻き戻すことで、有機物が変成作用を被る前の始原的な炭素同位体比を推定できると考えられる。

2. 研究の目的

炭素質コンドライトに含まれる炭酸塩鉱物の酸素同位体比や微量元素存在度、 ^{53}Mn - ^{53}Cr 放射年代などを測定し、結晶成長の様子や粒子の形成順序を決定する。さらに、その結晶成長や粒子の年代などを時間軸として炭素の同位体比を測定し、炭素同位体比の変遷ダイアグラムを構築する。得られた炭素同位体比の時間変化から、始原的な有機物の炭素同位体比を推定する。

3. 研究の方法

炭素質コンドライトである Nogoya, LAP031166, Y-791198 隕石 (すべて CM コンドライト) および Tagish Lake 隕石 (特異な炭素質コンドライト) を試料として用いた。隕石の薄片試料を製作し、走査型電子顕微鏡を用いて炭酸塩鉱物を発見した。発見した粒子に対し、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) を用いて微量元素存在度の定量を行い、同装置によって得られるカソードルミネッセンス (CL) 像から微量元素の二次元分布を取得した。酸素や炭素同位体比および ^{53}Mn - ^{53}Cr 年代は二次イオン質量分析計 (SIMS) を用いて測定した。

4. 研究成果

EPMA による分析から、CM コンドライト中の炭酸塩鉱物粒子内の微量元素存在度は不均質であることがわかった。微量元素存在度は CL の強度と相関しており、CL 像によって微量元素存在量の二次元分布が明らかになった (図1)。微量元素存在量の二次元分布は粒子内で層構造をなしており、炭酸塩鉱物の結晶が成長した様子を示している。

その層構造に対し、SIMS を用いて酸素同位体比を分析したところ、粒子内で $\delta^{18}\text{O}$ が 10‰ 以上変動することがわかった (図1: $\delta^{18}\text{O}$ は未知試料と標準試料の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の差を千分率で表す)。炭酸塩鉱物の酸素同位体比は炭酸塩鉱物が析出した水の同位体比を反映しており、水と岩石が相互作用することで ^{18}O に富む組成 ($\delta^{18}\text{O}$ が高い) から ^{18}O に乏しい ($\delta^{18}\text{O}$ が低い) 組成に変化する。すなわち、炭酸塩鉱物の $\delta^{18}\text{O}$ は結晶化した時間と相関する。このように、酸素同位体比および微量元素存在度に基づき、結晶成長の推定に成功した。なお、 ^{53}Mn - ^{53}Cr 年代測定は Mn の濃度が低い試料が多かったため、成功しなかった。

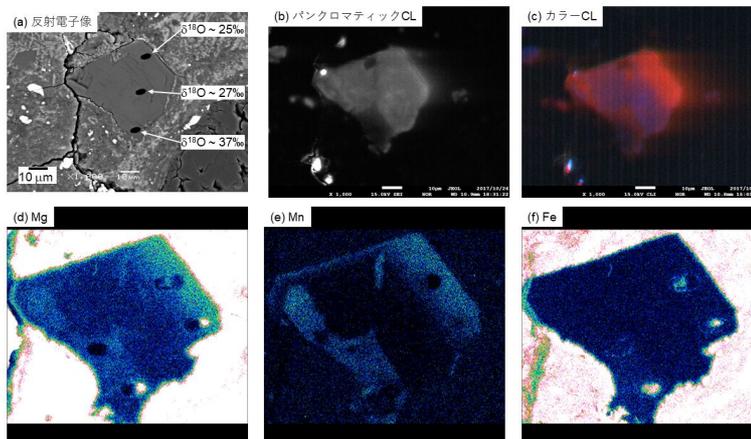


図1: Y-791198 隕石中の炭酸塩粒子。(a): 反射電子像、(b): パンクロマティック CL 像、(c): カラー CL 像、(d): マグネシウム濃度分布、(e): マンガン濃度分布、(f): 鉄濃度分布。Fujiya et al. (2020)より改編。

推定した結晶成長に沿って炭素同位体比を測定した結果、粒子内の $\delta^{13}\text{C}$ は 4‰ 以内で一定であった (図2: $\delta^{13}\text{C}$ は未知試料と標準試料の $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ の差を千分率で表す)。このことは、炭酸塩鉱物の炭素同位体比は水質変成の過程でほとんど変化しなかったことを示す。しかしながら、本研究および先行研究のデータを総合すると、粒子間での $\delta^{13}\text{C}$ は 20‰ から 80‰ と大きく変動する。以上の結果は、炭酸塩鉱物の炭素同位体比は、粒子間では変動が大きい、粒子内では一定であ

る、とまとめられる。

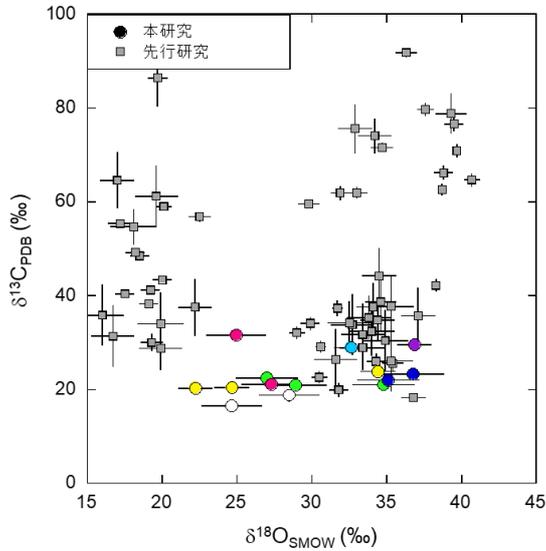


図2：Y-791198 隕石中の炭酸塩粒子の酸素・炭素同位体比（本研究）と先行研究の比較。Y-791198 隕石のデータは、炭酸塩粒子内の複数点から取得しており、同一粒子のデータは同じ色で示されている。

Fujiya et al. (2020)より改編。

これらの結果は、炭酸塩鉱物の炭素は同位体比の異なる二つ以上のリザーバからもたらされた、と考えると説明できる。すなわち、炭酸塩鉱物の炭素同位体比の変動は、それらのリザーバが様々な割合で混合した結果である。それらのリザーバは隕石中で空間的に不均質に分布していたのであろう。すると、炭酸塩鉱物の炭素は、本研究当初の予想に反して、有機物からだけではなく、別の炭素リザーバからの寄与もあったと考えられる。有機物以外の炭素リザーバの候補は、隕石母天体に集積した固体二酸化炭素（ドライアイス）である。このことが正しければ、炭酸塩鉱物の炭素同位体比および存在量から、マスバランス計算に基づいて、CMコンドライト母天体に含まれていたドライアイスの存在量を推定できる。

上記のようなCMコンドライト中の炭酸塩鉱物とは対照的に、Tagish Lake 隕石中の炭酸塩鉱物の $\delta^{13}\text{C}$ は粒子間で非常に均質であり、測定したすべての粒子が70‰程度を示した。このことは、Tagish Lake 隕石中の炭酸塩鉱物の炭素は ^{13}C に富む炭素リザーバからの寄与が支配的であることを示している。隕石中の有機物で $\delta^{13}\text{C}$ が70‰以上のものは稀であるため、 ^{13}C に富む炭素リザーバは有機物ではありえず、ドライアイスであると結論できる。したがって、Tagish Lake 母天体はCMコンドライトと比較して多量のドライアイスを含むため、80ケルビン以下の低温環境で形成したと考えられる。

上で述べたように、炭酸塩鉱物の炭素同位体比および存在量から、マスバランス計算を用いて、Tagish Lake 母天体中のドライアイスの存在量は $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} \sim 0.23$ と推定された（図3）。この値は彗星の値に近い。以上のことから、Tagish Lake 母天体は太陽系外縁の極低温で形成したものの、惑星の重力の影響で公転軌道が変化し、現在の小惑星帯に散乱されたと考えられる。本研究の成果は、太陽系形成の初期には惑星の重力により太陽系天体の軌道がダイナミックに変化していた、という数値シミュレーションによる近年の仮説を裏付けるものである。

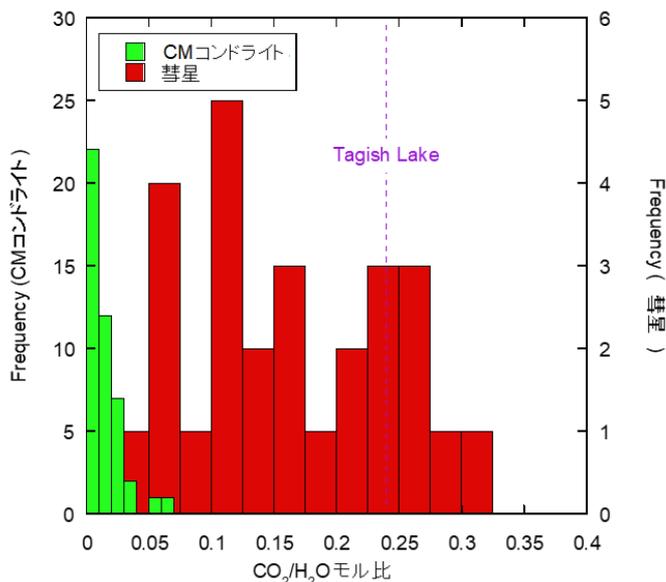


図3：CMコンドライトとTagish Lake 母天体に含まれるドライアイスの存在量の頻度分布。ドライアイスの存在量は隕石に含まれる炭酸塩鉱物の存在量と炭素同位体比から計算し、 H_2O の量で規格化した。比較のため、彗星の観測データも示している。

Fujiya et al. (2019)より改編。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fujiya W., Hoppe P., Ushikubo T., Fukuda K., Lindgren P., Lee M. R., Koike M., Shirai K., Sano Y.	4. 巻 3
2. 論文標題 Migration of D-type asteroids from the outer Solar System inferred from carbonate in meteorites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Astronomy	6. 最初と最後の頁 910~915
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1038/s41550-019-0801-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fujiya Wataru, Aoki Yuto, Ushikubo Takayuki, Hashizume Ko, Yamaguchi Akira	4. 巻 274
2. 論文標題 Carbon isotopic evolution of aqueous fluids in CM chondrites: Clues from in-situ isotope analyses within calcite grains in Yamato-791198	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 246~260
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.02.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 藤谷渉, ホッペーター, 福田航平, リンドグレンパウラ, リーマーティン, 小池みずほ, 白井厚太郎, 佐野有司
2. 発表標題 炭素質コンドライト中の炭酸塩鉱物から制約する小惑星中の水の組成
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fujiya W., Aoki Y., Ushikubo Y., and Hashizume K.
2. 発表標題 Evolution of Fluid Composition Inferred from Calcite in the Yamato 791198 CM Chondrite
3. 学会等名 50th Lunar and Planetary Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wataru Fujiya, Peter Hoppe, Kohei Fukuda, Paula Lindgren, Martin R. Lee, Mizuho Koike, Kotaro Shirai, Yuji Sano
2. 発表標題 Carbon isotopic ratios of carbonate in CM chondrites and the Tagish Lake meteorite
3. 学会等名 49th Lunar and Planetary Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤谷 渉
2. 発表標題 小惑星の揮発性物質存在量
3. 学会等名 2019年度日本地球化学会年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤谷 渉, 青木 佑斗, 牛久保 孝行, 橋爪 光
2. 発表標題 Yamato 791198 CMコンドライト中の炭酸塩鉱物粒子内における酸素・炭素同位体比の不均一性と水質変成過程での同位体比の変化
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合大会2019年大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----