

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21740390

研究課題名（和文） 炭素物質科学で切り拓く隕石中の始原的希ガス研究

研究課題名（英文） Carbon chemistry of primordial noble gas carrier in meteorites

研究代表者

藪田 ひかる（YABUTA HIKARU）

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30530844

研究成果の概要（和文）：

本研究では、隕石中の始原的希ガス“Q ガス”の担体とされる正体不明の炭素化合物“phase Q”を同定するための新たな戦略として、適切な化学・物理的分離法を施し Q ガスを濃集させた隕石中の炭素質物質を、走査型透過 X 線顕微鏡（STXM）を用い分析した。その結果、Q ガスに富む炭素成分は  $sp^3$  炭素に富む分子構造を有することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

While Q gases, the planetary noble gases enriched in the heavy noble gases (Ar, Kr, and Xe), from chondritic meteorites have been well studied, the carrier of Q gases, phase Q, is yet to be identified. In this study, we have conducted the quantitative molecular characterization of Q-rich and Q-poor carbonaceous materials, which were physically or chemically separated from meteorite, by X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy using the scanning transmission X-ray microscope (STXM). It is suggested that some  $sp^3$  carbon may be related to the release of Q gases and/or phase Q.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：隕石、希ガス、炭素質物質、X 線吸収端近傍構造、走査型透過 X 線顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

隕石中の「惑星型」希ガスのうち重い希ガスの大部分を占める“Q ガス”は、隕石の酸処理で得られる化学残渣に含まれる炭素質物質をその担体“Phase-Q”とすることが知られる。Amari et al (2003) によると、炭素質コンドライトの Allende 隕石を物理的に分離した炭素質物質のうち、密度が約  $1.65 \text{ g/cm}^3$  の画分

(C1-8D) に Q ガスが 2.5 倍濃集することが知られている。しかし、Phase-Q がどのような性質・構造を持つ炭素質物質であるかについては、ほとんど理解されていなかった。

## 2. 研究の目的

Phase-Q の候補物質をしぼりこむ目的で、隕石中の Q ガスに富む炭素質物質、乏しい炭

素質物質の分子構造を、走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いて明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

Allende 隕石中の富 Q ガス、貧 Q ガス炭素物質を、以下の 3 つの化学・物理的分離法でそれぞれ調製した (図 1)。

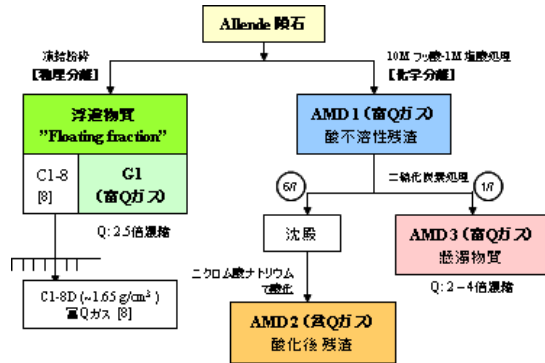


図 1. Allende 隕石中の富 Q ガス、貧 Q ガス炭素物質調製の流れ

上記の試料 (C1-8D, AMD1, AMD2, AMD3, and G1) を硫黄粉末に埋包し、ウルトラマイクロトームとダイヤモンドナイフで約 130nm の厚さに薄切した。これらの薄片試料を STXM で分析し、炭素の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを取得した。測定は、ローレンス・バークレー国立研究所放射光実験施設 Advanced Light Source で行った。

### 4. 研究成果

物理分離で Q ガスを 2.5 倍濃集させた物質 C1-8D (1.65 g/cm<sup>3</sup>) の Carbon-XANES スペクトルでは、高度に共役した sp<sup>2</sup> 炭素の C1s-σ\* exciton が検出されず、イオン化ポテンシャルを超えた 292.6、295.7 eV で C-C、C-O、あるいは C-F 結合の C1s-σ\* 遷移を示す 2 つの主要なピークが検出された (図 2)。このようなスペクトルパターンは酸不溶性残渣の C-XANES スペクトルとは明らかに異なった。また C1-8D の C-XANES スペクトルは、純粋なグラファイト、ダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ、ガラス状炭素、さらには他の密度の画分の C-XANES スペクトルとも相違点が見出された。以上より、Q ガスの濃集は炭素物質の化学結合状態に関係があることが示唆された。

AMD2 (Q ガスに乏しい物質。化学残渣をニクロム酸ナトリウムで酸化処理したもの) では AMD1 (Q ガスに富む物質。化学残渣) に比べて、芳香族炭素、脂肪族炭素の相対量が共に少なかった (図 3)。一方、カルボニル炭素は AMD2 で若干高かった。しかし、グラフェン構造の相対量は AMD1、AMD2 で違

いが見られないことが判明した。このような、AMD1 と AMD2 の間の分子構造的相違は、Phase-Q そのものを直接反映するものではなく、Phase-Q が含まれている母体である、有機高分子の官能基組成が酸化作用により変化したものであると考えられる。そうはいつても、有機高分子の構造変化が Q ガス放出に関与している可能性は期待できる。また、酸

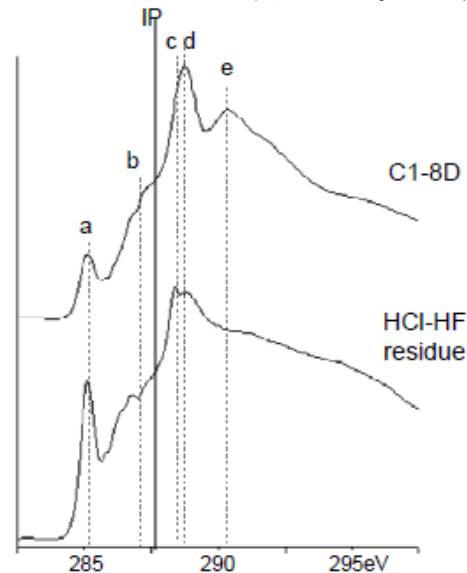


図 2. Allende 隕石中の C1-8D、化学残渣の C-XANES スペクトルの比較。ピーク a: 芳香族炭素 C=C、ピーク b: ダイヤモンド由来 sp<sup>3</sup> 炭素、ピーク c: 高度共役 sp<sup>2</sup> 炭素、ピーク d: C-C, C-O、ピーク e: C-C

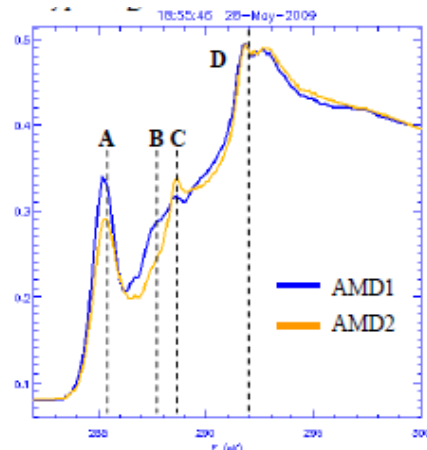


図 3. Allende 隕石中の AMD1、2 の C-XANES スペクトルの比較。ピーク A: 芳香族炭素 C=C、ピーク B: 脂肪族炭素 C-C, C-H、ピーク C: C=O、ピーク D: 高度共役 sp<sup>2</sup> 炭素

化前後でグラフェン構造が量的に変化しなかったことから、グラフェンは Phase-Q と関係がないという、絞りこみを行うことができた。

AMD 3 (AMD1 を二硫化炭素処理後に得

られた懸濁物質)は AMD1 に比べて希ガス濃度が 2-4 倍高いことが判明している (Matsuda et al. 2010)、両者の構造的差異は、Q ガスの濃縮と重要な関係を持つ可能性が期待される。AMD 1, AMD 3 の C-XANES スペクトルにおける両者間での唯一の差異は、AMD 3 で 287.43 eV のピークが際立っている点であった (それに伴い、芳香族炭素の比が若干低い) (図 4)。一般に、287 eV は脂肪族炭素 C-H の X 線吸収に相当する。ラマン分光分析でも、AMD 3 だけに脂肪族炭素のバンドが現われており (森下和彦、2010 年修士論文)、調和的な結果といえる。しかし、Allende 隕石 (CV3 コンドライト) は、Murchison 隕石 (CM2 コンドライト) などに比べて脂肪族炭素に非常に乏しく、CM2 コンドライトでも、AMD 3 ほどに際立ったピークは現われない (Cody et al. 2008)。このような理由から、287 eV に X 線吸収を持つ他の  $sp^3$  炭素が重なって寄与している可能性が考えられる。例えば、フッ化アモルファスカーボンに含まれる  $C=C^*F-C$  は 287 eV 付近に吸収があることが知られる (Ma et al. 1998)。

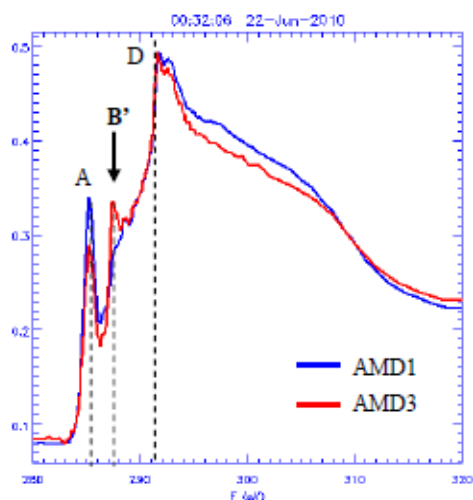


図 4. Allende 隕石中の AMD1, 3 の C-XANES スペクトルの比較。ピーク A: 芳香族炭素 C=C, ピーク B: 脂肪族炭素 C-C, C-H, ピーク B': 脂肪族 C-H 以外の  $sp^3$  炭素, ピーク D: 高度共役  $sp^2$  炭素

G1 は、AMD 1 や AMD 3 とはかなり異なるスペクトルを示した (図 5)。芳香族炭素 (Peak A) の割合は比較的少なく、一方で、カルボニル炭素 (Peak C) と未同定ピーク (Peak F) の割合が高かった。Peak F は、ダイヤモンドやその関連化合物の C-XANES スペクトルにも現れるため、なんらかの  $sp^3$  炭素を反映するピークであると考えられる。また、密度分離で得られた Q ガスに富む炭素物質 (C1-8D) のスペクトルにも現れている。また、G1 試料の異なる領域を測定すると、286.6 eV に新

たにピークが生じているスペクトルが得られることもあり、不均質な組成をしていた。

これらのスペクトルは、密度分離で得られた各試料のスペクトルと部分的な共通点はあるものの、同じではなかった。おそらく、(凍結粉碎後) さらに密度分離された物質の方が、分離前では隠れていたような微小な構造情報が反映されているからかもしれない。

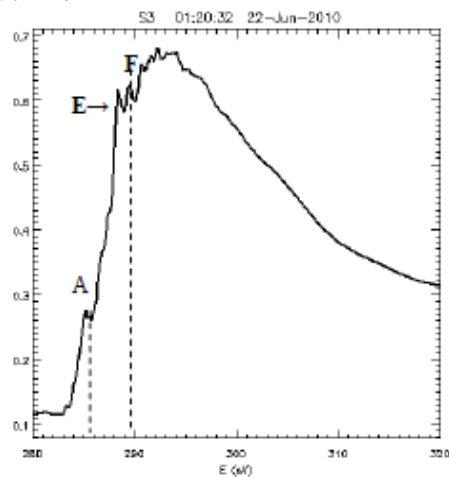


図 5. Allende 隕石中の G1 の C-XANES スペクトル。ピーク A: 芳香族炭素 C=C, ピーク E, F: 未同定ピーク

以上の結果から、 $sp^3$  炭素が Q ガスの放出あるいは Phase Q そのものに関与している可能性が示された。

#### 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 3 件)

1) Yabuta, H., Alexander, C. M. O'D., Fogel, M. L., Kilcoyne A. L. D. and Cody, G. D. (2010) A molecular and isotopic study of the macromolecular organic matter of the ungrouped C2 WIS 91600 and its relationship to Tagish Lake and PCA 91008. *Meteoritics and Planetary Science* 45, 1446-1460.

2) 藪田ひかる (2010) 始原天体有機物研究の今とこれから I. アミノ酸. *日本惑星科学会誌遊星人* 19, 28-35.

3) 藪田ひかる, Cody G. D., Alexander C. M. O'D., Kilcoyne A. L. D., 荒木暢 and Sandford S. (2009) 走査型透過 X 線顕微鏡を用いた隕石・彗星塵有機物の  $\mu$ -XANES 分析. *地球化学* 43, 155-168.

[学会発表] (計 9 件)

1) 藪田ひかる, 甘利幸子, 松田准一、長谷川紀昭, Kilcoyne, A. L. D. (2011) Allende 隕石か

ら分離した富 Q ガス、貧 Q ガス炭素質の X 線吸収分光学的比較. 日本地球惑星科学連合 2011 年度連合大会, 2011 年 5 月 23 日, 幕張メッセ (千葉) .

2) Yabuta H., Amari S., Matsuda J., Hasegawa T. and Kilcoyne A. L. D. (2011) Refinement of Phase Q Carbon Chemistry Through Comparison Study of Q-Gas Rich and Depleted Fractions from the Allende Meteorite. 42nd Lunar and Planetary Science Conference, 2011 年 3 月 8 日, ウッドランズ (アメリカ合衆国)

3) Yabuta, H. (2010) Intact chemistry of organic matter in carbonaceous chondrite revealed by the direct analyses of meteorite matrices using Micro-X-ray Absorption Near Edge Structure ( $\mu$ -XANES). The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010). 2010 年 12 月 17 日, ワイキキ・コンベンションセンター (アメリカ合衆国) . 【招待講演】

4) 藪田ひかる. (2010) 走査型透過軟 X 線顕微鏡(STXM)で太陽系の原材料物質の姿に迫る. 放射光表面科学部会・顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム, 2010 年 12 月 11 日, 東京工業大学 (東京) . 【招待講演】

5) 藪田ひかる. (2010) 始原小天体有機物の「ありのままの姿」を見出すために — 高輝度放射光軟 X 線による新開拓の試み. 第一回地球システム・地球進化 秋の学校 in 関西, 2010 年 10 月 9 日, 大阪大学 (大阪) . 【招待講演】

6) 藪田ひかる. (2010) Advanced Light Source BL5.3.2 STXM を利用した隕石・彗星塵の有機宇宙化学. 日本放射光学会第二回若手研究会「顕微分光のフロンティア」, 2010 年 8 月 3 日, 東京大学 (東京) . 【招待講演】

7) 藪田ひかる、甘利幸子、松田准一、長谷川紀昭、Kilcoyne, A. L. D. (2010) Allende CV3 コンドライトから凍結粉碎分離した Q ガスに富む炭素質の化学結合状態. 日本地球惑星科学連合 2010 年度連合大会, 2010 年 5 月 27 日, 幕張メッセ (千葉) .

8) Yabuta H., Amari S., Matsuda J., Hasegawa T. and Kilcoyne A. L. D. (2010) Carbon-XANES analyses of Q-gas rich fractions from the Allende meteorite. 41st Lunar and Planetary Science Conference, 2010 年 3 月 4 日, ウッドランズ (アメリカ合衆国)

9) 藪田ひかる、甘利幸子、松田准一、長谷川

紀昭、Kilcoyne, A. L. D. (2009) 炭素質コンドライトから分離した Q ガス濃集物質の Carbon-XANES 分析. 日本惑星科学会秋季年会, 2009 年 9 月 28 日, 東京大学 (東京) .

〔図書〕 (計 1 件)

1) 藪田ひかる, ほか 52 名. (2011) 放射光が解き明かす驚異のナノ世界—魔法の光が拓く物質世界の可能性. 講談社, 212–214.

6. 研究組織

(1)研究代表者

藪田 ひかる (YABUTA HIKARU)  
大阪大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：30530844

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

甘利 幸子 (AMARI SACHIKO)  
ワシントン大学・教授  
研究者番号：なし

デイビッド・キルコイン (DAVID KILCOYNE)  
ローレンス・バークレー国立研究所,  
Advanced Light Source・主任研究員  
研究者番号：なし