

走査型透過 X 線顕微鏡を用いた 隕石・彗星塵有機物の μ -XANES 分析

藪田 ひかる^{*†}・George D. CODY^{*}・Conel M. O'D. ALEXANDER^{*}
A. L. David KILCOYNE^{**}・荒木 暢^{**}・Scott A. SANDFORD^{****}

(2009年1月31日受付, 2009年5月12日受理)

New development of the study on the early solar system history through μ -XANES analyses of cometary and meteoritic organic matter using scanning transmission x-ray microscope

Hikaru YABUTA^{*†}, George D. CODY^{*}, Conel M. O'D. ALEXANDER^{*},
A. L. David KILCOYNE^{**}, Tohru ARAKI^{**,***} and Scott A. SANDFORD^{****}

* Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road,
Washington DC 20015, USA

** Advanced Light Source, 1 Cyclotron Road, MS7 R0222,
Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720-8225, USA

*** Toyota Central R&D Labs, Inc., 41-1, Aza Yokomichi, Oaza Nagakute,
Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-ken, 480-1192, Japan

**** NASA Ames Research Center,
Astrophysics Branch Mail Stop 245-6 Moffett Field, CA 94035, USA

† Present address; Department of Earth and Space Science, Osaka University,
1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

Synchrotron-based soft X-ray micro analysis is a powerful technique for the quantitative molecular characterization of submicron-sized organic samples without damage. Recent development of X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectroscopy using Scanning Transmission X-ray Microscope (STXM) has enabled the comprehensive study on the chemical history of the early solar system as recorded in organic molecules ranging from the most primitive to altered extraterrestrial materials. In this review paper we describe our two achievements: one is the results of STXM μ -XANES analyses performed on organic-containing particles extracted from 81P/Wild 2 cometary dust tracks collected by the Stardust comet sample return mission. The XANES spectra have revealed highly complex organic structures with a large heterogeneity in heteroatom content and different functional groups, suggesting that the comet organics may have multiple precursors. Another result is the molecular spectroscopic data on meteoritic organic matter spanning various chondrite classes, groups, and petrologic types, using carbon XANES spectroscopy. The sample analyses and the kinetics through heating experiment have

* Carnegie Institution of Washington,
5251 Broad Branch Road, Washington DC
20015 USA

† 現在, 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学
専攻
〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1

shown that the intensity of $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton derived from highly conjugated sp^2 carbon in the type 3+ chondritic organic matter appears to quantitatively determine the parent body metamorphism.

Key words: XANES, STXM, Chondrite, Comet particle, Carbon, Organic matter, Early solar system

1. はじめに

有機物(有機化合物)とは、炭素(C)を骨格とし、主に水素(H)、窒素(N)、酸素(O)原子が多様に化学結合した「分子」である。有機物の化学進化の観点から太陽系の起源を理解するには「どのような種類の分子が、どれくらい存在するか」の理解が土台となる。地上の実験室で展開されるこれまでの地球外有機物研究では、始原的な炭素質コンドライトから抽出された様々な有機分子の種類、量、分布、同位体組成を、クロマトグラフィー、質量分析、核磁気共鳴(NMR)などの化学分析法を使って明らかにしてきた。個々の研究については諸総説をご覧いただきたい(例えば Cronin and Chang, 1993; Sephton, 2002; Pizzarello *et al.*, 2006; 藪田, 2008)。これらの研究によって、分子雲から太陽系が誕生する過程で単純な分子からより複雑な分子が形成されるための反応機構に関する重要な手がかり、また隕石母天体上で有機分子が進化する要因となった種々の化学作用についての豊富な知見が与えられた。

さらに最近では、種々の微小分析技術の発展と共に、有機物の化学特徴の不均一性や多様性を検出することが可能になり、太陽系の起源や進化について従来の研究では得られなかった情報を引き出すことができるようになった。微小分析を利用した地球外有機物研究では、例えば SIMS や nanoSIMS による同位体比測定が比較的早い段階から行われており、太陽系が誕生する前に形成された有機物の一部が、原始太陽系星雲や隕石母天体で起こった変成過程の影響を受けることなく、当時のままの同位体組成を保持した可能性が報告されている(例えば Messenger, 2000; Floss *et al.*, 2004; Busemann *et al.*, 2006; Nakamura-Messenger *et al.*, 2006)。

軟 X 線領域の放射光を励起線とした走査型透過 X 線顕微鏡(Scanning Transmission X-ray Microscope, STXM)(Kilcoyne *et al.*, 2003)は、スポットサイズが30~40 nm の X 線集束単色ビームを発生する、1990年代に開発された新しい有機微小分析法であ

る。STXM の高い空間分解能とエネルギー分解能から、物質のサブミクロン領域における C, N, O の $1s$ 吸収端近傍構造(X-ray absorption near edge structure, XANES)スペクトルを取得でき、「どのような種類の分子(化学結合)が、どれくらい存在するか」を評価することができる。したがって、本手法は、物質を構成する有機物の不均一性・多様性を分子レベルで解明できる利点を持ち、初期太陽系で起こった様々な化学反応を理解する上で強力な構造分析法といえる。我々著者らは近年、この STXM μ -XANES を用い、81P/Wild 2 彗星塵に含まれる有機物の分子的不均一性を明らかにした(Cody *et al.*, 2008 a)。また、隕石有機物の研究では、グラフェン構造に由来する sp^2 炭素の軟 X 線吸収特性に注目し、母天体上における熱変成の最高温度を評価した(Cody *et al.*, 2008 b)。本論文では、この2つの成果について総括的に解説する。

2. 81P/Wild 2 彗星塵粒子の STXM μ -XANES 分析

NASA が先導した81P/Wild 2 彗星塵サンプルリターン計画「STARDUST」では、地上での化学分析の一環として有機物分析も行われた。太陽系で最も始原的かもしれない物質、つまり太陽系が形成された根本となる分子雲成分とのつながりがある物質の有機化学を解明するための研究が実施された。

2.1 試料

STARDUST 探査機の回収器から抽出された彗星塵粒子は、エポキシあるいは硫黄に包埋された後、ウルトラミクロトームで厚さ120~140 nm の薄片に調製され、アモルファス C または SiO 支持膜付 TEM 観察用グリッドに乗った状態で STXM μ -XANES 分析用に配分された。本研究では、30を超える彗星塵粒子の STXM μ -XANES 分析を、ローレンスバークレー国立研究所, Advanced Light Source (ALS) ビームライン5.3.2.で行った。そのうち有機物が検出された8試料(No. 1~8)(Table 1)の分析結果について述べる。

Table 1 Sample designations for comet 81P/Wild 2 particles analyzed in this study (Cody *et al.*, 2008 a).

Sample nomenclature consists of Generic (a name of the parent aerogel cell [C-] or a loose aerogel chip [FC-]), Track (an impact track number), Grain (number of individual grain extracted from a given track), and Mount (number of further subdivided, specific grains in a TEM grid). Reproduced by permission from Meteoritics & Planetary Science, ©2008 by the Meteoritical Society.

Sample No.	Generic	Track	Grain	Mount	Medium
1	FC12	16	1	10	Epoxy
2	C2054	35	16	4	Epoxy
3	C2115	22	1	5	Sulfur
4	C2054	35	10	10	Sulfur
5	C2054	35	8	8	Sulfur
6	C2044	36	1	1	Sulfur
7 ^a	FC9	13	1	8	Sulfur
8 ^a	FC9	13	1	8	Sulfur

^aThese are different slices of the same particle, with significantly different cross sections and positions on the grids.

2.2 81P/Wild 2彗星塵粒子の XANES スペクトル

2.2.1 C-XANES

Fig. 1に, Wild 2彗星塵粒子試料 (Nos. 1~8) の Carbon (C)-XANES スペクトルを示す。また, 比較のために, 炭素質コンドライト (Allende (CV 3), EET 92042 (CR 2)) から分離した不溶性有機物と, 無水惑星間塵 (Interplanetary dust particle, IDP) (L2011 R11; Flynn *et al.*, 2003) の C-XANES スペクトルを併示した。ピーク帰属には, 既知の有機化合物の電子エネルギー損失分光 (EELS) スペクトル (Hitchcock and Mancini, 1994; Hitchcock, 2003), および高分子の STXM データベース (Dhez *et al.*, 2003) を用いた。EELS は, 電子線を固体内電子準位の励起源として用いる点, 入射電子のエネルギーが失われる量を測定する点で XANES とは異なる手法であるが, 内殻励起された電子が原子の外殻の空位軌道へ遷移する点では XANES と等価と考えてよい。ピーク帰属を対応させることができる。

まず, 彗星塵粒子間で比較すると, 試料毎に異なるスペクトルが得られている。例えば, 試料 Nos. 2, 3 のスペクトルでは, アミド基 ($\text{NH}_2(\text{C}^*=\text{O})\text{C}$) ($*$ を付記した炭素原子の内殻電子励起) を示す鋭いピーク d が検出された一方で, 試料 Nos. 4, 5, 6 のスペクトルでは, 287.5 eV に脂肪族炭素 ($\text{CH}_2\text{-C}$) の存在を示す顕著なピーク c が検出された。ピーク c は, 彗星塵固有の脂肪族炭素の他に, 彗星塵の捕獲材として使われたシリカエアロジェル (空孔率が99.8%の多孔質シリカ) 由来のメチル基 (Si-CH_3) も含んでいるかもしれない。試料 No. 5 のスペクトルではカルボ

ニル基 ($\text{OR}(\text{C}^*=\text{O})\text{C}$) を示すピーク e も検出された。試料 Nos. 7, 8 のスペクトルでは芳香族炭素 ($\text{C}^*=\text{C}$, ピーク a), ニトリル基 ($\text{C}^*\equiv\text{N}$, ピーク b), カルボニル基が類似した分布パターンで検出された。試料 No. 1 のスペクトルはどの試料とも異なり, 289.3 eV 付近に検出された幅広いピーク f はおそらくアルコールかエーテル基 ($\text{C}^*\text{H}_x\text{-OR}$), あるいは尿素基 ($\text{NH}_2(\text{C}^*=\text{O})\text{OR}$) の存在を示すと推測される。

また, エポキシに包埋された彗星塵粒子の X 線透過像から, 薄片作成時にエポキシに可溶性成分 (Soluble phase, SP) が粒子から周辺に浸出したと考えられる領域が見つかった (Cody *et al.*, 2008 a; 本論文では図示せず)。この領域の C-XANES スペクトルではカルボニル基やエーテル, アルコール基が主要なピークであった。このスペクトルパターンはエポキシやシリカエアロジェルのものとは異なっていたので, それらからの汚染ではなく, おそらく彗星塵に固有の成分であると考えられる。

Wild 2彗星塵粒子, 炭素質コンドライトの不溶性有機物, および無水 IDP L2011 R11 の C-XANES スペクトルを比較すると, Wild 2彗星塵粒子の有機物の方が芳香族炭素の割合が低い (Fig. 1)。その一方で, Wild 2彗星塵粒子, EET 92042隕石, L2011 R11 のいずれも, ニトリルとカルボニルのピーク強度が比較的高いという共通点が見られた。

2.2.2 N-, O-XANES

Nitrogen (N)-XANES スペクトルは, C-XANES スペクトルに相補的な情報に加え, 含窒素官能基の分布に関するより詳しい情報を提供する。試料 Nos. 2, 3 の N-XANES スペクトル

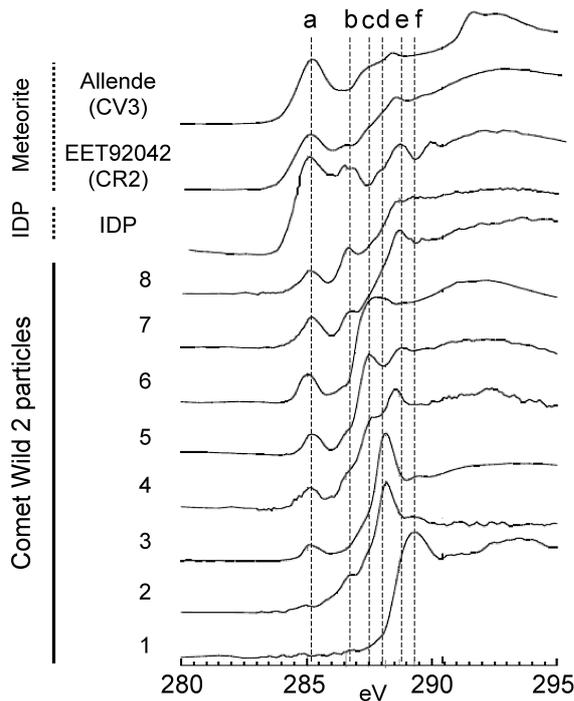


Fig. 1 C-XANES spectra of organics associated with Comet 81P/Wild 2 particles. Included for comparison are spectra of an anhydrous IDP (L2011 R11) and insoluble organic matter isolated from CR2 (EET 92042) and CV3 (Allende) chondrites. Peaks corresponding to specific functional groups are indicated with letters a-f. a: $1s-\pi^*$ transition at ~ 285 eV for aromatic carbon, b: $1s-\pi^*$ transition at ~ 286.7 eV for nitrile, c: $1s-3p/s^*$ at ~ 287.5 eV for aliphatic carbon, d: $1s-\pi^*$ transition at ~ 288.2 eV for carbonyl carbon in amide moieties, e: $1s-\pi^*$ transition at ~ 288.5 eV for carbonyl carbon in carboxyl or ester moieties, f: $1s-3p/s^*$ transition at ~ 289.5 eV for alcohol or ether moieties (Cody *et al.*, 2008 a). Reproduced by permission from Meteoritics & Planetary Science, ©2008 by the Meteoritical Society.

(Fig. 2) では、401.4 eV で比較的顕著なピーク i が検出されたが、これはアミド基 ($N^*H_x(C=O)C$) の存在を示すもので、同一試料の C-XANES スペクトルでアミド基のピークが検出された結果と調和的である。試料 No. 2 では、399~400 eV 付近に 2 つのピーク g と h が検出され、それぞれイミン ($C=N^*$)、ニトリル ($C\equiv N^*$) 基の存在を反映している。一方で試料 Nos. 1, 5, 8 では、 ~ 398 eV からイオン化閾値の ~ 405 eV にかけて、連続した X 線吸収による幅広

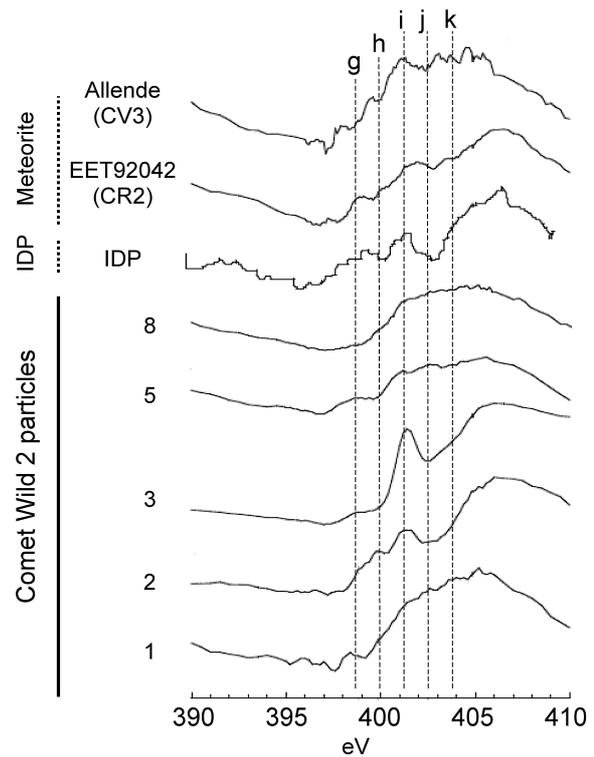


Fig. 2 N-XANES spectra obtained of organics associated with 81P/Wild 2 particles. Included for comparison are a spectrum of an anhydrous IDP (L2011 R11), and insoluble organic matter isolated from meteorites, CR2 (EET 92042) and CV3 (Allende). Peaks corresponding to specific functional groups are highlighted with the letters g - k. g: $1s-\pi^*$ transition at ~ 399 eV for imine, h: $1s-\pi^*$ transition at ~ 400 eV for nitrile, i: $1s-\pi^*$ transition at ~ 401.4 eV for amidyl nitrogen, j: $1s-\sigma^*/3p$ transition at ~ 402.5 eV for amino nitrogen, k: $1s-\sigma^*/3p$ transition at ~ 403.5 eV for urea (Cody *et al.*, 2008 a). Reproduced by permission from Meteoritics & Planetary Science, ©2008 by the Meteoritical Society.

い N-XANES スペクトルが得られた (Fig. 2)。エネルギー吸収の近い含窒素官能基が試料中に混在していることが推測できる。特に、イオン化閾値に近いエネルギー値で吸収が高かったため、アミノ ($C-N^*H_x$, ピーク j)、尿素 ($CO-N^*H_x$) あるいはカルバモイル ($R-N^*H(CO)OR'$, ピーク k) 基といった官能基が、イミン、ニトリル、アミド基の割合よりも多いことが示唆される。

EET 92042 隕石と無水 IDP L2011 R11 の N-

XANES スペクトルは、イミン、ニトリル、アミド基のピークが検出された点で類似するが、アミノ基の吸収に相当するエネルギー範囲で、EET 92042 隕石では吸収が認められ、L2011 R11 では吸収に乏しいという違いがある。この点で、試料 No. 2 の N-XANES スペクトルは L2011 R11 に、試料 No. 5 の N-XANES スペクトルは EET 92042 隕石に類似している。

彗星塵粒子試料の O-XANES スペクトルでは 532 eV 付近にカルボニル (O-C=O^*) のピークが現れるのみだったので、C-XANES スペクトルでカルボニルが同定されたことを確認するために用いられた。

一部の C-, N-XANES の結果からは、彗星塵と隕石および惑星間塵の有機物との間に類似点が見られ、互いに共通する前駆分子を持つ可能性が示された。

2.3 81P/Wild 2 彗星塵粒子の元素組成と不均一性

2.3.1 N/C vs. O/C データ解析には、Henke *et al.* (1993) の質量吸収係数データベースを用い、C, N, O, Si の各質量吸収係数から得られる吸収係数曲線を、各彗星塵試料の C-, N-, O-XANES スペクトルを足し合わせたものにフィッティングさせた。Si の吸収係数曲線を加えたのは、試料の XANES スペクトルにシリカエアロジェル由来の Si と O が寄与しているからである。スペクトルフィッティングから C, N, O, Si のそれぞれが寄与する割合を求め、元素組成を求めた。得られた元素組成から、エポキシとシリカエアロジェル ($\text{SiO}_{2.13}$) による O の寄与を差し引き、最終的に彗星塵に固有の元素組成を見積もった。Fig. 3 に各彗星塵粒子の N/C-O/C 比プロットを示す。タイプ 1-3 コンドライトの不溶性有機物 (Alexander *et al.*, 2007) と無水 IDP L2011 R11 (Feser *et al.*, 2003) の比も併せて示した。

Fig. 3 より、いずれの Wild 2 彗星塵粒子の N/C 比もコンドライト隕石中の有機物の値より大きいことが分かる。C-, N-XANES スペクトル (Figs. 1, 2) から明らかになったように、Wild 2 彗星塵粒子の有機物は窒素に富む官能基を多種含むことを定量的に明示した結果といえる。

一方で、Wild 2 彗星塵粒子の O/C 比は、コンドライト隕石中の有機物の値より高いもの (試料 Nos. 1, 4, 5) もあれば、同等のもの (試料 Nos. 2, 3, 7, 8) もあった。そして、殆どの彗星塵粒子試料の O/C 比が無水 IDP L2011 R11 の O/C 比よりも低かった (Fig. 3)。もし、無水 IDP が彗星起源の成分を含んでいると仮定するならば (Brownlee *et al.*, 1995;

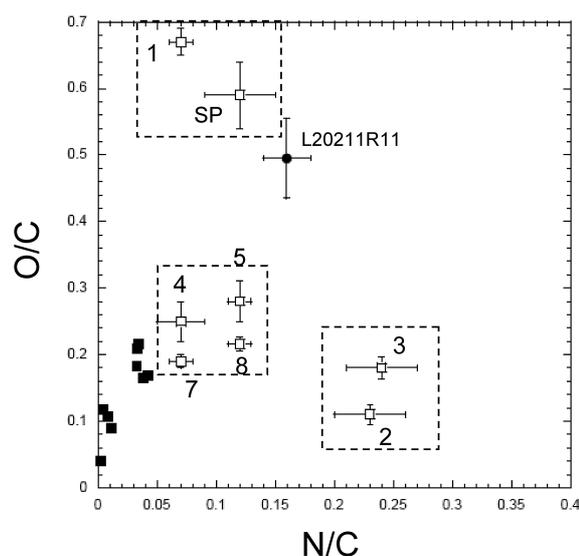


Fig. 3 Atomic N/C versus O/C derived from C-, N-, and O-XANES of organics associated with 81P/Wild 2 particles (\square). Included are elemental data for meteoritic organic matter isolated from types 1, 2, and 3 chondrites (\blacksquare) and the anhydrous IDP L2011 R11 (\blacklozenge) (Cody *et al.*, 2008 a). Reproduced by permission from Meteoritics & Planetary Science, ©2008 by the Meteoritical Society.

Rietmeijer, 1998), この O/C 比の結果は、エアロジェルが彗星塵を捕獲した時の衝撃エネルギーによって塵中の有機物に変成し、O の割合が減少したと解釈することができるだろう。しかし、無水 IDP は大気圏突入時に熱変成を経験している (Flynn *et al.*, 2003; Keller *et al.*, 2004) ことに留意すると、L2011 R11 の O/C 比は二次的に生じた O を含むのもかもしれない。Wild 2 彗星塵粒子の N/C, O/C 比は、1 P/Halley 彗星の CHON 粒子の値 (O/C=0.2, N/C=0.04) (Kissel and Kruger, 1987) よりも高かった。1 P/Halley 彗星は 100 回以上も太陽を周回した結果、太陽熱による加熱をより受けた天体と考えられているので、酸素、窒素に富むもとの成分が熱によって失われた結果の表れであるかもしれない。

Wild 2 彗星塵粒子に含まれる有機物の元素組成が、果たして固有のものであるか試料捕獲時の二次的な影響によるものかを判別することは、現段階では難しい。そうはいつても、ある単一の有機物が熱的变化を受けると、その元素組成の変化はある傾向を持った軌跡を表し (例えば、隕石有機物; Alexander *et al.*, 2007), Fig. 3 のように散らばった分布にはならない

のが一般的である。むしろ、Figs. 1, 2, 3で明らかとなった試料間の分子的不均一性は鉱物学 (Brownlee *et al.*, 2006), 化学 (Flynn *et al.*, 2006; Sandford *et al.*, 2006), 同位体 (McKeegan *et al.*, 2006) 的不均一性と調和的であり, Wild 2彗星塵に固有な特徴といえるようである。特に, 窒素と酸素を含む官能基の種類と割合に多様性が見出されたことから, Wild 2彗星塵粒子中の有機物は複数の異なる前駆物質を持つ可能性が考えられる。例えば, 彗星塵粒子試料 No. 1が比較的単純なポリマーに見られるような官能基組成を有し, 他の試料とかけ離れている点に注目してみると (Fig. 1), その分子構造はホルムアルデヒドあるいはホルムアルデヒドと尿素の重合体に由来するポリオキシメチレンに似たものであるかもしれない。

彗星塵粒子試料から検出されたこれらの有機物は, 彗星の形成過程で生じたのだろうか, それとも彗星塵の捕獲時に低分子量の前駆物質が反応して生じたのだろうか。この問いに答えるためには, さらに多くの試料を調査する必要があるだろう。

2.3.2 彗星塵粒子内での不均一性 前述の通り, IDP や隕石有機物では, 同一試料中のサブミクロン領域で同位体比の空間的不均一性が検出されている (e.g., Keller *et al.*, 2004; Busemann *et al.*, 2006)。Wild 2彗星塵粒子の同位体分析でも, 試料内における H/D や $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ の不均一性が明らかとなった (McKeegan *et al.*, 2006)。Wild 2彗星塵粒子の

XANES 分析では, 同じ粒子から得られた2つの異なる薄片を試料 Nos. 7, 8として測定している。両試料の C-, N-XANES スペクトルは互いに似ていたが, 全く同じという訳ではなかった (Figs. 1, 2), 同一の Wild 2彗星塵粒子中の有機物の分子構造もまた, 微小なスケールにおいて不均一である可能性がある。

このような試料内での不均一性が Wild 2彗星塵粒子の XANES 分析で最も著しく確認されたのは試料 No. 5であった。Fig. 4 a に, STXM で得られた, 試料 No. 5 の X 線吸光度画像を示す。1つの粒子内で吸光度に違いが見られ, 特に中央部 (Center Band) で吸収がとて高くなっている。吸光度の違いは彗星塵の有機構造的な違いであるというよりは, 炭素の密度もしくは有機物とエアロジェルの混合度の違いが関係しているのだろう。そこで, 試料 No. 5 の全体部 (Whole Particle), Center Band, 周辺部 (“Lobe” Region) の C-, N-, O-XANES 分析を行い, スペクトルフィッティングから Si/C 比を見積もったところ, Center Band で Si/C = 0.88, Lobe Region で Si/C = 0.51であった。よって吸光度の違いはシリカの含有量の違いによることが証明されたのだが, 本研究ではさらに, N/C 比と O/C 比も Center Band と Lobe Region で異なることが分かったのである (Fig. 4 b)。Center Band の方が Lobe Region よりも N/C 比が高い。Fig. 5 に Center Band と Lobe Region の C-, N-

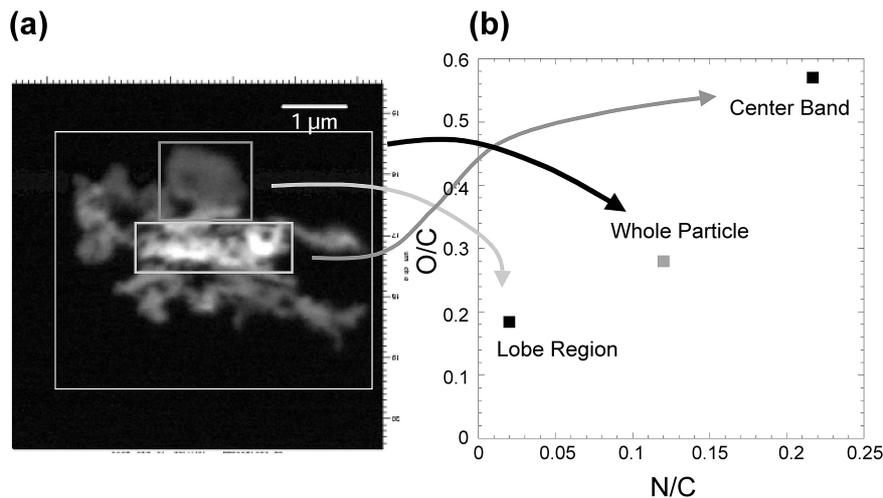


Fig. 4 a) An optical density image on the carbon (1 s) absorption edge of sample No. 5. b) Elemental data (N/C and O/C) from the “lobe region” and the “center band” (Cody *et al.*, 2008 a). Reproduced by permission from Meteoritics & Planetary Science, ©2008 by the Meteoritical Society.

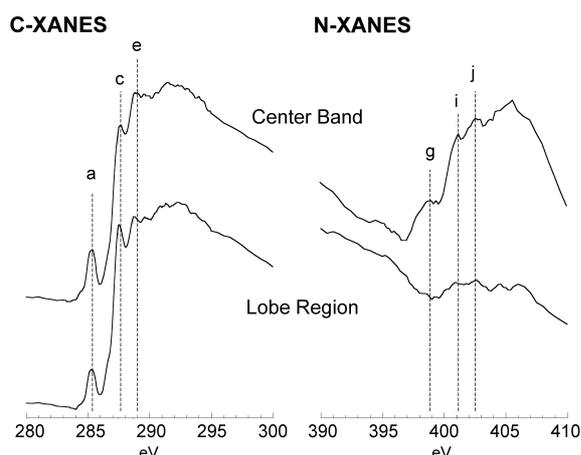


Fig. 5 a) C-XANES spectra of sample No. 5 “lobe” (bottom) and “center band” (top). b) N-XANES spectra of sample No. 5 “lobe” (bottom) and “center band” (top) (Cody *et al.*, 2008 a). Reproduced by permission from Meteoritics & Planetary Science, ©2008 by the Meteoritical Society.

XANES スペクトルをそれぞれ示す。2つの領域において C-XANES スペクトルはほとんど違いが見られないが、N-XANES スペクトルは非常に異なっていた。その違いはスペクトルの相対強度だけでなく、イミンやニトリルなどの、不飽和結合を持つ含窒素官能基（ピーク g）が Center Band では存在するが Lobe Region では存在しないという点にも見出された。

試料 No. 5 以外の彗星塵粒子試料も調べると、N/C 比と Si/C 比との間に相関性はなかった。試料 No. 5 のような含窒素官能基の不均一性はこれまでの地球外有機物研究では検出されなかったものであり、その起源について今後の解明が進められる。

3. Type 3+コンドライト有機物による母天体熱変成の温度評価

コンドライト隕石が岩石学的タイプごとに細分類されているのは、初期太陽系で起こった熱変成の結果である。これらの岩石学的分類を熱変成イベントの温度履歴に位置付けることにより、ダスト付着過程や母天体内部構造、あるいは微惑星の大きさや熱源の評価に関する重大な知見がこれまでも提示されてきた。しかしながら、コンドライトの多くが非平衡な隕石であるため、それらの変成度を評価するのは容易でない。例えば CV 3 コンドライトの Allende 隕石が経験した最高温度については、その鉱物・化学分析などから決

定された値は 325°C (Rietmeijer and Mackinnon, 1985) から 600°C (Huss and Lewis, 1994) までと非常に幅広い。本章では、隕石有機物の軟 X 線吸収特性による母天体熱変成の温度評価について述べる。

3.1 試料

試料には、様々な隕石グループおよび岩石学的タイプ (1~4) に属する 25 種のコンドライト隕石が用いられた (Table 2)。CsF/HF 溶液を用いて (Cody *et al.*, 2002) 各隕石粉末から分離、精製された不溶性有機物は、2.1. で先述した方法と同様に薄片に調製され、SiO 支持膜 TEM 観察用グリッドに用意された。

3.2 Type 3+コンドライト隕石有機物の C-XANES スペクトル

Fig. 1 に見られたように、C-XANES スペクトルでは、各官能基に由来する $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移は比較的低エネルギーの低い $285 \sim 290$ eV の範囲で検出され、イオン化閾値 (~ 290.5 eV) を越えた高エネルギー領域では特徴のない幅広い吸収が見られるのが一般的である。しかし、例外的に、高度に共役した sp^2 炭素の直線あるいは平面構造の C-XANES スペクトルでは、 $1s \rightarrow \sigma^*$ への遷移を表す Frenkel-type 励起子 (exciton) の鋭い吸収ピークが 291.63 eV に現れる (Ma *et al.*, 1993; Brühwiler *et al.*, 1995)。例えばグラフェンシートが代表的な分子構造である。それを基本構造に持つグラファイトやカーボンナノチューブの C-XANES スペクトルで $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton は検出される。また、非晶質のガラス状炭素にも $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton は検出されることが知られている (Cody *et al.*, 2008 b)。

Fig. 6 a は、タイプ 3 以上の (3+) コンドライトから分離された不溶性有機物の C-XANES スペクトルで $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton が検出されたことを示している。Fig. 6 b は Fig. 6 a を微分したスペクトルで、 $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton のピーク強度がより明瞭に確認できる。一方で、タイプ 3+コンドライトのうち最も始原的な Semarkona (LL 3.0), ALHA 77307 (CO 3.0) 隕石、およびタイプ 1, 2 コンドライトの C-XANES スペクトルでは、 $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton はほとんど認められなかった。本研究では、Fig. 6 b の微分スペクトルにおけるグラファイトの $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton 強度を 100%、EET 92042 (CR 2) 隕石の $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton 強度 (最小) を 0% として正規化し、全 25 種の隕石有機物について $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton 強度を見積もった (Table 2)。

Table 2 Sample ID, 1 s- σ^* intensities, and estimated temperatures (Cody *et al.*, 2008 b).
Reproduced by permission from Meteoritics & Planetary Science, ©2008 by the Meteoritical Society.

Sample No.	Meteorite name	Abbreviation	Meteorite group	% Exciton intensity	$T_{\text{EFF}}^{\circ}\text{C}$	T^a $^{\circ}\text{C}$ literature
1	EET92042	E92	CR2	0.0	~ 0	
2	Bells	Bel	CM2	0.8 \pm 2.2	77 \pm 93	
3	Murchison	Mur	CM2	1.1 \pm 1.5	96 \pm 65	
4	Orgueil	Org	CI1	1.2 \pm 1.7	101 \pm 68	
5	Tagish Lake	Tag	C2	1.8 \pm 1.4	129 \pm 46	
6	GRO95577	G95	CR1	3.0 \pm 2.5	171 \pm 64	
7	ALHA77307	A773	CO3.0	4.2 \pm 1.8	203 \pm 41	~ 200
8	Semarkona	Sem	LL3.0	4.2 \pm 2.6	203 \pm 58	200 - 260
9	MET00452	M452	LL3.05	4.2 \pm 3.3	203 \pm 70	
10	Y86720	Y86	CM Heated	7.1 \pm 2.4	265 \pm 42	^b 400 - 850
11	Kaba	Kab	CV3.1	13.8 \pm 2.5	371 \pm 34	300 - 400
12	Vigarano	Vig	CV3.1/3.4	17.1 \pm 1.2	415 \pm 25	300 - 400
13	Krymka	Kry	LL3.1	17.2 \pm 1.9	416 \pm 31	
14	Mokoia	Mok	CV3.2/3.6	17.7 \pm 1.7	423 \pm 29	300 - 400
15	ALHA77003	A770	CO3.5	17.9 \pm 4.3	425 \pm 56	475 - 540
16	Leoville	Leo	CV3.1/3.4	18.6 \pm 3.8	434 \pm 50	~ 250
17	MET00489	M489	L3.6	18.7 \pm 3.1	435 \pm 42	
18	Kainsaz	Kai	CO3.2/3.6	20.2 \pm 1.8	453 \pm 29	~ 300
19	WSG95300	W953	H3.3	21.1 \pm 3.9	464 \pm 50	
20	Tieschitz	Tie	H/L3.6	21.3 \pm 2.6	467 \pm 36	
21	Chainpur	Cha	LL3.4	22.7 \pm 5.3	483 \pm 63	
22	Bishunpur	Bis	LL3.15	28.8 \pm 2.6	551 \pm 34	300 - 350
23	Allende	All	CV3.2/>3.6	29.1 \pm 1.3	554 \pm 25	325 - 600
24	Isna	Isn	CO3.7-3.8	43.2 \pm 3.1	700 \pm 37	480 - 700
25	Indarch	Ind	EH4	68.0 \pm 4.5	948 \pm 50	~ 640
G	Graphite	Gr		100.0		

^a Mineralogical and geochemical T estimates, Huss *et al.* (2006) and references therein.

^b Y86720 is a heated CM, T_{EFF} estimates are derived from mineral alteration kinetics (Akai, 1992).

3.3 1 s- σ^* exciton の強度と母天体熱変成との関係

Table 2に見られるように、1 s- σ^* exciton の強度は、隕石中の不溶性有機物が経験した母天体熱変成の度合いと関係している可能性が高い。1 s- σ^* exciton 強度を、鉱物・化学的に見積もられた母天体変成の最高温度に対してプロットしてみると (Fig. 7), 熱変成を経験していないタイプ1, 2コンドライトの不溶性有機物はグラフの原点近くに集まったが、タイプ3+コンドライトの不溶性有機物については、1 s- σ^* exciton 強度と母天体変成温度との間には明らかな相関があった。

そこで本研究では、1 s- σ^* exciton の強度が母天体上の熱変成の度合いを反映する“温度計”となりうるかどうかを検証するため、Murchison 隕石 (CM 2) の不溶性有機物を600°C, 1000°C, 1400°Cで各10秒間加熱した。その結果、Murchison 隕石の1 s- σ^* exciton 強度は温度の上昇に伴い高くなり、CV 3.1コンドライトの1 s- σ^* exciton 強度に近づいた。さらに

様々な温度 (600°C, 800°C, 1000°C), 時間 (100 s-10¹²s) で加熱実験を行ったところ、Fig. 8に示したように、各加熱温度について1 s- σ^* exciton の強度と加熱時間の間に直線関係が得られた。1 s- σ^* exciton 強度の温度依存性変化係数を ξ とすると、Fig. 8より次式が与えられる；

$$\ln \xi = A + E_A^* / RT \quad (1)$$

T は温度, $A = 1.504$, $E_A^* = \sim 18$ kJ である。ここでもし、母天体上で10⁷年間等温過程が続いたと仮定し (Brearley and Jones, 1998), Fig. 8より各隕石が経験した有効温度 T_{EFF} を求めると、例えば Allende 隕石の T_{EFF} は $\sim 893^{\circ}\text{C}$ となり (Fig. 7の曲線A), 過去の研究で評価された最高温度 (600°C, Huss and Lewis, 1994) よりも非常に高くなってしまふ。この過剰評価は、実際の母天体環境と単純な実験系との明らかな相違から生じると考えられる。そこで本研究では、母天体が経験した温度について過去に報告されている値に基づき(1)式を較正することにした。例え

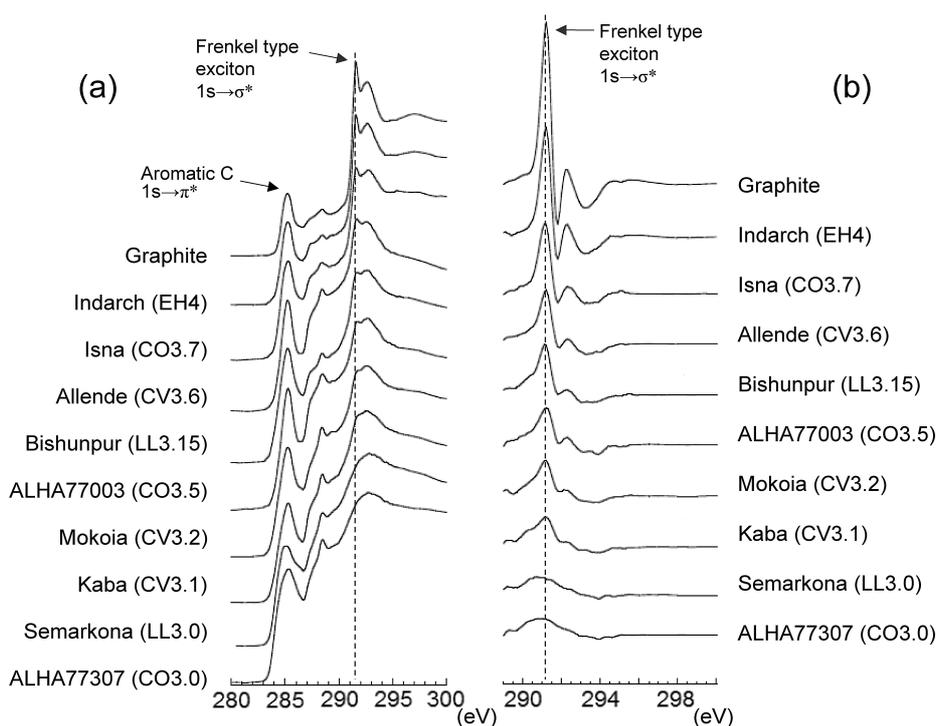


Fig. 6 (a) C-XANES spectra of type 3+ chondrites spanning the CO, CV, Ordinary, and enstatite chondrite groups. A reference spectrum of graphite is included on top. (b) The first derivative of the C-XANES spectra (from 289 to 300 eV) (Cody *et al.*, 2008 a). Reproduced by permission from Elsevier.

ば、Fe/Mg 拡散プロファイルを用いて評価された Allende 隕石の T_{EFF} 値 (327°C; Weinbruch and Müller, 1994) を本研究に適用すると、(1)式で $A = 3.263$ となり Fig. 7 の曲線 C が得られる。しかしこの評価では、ほとんどの隕石が、過去の研究で評価された最高温度よりもかなり低く見積もられた (Fig. 7)。

そこで今度は、オリビン/スピネル間元素分配に基づく普通コンドライト (タイプ3~6) の温度決定法 (Wlotzka, 2005) を使って(1)式を較正した。本研究で用いた試料のうち Isna 隕石 (CO 3.8) を電子プローブマイクロアナライザー (JEOL 製, Superprobe) で測定し、オリビン-スピネル間の Fe/Mg 分配係数 K_D ($(\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{olivine}}/(\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{spinel}}$) とスピネル中の Cr/(Cr+Al) 比を求め、Wlotzka の式にしたがい両者の値をプロットした結果、それらは 700°C の等温線上に位置した。この結果は Wlotzka (2005) が複数の普通コンドライト (タイプ3.7~3.9) についた見積もった温度範囲 (625~745°C) に一致した。したがって本研究では、Isna 隕石が経験した温度を 700°C と仮定した上で(1)式の較正を行い ($A = 2.26$), Fig. 7

の曲線 B を得、 $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton 強度から各隕石の T_{EFF} を求めた (Table 2)。

その結果、見積もられた T_{EFF} の値の多くが、鉱物・化学的に見積もられた値の範囲内に良くおさまった (Table 2)。特に、 $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton 強度の高いタイプ3+コンドライトの方が、その強度が低いタイプ1, 2コンドライトに比べて正確性が高いようである。また、Fig. 8 から分かるように、 $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton の強度変化は対数線形の反応速度を表しているため、仮に母天体で熱変成が起こった期間が 10^6 年であっても、 10^8 年であっても、 T_{EFF} の見積もりは 30°C ぐらいしか誤差が生じないことも指摘しておきたい。ただし、Yamato 86720 隕石のように短期的な熱変成を経験した CM コンドライトについては、他の隕石とは異なる熱変成メカニズムを考慮する必要がある。例えば、有機物の $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton 強度による評価と鉱物学的評価の比較から、衝撃による熱変成と母天体内部で起こる熱変成との区別が可能になるかもしれない。

3.4 $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton 強度が示す有機構造変化

コンドライト隕石中の不溶性有機物の C-XANES

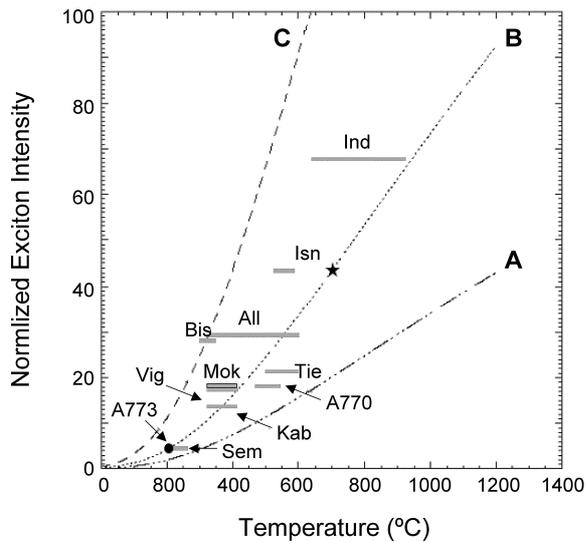


Fig. 7 The correlation between normalized exciton intensity (%) and various estimates of temperature (gray bars). Included is a single estimate for a temperature of Isna (black star) employing Fe/Mg partitioning between olivine-spinel grains. The petrologic type 1 and 2 chondrites in this study all fall into the gray region at the origin of the plot. Curves A, B, and C plot the predicted relationship between exciton intensity and temperature derived from the thermo-kinetic experiments. Curve A uses as determined kinetic parameters. Curves B and C are calibrated assuming that Isna's $T_{\text{EFF}} = 700^\circ\text{C}$ and Allende's $T_{\text{EFF}} = 325^\circ\text{C}$, respectively (Cody *et al.*, 2008 b). Reproduced by permission from Elsevier.

スペクトルにおける $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton のピーク強度の変化から、母天体での熱変成の進行に伴い、隕石有機物中の高度に共役した sp^2 炭素が平面方向に増大することが明らかとなった。本研究ではまた、幾つかのタイプ3+コンドライトの不溶性有機物の固体 ^{13}C NMRスペクトルで常磁性シフトを確認している (Cody *et al.*, 2008 b)。常磁性シフトは π 電子系を持つ電気伝導体の有機分子によく見られる (Rybaczewski *et al.*, 1976)。タイプ3+コンドライトの不溶性有機物では、この常磁性シフトと C-XANES の $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton 強度との間に直線関係が得られたので、熱変成を経験した有機物ほどその電子構造は絶縁性から導電性へ変化することが考えられる。また、隕石有機物の X 線回折では、 $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton の強度に関わらず、どの試料もガラス状炭素に見られるような幅広いスペクトル

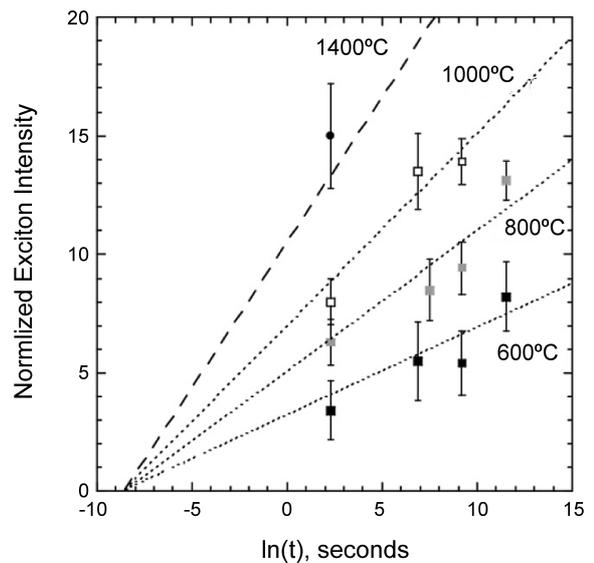


Fig. 8 The experimentally observed Log-linear time-temperature development of the $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton in insoluble organic matter from IOM upon heating to 600 (■), 800 (■), and 1000 (□) $^\circ\text{C}$ for various times (Cody *et al.*, 2008 b). Reproduced by permission from Elsevier.

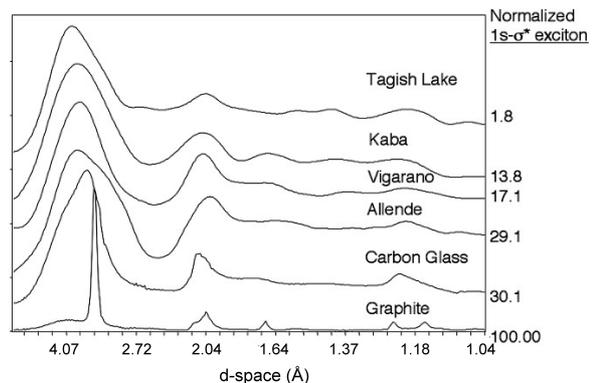


Fig. 9 X-ray diffraction data for a subset of IOM analyzed in this study (Cody *et al.*, 2008 b). Reproduced by permission from Elsevier.

ル ($d_{002} \approx 3.7 \text{ \AA}$) が得られた (Fig. 9)。グラファイトの鋭いピークを持ったスペクトル ($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$) とは対照的である。この結果から、熱変成に伴う有機物の $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton 強度の増大は“グラファイト化 (黒鉛化)”とは関連がないことが示される。

“グラファイト化”に言及すると、この用語は「炭素六角網面および積層規則性の成長」を指す (三宅ら, 1998)。本研究における、 $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton 強度が反映する sp^2 炭素の平面方向への増大は、グラフェ

ン構造の増大, つまり前者の「炭素六角網面の成長」に相当する。しかしながら, この現象は「積層規則性の成長」とは関連しない。この点で, 本研究結果はグラファイト化の定義の十分条件には一致しない。一般に, ある前駆物質を2000~3000°Cで加熱するとグラファイト化が起こると理解されている (Fishbach, 1971; Pacault, 1971)。しかし, 隕石母天体上の熱変成における温度は最高でも800~900°Cであり, グラファイト化が起こるような温度とは程遠い。また, いかなる有機化合物も高温で加熱すればグラファイト化するという訳ではなく, 例えばポリサッカライドやポリ塩化ビニリデンなどは, 加熱温度が2000°Cを超えてもグラファイト化は起こらずにガラス状炭素に変化する (Franklin, 1951)。低品位炭を3000°Cで加熱してもグラファイト化しない (Cody *et al.*, 2008 b)。地球物質の研究では, 有機物が比較的低い温度条件でグラファイト化した例が示されているが, このような報告は地球のテクトニクスで変成した岩石に限られている (Mählmann *et al.*, 2002)。その他, 地球内部の流体に含有される CH_4 や CO_2 が高い圧力を受けてグラファイト化が起こったとされる報告もある (Rumble *et al.*, 1986)。しかし, これらの現象に必要とされる圧力条件は, 地球に比べサイズの小さい (半径~100 km) 隕石母天体では主要なものではない。以上を総合すると, 隕石母天体上の熱作用によって有機物がグラファイト化するのはおそらく不可能である。TEMを用いた研究においても, Allende 隕石の不溶性有機物構造はむしろ非グラファイト質であると考察されており (Harris *et al.*, 2000), 本研究における評価と一致している。

4. ま と め

(1) STXM μ -XANES の利用によって, 81P/Wild 2 彗星塵の有機物は酸素と窒素に富んだ多様に官能基から成る, 非常に複雑な分子構造を持つことが判明した。特に, 彗星塵粒子によって元素組成が広範囲かつ不規則に分布したことは注目すべき結果である。Fig. 3に基づくと, 81P/Wild 2 彗星塵の有機物の化学特徴は少なくとも3つに分類することができる;

- ・ 酸素と窒素にある程度富み, 始原的な炭素質コンドライトの有機物と官能基組成の類似性が見られる試料 (Nos. 4, 5, 7, 8)
- ・ 非常に窒素に富み, 酸素も中程度に含む試料 (Nos. 2, 3)

・ 非常に酸素に富み, 窒素も中程度に含む試料 (No. 1)

Wild 2 彗星塵粒子中の有機物は複数の異なる前駆物質を持つ可能性が示唆された。

これらはあくまで8試料からの結論であるので, 今後もっと数多くの試料を分析することによって, 81P/Wild 2 彗星塵有機分子構造の大幅な不均一性, 統計的に信用性の高い81P/Wild 2 彗星塵有機物像, またエアロジェルに捕獲された際の化学的影響, についての理解を深めることが次なる課題である。

(2) コンドライト隕石中の不溶性有機物の STXM μ -XANES 分析で, グラフェン構造の割合を反映する $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton の強度が隕石母天体上の熱変成の進行に伴い大きくなることが明らかとなり, その強度から熱変成温度を定量的に決定できることが提示された。熱作用による有機分子の変化は不可逆的であるため, 熱変成の進行を正確に測るのに適していると考えられる。また, タイプ1, 2コンドライトがタイプ3+コンドライトに熱的進化する可能性を明示し, あらゆる隕石有機物は低温環境で形成されたことを裏付けた。

STXM μ -XANE の利用によって, 非常に始原的なものから著しい変成を経験したものまで広範囲に渡る地球外有機物研究が可能となり, 太陽系の起源と進化に関わる有機物の化学進化を総合的に議論することができるようになった。この利点を生かして, 将来, 日本の始原天体探査において入手することができるだろう未知なる貴重な地球外試料の有機物分析の実現に, 本手法が一層貢献できることを期待したい。

謝 辞

スターダストミッションに関わられた全ての方々に御礼申し上げます。特に, NASA ジョンソン宇宙センターの Mike Zolensky 博士と中村圭子博士には, 細心の配慮をもって81P/Wild 2 彗星塵試料を調整頂きました。隕石有機物の試料調製と加熱実験に必要な機器を提供してくださいましたカーネギー研究所の Larry Nittler 博士と Bjorn Mysen 博士に御礼申し上げます。本論文を査読くださり有益なコメントをくださいました北海道大学の沢田健先生と1名の匿名査読者に御礼申し上げます。本論文執筆の機会を与えてくださいました北海道大学の塚本尚義先生に深く感謝申し上げます。

文 献

- Akai, J. (1992) T-T-T diagram of serpentine and saponite, and estimation of metamorphic heating degree of Antarctic carbonaceous chondrites. *Sixteenth Symposium on Antarctic Meteorites. Proceedings of the NIPR Symposium* **5**, 120–135.
- Alexander, C. M. O'D., Fogel, M., Yabuta, H. and Cody, G. D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 4380–4403.
- Brearley, A. J. and Jones, R. H. (1998) Chondritic meteorites. In: *Planetary Materials vol. 36* (ed. Papike, J. J.), Mineralogical Society of America, 3: 1–3: 398.
- Brownlee, D. E., Joswiak, D. J., Schlutter, D. J., Peppin, R. O., Bradley, J. P. and Love, S. G. (1995) Identification of individual cometary IDPs by thermally stepped He release (abstract). *26th Lunar and Planetary Science Conference*, 183–184.
- Brownlee, D. E. and Stardust preliminary examination team (2006) Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science* **314**, 1711–1716.
- Brühwiler, P. A., Maxwell, A. J., Puglia, C., Nilsson, A., Andersson, S. and Mårtensson, N. (1995) π^* and σ^* excitons in C 1 s absorption of graphite. *Physical Review Letters* **74**, 614–617.
- Busemann, H., Young, A. F., Alexander, C. M. O'D., Hoppe, P., Mukhopadhyay, S. and Nittler, L. R. (2006) Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science* **312**, 727–730.
- Cody, G. D., Alexander, C. M. O'D. and Tera, F. (2002) Solid-state (^1H and ^{13}C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite: A self-consistent quantitative analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 1851–1865.
- Cody, G. D., Ade, H., Alexander, C. M. O'D., Araki, T., Butterworth, A., Fleckenstein, H., Flynn, G. J., Gilles, M. K., Jacobsen, C., Kilcoyne, A. L. D., Messenger, K., Sandford, S. A., Tylliszczak, T., Westphal, A. J., Wirick, S. and Yabuta, H. (2008 a) Quantitative organic and light element analysis of comet Wild 2 particles using C-, N-, and O- μ -XANES. *Meteoritics and Planetary Science* **43**, 353–365.
- Cody, G. D., Alexander, C. M. O'D., Yabuta, H., Kilcoyne, A. L. D., Araki, T., Ade, H., Dera, P., Fogel, M., Militzer, B. and Mysen, B. O. (2008 b) Organic thermometry for chondritic parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters* **272**, 446–455.
- Cronin, J. R. and Chang, S. (1993) Organic matter in meteorites: Molecular and isotopic analyses of the Murchison meteorite. In: *The Chemistry of Life's Origins* (eds. Greenberg, J. M., Mendoza-Gomez, C. X. and Pirronello, V.), Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 209–258.
- Dhez, O., Ade, H. and Urquhart, S. (2003, 5, 26) Database of calibrated NEXAFS spectra of some common polymers. <http://www.physics.ncsu.edu/stxm/polymerspectro>
- Feser, M., Wirick, S., Flynn, G. J. and Keller, L. P. (2003) Combined carbon, nitrogen, and oxygen XANES spectroscopy on hydrated and anhydrous interplanetary dust particles (abstract, #1875). *34th Lunar and Planetary Science Conference*, CD-ROM.
- Fishbach, D. B. (1971) The Kinetics and mechanism of graphitization. In: *Chemistry and Physics of Carbon vol. 7* (ed. Walker, P. L.), Marcel Dekker Inc., New York, 1–106.
- Floss, C., Stadermann, F. J., Bradley, J., Dai, Z. R., Bajt, S. and Graham, G. (2004) Carbon and Nitrogen Isotopic Anomalies in an Anhydrous Interplanetary Dust Particle. *Science* **303**, 1355–1358.
- Flynn, G. J. and Stardust elemental compositions preliminary examination team (2006) Elemental compositions of comet 81P/Wild 2 samples collected by Stardust. *Science* **314**, 1731–1735.
- Flynn, G. J., Keller, L. P., Feser, M., Wirick, S. and Jacobsen, C. (2003) The origin of organic matter

- in the solar system: evidence from the interplanetary dust particles. *Geochimica Cosmochimica Acta* **67**, 4791–4806.
- Franklin, R. E. (1951) Crystalline growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London* **209**, 196–218.
- Harris, P. J. F., Vis, R. D. and Heymann, D. (2000) Fullerene-like carbon nanostructures in the Allende meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* **183**, 355–359.
- Henke, B. L., Gullickson, E. M. and Davis, J. C. (1993) X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50$ – $30,000$ eV, $Z = 1$ – 92 . *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181–342.
- Hitchcock, A. P. and Mancini, D. C. (1994) Bibliography and databases of inner shell excitation spectra of gas phase atoms and molecules. *Journal of Electron Spectroscopy* **67**, 1–123.
- Hitchcock, A. P. (2003. 9, 14) Gas phase core excitation database. <http://unicorn.mcmaster.ca/corex/cedb-title.html>
- Huss, G. R. and Lewis, R. S. (1994) Noble gases in presolar diamonds. II. Component abundances reflect thermal processing. *Meteoritics* **29**, 811–829.
- Huss, G. R., Rubin, A. E. and Grossman, J. N. (2006) Thermal Metamorphism in Chondrites. In: *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. Lauretta, D. S. and McSween, H. Y., Jr.), Univ. of Arizona, USA, 567–586.
- Keller, L. P., Messenger, S., Flynn, G. F., Clemett, S., Wirick, S. and Jacobsen, C. (2004) The nature of molecular cloud material in interplanetary dust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2577–2589.
- Kilcoyne, A. L. D., Tyliszczak, T., Steele, W. F., Fakra, S., Hitchcock, P., Franck, K., Anderson, E., Harteneck, B., Rightor, E. G., Mitchell, G. E., Hitchcock, A. P., Yang, L., Warwick, T. and Ade, H. (2003) Interferometer controlled scanning transmission X-ray microscopes at the Advanced Light Source. *Journal of Synchrotron Radiation* **10**, 125–136.
- Kissel, J. and Kruger, F. R. (1987) The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1. *Nature* **326**, 755–760.
- Ma, Y., Skytt, P., Wassdahl, N., Glans, P., Mancini, D. C., Guo, J. and Nordgren, J. (1993) Core excitons and vibronic coupling in diamond and graphite. *Physical Review Letters* **71**, 3725–3728.
- Mählmann, R. F., Petrova, T. V., Pironon, J., Stern, W. B., Ghanbaja, J., Dubessy, J. and Frey, M. (2002) Transmission electron microscopy study of carbonaceous material in a metamorphic profile from diagenesis to amphibolite facies. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilung* **82**, 253–272.
- McKeegan, K. D. and Stardust isotopes preliminary examination team (2006) Isotopic compositions of cometary matter returned by Stardust. *Science* **314**, 1724–1727.
- Messenger, S. (2000) Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature* **404**, 968–971.
- 三宅幹夫・吉澤徳子・光来要三・岩下哲雄・鏑木裕・寺井隆幸・逆井基次・京谷隆・中原雅則・西澤節・澤田吉裕・田邊靖博・三原章・大谷朝男・羽鳥浩章・金子克美・瀬戸山徳彦・味曾野伸司 (1998) 新・炭素材料入門, 炭素材料学会編, リアライズ理工センター, 1–234.
- Nakamura-Messenger, K., Messenger, S., Keller, L. P., Clemett, S. J. and Zolensky, M. E. (2006) Organic globules in the Tagish Lake meteorite: Remnants of the protosolar disk. *Science* **314**, 1439–1442.
- Pacault, A. (1971) The kinetics of graphitization. In: *Chemistry and Physics of Carbon vol. 7* (ed. Walker, P. L.), Marcel Dekker Inc., New York, 107–154.
- Pizzarello, S., Cooper, G. W. and Flynn, G. J. (2006) The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles. In: *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. Lauretta, D. S. and

- McSween, H. Y., Jr.), Univ. of Arizona, USA, 628–651.
- Rietmeijer, F. J. M. (1998) Interplanetary dust particles. In: *Planetary materials* (ed. Papike, J. J.), *Reviews in Mineralogy* **36**, 95.
- Rietmeijer, F. J. M. and MacKinnon, I. D. R. (1985) Poorly graphitized carbon as a new cosmo-thermometer for primitive extraterrestrial materials. *Nature* **315**, 733–736.
- Rumble, D., Duke, E. F. and Hoering, T. L. (1986) Hydrothermal graphite in New Hampshire: evidence of carbon mobility during regional metamorphism. *Geology* **14**, 452–455.
- Rybaczewski, E. F., Smith, I. S., Garito, A. F., Heeger, A. J. and Sibernagel, B. D. (1976) ^{13}C Knight Shift in TTF-TCNQ (^{13}C): determination of the local susceptibility. *Physical Review B* **14**, 2746–2756.
- Sandford, S. A. and Stardust organics preliminary examination team (2006) Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the stardust Spacecraft. *Science* **314**, 1720–1724.
- Sephton, M. A. (2002) Organic compounds in carbonaceous meteorites. *Natural Product Reports* **19**, 292–311.
- Weinbruch, S. and Muller, W. F. (1994) Cooling rates of chondrules derived from the microstructure of clinopyroxene and plagioclase. *Meteoritics* **29**, 548–549.
- Wlotzka, F. (2005) Cr spinel and chromite as petrogenetic indicators in ordinary chondrites: Equilibration temperatures of petrologic types 3.7 to 6. *Meteoritics and Planetary Science* **40**, 1673–1702.
- 藪田ひかる (2008) 隕石有機物の構造・同位体分析による母天体変成過程の化学的解明. *Researches in Organic Geochemistry* **23**, 73–97.