

学位論文題名

Hydrogen and nitrogen isotopic compositions and occurrences of isotopically anomalous organic matters in carbonaceous chondrites

(炭素質コンドライト隕石中の同位体異常をもつ有機物の水素・窒素同位体組成と産状)

学位論文内容の要旨

本学位申請論文では、その場分析を用いた手法により、始原的隕石である炭素質コンドライト隕石に含まれる D や ^{15}N に富む有機物の同位体的、形態的特徴を明らかにした。さらに、鉱物と付随した D や ^{15}N に富む有機物を複数発見し、鉱物の酸素同位体組成から発見した同位体異常をもつ有機物が先太陽系ではなく太陽系内部で形成されたことを示した。

D や ^{15}N に富む隕石有機物は、分子雲や初期太陽系円盤外縁部という極低温下で形成したと考えられており分子雲内や初期太陽系円盤外縁部での物理化学反応の痕跡を残していることが期待される。D や ^{15}N に富む隕石有機物は、先太陽系である分子雲あるいは初期太陽系内部のどちらでも形成可能であると予測されており、その起源を特定されていない。しかし、有機物の起源を特定することが出来れば、分子雲や初期太陽系円盤外縁部の環境や物理化学反応のさらなる理解に繋がることが期待される。

分子雲や初期太陽系円盤外縁部の極低温領域において、塵表面に形成された氷の層への紫外線 (UV) 照射によって、有機物が形成されると予測されていることから、有機物に付随した鉱物は有機物の起源を特定するための有用なツールとなることが期待される。例えば、先太陽系の分子雲で形成された有機物であれば、D や ^{15}N の過剰をもち、さらに内部には先太陽系で形成された粒子 (プレソーラー粒子) を含むと予測されるからである。これまでの隕石有機物の研究は、酸処理によって隕石鉱物から分離された不溶性有機物を用いたものであり、D や ^{15}N に富む有機物の特徴、特に鉱物との関係を明らかにした研究例は非常に少なく、同位体異常をもった隕石有機物がどのような特徴をもつのか良く分かっていない。

本研究では、始原的隕石 (NWA 801 隕石, Murchison 隕石)に含まれる D や ^{15}N に富む有機物の同位体的、形態的特徴を明らかにすること、そして、有機物に付随した鉱物から D や ^{15}N に富む有機物の起源に制約を与えることを目的とした。

第二章では、本研究で用いたその場分析による D や ^{15}N に富む有機物の探索および観察法について記している。その場同位体比分析には、同位体顕微鏡システムを用いた同位体イメージングを用い、有機物の位置決定と観察には FE-SEM-EDS システムを用いた。同位体顕微鏡システムは、投影型二次イオン質量分析装置と研究室で開発した二次イオン検出器を組み合わせた独自の分析機器であるため、その特長と動作原理について記してある。

第三章では、始原的隕石である NWA 801 隕石 (CR2 コンドライト)から発見した D に富む有機物の水素同位体組成および形状について記している。水素同位体イメージングにより、D に富む炭素質スポット ($\delta\text{D}=2,500\text{--}11,100\text{‰}$) を計 85 個発見し、そのうち 67 個について物質の形状観察に成功した。発見した物質は、水素、炭素を含んでおり、 δD 値が CR2 コンドライト隕石有機物からの報告値と調和的であること、さらにこれらの炭素質物質は CR2 コンドライト中の有機物と似たラマンスペクトルを示したことから、発見した物質は隕石有機物に対応する物質であると考えられる。さらに、その同位体的特徴から、分子雲あるいは初期太陽系円盤外縁部において形成された有機物であると考えられる。観察の結果、発見した有機

物は、ケイ酸塩や酸化物を含むリング状の粒子、ケイ酸塩との集合体、そして鉱物と付随しない丸あるいは不規則な形状をした有機物粒子であることが分かった。ケイ酸塩や酸化物を含む有機物粒子は、理論的に分子雲や初期太陽系円盤外縁部の低温領域において形成されることが予測されていたが、これまでに報告例がなかった物質である。内部にケイ酸塩や酸化物を含む有機物、鉱物と付随しない D に富む有機物粒子は、ケイ酸塩との集合体を成す粒子と、水素同位体組成およびサイズが類似していた。また、NWA 801 隕石の D に富む有機物は大部分がケイ酸塩との集合体であったことから、D に富む有機物粒子は形成後にその大部分がケイ酸塩と合体して集合体を形成したことが示唆された。

さらに、本研究では、有機物内部に含まれる、あるいは集合体として付随したケイ酸塩や酸化物に着目し、それらが太陽系物質であるか先太陽系物質 (プレソーラー) であるかを明らかにするため、酸素同位体イメージングによる酸素同位体比測定を行った。ケイ酸塩や酸化物を内部に含んだ有機物およびケイ酸塩との集合体 20 個を分析し、それらに付随した粒子の酸素同位体組成は太陽系物質と同じであった。NWA 801 隕石と同じ母天体であったと考えられている NWA 852 隕石からは、プレソーラーケイ酸塩や酸化物の報告がある。一方、NWA 801 隕石有機物に付随する鉱物からは酸素同位体異常が検出されなかったことから、有機物に付随した鉱物は太陽系で形成した物質であると考えられる。よって、ケイ酸塩を含むあるいは集合体を成す D に富む有機物は、初期太陽系内で形成されたことが示唆された。

第四章では、始原的隕石 Murchison 隕石 (CM2 コンドライト) と NWA 801 隕石から発見した D あるいは ^{15}N に富む有機物の同位体組成および形状について記している。Murchison 隕石から 17 個、NWA 801 隕石から 12 個の D あるいは ^{15}N に富む有機物を発見し、これらの有機物が示す D と ^{15}N の過剰は一致しないことが分かった。また、Murchison 隕石と NWA 801 隕石において、発見した有機物の同位体組成は、 $\delta^{15}\text{N}$ の幅は類似していたのに対し、Murchison 隕石有機物は、NWA 801 隕石有機物よりも δD 値が低いものが多かった。

NWA 801 隕石と Murchison 隕石の有機物の同位体組成は、発見した有機物は分子雲や初期太陽系円盤外縁部における多様な同位体分別効果によって説明可能であり、分子雲や初期太陽系円盤外縁部で形成した有機物に対応すると考えられた。Murchison 隕石は、隕石母天体で水質変質を受けている隕石であり、太陽系物質の水は隕石有機物より δD 値は低いと考えられていることから、Murchison 隕石の有機物の D の過剰は水による同位体交換反応によって小さくなっていることが示唆された。

第五章では、本研究の結果をまとめた結論を示している。本研究により、炭素質コンドライト隕石に含まれる個々の D や ^{15}N に富む有機物の同位体的、形態的特徴が明らかとなった。さらに、NWA 801 隕石、Murchison 隕石には、明らかに分子雲起源と考えられる有機物、つまりプレソーラー粒子を内部に含んだ有機物はほとんど保存されていないことが分かった。分子雲起源有機物は、NWA 801 隕石、Murchison 隕石母天体へ集積する前あるいは集積時に破壊されて形状が変化している、または D や ^{15}N の同位体異常を失っていたことが示唆された。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	坂 本 尚 義
副 査	教 授	鈴 木 徳 行
副 査	准教授	山 本 順 司
副 査	准教授	橘 省 吾

学 位 論 文 題 名

Hydrogen and nitrogen isotopic compositions and occurrences of isotopically anomalous organic matters in carbonaceous chondrites

(炭素質コンドライト隕石中の同位体異常をもつ有機物の水素・窒素同位体組成と産状)

博士学位論文審査等の結果について (報告)

本学位申請論文では、炭素質コンドライト隕石中の D や ^{15}N に富む有機物の同位体的、形態的特徴を明らかにした。

第一章では、本研究の研究目的を述べている。炭素質コンドライト隕石からは、D や ^{15}N に富む有機物が報告されており、分子雲や初期太陽系円盤外縁部の起源が提唱されているが、その特定はされていない。有機物の起源が特定出来れば、分子雲や初期太陽系円盤外縁部の環境や物理化学反応の理解に繋げられる。先太陽系時代の分子雲で形成した有機物は、先太陽系時代に形成した粒子(プレソーラー粒子)を付随していると予測され、有機物に付随する鉱物は、隕石有機物の起源を特定するための重要な指標となる。しかし、従来の研究の多くは、酸処理によって鉱物から分離した不溶性有機物を用いていたため、有機物と鉱物との関係は不明であった。また、隕石有機物の同位体組成は太陽系内の変質変成で変化する事が示唆されており、隕石有機物の起源を理解するには形成後の同位体的変化も明らかにする必要がある。本研究では、酸処理を行わずその場分析を用い、炭素質コンドライト隕石の D や ^{15}N に富む有機物の同位体的、形態学的特徴を明らかにし、有機物の起源や進化に制約を与えることを目的とした。

第二章では、本研究で用いた D や ^{15}N に富む有機物の探索および観察、同定法を述べている。その場同位体分析には、同位体顕微鏡システムを用いた同位体イメージングを用いた。同位体顕微鏡システムは、投影型二次イオン質量分析装置と研究室で開発した二次元イオン検出器を組み合わせた独自の分析機器である。有機物の観察には、走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分光器を用い、物質の同定のためラマン分光分析も行った。

第三章では、発見した D や ^{15}N に富む炭素質物質の水素・窒素同位体組成や産状、ラマンスペクトル、物質に付随する鉱物の酸素同位体組成について述べている。NWA 801 隕

石と Murchison 隕石から、合計 113 個の D や ^{15}N に富む炭素質物質を発見した。発見した物質は、水素や窒素を含み、炭素質コンドライト隕石の不溶性有機物と類似した同位体組成を示した。多くの場合、物質の D と ^{15}N の過剰は一致しなかった。また、Murchison 隕石には、NWA 801 隕石より D に富む炭素質物質の割合が少なかった。物質のラマンスペクトルは、炭素質コンドライト不溶性有機物のスペクトルと類似していた。発見した物質は、粒子状の炭素質物質であり、ケイ酸塩や酸化物を含むリング状の粒子 (ring globule) や、ケイ酸塩との集合体 (globule aggregate)、鉱物と付随しない丸あるいは不規則な形状をした粒子であった。Ring globule は、理論的に予測されていたが報告例がなく、本研究で初めて発見された。Ring globule, globule aggregate に付随した鉱物の酸素同位体組成は太陽系物質と同じであった。

第四章では、発見した物質の起源と進化について議論している。発見した炭素質物質は、D や ^{15}N の過剰を示し、水素を含み、同位体組成やラマンスペクトルが炭素質コンドライト不溶性有機物と類似していることから、隕石有機物に対応していると考えられる。同位体的特徴から、分子雲や初期太陽系円盤外縁部における多様な同位体分別効果で生じた D や ^{15}N の過剰を引き継いだ有機物であると考えられる。Murchison 隕石は隕石母天体で水質変質を経験した隕石で、太陽系内の水は隕石有機物より δD 値が低いと考えられていることから、Murchison 隕石有機物の D の過剰は水との同位体交換反応で小さくなったことが示唆された。

有機物の多くはケイ酸塩との集合体であったことから、大部分の有機物は形成後にケイ酸塩と合体したことが分かった。Ring globule と globule aggregate に付随する鉱物は、酸素同位体異常を示さないことから、太陽系で形成した物質であると考えられ、ring globule や globule aggregate は初期太陽系内で形成したことが示唆された。

第五章では、本論文のまとめと結論を述べている。本研究では、炭素質コンドライト隕石から D や ^{15}N に富む有機物を大量に検出し、その同位体的、形態的特徴の関係を初めて明らかにした。さらに、鉱物を付随した有機物を発見した。NWA 801 隕石、Murchison 隕石には、プレソーラー粒子を付随した、明らかに先太陽系起源と考えられる有機物は見つからなかった。先太陽系起源の有機物は、NWA 801 隕石、Murchison 隕石母天体集積前あるいは集積時に破壊され、同位体組成も変化していると考えられる。

以上の成果は、従来の宇宙有機物の従来の理解を飛躍的に発展させる研究である。よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。