OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Kinetics of Thermal Decomposition of Organic Matter from Carbonaceous Chondrites and Influence of Minerals
Author(s)	癸生川, 陽子
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2504
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【70】

氏　　名	奚生川(望月)陽　子
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　２２７０４　号
学位授与年月日	平成21年３月24日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 理学研究科宇宙地球科学専攻
学位論文名	Kinetics of Thermal Decomposition of Organic Matter from Carbonaceous Chondrites and Influence of Minerals （炭素質コンドライト中有機物の加熱変化の反応速度論と鉱物の効果）
論文審査委員	（主査） 教　授　中嶋　悟 （副査） 教　授　土山　明　教　授　松田　准一　准教授　佐伯　和人 准教授　廣野　哲朗

論文内容の要旨

Organic matter in meteorites consists of various forms of organic matter including mainly complex macromolecular materials called insoluble organic matter (IOM), and contains records of their parent body processes. Studying organic matter in meteorites is the key to understand how the solar system has evolved and the processes associated with this. In this thesis research, I first aim to elucidate spatial relationship of organic matter and inorganic phases, then effects of minerals on thermal transformation of organic matter. Finally, I evaluate thermal processing on chondrite parent bodies by kinetic studies of chondritic organic matter using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, which is a non-destructive technique for organic components and minerals.

First I checked organic contamination of carbonaceous chondrites for FTIR microspectroscopic analyses. Organic contamination was found on some carbonaceous chondrites containing abundant hydrous minerals by FTIR microspectroscopy on the samples pressed on Al plates. This contamination occurred within one day of storage, when the samples pressed on Al were stored within containers including silicone rubber mats, silicone grease or adhesive tape. Samples stored in glass and polystyrene containers did not show any contamination. Therefore, meteorite samples prepared for micro FTIR measurements should be stored in glass or polystyrene containers without silicone and sticky materials.

Second, I conducted mapping of chondrite by high resolution infrared imaging technique using near-field infrared (NFIR) microspectroscopy for microscopic and spatial characterization of chondritic organic matter. The NFIR spectroscopy has recently been developed to enable infrared spectral mapping beyond the optical diffraction limit of conventional FTIR microspectroscopy. NFIR spectral mapping measurements were conducted on the Bells (CM2) carbonaceous chondrite 300 nm thick sections on Al plates for several μm^2 areas. Heterogeneous distributions of organic functional groups as well as those of inorganic phase such as silicates (Si–O) were observed with less than 1 μm spatial resolution. Some slices of Bells showed ~1 μm aliphatic C–H rich areas which were considered to represent the organic rich areas. One of the organic rich portions in a slice of Bells may contain C–O bonds. Some of organic rich regions might correspond to organic globules which are abundantly distributed in the Bells meteorite. The NFIR imaging method can provide submicron spatial distribution of organic functional groups and their association with minerals.

Third, I conducted heating experiments of IOM and bulk of Murchison (CM2) and Orgueil (CI1) meteorites to elucidate effects of mineral phases on thermal stability of organic matter under micro FTIR spectroscopy with a heating stage in an inert gas flow. Thermal stability of organic matter was lower in the presence of minerals than IOM for Murchison, while thermal stability was higher in the presence of minerals than IOM for Orgueil. Similarly, heating experiments were conducted using leonardite humic acid (LHA) with and without saponite, antigorite and olivine as analogs of carbonaceous chondrites, under Ar flow and air. The thermal stability of LHA is higher with saponite. On the other hand, antigorite and olivine accelerate the decrease of aliphatic fractions, and decelerates the decrease of aromatic fractions. These effects were dominant in oxidizing atmosphere. These results suggest that thermal stability of organic matter depend on coexisting minerals.

Finally, I conducted heating experiments of bulk and IOM of Murchison to estimate kinetic parameters using infrared bands. Samples are heated at 160-300°C isothermally in the heating

stage under Ar gas flow and air for several hours. Decreases of aliphatic C−H peak heights in Ar flow are well fitted with Ginstling-Brounshtein three dimensional diffusion model, and the rate constants for decreases of aliphatic C−H were determined. Activation energies and frequency factors are estimated from these rate constants at different temperatures using Arrhenius equation. The activation energy and frequency factor for bulk Murchison under Ar flow are 72 ± 6 kJ/mol and 48 s^{-1}, respectively, while these for Murchison IOM under Ar flow are 107 ± 3 kJ/mol and 5.2×10^4 s^{-1}, respectively. Activation energy values of aliphatic C−H decrease are larger for IOM than bulk of Murchison. Hence, the mineral assemblage of Murchison meteorite might have catalytic effect for the organic matter decomposition.

Kinetic heating experiments allow us to constrain the time and temperature range of thermal changes of organic matter in carbonaceous chondrites by using obtained kinetic parameters such as rates and activation energies. For example, aliphatic C−H decrease by half is within ~4 months and to zeto within ~3 years at 100°C in the presence of Murchison mineral assemblage. Without minerals, aliphatic C−H decrease by half is within ~20 years and aliphatic·C−H is lost within ~200 years at 100°C. Enhanced and additional kinetic studies of thermal processing of organic matter may further help sorting out the thermal history of the parent bodies. In addition, spatial distribution of organic matter with minerals observed by NFIR spectroscopy may help understanding associations and roles of minerals on the parent body processes.

論文審査の結果の要旨

炭素質コンドライト隕石中には数%程度の有機物が含まれていることが知られており、地球生命の原材料物質を含んでいると考えられている。その有機物の大部分(70-99%)は溶媒に溶けない複雑な高分子有機物(不溶性有機物)で占められている。この不溶性有機物は、隕石母天体での熱変成等の過程において熱分解等によって変化していくと考えられているが、その速度論的な解析は殆どなされていない。また、共存する鉱物の効果は明らかにされていない。

そこで、癸生川陽子氏は、まず、顕微赤外分光法を用いて炭素質コンドライト中の微量な有機物の非破壊分析を行うために、有機汚染の評価を行った。その結果、顕微赤外分光分析用に準備した試料は、シリコンゴムや両面テープなどとともに保管すると、1日程度で汚染されることがわかった。貴重試料は、このような物質とともに保管することを避け、できる限り迅速な分析が必要である。

次に、新しい微小領域の分析手法である近接場赤外分光法を用いて、Bells隕石の面分析を行った。その結果、1ミクロン程度の空間分解能で、脂肪族CHなどの有機官能基及び珪酸塩鉱物の分布を明らかにし、脂肪族を含む有機物は含水珪酸塩鉱物と共存していることが示唆された。

癸生川氏は、さらに、高温顕微赤外分光法を用いて、隕石中有機物の加熱による減少をその場観測し、その速度論的解析を詳細に行った。また、共存する珪酸塩鉱物の影響も定量的に調べた。

まず、Murchison隕石とOrgueil隕石試料を酸処理により鉱物を溶かし濃縮した不溶性有機物と未処理の試料、及び模擬物質としてフミン酸に鉱物を加えた試料を用いて、有機物の加熱による減少に対する鉱物の効果を調べた。顕微赤外分光装置を用いて、これらの試料の昇温測定を行った結果、鉱物組成の違いにより、各有機官能基(脂肪族CH、芳香族CC、C=O等)の消失温度が変わることがわかった。

また、Murchison隕石の不溶性有機物と未処理の試料を用いて、有機物の減少を速度論的に解析するために、Ar雰囲気下の加熱ステージで等温加熱実験を行った。脂肪族CHのピーク高さの時間変化を様々な速度論的モデルで解析した結果、三次元拡散律速モデルが最も良い近似を示したので、このモデルでの実験データの近似により反応速度定数を求めた。また、アーレニウスの式を用い、速度定数と温度の関係から、活性化エネルギーと頻度因子を求めた。活性化エネルギーの値は、不溶性有機物のみの方が未処理の隕石よりも大きかった。したがって、Murchison隕石のマトリックス鉱物は有機物の熱分解を促進する触媒効果を持つことが示唆される。

癸生川氏は、これらの実験から求めた速度定数と活性化エネルギー等を用いて、炭素質コンドライト中有機物の加熱温度と時間スケールを制約するダイヤグラムを作成し、小惑星のような母天体での有機物の生き残り条件を推定した。例えば直径9ｋｍの小惑星の生成時以降の加熱冷却史モデルに基づく計算では、表層から地下2ｋｍ程度までは、有機物が分解されずに生き残り可能となる。癸生川氏は、このような隕石中有機物の生き残り条件を、世界で初めて定量的に示した。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。