

(様式第4号)

実施課題名 地球外有機物の化学結合状態分析
XANES analysis of extraterrestrial organic matter

著者氏名 奈良岡 浩, 北島 富美雄
Hiroshi Naraoka, Tomio Kitajima

著者所属 九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門
Department of Earth and Planetary Sciences, Kyushu University

1. 概要

昨年度のトライアルユースに引き続き、地球外有機物の化学構造を解析するために、複数の隕石から精製した不溶性有機物の炭素の K 殻に由来する X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを SAGA-LS のビームライン 12(BL12) を用いて行った。280-320 eV のエネルギー領域において、 σ^* 、 π^* 遷移に由来する異なる微細構造を隕石の変成度に応じて得ることができた。

(English)

To investigate chemical structure of extraterrestrial organic matter, C-XANES spectra were measured for insoluble organic matter (IOM) purified from carbonaceous meteorites using BL12 of SAGA-LS. Distinctive fine structures are observed between different IOMs at 280-320 eV regions, which are attributable to $1s \rightarrow \sigma^*$ and π^* excitation.

2. 背景と研究目的：

太陽系における元素存在度で最も多い水素(H)・酸素(O)・炭素(C)・窒素(N)などは有機化合物を作る元素であり(反応性のないヘリウムを除く)、星間空間には電波望遠鏡で多くの有機分子の存在が確認され、地球外からの隕石中にも固有な有機物が存在する。

隕石中には炭素の大部分を占める不溶性有機物(Insoluble Organic Matter, IOM)が存在する。IOM は芳香族・脂肪族炭素の他に窒素や酸素のようなヘテロ原子を様々な官能基として含む高分子量物質と考えられているが、その詳細は未だに明らかになっていない。また、様々なタイプの炭素質隕石において、その起源と変質過程に伴って、IOM の化学構造は多様であると考えられている。近年、X 線吸収端近傍構造(XANES)が有機物の局所構造分析を可能とする微小分析法であることが示され[例えば、1]、惑星科学における XANES の重要性が高まっている。

本研究の最終的な目的は、地球外有機物の起源と生成環境および生成メカニズムを明らかにすることである。比較的始原的な炭素質隕石に含まれる IOM の化学構造および隕石母天体上で起こった水質変質による構造変化を明らかにするために、模擬水質変質を施した IOM の C-, N-, O-XANES スペクトルを測定し、隕石有機物中の C, N, O の原子間の結合状態を考察する。炭素質

隕石は、その起源と変質過程の度合いの違いにより様々なグループに分類される。太陽系形成初期に起こった多様な化学作用を詳細に理解するために、それらをよく記録していることが期待される IOM の化学構造を明らかにする意義は大きい。エネルギー分解能の高い XANES を利用することによって、官能基の変化を総合的に定量評価することがねらいである。

本研究の特色は太陽系最古(太陽系形成以前のものも含まれる可能性がある)の有機化合物の化学構造を明らかにすることであり、原始地球上での有機物の進化(化学進化)や生命の起源などの研究にも影響を与えると考えられる。

昨年度、九州シンクロトン光研究センターのトライアルユースを利用して、隕石 IOM の C-XANES スペクトル測定を行い、 σ^* 、 π^* 遷移に由来する微細構造を得ることができたが、利用が1日(10時間)であり、ほとんどの時間を試料からの脱ガスを排気する時間にとられ、限られた試料について粗い精度のスペクトル測定しかできなかった。そこで今回は利用日数を2日間提供していただき、複数の隕石 IOM 試料について、高分解能の C-XANES スペクトル測定を行うことができた。

3. 実験内容：

炭素質隕石から精製した IOM を 10 x 10mm 程

度の大きさの銅板または亜鉛版に圧着した試料をSAGA-LSに持ち込む前に、長時間真空排気した。結果として、昨年度と比較して、SAGA-LSにおける排気時間をかなり短くすることができた。X線吸収端近傍構造測定は昨年度と同様に、BL12を用いて行い、SAGA-LS 所有のNEXAFS測定装置を利用させていただいた。隕石IOMとして用いたのは、Murchison, 南極産炭素質隕石合わせて3種類であった。

4. 結果、および、考察：

グラファイト標準試料を含め、Murchison 隕石および南極産炭素質隕石 Asuka-881458, Belgica-7904 の IOM, および Murchison IOM を 270°C, 300°C, 330°C の熱水中で加熱した試料について、C-XANES スペクトルを測定することができた。Murchison および Asuka-881458 隕石の IOM については 285-290 eV 間のスペクトルに微細な構造が見られたが、Murchison IOM を 330°C で加熱した試料ではその構造は失われ、隕石母天体上で変成作用(加熱)を受けたことが知られている Belgica-7904 隕石の IOM のスペクトルと似た C-XANES スペクトルを示した (図1)。

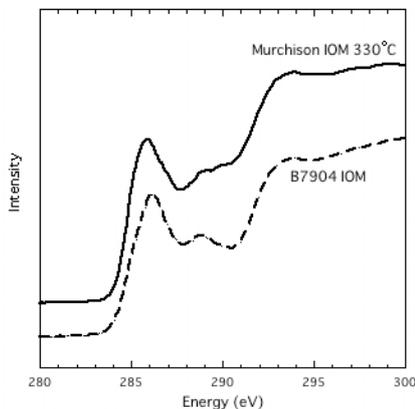


図1. Murchison 隕石 IOM を 330°C で加熱(実線)およびB7904 IOM(点線)のC-XANES スペクトル

炭素の K 殻の 1s 電子の π^* 軌道への遷移が約 285 eV 付近に明瞭に吸収としてあらわれているが、細かな微細構造の違いは失われ、隕石母天体における変質作用が隕石有機物のグラファイト化を促進していると考えられる。したがって、地球外有機物の化学構造の研究に九州シンクロトン光研究センターのBL12を用いたXANES測定が有用であることがわかった。今後、詳細な化学結合状態を解明するとともに、隕石有機物が被った履歴との関係を明らかにする。

5. 今後の課題：

今回は炭素の吸収端のみの測定で、窒素・酸素吸収端については時間不足で測定することができなかった。次回の利用で測定させていただきたい。また、C-XANES のバックグラウンド値が高いために、隕石そのもののような炭素含有量が少ない試料については、さらなる検討が必要である。

将来的には試料の空間的分解能を得るために、アメリカ・ヨーロッパで導入されているような走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) などによる顕微システムが XANES スペクトル測定に組み込まれ、ミクロンサイズの局所領域が可能になるとよい。

6. 論文発表状況・特許状況

今回測定した試料については、まだ論文発表できる状況にないが、地球外物質の有機物分析および同位体比分析について以下の論文がある。

- ・奈良岡浩 (2010) 宇宙物質, 有機元素・同位体/有機物を目的として, 「地球化学講座」第8巻, 「地球化学実験法」A 1 章, 培風館, 印刷中.
- ・Y. Oba and H. Naraoka (2009) Elemental and isotope behavior of macromolecular organic matter from CM chondrites during hydrous pyrolysis. *Meteoritics and Planetary Science*, **44**, 943-953.

7. 参考文献

1. S.A. Sandford et al. Organics captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science* **314**, 1720-1724 (2006)

8. キーワード

・炭素質隕石
様々な隕石の中で、揮発性元素や有機物に富んでおり、太陽系における始源的物質と考えられている。宇宙における有機物の化学進化や生命の起源の研究に使われている。

・XANES

X線の照射によって、C, N, O 原子の内殻(K 殻、M 殻)軌道に存在する電子が励起する。その際に X線スペクトルの吸収端近傍に現れる C, N, O の原子間の結合状態に依存した X線吸収端構造と呼ばれる特有なスペクトル。