

3A01

疑似星間塵氷の光化学反応で生成するアミノ酸の重水素置換体存在度

○大場 康弘¹、高野 淑識²、渡部 直樹¹、香内 晃¹

(¹ 北大低温研、² 海洋研究開発機構)

【研究背景】

星間空間での分子の複雑化にともなう重水素存在度の変化を明らかにすることは化学進化解明に有用な情報を提供するが、その詳細はよくわかっていなかった。星間分子雲における分子の複雑化には星間塵上での光化学反応が不可欠だと考えられ、これまでに代表的な星間分子である水やメタノール、アンモニアを含む混合氷への紫外線照射実験で、アミノ酸や糖など、さまざまな複雑分子の生成が確認されてきた (Muñoz Caro et al. 2002; Meinert et al. 2016)。一方、前述の代表的な星間分子には特異的に重水素が濃集しているため ($D/H > 0.01$)、それらの光化学反応で生成する複雑分子にも高度な重水素濃集が期待される。そこで本研究では、重水素置換メタノールを含む疑似星間塵氷の光化学反応で生成するアミノ酸の重水素存在度をアイソトポログレベルで分析した。

【実験】

高真空反応チャンバー内に設置された 10 ケルビンの反応基板上に、水：一酸化炭素：アンモニア：重水素一置換メタノール (CH_2DOH) 混合ガス (5:2:2:2) を蒸着させた。それと同時に、重水素ランプより真空紫外光を照射して、星間塵上での光化学反応を再現した。一定時間経過後、ガスと紫外線の供給を停止し、反応基板温度を室温まで上昇させて基板上的揮発性物質を除去した。不揮発性の有機物残さを水-メタノール混合溶媒 (1:1) で抽出し、抽出溶液を液体クロマトグラフィーオービトラップ型高分解能質量分析計で分析した。

【結果】

光化学反応で生成した有機物残さから、5 種のアミノ酸 (グリシン, α -アラニン, β -アラニン, サルコシン, セリン) およびそれらの重水素置換体を、液体クロマトグラムでの保持時間およびそれらの精密質量に基づいて同定した。分子内の重水素の個数はグリシンとセリンが最大で二つ、それ以外のアミノ酸は最大で三つであった。重水素を含まないアミノ酸に対するそれらの重水素置換体の存在度は、重水素一置換体が 0.3-1.1, 二置換体が 0.01-0.4, 三置換体では 0.004-0.05 であった。分子種の比較では、C-H 結合の数が増えるにつれて、重水素置換体存在度が増加する傾向が見られた。これは重水素に富む炭素質隕石中アミノ酸の水素同位体分布 (Pizzarello & Huang 2005) と定性的に一致した。講演では、詳細な反応経路や、重水素存在度に対する有機物残さの酸加水分解の影響も議論したい。

Deuterated amino acid isotopologues formed by the photolysis of interstellar ice analogues.

*Y. Oba¹, Y. Takano², N. Watanabe¹ and A. Kouchi¹ (¹ILTS, Hokkaido Univ., ²JAMSTEC)

【序論】 太陽系において始原的な化学組成をもつ炭素質隕石には地球外起源アミノ酸が含まれている。地球生命の構成物質の1つが地球外物質中から発見されたことから、アミノ酸は隕石有機物の中でも最も研究がなされてきた。特に、Murchison 隕石(CM2)についてはアミノ酸についての多くの分析が行われ、80 種以上のアミノ酸が報告されている [1]。炭素質隕石の水質変成度はアミノ酸の分布（例えば、 α -アミノイソ酪酸や β -アラニン）[2] やイソバリンの L 体鏡像異性体過剰率 [3] と相関があり、隕石の水質変成過程がアミノ酸分布に影響を与えることを示唆している。また、アミノ酸生成には Strecker 反応が重要と考えられているが、その詳細な生成機構は解明されていない。本研究では新たに Murchison 隕石のアミノ酸分析を行い、新たに発見したアミノ酸の生成機構を考察した。

【実験】 Murchison 隕石粉末をガラスアンプル内で 100℃、20 時間熱水抽出を行った。抽出液を 3M 塩酸で 105℃、20 時間加水分解した。同様に、熱水抽出残渣を 6M 塩酸を用いて直接、加水分解を行った。両画分を陽イオン交換樹脂で精製後、トリフルオロアセチル/イソプロピルエステル誘導体化を行い、Chirasil-L-Val カラムを用いたガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。隕石中のアミノ酸を標準試料の保持時間とマススペクトルを用いて同定・定量した。

【結果と考察】 炭素数 5 までの 20 種類以上のアミノ酸が同定された。炭素数 2 のグリシンが最も多く存在し(約 1000 ppb)、過去の研究と一致していた。これまで報告されたことのない、 γ -アミノ- α -ヒドロキシ酪酸、 β -アミノ- α -(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、 β -ホモセリン、 γ -アミノ- β -ヒドロキシ酪酸、 α -メチルセリン、イソスレオニン（いずれも約 10 ppb）などの種々のヒドロキシアミノ酸と、 β -アミノジカルボン酸である β -(アミノメチル)コハク酸（約 50 ppb）が検出された。これらのヒドロキシアミノ酸は熱水抽出残渣を直接加水分解した画分から顕著に同定された。 β -(アミノメチル)コハク酸はカンラン石存在下においてホルムアルデヒド・アンモニア・水を出発物質とし、ホルモース反応を経ることで生成されることが確認されており、ヒドロキシアミノ酸も同様の生成機構によって生成されると推察される。これらの新種のアミノ酸は隕石母天体環境における水質変成過程によって生成された可能性が高く、本研究結果は隕石アミノ酸の詳細な生成機構の解明に貢献することが期待される。

【参考文献】 [1] Burton et al. (2012) *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 5459. [2] Glavin et al. (2006) *Meteor. Planet. Sci.*, **41**, 889. [3] Glavin and Dworkin (2009) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**, 5487.

New amino acid species detected in the Murchison meteorite and their formation mechanisms

*T. Koga¹, H. Naraoka¹ (¹ Department of Earth and Planetary Sciences, Kyushu University)

○伊藤元雄¹、癸生川陽子²、井尻暁¹、橋口未奈子³、奈良岡浩³
(¹海洋研究開発機構 ²横浜国立大学 ³九州大学)

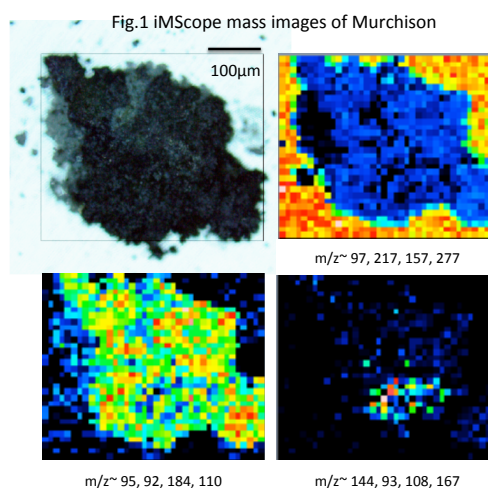
始原始的な隕石中には様々な種類の有機物が混在している(例えば Sephton and Botta, 2005)。有機物の安定同位体組成(水素、炭素や窒素)、構造式、化学結合様式などの系統的な研究により、それらの形成場所として、星間、母天体や太陽系外縁部などが提唱されている(例えば Sephton, 2002)。地球外有機物の複雑な起源や形成・進化過程を突き止めるためには、有機物そのものの研究だけではなく、鉱物など周囲との関連性、また隕石内における有機物の空間分布、化学結合様式、構造式(質量も含む)と安定同位体の関連性を評価する必要がある。Clemett らの研究グループは、JSC two-step laser mass spectrometer (μ -L²MS) 質量イメージング機器を開発し、Bells (CM2) 中の有機物の二次元分布を可視化し、かつ NanoSIMS の同位体イメージングを同一領域に適用することで、初めて地球外有機物の空間分布-同位体-構造式の関係性を明らかにした(Clemett et al., 2012, 2014)。

本研究の目的は、地球外有機物の隕石内空間分布とそれらの同位体組成の関連性を明らかにすることで、有機物の多様性、起源と形成過程を解明することにある。そこで iMScope (MALDI-ToF 質量イメージング機器) を Murchison 隕石断面に適用することで有機物の二次元分布を可視化したのち、同一領域を NanoSIMS 同位体イメージングにより炭素と窒素同位体分布図を測定するリンケージ実験を行った。

Murchison 隕石から得られた iMScope による質量スペクトルの解析により、有機物の空間分布を可視化した(Fig. 1)。また NanoSIMS 同位体イメージングにより、同一領域の炭素と窒素同位体マップを得た。しかし iMScope 測定後の表面損傷が著しく、続いて行った同位体イメージングの情報が攪乱されていることがわかった。そのため、今後は測定条件の最適化を行うことで、試料表面の損傷を抑えつつ有機物の二次元分布に対応した同位体分布の可視化を行う。今回の実験では iMScope 使用時にマトリクス剤を使用していないため、有機物のフラグメント化が起こっていると考えられる。

そこでマトリクス剤を使用して、正確な有機物の質量ピークを測定、かつそれらの空間分布を可視化する必要がある。また、九州大・惑星微量有機物化合物研究センターの超高分解能質量分析計と組み合わせることで、より正確な地球外有機物の質量・構造式とそれらの空間分布の把握が可能になると考えられる。

Coordinated NanoSIMS and iMScope analyses for extraterrestrial organics in carbonaceous chondrites. M. Ito¹, Y. Kebukawa², A. Ijiri¹, M. Hashiguchi, and H. Naraoka³ (¹JAMSTEC, ²Yokohama Nat. Univ. ³Kyushu Univ.)



脱離エレクトロスプレーイオン化と高質量分解能イメージングを用いたその場分析：地球外有機化合物の空間分布の解明にむけて

○橋口 未奈子¹，奈良岡 浩^{1,2} (¹九州大学惑星微量有機化合物研究センター，²九州大学理学院地球惑星科学部門)

地球外有機物は、主に宇宙存在度の高い元素 (H, C, N, O) から構成され、太陽系の形成と進化に重要な役割を担った物質の 1 つである。始原的な地球外物質には、多様な有機化合物が含まれており、これらは、星間分子雲や原始太陽系星雲外縁部の極低温領域、隕石母天体で形成したと考えられる (Sephton, 2005; Pizzarello et al., 2006)。また、有機物は、初期太陽系内において、鉱物－水－有機物との相互作用によって複雑かつ多様な進化をしたことが明らかになってきている (例えば Hashiguchi et al., 2015; Piani et al., 2015)。そのため、地球外物質中の有機化合物の分布、周囲の鉱物との関係を明らかにすることは非常に重要である。近年では NASA/JSC の研究グループが、レーザーイオン化型の質量分析装置 (Two-step laser mass spectrometer: μ -L²MS) と NanoSIMS を組み合わせた分析により、炭素質コンドライト (Bells: CM2) の有機物の空間的分布、および同位体組成、結合状態を報告している (Clemett et al., 2012, 2014)。

九州大学では、地球外物質の微量有機化合物を高感度・高質量分解能で分析するため、4 月に惑星微量有機化合物研究センターを設立した。本センターでは、高質量分解能と安定した質量精度で分析可能なオービトラップ質量分析計 (Orbitrap MS) (Thermo Fisher: Q ExactiveTM Plus) と、脱離エレクトロスプレーイオン化 (Desorption Electro spray Ionization: DESI) (Prosolia, Inc.) を組み合わせたその場分析によって、地球外物質中の有機化合物の空間分布を明らかにする新たな分析手法を開発中である。DESI は、試料表面に対し、電圧を印加したキャピラリーから溶媒をスプレーし、その後試料表面から脱離したイオンについて質量分析をおこなう技術である。レーザーを用いたイオン化と比較して、低ダメージでソフトなイオン化することが出来、キャピラリーをスキャンさせることにより、二次元質量イメージングが可能である。本研究では、マーチソン隕石 (CM 2.5) に対し、DESI と Orbitrap MS を用いて有機化合物の空間分布を調べた。試料は、低融点合金に包埋し未研磨・未蒸着の状態で行った。3 kV で印加したメタノールを試料表面にスプレーし、脱離した有機化合物イオンのスペクトルを得た。本発表では、予備的な結果を報告するとともに、得られるシグナルと試料表面の分析箇所を対応させる際の問題や解決策など、分析上の課題についても議論する。

In-situ analysis of organic compounds in extraterrestrial organic material using Desorption Electrospray Ionization and Orbitrap MS. *M. Hashiguchi¹, H. Naraoka^{1,2} (¹ Research Center for Planetary Trace Organic Compounds, Kyushu University, ²Dept. Earth & Planet. Sci., Kyushu Univ.)

3A05

Zag 隕石 (H5 普通コンドライト)に含まれるゼノリスクラスト中の“マクロ” グロビュール

○癸生川陽子¹、伊藤元雄²、M. E. Zolensky³、Z. Rahman⁴、A. L. D. Kilcoyne⁵、中藤亜衣子⁶、武市泰男⁷、菅大暉⁸、宮本千尋⁹、高橋嘉夫⁹、間瀬一彦⁷、小林憲正¹、Q. Chan³、M. Fries³

(¹ 横浜国大、² JAMSTEC、³ NASA-JSC、⁴ Jacobs, NASA-JSC、⁵ ALS, LBNL、⁶ 京都大、⁷ KEK、⁸ 広島大、⁹ 東京大)

Zag 隕石 (H5 普通コンドライト) には母天体熱変成の後に包有されたと考えられる岩塩や CI クラストが多数含まれており (Zolensky et al., 1999; Rubin et al., 2002)、これらの起源として準惑星 Ceres が提案されている (Fries et al., 2013; Zolensky et al., 2015)。本研究では、Zag 隕石のゼノリスクラスト中に多数見つかっている 5~10 μm の炭素質粒子について、分子構造及び同位体の情報からそれら有機物の起源と進化の過程を解明することを目的とし、走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いた X 線吸収端近傍構造 (XANES) 分析及び NanoSIMS を用いた同位体イメージングを行った。

これらの炭素質粒子は球状あるいは不定形であり、無機成分をほとんど含んでいない。C-XANES 分析の結果、285 eV に sp² 炭素 (C=C) の吸収が見られる以外に特徴的なピークは見られず、アモルファスカーボン (a-C:H) のような構造であると考えられる。NanoSIMS イメージングの結果、炭素質粒子の水素・窒素同位体組成は $\delta\text{D} = 2,370 \pm 74 \text{ ‰}$ 、 $\delta^{15}\text{N} = 696 \pm 100 \text{ ‰}$ であり、部分的に高い値を示す部分 (ホットスポット; $\delta\text{D} = 4,200 \pm 550 \text{ ‰}$ 、 $\delta^{15}\text{N} = 3,413 \pm 1,070 \text{ ‰}$) もみられた。ホットスポットとそれ以外の部分に分子構造の違いは見られなかった。有機粒子の N/C 比は 0.024 で、N-XANES では顕著なピークは見られなかった。有機粒子の周辺鉱物部分には炭酸塩のピーク (290.5 eV) がみられた。周辺鉱物部分の N/C 比は 0.036 であり、主に炭酸塩由来であると考えられる炭素のほかに窒素を何らかの形で含む鉱物が含まれていると考えられる。

以上の結果、周囲の鉱物に炭酸塩や窒素が多く含まれているのに対し、有機物には酸素や窒素があまり含まれていないこと、同位体のホットスポットがみられることから、これらの有機物が水質変質により形成された可能性は低い。分子構造的に均質であるにもかかわらず同位体の不均一がみられることから、これらの炭素質粒子は、太陽系外縁部でイオン化した重水素に富むガスとの同位体交換により重水素化した可能性 (Remusat et al., 2009, 2010) が考えられる。このような有機物がクラストの母天体 (Ceres?) に取り込まれ、水質変質過程において凝集したと考えられる。

Macro-globules in xenolithic clast from Zag meteorite (H5 ordinary chondrite)

*Y. Kebukawa¹, M. Ito², M. E. Zolensky³, Z. Rahman⁴, A. L. D. Kilcoyne⁵, A. Nakato⁶, Y. Takeichi⁷, H. Suga⁸, C. Miyamoto⁹, Y. Takahashi⁹, K. Mase⁷, K. Kobayashi¹, Q. Chan³ and M. Fries³ (¹Yokohama Natl. Univ., ²JAMSTEC, ³NASA-JSC, ⁴Jacobs, NASA-JSC, ⁵ALS, LBNL, ⁶Kyoto Univ., ⁷KEK, ⁸Hiroshima Univ., ⁹Univ. Tokyo)

FIB-SEM、NanoSIMS、TEM によるリンケージ分析技術の開発と南極微隕石への応用

○児玉優¹、富岡尚敬²、伊藤元雄²、今栄直也³(¹ マリン・ワークス・ジャパン、² 海洋研究開発機構・高知コア研究所、³ 国立極地研究所・南極隕石ラボラトリー)

試料調製から非破壊分析、そして破壊分析に至るまでの複数の分析手法を組み合わせ、同一の微細領域から種々の情報を取得するリンケージ分析技術の開発は、サンプルリターン試料のような、微量・微小なサンプルを扱う上で必要不可欠である。例えば、Uesugi et al. (2014)では、小惑星探査機「はやぶさ」のサンプルコンテナ中に発見された炭素質物質について、micro-Raman、FT-IR、XANES、ToF-SIMS、FIB、NanoSIMS、TEM を用いたリンケージ分析により、同一のサンプルの化学結合状態、元素・同位体分布についての情報を最大限得ることに成功している。

本研究では、小惑星探査機「はやぶさ 2」が持ち帰る惑星物質試料の分析を想定し、FIB-SEM 複合装置、NanoSIMS、TEM を組み合わせたリンケージ分析技術の開発を目的としている。粒子サイズと鉱物学的観点から、南極で採集された微隕石を模擬試料として用い、数十から数百 μm スケールの構成鉱物の同位体および岩石鉱物・組織学的キャラクタリゼーションを行った。

本研究で扱ったサンプルは、南極とつつき岬にて採取された直径 50 から 200 μm の球状または不定形の微隕石である (Iwata and Imae, 2002)。これらの微隕石は、極地研の SEM-EDS (JEOL JXA-8200) を用いて予備的な観察を行ったのち、高知コア研究所にて FIB による試料加工、FIB-SEM 複合装置、NanoSIMS、TEM による分析を行った。球状の微隕石 (TT006B101) は、FIB (Hitachi SMI4050) を用いて 60 x 25 x 5 μm の直方体状の切片を切り出した。続いて、FIB-SEM (Hitachi SMJ4000L) に移送し EDS スペクトル、および後方散乱電子回折パターンを取得し、相同定と結晶方位のマッピングを行った。その後、同一の分析領域に対して NanoSIMS (CAMECA NanoSIMS 50L) により $\delta^{18}\text{O}$ 酸素同位体、および元素組成イメージを得た。最後に、サンプル 100nm 程度の厚さに薄膜化し、TEM (JEOL ARM-200F) による微細組織観察と相同定を行った。一連のリンケージ分析により、TT006B101 は粒径数 μm ほどのカンラン石、磁鉄鉱、珪酸塩ガラスからなり、酸素同位体的に均質であることを確認した。また、同一領域に空間分解能とそれぞれ得られる化学的情報の異なる分析機器 FIB-SEM、NanoSIMS、TEM を駆使することで相補的なデータを得るというリンケージ分析の有用性を確かめた。

本発表では、現在進めている非溶融の微隕石も含めた分析・データの解釈などの開発状況と今後の見通しについて議論を進める。

Development FIB, NanoSIMS and TEM sequential analysis for Antarctic micrometeorites

*Y. Kodama¹, N. Tomioka², M. Ito² and N. Imae³ (¹Marine Works Japan, ²Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC, ³Antarctic Meteorite Research Center, NIPR)

3A07

X 線吸収端近傍構造分析による火星隕石の硫黄化学種解析

○四垂将志¹、中田亮一²、臼井寛裕³、清水健二²、高橋嘉夫⁴、横山哲也¹

(¹ 東京工業大学地球惑星科学コース、²JAMSTEC・高知コア研究所、³ 東京工業大学地球生命研究所、⁴ 東京大学地球惑星科学専攻)

近年の火星探査や隕石研究の結果、現在は寒冷で乾燥した表層環境を保持する火星には、かつて液体の水が存在できるほど温暖・湿潤な時代があったと考えられている。火星史を通じた水の消失過程では、紫外線による光解離で生じた水素が選択的に宇宙空間へ散逸する一方、残った酸素は火星表層を酸化していく。つまり、温暖・湿潤な環境から寒冷・乾燥した環境への火星表層進化は、火星表層の酸化過程と捉え直すことができる。酸化還元状態に敏感な硫黄は還元的なマグマから硫化物 (H₂S) の形で火星表層へ供給され、酸化的な表層環境で硫酸塩を形成すると考えられる。本研究の目的は、火星隕石中の硫黄化学種解析に基づき、火星表層酸化過程に新たな制約を与えることである。

対象とした試料は火星隕石 (LAR 06319、EETA79001) に含まれる衝撃ガラスおよび衝撃脈であり、同位体分析などの先行研究により、火星表層成分を取り込んでいることが示唆されている。硫黄の化学種測定には SPring-8 BL27SU で 15 μm に集光された X 線を用い、常温真空下で硫黄 K 吸収端の局所 X 線吸収端近傍構造 (μ-XANES) 測定を行った。また、μ-XANES 分析に先立ち、隕石を対象とした先行研究では明示的に用いられてこなかった硫黄の価数別マッピングを行うことで、効率良く分析点を選択することが可能となった。

EETA79001 の衝撃ガラス中には S(-II) のみが確認された。この結果は先行研究と調和的である。一方、LAR 06319 の衝撃ガラス中および EETA79001 の衝撃脈中の複数の分析点から、S(-II) に加え、顕著な S(VI) のピークを同時に検出した。標準物質とのフイッティングから、LAR 06319 のこれら分析点における S(VI) の混合率は 8–10 %であった。衝撃ガラスは天体衝突により火星表層で形成されることから、これらの硫黄化学種は火星由来であり、火星表層成分を取り込んだものであると考えられる。また、水素同位体を用いた先行研究により、これらの隕石の衝撃ガラス中には過去 (~ 40 億年前) の表層水成分が含まれていることが報告されている。以上のことから、完全に水が消失する以前から火星表層は S(VI) が形成するほどに酸化的になっていたと考えられる。

Analyses of Sulfur Speciation in Martian Meteorites by X-ray Absorption Near-Edge Structure
*M. Shidare¹, R. Nakada², T. Usui³, K. Shimizu², Y. Takahashi⁴, and T. Yokoyama¹ (¹ Dept. of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Tech., ²JAMSTEC, ³Earth-Life Science Inst., Tokyo Tech., ⁴Dept. of Earth and Planetary Science, Univ. of Tokyo)

講惑星形成領域の磁場構造推定に向けた
非晶質シリカの磁気異方性の検出○植田千秋、荻野理史、久好圭治
(大阪大学理学研究科)

分子雲コアや惑星形成領域に存在する磁場は、物質進化を支配する主要な要素の一つであると考えられている。その空間分布はダストの磁場整列に基づく偏光観測によって推定され、その結果は惑星形成に関する理論的な考察にも寄与してきた。しかし、これらの領域に存在するダストの大部分は、等方的とされる非晶質シリカであるため、従来の磁性物理学の知見では、整列が定量的に説明できなかった。近年、急冷条件で形成された非晶質シリカにおいて磁気異方性 $\Delta\chi$ の有無を実験的に検証した結果、自然界で形成されたモルダバイトおよびインドシナイトの表面領域に不純物の磁性イオンに由来する局所的な $\Delta\chi$ が見出された [1]。

上記の $\Delta\chi$ が出現する条件を検証する目的で、今回、生成条件がコントロールされた合成試料について、表面から内部方向の $\Delta\chi$ 線分析を、 $20\mu\text{m}$ の空間分解能で実現した。具体的には合成した非晶質シリカを表面から内部方向にのびる四角柱を切り出し、さらにそれを厚片($1.0\times0.7\times0.02\text{mm}$)に分割して試料を作成した(厚片は試料表面に平行)。そして上記の厚片を微小重力(μg)空間に開放し、磁場方向に対する厚片容易軸の単振動を計測することで $\Delta\chi$ 値を決定した[1]。その結果、先行研究のテクタイトと同様に、表面近傍において表面 $\perp$ 方向を不安定軸とする $\Delta\chi$ が検出された。

従来の認識では、非晶質体は等方的な磁性をもつと考えられており、上記のような非晶質シリカで $\Delta\chi$ が発生する原因は不明である。私たちは電子スピン共鳴(ESR)による g 値異方性を、上記の試料で検出し、シリカ内に孤立した鉄イオンの結晶場異方性が $\Delta\chi$ の原因であると推定した。さらにシリカ生成時の冷却条件、あるいは磁性イオン種の差異による $\Delta\chi$ profile の変動を測定することで、 $\Delta\chi$ 発生条件を原子レベルで解明する。これと並行して、星形成領域の非晶質ダストが、ダスト整列に必要な $\Delta\chi$ を有する条件を考察する。

[1] Yokoi et al: Planet. Space Sci. (2014).

3A09

(Keynote)

はやぶさ 2 とキュレーション体制 & その後

○ 坂本尚義^{1,2}

(¹ 北大 理, ² JAXA 宇宙研)

はやぶさ 2 以降の宇宙物質サンプルリターンミッションを推進するため、JAXA 宇宙研に地球外物質研究グループが 2015 年度に組織化された。この新グループは、初代はやぶさの時の地球外物質キュレーション施設が行っていた研究者への試料供給サービスに加え、地球外物質を研究する組織を宇宙研内に芽吹かせることを志向している。そのため、世界の類似の組織の模倣ではない、サンプル分析以外の（を超える）研究特徴を持つ世界オンリーワンの地球外物質研究グループ育成を目指す。その対策として、世界のアカデミアコミュニティとのより強い連携に加え、民間企業との有機的な連携を模索している。本発表では、そのマスタープランを皆様に披露し、皆様からのご意見をいただきたい。

The Astromaterials Science Research group of JAXA has been organized in 2015 as successor to the extraterrestrial curation facility. New mission of the group is research oriented in addition to routine operational services to scientific communities. As a result, it is necessary to enhance strong interactive relationship with material scientists of industry-government-academia research communities in the world. In this presentation, I introduce present status of the group with the history and we would like to discuss strategy for the enhancement towards new generation sample return missions of Hayabusa2, OSIRIS-Rex, and MMX.

HAYABUSA 2 and JAXA Astromaterials Research Group –Past, Present, and Future Plan–

*H. Yurimoto^{1,2} (¹Hokkaido Univ., ¹ISAS/JAXA)

○本馬佳賢、飯塚毅

(1 東京大学理学系研究科)

Hf-W 同位体年代法は消滅核種である ^{182}Hf が ^{182}W へと崩壊する機構を用いた年代法であり、その半減期が約 900 万年と短いことから太陽系形成初期の進化過程に制約を与えることができる[1]。特に、親核種の Hf が親石性元素、娘核種の W が中親鉄性元素であり、両元素共に難揮発性元素であるため、鉄隕石の形成、コンドライト隕石における変成、エコンドライト隕石におけるメタル-ケイ酸塩の分化の年代などを求めるのに適している[2]。その中でも鉄隕石や地球の分化年代測定では、分化前の天体が炭素質コンドライトと同じ Hf-W 同位体組成であったという仮定を置き、モデル年代として年代測定が行われている。しかしながら、これまでに報告されている鉄隕石の Hf-W モデル年代のいくつかはコンドライト中の難揮発性包有物 CAIs よりも古い年代を示し、惑星形成モデルとは矛盾するため、Hf-W モデル年代の妥当性に疑問が投げかけられている[3]。

本研究では、IIIAB 鉄隕石と起源天体を同一とすると考えられている石鉄隕石のパラサイト隕石を用いた Hf-W 同位体年代学によりモデル年代の妥当性を評価する[4]。パラサイト隕石は鉄隕石と同様にモデル年代が求められている一方で、金属相とケイ酸塩相の両方が存在するため、上記の仮定無しに Hf-W 内部等時線年代測定が可能であり、モデル年代の評価を行うことが可能となる。しかし、パラサイト中のケイ酸塩相は主にカンラン石からなり、タングステン濃度が非常に低く分析が困難であるため、これまでは内部等時線年代測定がされていなかった。そこで本研究では、高感度プラズマイオン源質量分析法を用いることにより、金属相とケイ酸塩相の両方について高精度 Hf-W 同位体分析を試みている。

現在 Brenham, Esquel, Fukang の 3 つのパラサイト隕石を用いて Hf-W 同位体年代測定を行っている。それぞれの隕石をメノウ乳鉢で粉碎した後に磁性分離を行い、その後非磁性相から olivine をピックアップし、磁性相(kamacite & taenite)、非磁性相(troilite & olivine)、olivine の 3 相に分離し Hf-W 同位体分析を行っている。本発表ではこれらの分析結果を用いて Hf-W モデル年代の妥当性を評価する。

References: [1]Vockenhuber et al. (2004) PRL, 93, 172501. [2]Breton & Quitté (2014) JAAS, 29, 2284-2293. [3]Markowski et al. (2006) EPSL, 242, 1-15. [4]Boesenberg et al. (2012) GCA, 89, 134-158.

Evaluation of Hf-W model ages using pallasite meteorites

*Y. Homma¹, T. Iizuka¹ (¹Dept. Earth & Planet. Sci., Univ. of Tokyo)

○山下勝行¹、後田祥吾¹、米田成一²、長尾敬介³ (¹岡山大学大学院自然科学研究科、²国立科学博物館、³東京大学大学院理学系研究科)

始原的エコンドライトは、火成岩の組織を示しつつも、始原的隕石の化学的特徴をもつ隕石であり、初期太陽系における物質進化のプロセスを明らかにしていく上で重要な情報を保持していると考えられている。本研究では、始原的エコンドライト母天体形成に対する年代学的・同位体宇宙化学的制約を与えることを目的として、NWA 725 の精密 Cr 同位体分析を行った。NWA 725 は FeNi や FeS に富むため、Fe の多い部分では宇宙線によって Fe から生成する Cr 同位体の影響による Cr 同位体比の変化が生じている可能性がある。従って、本研究では、全岩試料(WR)の他に、ハンドマグネットを使って分離した金属に富むフラクション (MG) とケイ酸塩鉱物に富むフラクション (Sil)、そして全岩試料を、0.1 N HNO₃ (L1), 1.0 N HCl (L2), 6N HCl (L3), HF+ HNO₃ (L4), HF+ HNO₃ (高压分解容器: R)を使って段階的に分解した試料の Cr 同位体分析を行った。また、試料の一部を用いて希ガス同位体分析による、宇宙線照射(CRE)年代の測定も行った。

これまでに得られたデータから、NWA 725 は試料内で $\epsilon^{54}\text{Cr} = -0.67$ から $+1.29$ の同位体異常を示すことが明らかになった。 $\epsilon^{54}\text{Cr}$ は、Fe/Cr 比の高い L1~L3 や MG で高い値を示す一方で、Fe/Cr 比の低い部分では $\epsilon^{54}\text{Cr} = -0.6$ に近い値を示した。このことは、Fe に富む部分で宇宙線による反応が Cr 同位体比に影響を及ぼしていることを示唆している。CRE 年代測定の結果、NWA 725 は約 55 Ma という長い照射年代を示すことが明らかになった。この CRE 年代を用いて $\epsilon^{54}\text{Cr}$ の補正を行った結果、MG に関しては $\epsilon^{54}\text{Cr} = -0.6$ に近い値を得ることができた。その一方で、L1~L3 の $\epsilon^{54}\text{Cr}$ 値は $-0.07 \sim -1.19$ とばらついており、宇宙線以外の影響も考慮する必要があることが明らかになった。

L1~L3 を除く試料を使って Mn-Cr アイソクロンを求めた結果、 $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = (3.21 \pm 0.31) \times 10^{-6}$ という予備的な値を得ることができた。D'Orbigny の $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = (3.24 \pm 0.04) \times 10^{-6}$ 、U-Pb 年代を 4563.37 ± 0.25 Ma として NWA 725 の Mn-Cr 年代を絶対年代に置き換えると、 4563.3 ± 0.6 Ma となり、母天体の形成が太陽系形成後、約 400 万年のオーダーで起こっていたことが明らかになった。

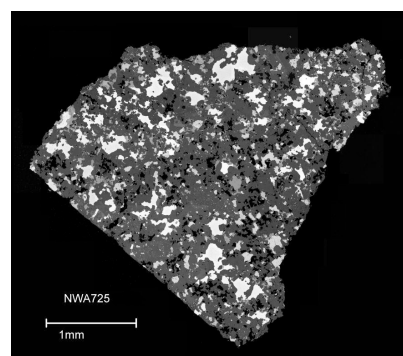


Figure 1. BSE image of NWA 725

Chromium isotope systematics of primitive achondrite NWA725

*K. Yamashita¹, S. Gouda¹, S. Yoneda², K. Nagao³ (¹ Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, ² National Museum of Nature and Science, ³ Graduate School of Science, The University of Tokyo)

ユークライトは最も多く見つかった玄武岩質隕石で、ホルダイトやダイオジェナイトと共に、小惑星ベスタに起源をもつと考えられている。また、多くのユークライトは、熱変成・衝撃変成・交代作用などの二次的な地質過程を経験している。したがって、ユークライトの経験した二次的な地質過程の性質や時期を調べることで、ベスタの熱史に制約を与えうる。そこで本研究では、異なる熱史を経験したと考えられる4つのユークライト、Agoult, DaG380, NWA049, Camel Donga について、輝石と斜長石のウラン-鉛年代測定を行った。

ユークライトの輝石及び斜長石のウラン-鉛年代測定はこれまでも行われてきた (Manhes et al., 1984; Tera et al., 1997)。これらの先行研究では輝石と斜長石の結果を組み合わせ、ウラン-鉛アイソクロン年代が推定されていた。しかし、先述した様にユークライトは複雑な熱史を経験しており、異なる種類の鉱物の同位体情報は、異なる熱イベントの年代情報を反映する可能性があるため、複数鉱物から推定されたアイソクロン年代の地質学的意義を解釈することは難しい。これに対し、本研究では近年開発された酸洗浄法と二重同位体希釈法を適用することにより、上記の4つのユークライトの輝石と斜長石それぞれについて、ウラン-鉛アイソクロン年代を決定しようと試みた。

本研究の年代分析結果から以下のことが明らかになった。1) 分析した全てのユークライトの輝石と DaG380 及び NWA049 の斜長石からは、有意なアイソクロン年代を求めることはできなかった (エラークロンのみ得られた)。2) Agoult と Camel Donga の斜長石から、アイソクロン年代 45.342 ± 0.009 億年と 45.164 ± 0.006 億年がそれぞれ得られた。3) 輝石中の鉛については、放射性起源の割合が非常に高く、その鉛-鉛モデル年代 (Agoult, 45.3 億年; DaG380, 45.3 億年; Camel Donga, 45.1 億年; NWA049, 44.4 億年) は地質学的に有意であると期待される。本研究の年代分析結果、先行研究のユークライト隕石ジルコンの年代分析結果 (Misawa et al., 2005; Zhou et al., 2013; Iizuka et al., 2015), 及びユークライトの岩石学的情報を組み合わせると、ベスタでは高温変成作用が 45.54 億年前に、衝突イベントが 45.3 億年前及び 45.1 億年前に、さらに、流体を介した交代作用が 44 億年前に起きたと推察される。

U-Pb chronology of eucrites and constraints on the thermal history of Vesta

* T. Iizuka¹, A. Yamaguchi², P. Koefoed³, Y. Hibiya¹, Y. Amelin³ (¹University of Tokyo,

¹National Institute of Polar Research, ³Australian National University)

3A13

地球上での汚染が認められる砂漠産ユークライト隕石の Rb-Sr 壊変系

○日高 洋¹、世羅浩平²、米田成一³

(¹名大院環境、²広島大院理、³国立科博)

分化した隕石であるユークライトは小惑星 4 ヴェスタの地殻部分に起源をもつと考えられているが、その形成過程は未だよくわかっていない。本研究では原始惑星内の地殻—マントル分化を伴う初期進化過程に関する宇宙化学的および年代学的な知見を得ることを目的として、ユークライトの希土類元素、Sr、Ba に着目し、一連の同位体分析を試みている。本講演では、主に ^{87}Rb – ^{87}Sr 壊変系について述べる。

本研究では Juvinas、Stannern、Millbillillie、Dar al Gani 380 (DaG 380)、DaG 391、DaG 411、DaG 443、DaG 480 の 8 つの玄武岩質ユークライトを用いた。各隕石試料約 1g を粉碎後、酸分解し、試料溶液とした。各試料溶液を二分し、その大部分は所定のイオン交換法を用いて、Sr およびその他の元素を化学的に相互分離し、表面電離型質量分析計 (Triton-Plus) による高精度同位体比測定を行い、残りは ICP 質量分析計 (Agilent 7500cx) を用いて各元素の濃度測定を行った。初期分析の過程において、砂漠産の 5 つの DaG 隕石については、地球落下後の風化作用により地球物質の混入による汚染を著しく受けていることが確認されたため、その汚染の影響を取り除くことを目的とし、各試料約 0.2 g の岩片を用い、粉碎前に 0.2 M 硝酸による超音波洗浄を施した後、その硝酸洗浄溶液と残渣について上記と同様の工程による分析を行った。

3 つの非砂漠産隕石ユークライトは先行研究で示された一連のユークライトの全岩アイソクロンと整合性のある Sr 同位体比を示したが、残りの 5 つの砂漠産隕石ユークライトはユークライト隕石としてこれまで報告されたことのない高い Sr 同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.700542$) を示し、全岩アイソクロンから大きく外れた。電子線プローブマイクロアナライザによる試料表面観察の結果、砂漠産隕石の組織中に地球上での風化作用により二次的に形成したと考えられる水酸化鉄や炭酸カルシウムが点在しているのが確認された。また、試料を硝酸洗浄した際の溶出液はいずれの試料においても非常に高い Sr 同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.703032 \sim 0.708088$) を示し、一方、その残渣は全岩よりも低い Sr 同位体比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.700041 \sim 0.701980$) を示したもののユークライトの全岩アイソクロンからは外れており、完全に汚染の影響を取り除くには至らなかった。現在、 ^{87}Rb – ^{87}Sr 壊変系に基づく年代学的データと本研究の分析過程で同時に得られる ^{135}Cs – ^{135}Ba 、 ^{138}La – ^{138}Ce 、 ^{146}Sm – ^{142}Nd 、 ^{147}Sm – ^{143}Nd 壊変系に基づく年代学的情報との比較を行っている。

Rb-Sr systematic of desert eucrites including terrestrial weathering products

*H. Hidaka¹, K. Sera² and S. Yoneda³ (¹Nagoya Univ., ²Hiroshima Univ., ³National Museum of Nature and Science)

○三澤 啓司¹、横山 立憲²、米田 成一²(¹ 国立極地研究所、² 国立科学博物館)

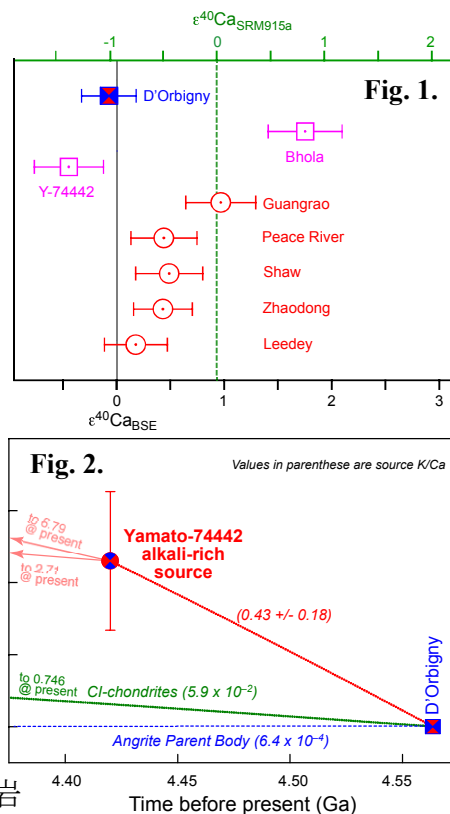
Marshall と DePaolo は、岩石の成因を探るうえで ^{40}K - ^{40}Ca 系が有用なトレーサーとなることを示し、初生比として $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 47.1487$ ($\equiv$ Bulk Silicate Earth) を提案した [1,2]。これまで Ca 同位体の基準となる物質が定まっていなかったため、文献値の比較にはしばしば困難がともなった。本研究では、標準試料 NIST SRM915a を測定し、 $^{42}\text{Ca}/^{44}\text{Ca} = 0.31221$ で規格化し exponential law [3] によって質量分別効果を補正することにより、 $(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{915a} = 47.1644 \pm 0.0035$ (95% CL) を得た。隕石全岩試料の $\epsilon^{40}\text{Ca}_{915a}$ は、Fig. 1 の上のスケールで表される ($\epsilon^{40}\text{Ca}_{915a} = [(^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{\text{sample}} / (^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca})_{915a} - 1] \times 10^4$)。ここで SRM915a の $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ から UC Berkeley と NMNS の laboratory bias を求め $\epsilon^{40}\text{Ca}_{\text{BSE}}$ を再計算すると、 $\epsilon^{40}\text{Ca}_{\text{BSE}}$ は Fig. 1 の下のスケールで表される。この結果は、[4] と調和的である。D'Orbigny アングライト全岩試料の Ca 同位体は放射起源成分が極めて少なく ($\text{K}/\text{Ca} = 6.4 \times 10^{-6}$) 始原的で、BSE の始原的 Ca 同位体組成と同一とみなせる (つまり $\epsilon^{40}\text{Ca}_{\text{BSE}} \equiv \epsilon^{40}\text{Ca}_{\text{D'Orbigny}}$)。

太陽系初期に形成したりザバーごとに K/Ca が異なれば、放射起源 ^{40}Ca の蓄積量も変わってくる。そこで T - $\epsilon^{40}\text{Ca}_{\text{D'Orbigny}}$ ダイアグラムを用いれば、起源物質のアルカリ分別を理解しやすい。Fig. 2 に示すように、角礫岩 LL コンドライト Yamato-74442 中の岩片の起源物質は、著しく K に富んだりザバー ($\text{K}/\text{Ca} = 0.43 \pm 0.18$) から形成された [5]。同一試料の Rb-Sr 系とあわせて考えると、中程度の揮発性元素が原始太陽系星雲から分離し保存され、後にコンドライト物質と混合したことが示唆される [5,6]。

References: [1] Marshall B.D., DePaolo D.J. (1982) *GCA* **46**, 2537–2545. [2] Marshall B.D., DePaolo D.J. (1989) *GCA* **53**, 917–922. [3] Russell W.A. et al. (1978) *GCA* **42**, 1075–1090. [4] Simon J.I. et al. (2009) *ApJ* **702**, 707–715. [5] Yokoyama Tatsunori et al. (2016) *submitted to EPSL*. [6] Yokoyama Tatsunori et al. (2013) *EPSL* **366**, 38–48.

Calcium isotopic evolution of planetary materials

*K. Misawa¹, Tatsunori Yokoyama² and S. Yoneda² (¹Natl. Inst. Polar Res., ²Natl. Mus. Nat. Sci.)



○小嶋 稔
(東京大学)

現今の地球惑星科学の教科書にも載っている基本的な定説の若干は、その根本的な土台が必ずしも実験的、理論的な検証を経て確立されたものではない。一見合理的に見えても、スペキュレーティブな仮説が互いに支えあって作り上げられた、言わばガラス細工の建物のような“定説”も見受けられる。こうした一例として私は以前から“火星隕石は火星から来た”と言う定説にかなりの疑問を持っていた。最近、火星隕石について本誌に出版された三河内さんの優れたレビュー（遊星人、2014）を読んだが、こうした疑問を拭えない。本稿ではこのような見地から“火星隕石”を見直してみたいと思う。

加えて、上記問題はたんに“火星隕石”のみならず、地球化学研究の根本的問題とも絡んでいる点にも議論したい。

“Martian meteorites” really came from Mars?

Minoru OZIMA (University of Tokyo)