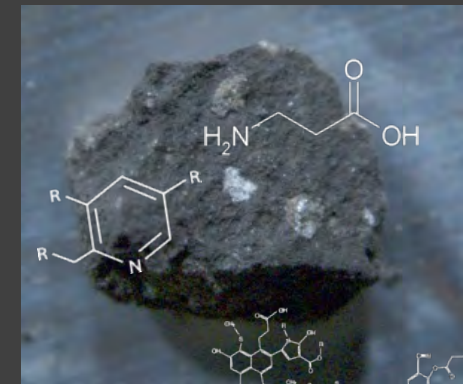
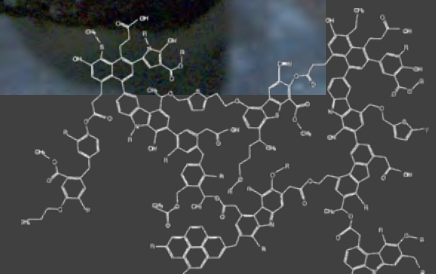


化学的・同位体的特徴から見る 地球外有機物の化学進化



橋口 未奈子

名古屋大学環境学研究科地球環境科学専攻

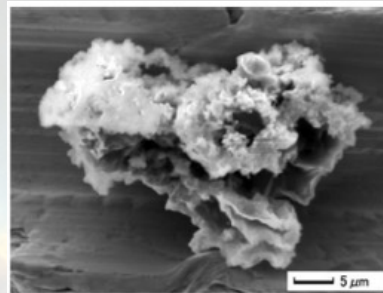


地球外有機物

隕石



南極微隕石

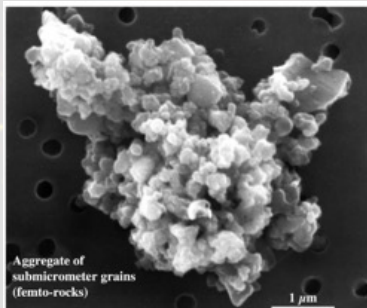


(Yabuta et al., 2017)

原始太陽系円盤

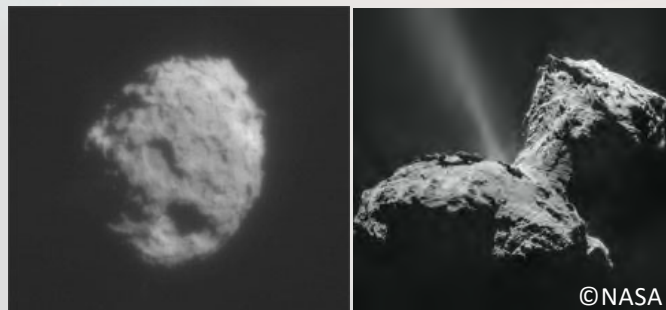
超新星爆発

惑星間塵



(S.Messenger et al., 2006)

彗星



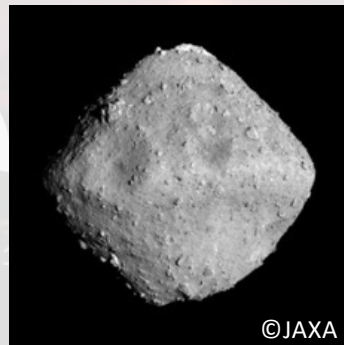
©NASA

太陽系外縁天体(氷天体)



©NAXA

小惑星



©JAXA

- 生命の起源
- 初期太陽系の物質進化

太陽系

微惑

超新星爆発

分子雲

原始太陽系円盤

太陽系

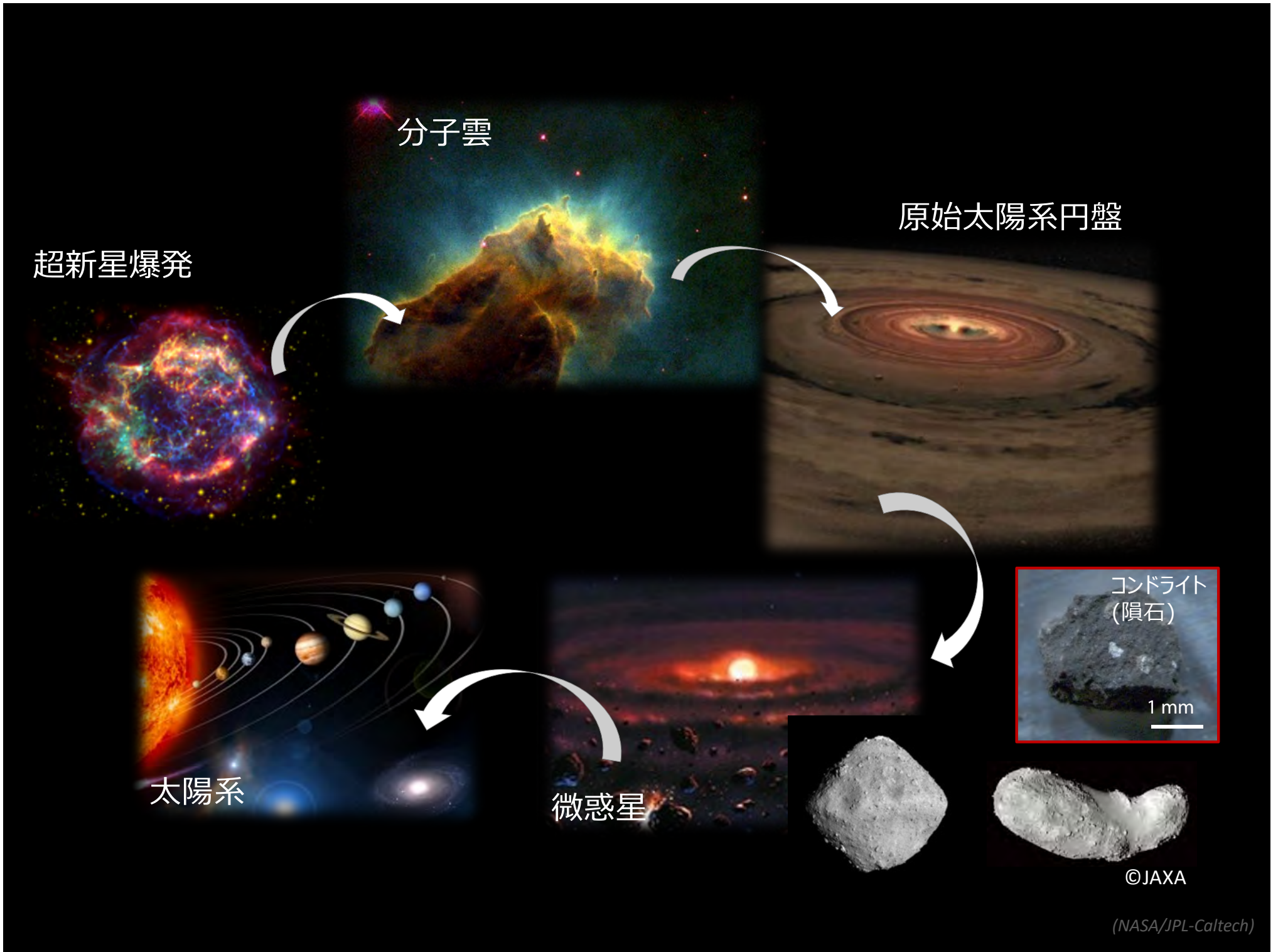
微惑星

コンドライト
(隕石)

1 mm

©JAXA

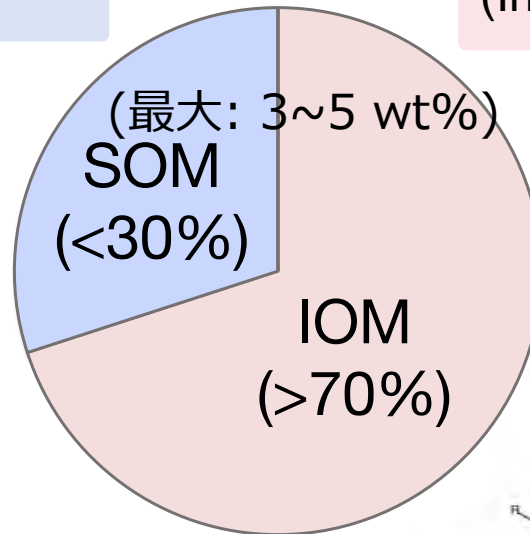
(NASA/JPL-Caltech)



隕石有機物 (炭素質コンドライト)

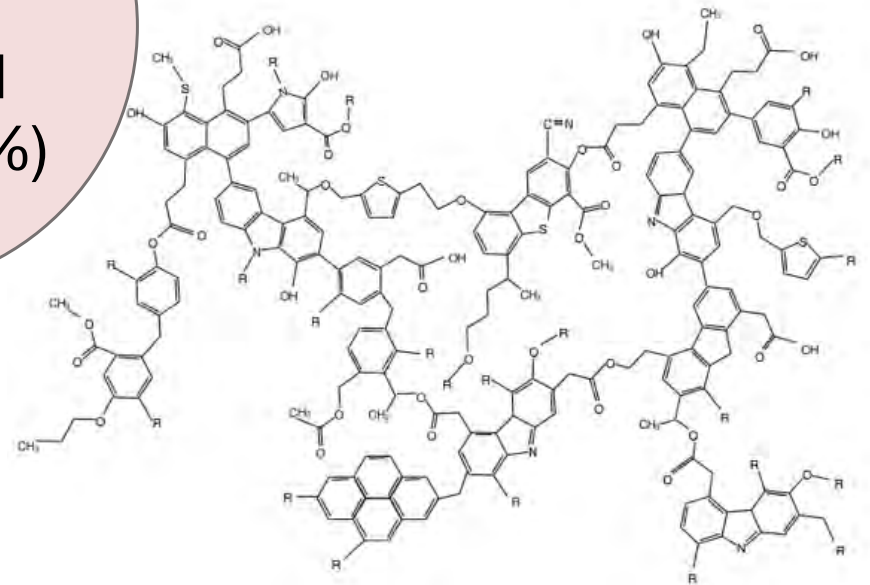
溶媒可溶な低分子有機物
(Soluble Organic Matter: SOM)

- e.g.
- アミノ酸
 - 芳香族/脂肪族炭化水素
 - カルボン酸
 - アミン
 - アルコール
 - ケトン, アルデヒド
 - 核酸塩基



溶媒不溶な高分子有機物
(Insoluble Organic Matter : IOM)

モデル構造



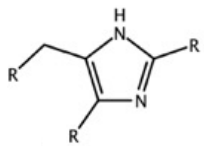
(Derenne and Robert, 2010)

近年の高分解能質量分析

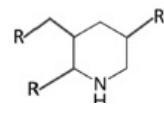
- ~60,000 の異なる分子組成 (CHO, CHOS, CHNO, and CHNOS) (Schmitt-Kopplin *et al.*, 2010)

- 多種多様な CHN アルキル同族体

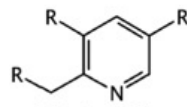
(Yamashita&Naraoka, 2014; Naraoka *et al.*, 2017)



Alkylimidazole



Alkylpiperidine



Alkylpyridine

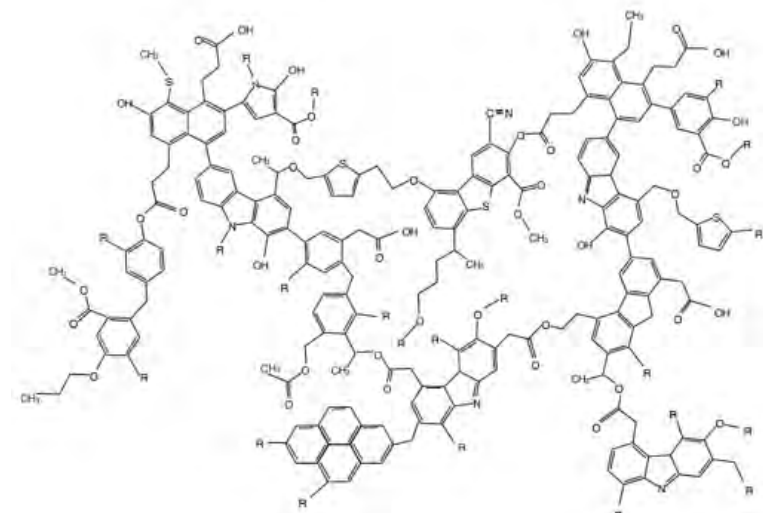


不溶性有機物 IOM

- 複雑な化学構造をもつ高分子有機物

- 無秩序なアモルファス構造, sp^2 炭素の平面構造
- 多環芳香族炭化水素の炭素骨格
- ヘテロ原子を含む短鎖の脂肪族炭化水素による架橋構造, 側鎖

化学組成: (例) $C_{100}H_{75}N_4O_{17}S_3$
(Alexander et al., 2007)



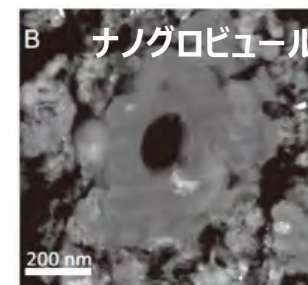
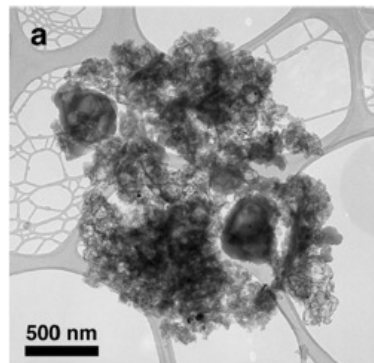
(Derenne and Robert, 2010)

- ^{13}C , D, ^{15}N に富む同位体組成

- バルク組成
- 局所的な同位体異常 (D, ^{15}N ホットスポット)

(e.g. Kerridge, 1985; Robert, 2003; Buseann et al., 2006; Alexander et al., 2007)

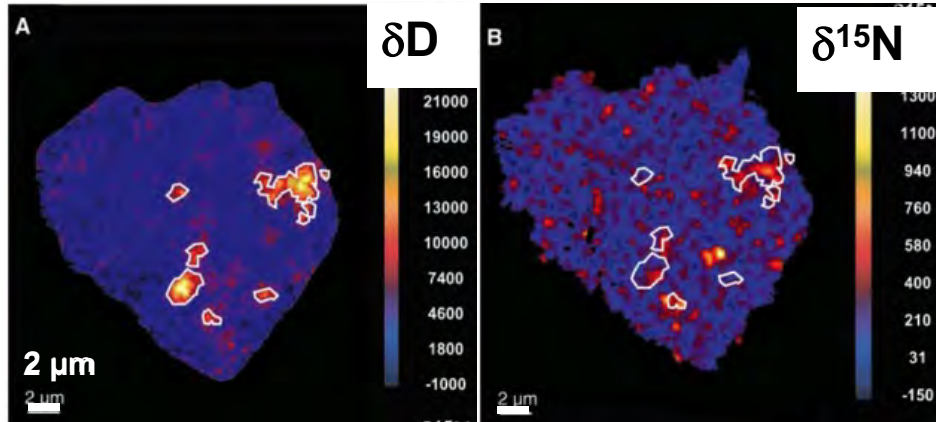
- Fluffyな形状, 粒子状



(e.g. Nakamura et al., 2002; Garvie&Buseck, 2010, Changela et al., 2015)

D, ¹⁵N ホットスポット

(例)炭素質コンドライト IOM (EET 92042 (CR2))



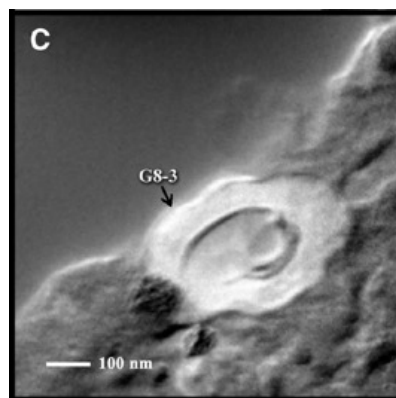
(Busemann et al., 2006)

Dや¹⁵Nに非常に富むサブミクロン～ミクロンスケールの領域

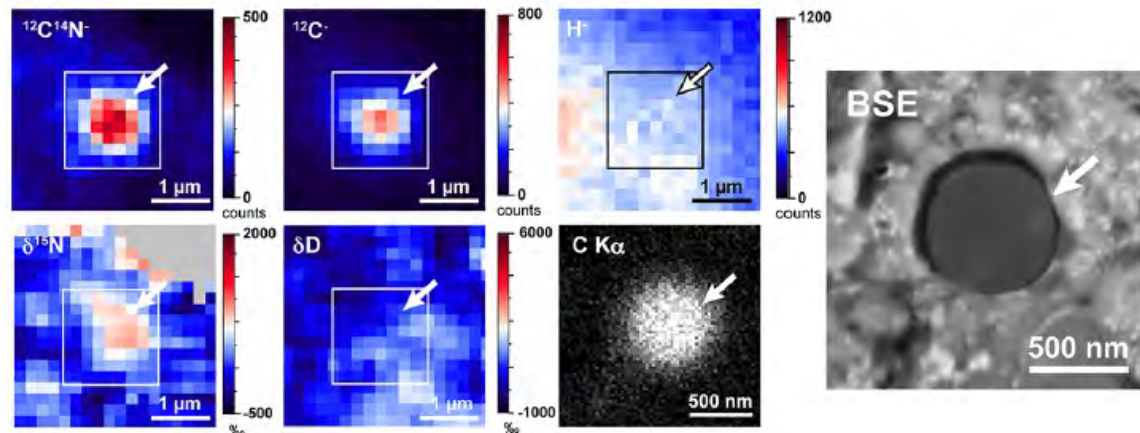
$\delta D_{SMOW} = \text{up to } \sim 20,000\text{‰}$

$\delta^{15}N_{AIR} = \text{up to } \sim 2,000\text{‰}$

ナノグローブール



(Nakamura-Messenger et al., 2006)



(Hashiguchi et al., 2013, 2015)

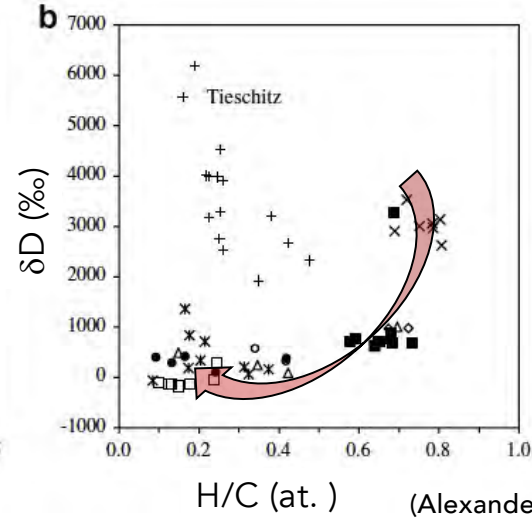
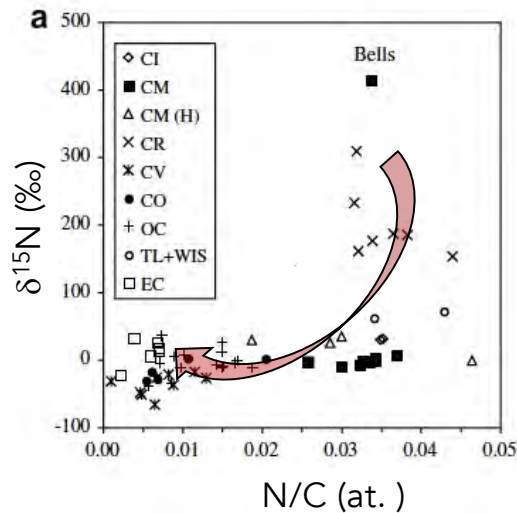
微惑星におけるIOMの化学進化

熱変成 (< ~300 °C)

H/C, N/C: 減少

側鎖部分の分解,
芳香族化

δD , $\delta^{15}N$: 減少



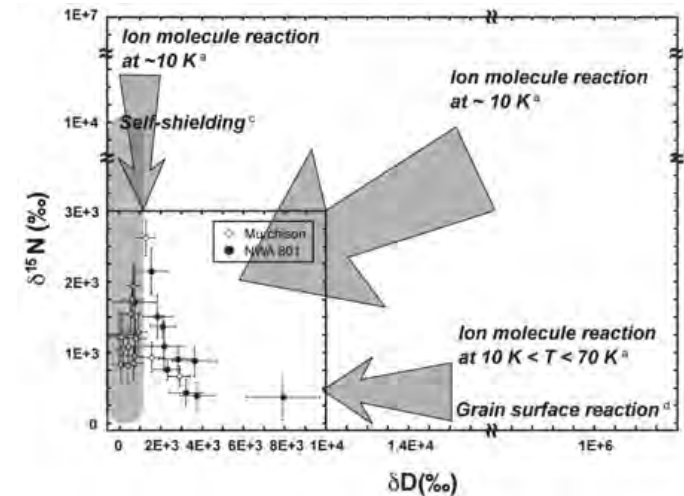
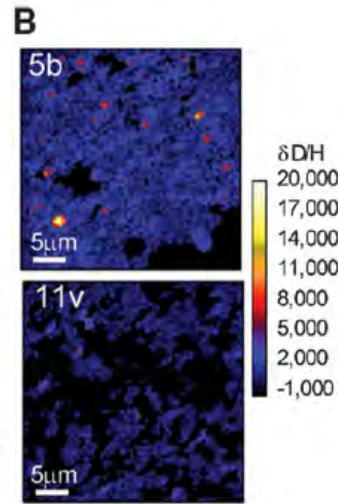
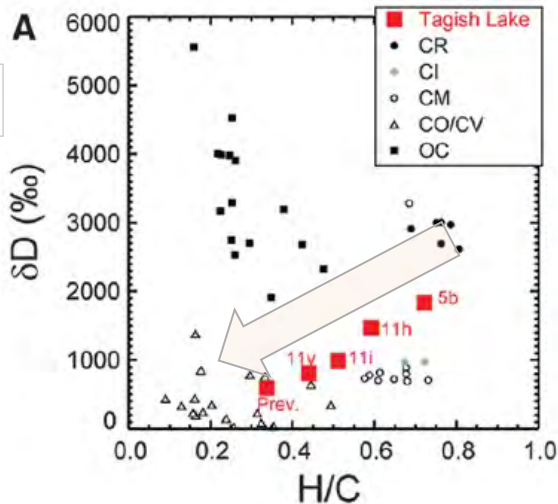
(Alexander et al. 2007)

水質変質 (< 100 °C)

H/C: 減少

芳香族化

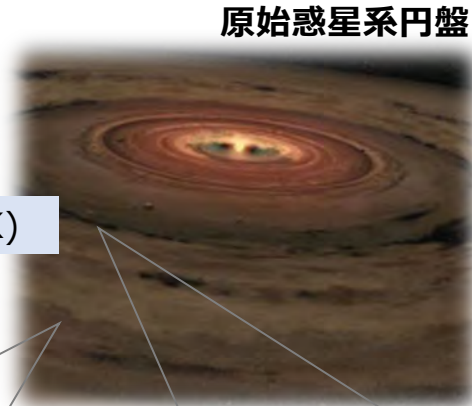
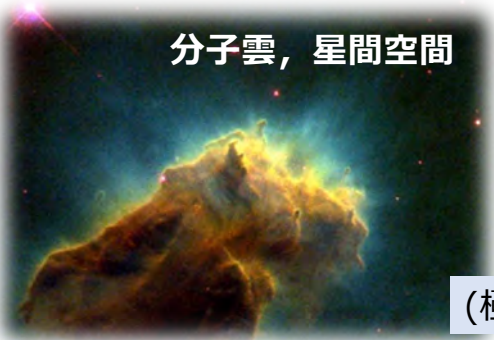
δD : 減少



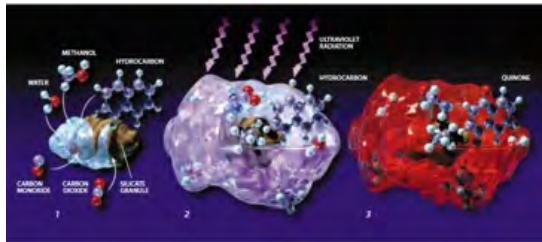
(Herd et al. 2011, Hashiguchi et al., 2015)



隕石IOMはどのように形成されたのか？ 高分子化過程

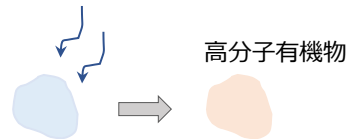


(極低温領域 < 50 K)



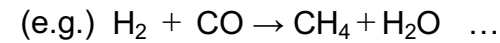
(e.g., Bernstein et al., 1995)

星間氷への紫外線・宇宙線照射による有機物形成, 高分子化 (e.g. Schutte et al., 1993, Bernstein et al., 1995, Ciesla and Sandford, 2012)



フィッシャートロプシュタイプ反応による高分子有機物の形成 (~360-400 K)

(Hayatsu et al., 1977, Hayatsu and Anders, 1981)



触媒: 鉄, コバルトなどの金属

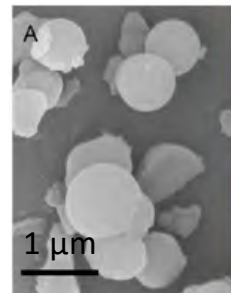
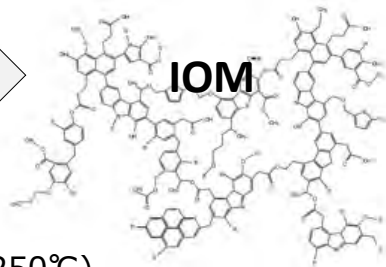
水質変質による高分子化 (Cody et al., 2011; Kebukawa et al., 2017)

SOM

HCHO (ホルムアルデヒド)

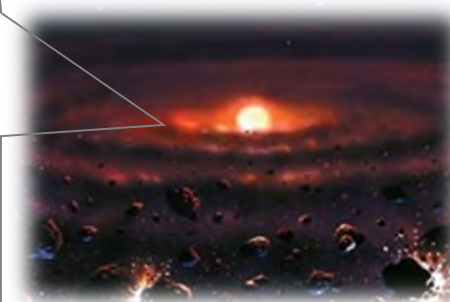
NH₄ (アンモニア)

(熱水反応@250°C)

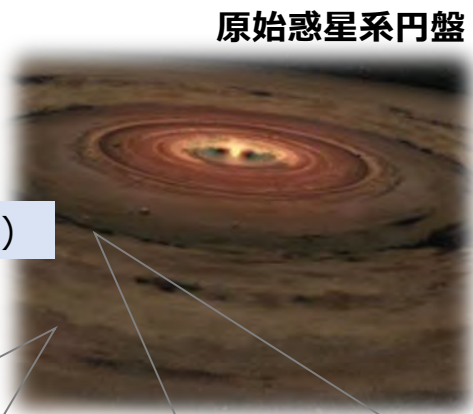
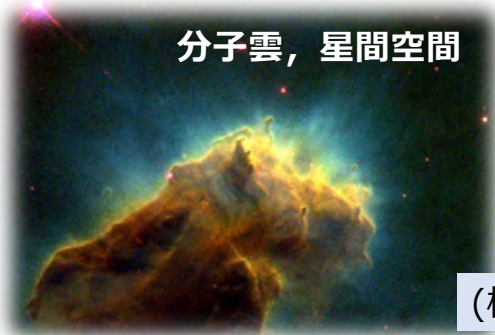


(Cody et al., 2011)

微惑星

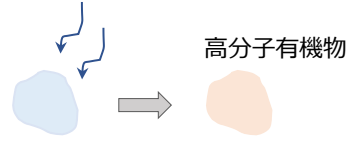


隕石IOMはどのように形成されたのか？ 高分子化過程

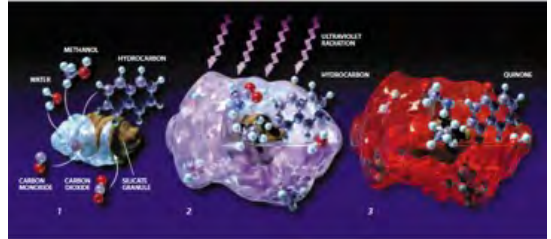
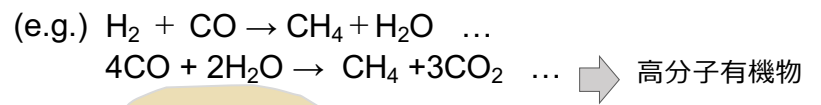


(極低温領域 < 50 K)

星間氷への紫外線・宇宙線照射による有機物形成, 高分子化 (e.g. Schutte et al., 1993, Bernstein et al., 1995, Ciesla and Sandford, 2012)



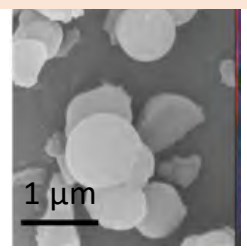
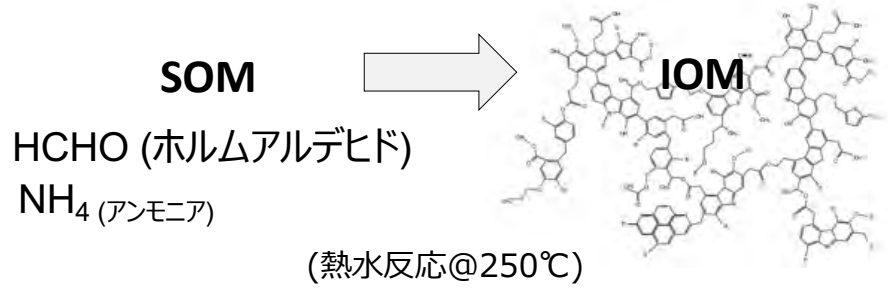
フィッシャートロプシュタイプ反応による高分子有機物の形成 (~360-400 K) (Hayatsu et al., 1977, Hayatsu and Anders, 1981)



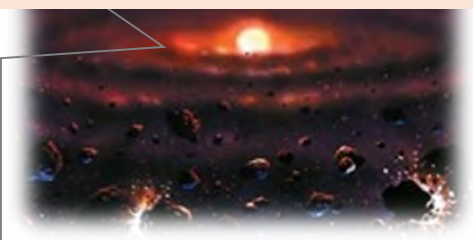
(e.g., Bernstein et al., 1995)

Dや¹⁵Nに富む同位体組成は形成 (保存)可能？

水質変質による高分子化 (Cody et al., 2011; Kebukawa et al., 2017)

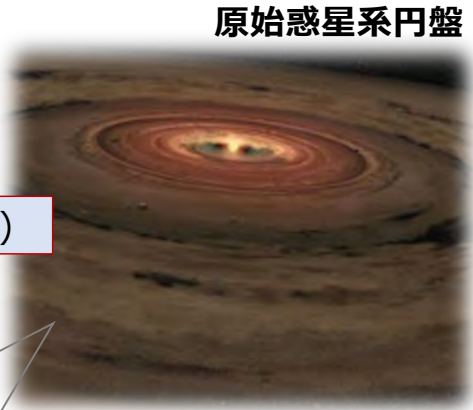


(Cody et al., 2011)

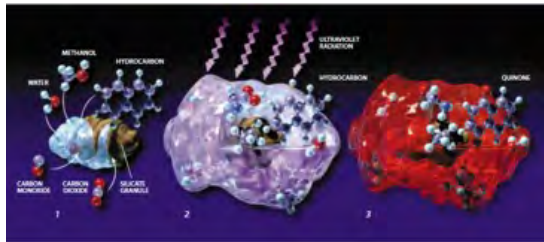


隕石IOMはどのように形成されたのか？

同位体組成,
D, ¹⁵Nホットスポット, 産状



(極低温領域 < 50 K)

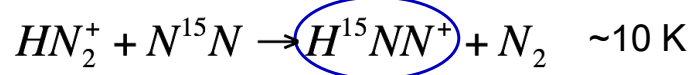


(e.g., Bernstein et al., 1995)

星間氷への紫外線・宇宙線照射による有機物形成, 高分子化 (e.g. Schutte et al., 1993, Bernstein et al., 1995, Ciesla and Sandford, 2012)

高分子有機物

イオン-分子反応



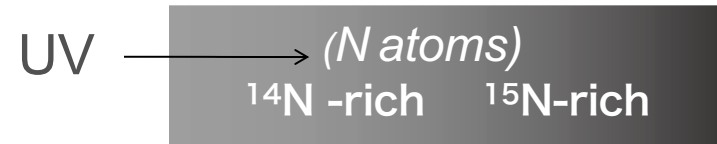
D-enrichments	D-enrichments
¹⁵ N-enrichments	
10 K	70 K
(e.g. Millar et al., 1989; Robert et al., 2003; Rodgers and Charnley 2008)	

氷粒子表面でのD濃縮体形成

- ✓ D原子の付加反応,
- ✓ H-D置換反応

(Watanabe & Kouchi., 2008)

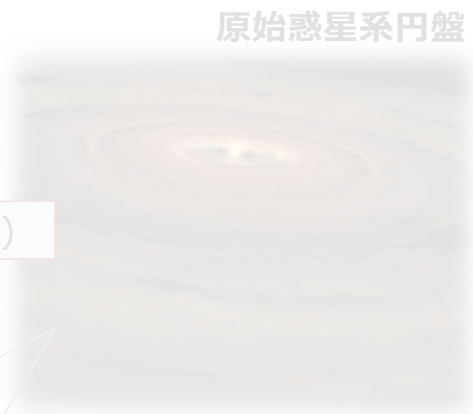
N₂分子の選択的な光解離



(e.g. Lyons et al., 2009; Chakraborty et al., 2014)

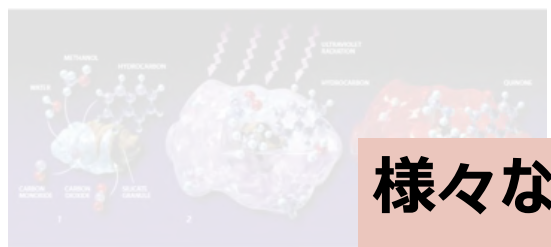
隕石IOMはどのように形成されたのか？

同位体組成,
D, ¹⁵Nホットスポット, 産状



(極低温領域 < 50 K)

星間氷への紫外線・宇宙線照射による有機物形成, 高分子化 (e.g. Schutte et al., 1993, Bernstein et al., 1995, Ciesla and Sandford, 2012)



(e.g., Bernste

様々な実験的, 理論的研究のうち, IOMの特徴を総合的に説明するプロセスはない

- イオン-分子反応



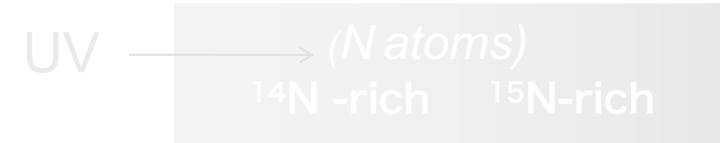
D-enrichments	D-enrichments
¹⁵ N-enrichments	
10 K	70 K
(e.g. Millar et al., 1989; Robert et al., 2003; Rodgers and Charnley 2008)	

- 氷粒子表面でのD濃縮体形成

- ✓ D原子の付加反応,
- ✓ H-D置換反応

(Watanabe & Kouchi., 2008)

N₂分子の選択的な光解離



(e.g. Lyons et al., 2009; Chakraborty et al., 2014)

氷粒子，炭素質物質，有機物への照射実験

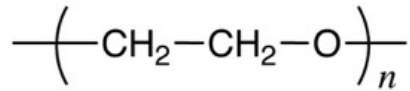
(例)

Sample	ion	Energy (KeV)	Nuclear dose (Max) (KeV · cm ⁻³)	Electronic dose (Max) (KeV · cm ⁻³)	Ref.
<ul style="list-style-type: none"> • PEG (polyethylene glycol) • Sucrose • Lignin 	C, Ne	Low: 40~-1.2x10 ² High: 1.2-1.7x10 ⁴	3.0 × 10 ²⁰ -7.5 × 10 ²¹ 1.2 × 10 ¹⁷ -3.8 × 10 ¹⁹	8.0 × 10 ²⁰ - 4.0 × 10 ²² 1.2 × 10 ²⁰ - 1.7 × 10 ²¹	Faure et al. (2021)
Amorphous C	He	3	1.80 × 10 ²²	3.70 × 10 ²²	Baratta et al (2004)
Ice mixture (H ₂ O:CH ₄ :N ₂)	He	30	1.60 × 10 ²¹	2.56 × 10 ²²	Ferini et al. (2004)
PAHs in ice (CO, CO ₂ , H ₂ O)	Photon	8x10 ²	Total: 2x10 ¹⁴ protons cm ⁻²		Bernstein et al. (2003)

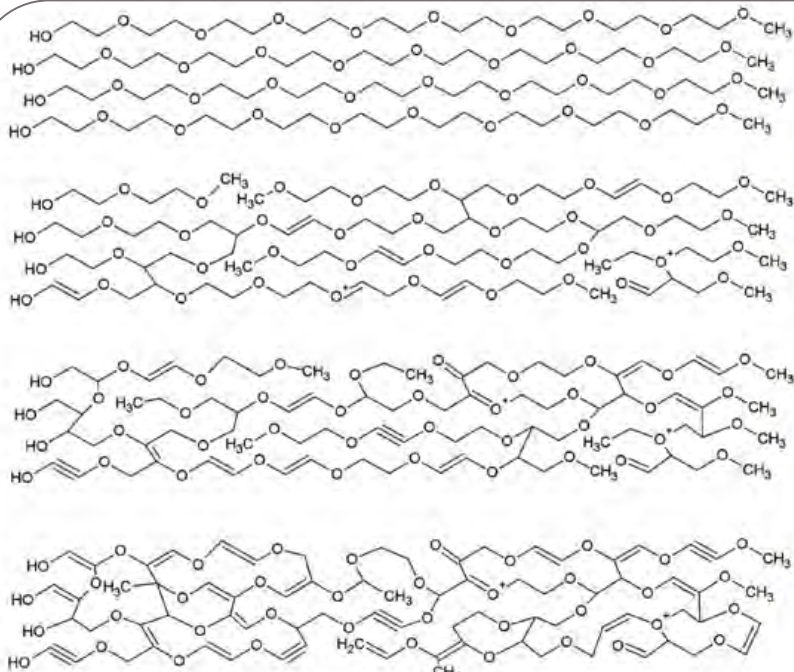
イオン照射に伴う有機物の構造変化

脂肪族アルコール

ポリエチレングリコール (PEG)

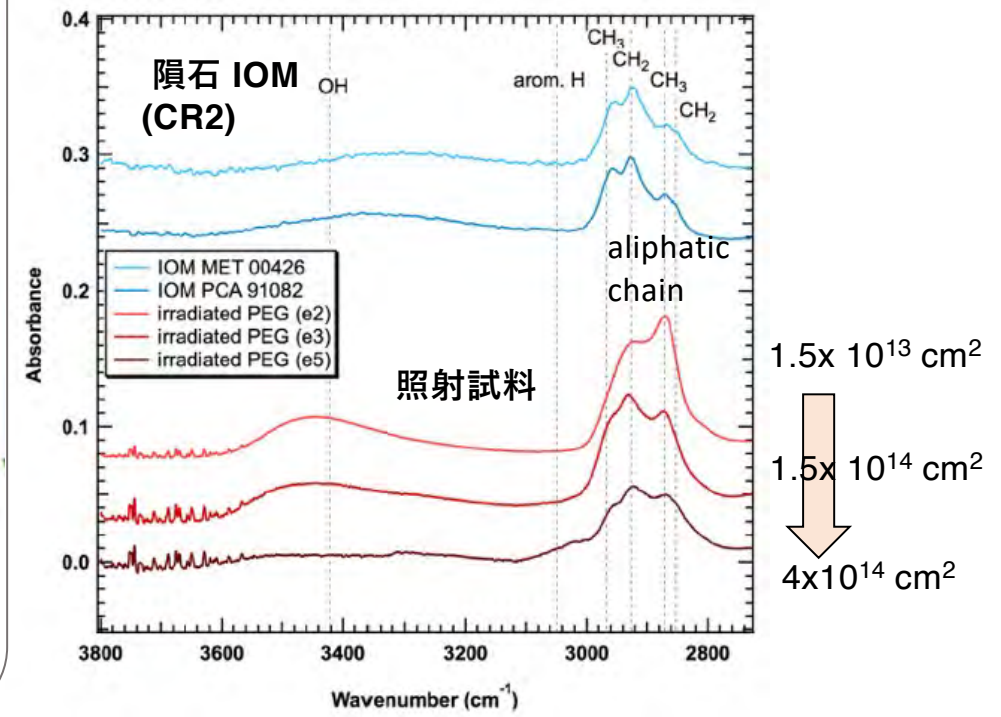
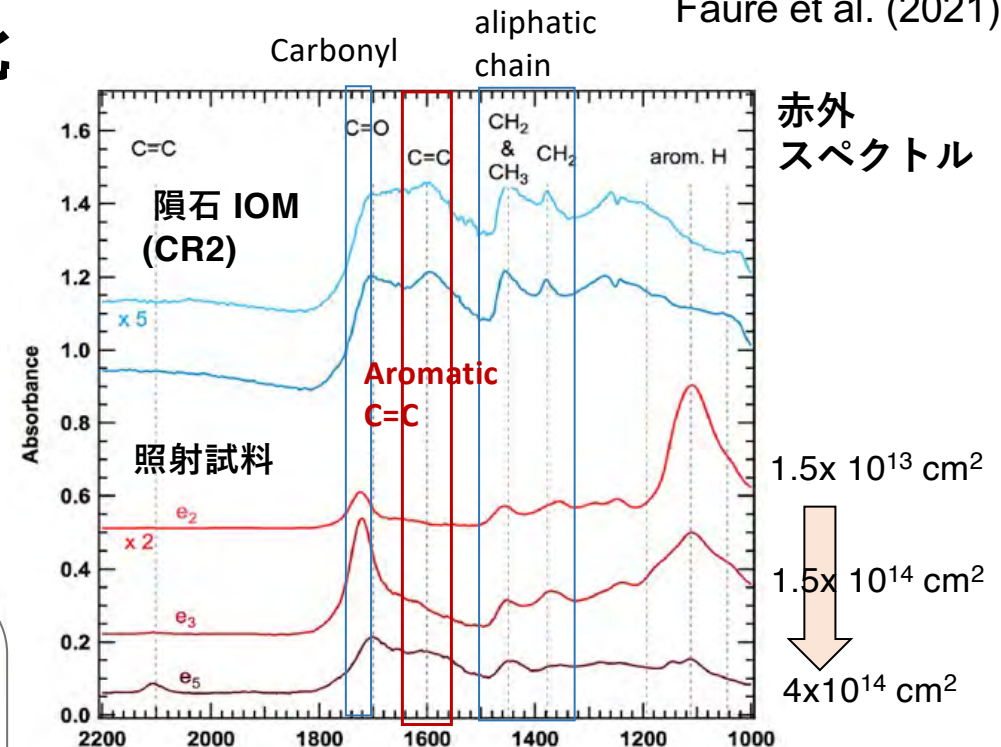


- SOMの混合物のアナログとして使用
- Irradiation by C ion (12 MeV)



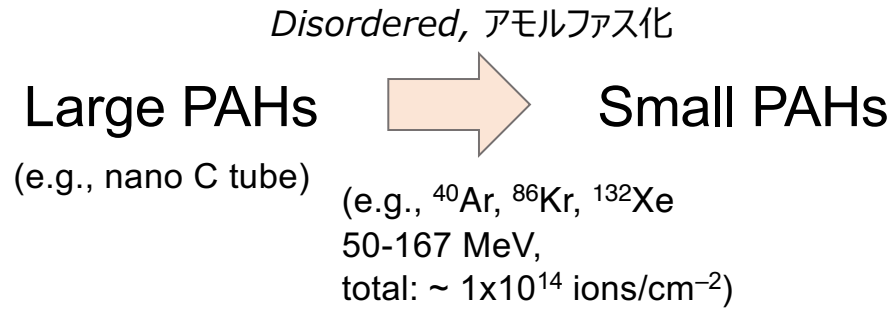
- 脂肪族炭化水素, ヘテロ原子, 不飽和炭素を含む架橋構造
- 無秩序なアモルファス構造
- **多環芳香族炭化水素骨格は形成されず。**

Faure et al. (2021)

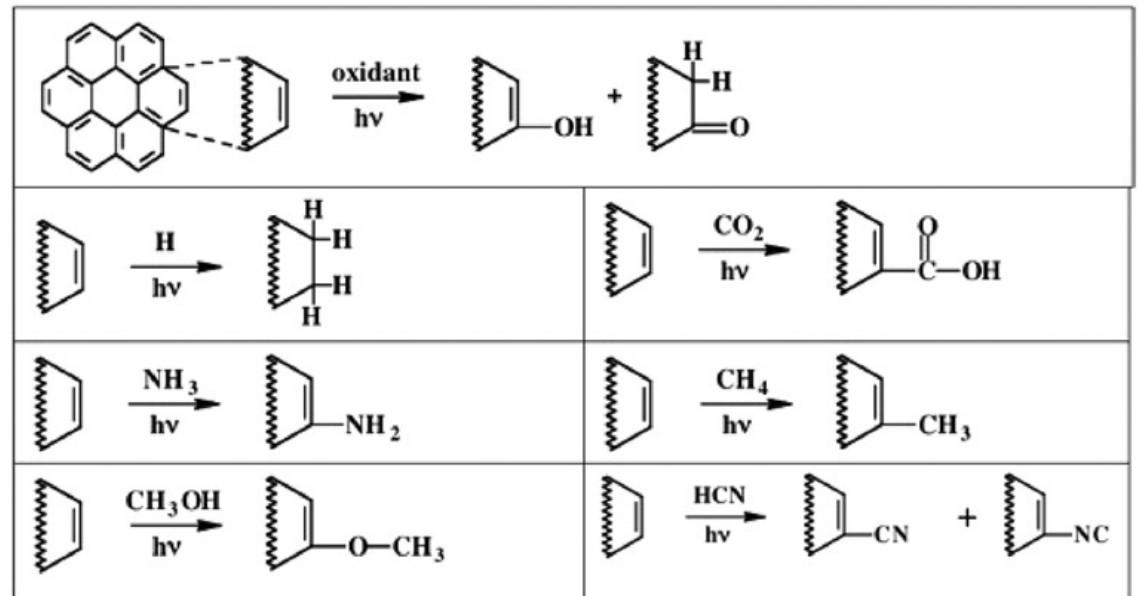
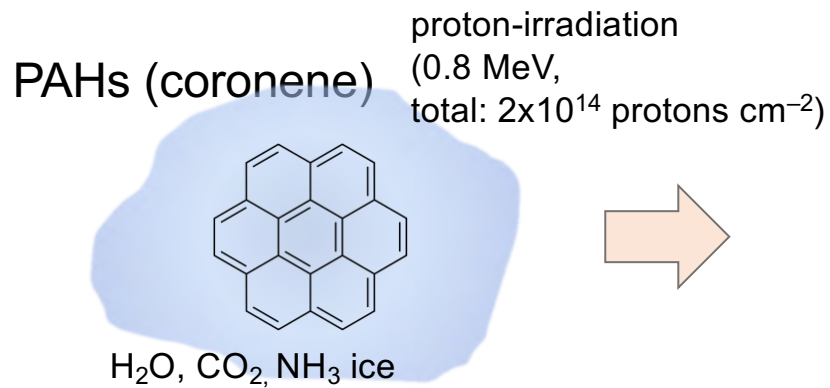


イオン, 陽子線照射に伴う有機物の構造変化

多環式芳香族炭化水素(PAHs)



(Olejniczak and Skuratov, 2014; Zhai et al., 2014).



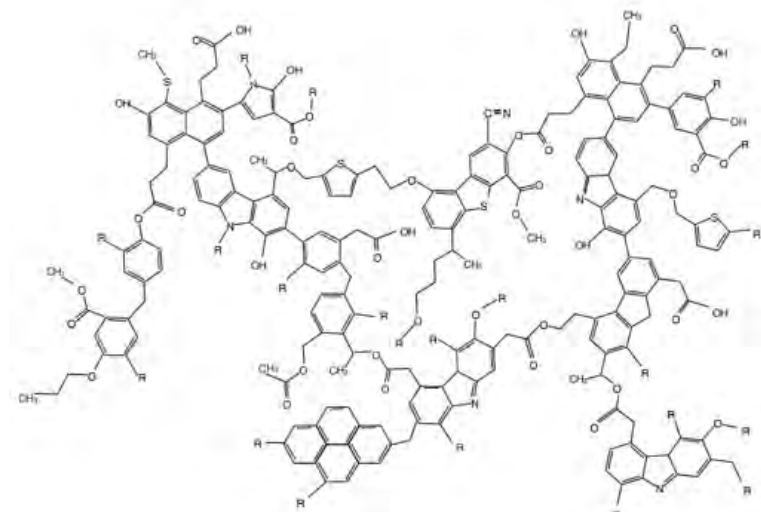
**無秩序なアモルファス構造
+ ヘテロ原子を伴う芳香族有機物**

不溶性有機物 IOM

①複雑な化学構造をもつ高分子有機物

- 無秩序なアモルファス構造, sp^2 炭素の平面構造
- 多環芳香族炭化水素の炭素骨格
- ヘテロ原子を含む短鎖の脂肪族炭化水素による架橋構造, 側鎖

化学組成: (例) $C_{100}H_{75}N_4O_{17}S_3$
(Alexander et al., 2007)



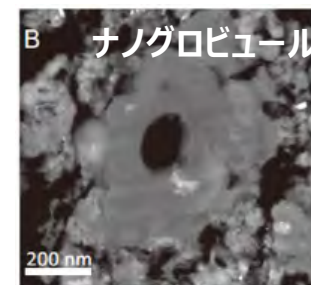
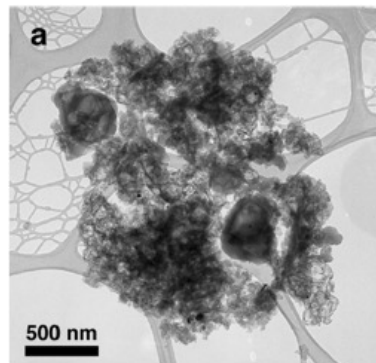
(Derenne and Robert, 2010)

② ^{13}C , D, ^{15}N に富む同位体組成

- バルク組成
- 局所的な同位体異常 (D, ^{15}N ホットスポット)

(e.g. Kerridge, 1985; Robert, 2003; Buseann et al., 2006; Alexander et al., 2007)

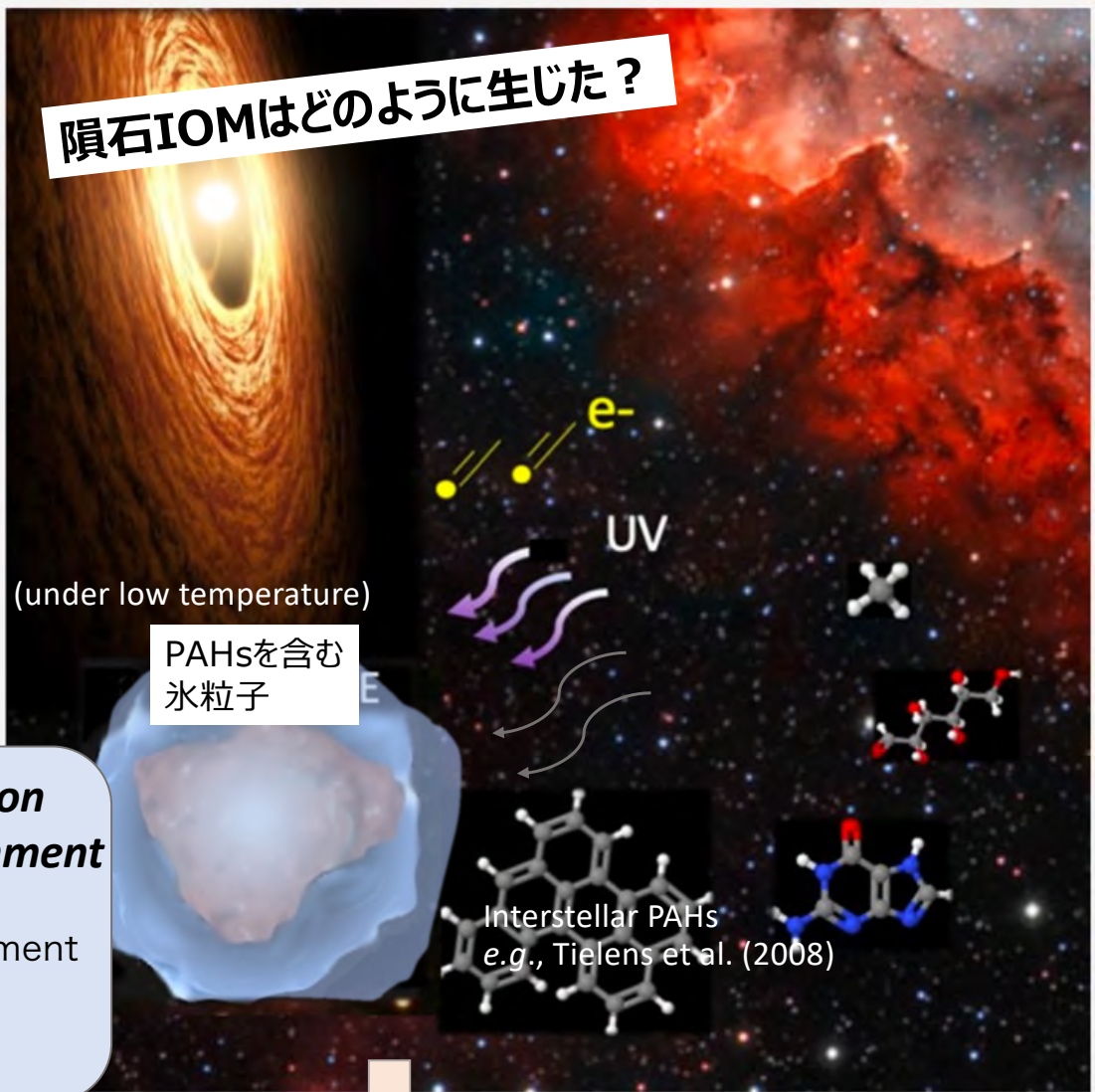
③Fluffyな形状, 粒子状



(e.g. Nakamura et al., 2002; Garvie&Buseck, 2010, Changela et al., 2015)

Faure et al (2021)

隕石IOMはどのように生じた？

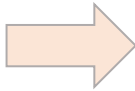


Isotope fractionation Under cold environment

- ^{13}C , D, ^{15}N enrichment
- D, ^{15}N hotspot

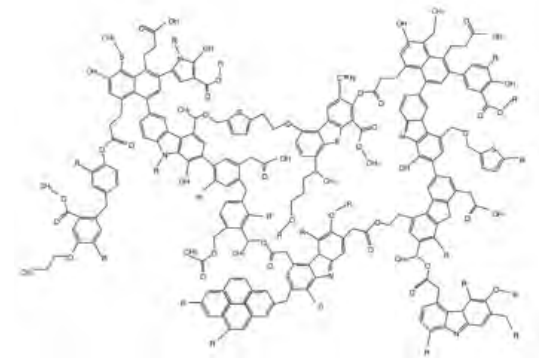
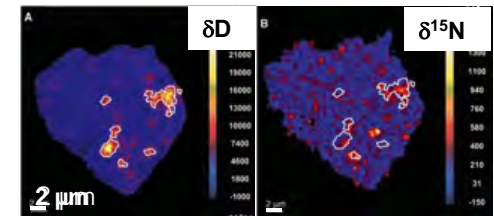
(e.g., duration of 10-20 Myr)
(Faure et al., 2021)

- 無秩序なアモルファス構造
- 多環式芳香族有機物
- 短鎖の脂肪族炭化水素とヘテロ原子による架橋構造, 側鎖



After Sandford et al. (2020)

隕石



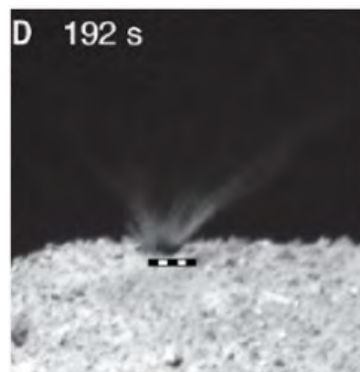
まとめ

- 隕石に含まれる高分子有機物 (IOM)は、分子雲や初期太陽系内の極低温領域でのPAHsを含む氷粒子への宇宙線照射によって形成した可能性

*1つの形成プロセス

さらなる実験的検証,
理論的解釈が必要

小惑星リュウグウ



Arakawa et al. (2020)

A室粒子(表面)

C室粒子(地下物質)

地球外有機物への
宇宙線照射の影響?