



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：100540P

(様式第4号)

実施課題名※ XANESによる炭素質隕石および始生代の黒色頁岩中の
始源的有機物のキャラクタリゼーション

English Characterization of primitive carbonaceous matter in carbonaceous
chondrites and archean sedimentary rocks by XANES spectroscopy

著者氏名 北島富美雄、奈良岡浩、高柳直樹、松中章悟
English Fumio Kitajima, Hiroshi Naraoka,
Naoki Takayanagi, and Shogo Matsunaka

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

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)を追記すること。

1. 概要

炭素質隕石に含まれる不溶性の炭素質物質は、隕石のタイプ・起源と隕石母天体上での変質・変成過程を反映して化学構造は多様である。また、始生代の岩石中には、微生物化石様の構造体を含むものがあり、この構造体が真に生命の痕跡かどうかを判定するためには、そこに残留している炭素等の分析は不可欠である。これらの試料から不溶性有機物(IOMおよびKerogen)を化学的処理によって原岩から分離・濃縮した粉末を用い、2009 II期のビームタイムで確立した手法を用いて、C-XANES分析のほか、N-、O-XANES分析を併せて行い、その化学構造のキャラクタリゼーションを行った。測定にはBL12に設置されたSAGA-LS所有のXPS/NEXAFS測定装置を利用した。始生代の黒色頁岩には、285eV付近のAromatic炭素の吸収などが観察されたほか、隕石サンプルでは、母天体中での水質変質の過程を反映するスペクトルが得られた。

(English)

Insoluble carbonaceous matter, such as IOM in carbonaceous chondrites and kerogen in terrestrial archean shales, have various structure suggesting their formation history. It may be a clue to the origin of fossil-like structures in archean sedimentary rocks. We investigated C-, N-, O-XANES analyses of the insoluble organic matter from several carbonaceous chondrites and the kerogen in archean black shales. The analyses were performed at BL12 using the same manner as the investigation in 2009II beamtime. The XANES spectra of archean kerogens show, for example, the absorption at 285 eV. The spectra of chondritic IOM show various features suggesting the process of aqueous alteration in the parent bodies.

2. 背景と研究目的：

炭素質隕石は太陽系で最も始源的な物質であるが、同時に一部の炭素質隕石はその母天体の中で水質変質や熱変成を受けている。炭素質隕石中の有機物は大部分が不溶性の高分子物質(Insoluble

Organic Matter, IOM)で占められているが、この物質は芳香族・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物質であり、その構造の詳細は未だに明らかになっていない。しかし、炭素質隕石のタイプ、その起源と変質・変成過程を反映して化学構造は多様であることがわかっている (e.g. Kitajima et al., 2002)。また、始生代の岩石中には、微生物化石様の構造体を含むものがあり (e.g. Schopf et al., 1987; Kiyokawa et al., 2006)、この構造体が真に生命の痕跡かどうかを判定する場合、そこに残留している炭素等の分析は不可欠である。

申請者らはこれまで、熱分解 GC-MS や顕微ラマン、顕微赤外などの方法を用いて、隕石母天体上でのプロセスと IOM の構造的特徴の相関関係について研究を行ってきたが、その結果、IOM の構造が母天体中での熱変成過程と密接に関連することがわかってきた。XANES は IOM の構造解析に有効な新しい手法として注目されており (Sandford et al., 2006)、申請者らも、KEK-PF において炭素質隕石の S-XANES 分析を行ったことがある。KEK-PF においては C-, N-, O-XANES について有意なデータは得られなかったが、昨年度の SAGA-LS における実験で、原岩から分離・濃縮した IOM サンプルに関する C-XANES 分析は SAGA-LS では問題なく実行可能であることがわかった。今回のビームタイムでは隕石や始生代の岩石中に含まれる不溶性有機物についてこの時に確立した手法を用い、C-XANES 分析のほか、前回時間的制約のために充分に行えなかった N-, O-XANES 分析を併せて行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

炭素質隕石に含まれる不溶性有機物 (IOM) や地球の始生代の岩石中の不溶性有機物 (Kerogen) の構造的な特徴を明らかにすることを目的に、元素特異的に有機化合物の構造解析が可能な X 線吸収端微細構造 (XAFS) 分光法による分析を行った。測定には BL12 に設置された SAGA-LS 所有の XPS/NEXAFS 測定装置を利用し、XANES (X 線吸収端近傍構造) 領域を対象とした。試料は下の表に示すように、主に炭素質隕石または始生代黒色頁岩中の不溶性有機物を化学的処理によって原岩から分離・濃縮した粉末である。ただし、Bulk サンプルを用いたものや市販の標品を用いた場合もある。これらの試料を 2009 年 II 期のビームタイムにおいて検討した方法によって、10 × 10mm 程度の大きさの金属板に、圧着するかまたは導電性両面テープによって固定した。この金属板を NEXAFS 測定装置の試料ホルダーに装着し、炭素、窒素、酸素 K 吸収端の XANES 領域 (それぞれ、およそ 270-330eV、380-440eV、

表 1. 測定に用いたサンプル

520-570eV) を試料電流測定法により測定した。標準試料としてグラファイト粉末を測定し、測定時の状態をチェックするとともに XANES スペクトルの横軸のキャリブレーションを行った。昨年度の測定時と同様に 10⁻¹⁰ Torr 台の超高真空下での分析でも試料の飛散は見られず、また試料の着磁もなかつ

サンプルの種類	サンプル名	サンプルの状態
始生代黒色頁岩	Mt. McRae Shale (2.5 Ga)	Kerogen
始生代黒色頁岩	Roy Hill Shale (2.7 Ga)	Bulk
始生代黒色頁岩	Dixon Island Chert (3.2 Ga)	Kerogen
隕石	隕石 IOM	IOM
標品	Graphite	市販の粉末
模擬サンプル	Graphite	市販と粉末を水と共に加熱
標品	Calcite	

た。試料のチャージアップは若干観測されたが、スペクトルが取得できないほどではなかった。

4. 実験結果と考察

得られたスペクトルの一例として、図 1. に西オーストラリア、Pilbara 地塊から採取した始生代の黒色頁岩である Mt. McRae Shale (約 25 億年前)、図 2. に同地域のこれより古い地層から採取した Roy Hill Shale (約 27 億年前) の C-XANES スペクトルを示す。Pilbara 地塊からは現在最古とされている微生物化石が発見されている (Schopf et al., 1987)。Mt. McRae Shale は原岩から濃縮した Kerogen、Roy Hill Shale は Bulk サンプルである。両者とも $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく 285eV 付近の Aromatic 炭素の吸収が観察される。

Mt. McRae Shale では、さらに 288eV および 293eV 付近にも顕著な吸収が見られるが、Roy Hill Shale ではこれらの吸収はそれほど顕著ではない。ただし、今回測定した Mt. McRae Shale は原岩から分離した Kerogen であり、Roy Hill Shale は Bulk なので、これが元々の違いを示すものであるかどうかは、検討を必要とする。

隕石 IOM は分離した後に水と共に加熱したサンプルも併せて測定したが加熱前のサンプルと比べ、そのスペクトルには顕著な違いが見られた。これは、含水加熱において IOM に構造的な変化が起こることを示しており、その解析は隕石母天体における水質変質における炭素質物質の変化や隕石アミノ酸の生成過程の解明に向けて大きな手掛かりとなると考えられる。今回、市販のグラファイト粉末を水と共に加熱したサンプルの測定も行ったが、含酸素官能基が顕著に増加している兆候は見られなかったもので、酸化は起っていないようである。ただし、グラファイトの加熱条件は IOM の場合とは異なるので、この点についてもさらに検討を必要とする。

5. 今後の課題

地球の始生代の Shale は赤外吸収スペクトルでは明瞭な吸収を示さなかったが、XANES スペクトルではいくつかの顕著な吸収を観察することができた。今後、C-XANES のほか、N、O-XANES スペクトルも含めて吸収の帰属を進め、その構造的な特徴を明らかにする。また、特に XANES スペクトルの特徴はサンプルの熱変成度と関連があることから (Kitajima et al., 2004; Cody et al., 2008)、それぞれのサンプルの最高被熱温度についても考察するつもりである。

隕石 IOM は含水加熱によって構造的な変化が起こることが XANES スペクトルから観察された。この知見を基にして、隕石母天体における水質変質の反応過程や隕石アミノ酸の生成過程の解明に結びつけたいと考えている。

なお、本来酸素を含まないはずのグラファイトの O-XANES スペクトルに吸収が観察された。バックグラウンドに由来するものかもしれないが、現時点では観察された理由がわからない。検討が必要である。

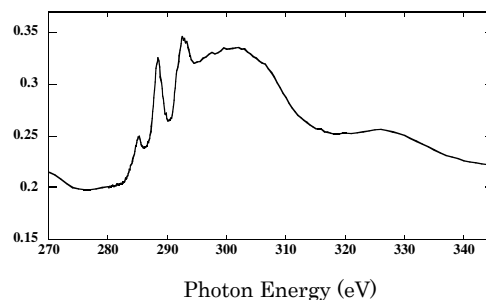


図 1. Mt. McRae Shale の C-XANES スペクトル

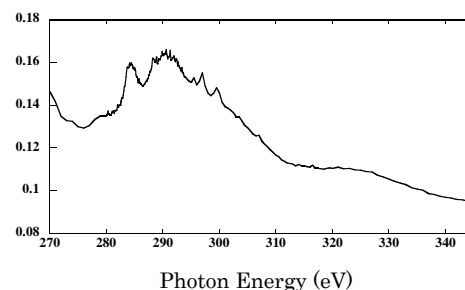


図 2. Roy Hill Shale の C-XANES スペクトル

6. 論文発表状況・特許状況

1. 高柳直樹、北島富美雄、奈良岡浩、清川昌一 (2009) Mt. McRae Shale 中におけるバイオマーカー (炭素質物質) の検証 2009 年度日本地球化学会年会講演要旨集 132.
2. Kitajima F. and Nakamura T. (2008) A micro-Raman study on the thermal history of several chondritic and terrestrial carbonaceous matters. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, Suppl., A77.
3. Nakato A., Nakamura T., Kitajima F., and Noguchi T. (2008) Evaluation of dehydration mechanism during heating of hydrous asteroids based on mineralogical and chemical analysis of naturally and experimentally heated CM chondrites. *Earth Planets Space* **60**, 855-864.
4. Kiyokawa S., Ito T., Ikehara M., and Kitajima F. (2006) Middle Archean volcano-hydrothermal sequence: bacterial microfossil-bearing 3.2-Ga Dixon Island Formation, coastal Pilbara terrane, Australia, *GSA Bulletin* **118**, 3-22.
5. Kitajima F., Kitajima Y., Nakamura T., and Mase K. (2004) A XAFS study of carbonaceous macromolecular matter in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, Spec. Suppl. A767.
6. Kitajima F., Nakamura T., Takaoka N., and Murae T. (2002) Evaluating the thermal metamorphism of CM chondrites by using the pyrolytic behavior of the carbonaceous macromolecular matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 163-172.

7. 参考文献

1. Cody, G.D. et al. (2008) Organic and light element analysis of comet 81P/Wild 2 particles using C-, N-, and O- μ XANES. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 1-13.
2. Sandford S. A. et al. (2006) Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft *Science* **314**, 1720-1724.
3. Schopf J. W., and Packer B. M. (1987) Early Archean (3.3-billion to 3.5-billion-year-old) microfossils from Warrawoona Group, Australia. *Science* **237**, 70-73.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

炭素質隕石、黒色頁岩、X線吸収端近傍構造 (XANES)