

EXTRATERRESTRIAL ORGANIC MATTER AND ORIGIN OF LIFE: STARDUST MISSION ORGANICS PRELIMINARY EXAMINATION RESULTS AND COMPARISON WITH METEORITIC ORGANICS STUDIES

Hikaru Yabuta*

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington
5251 Broad Branch Rd., N.W. Washington DC, 20015 USA

E-mail: yabhika@hotmail.com

*Present address: Department of Earth and Space Science, Osaka University
1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka, 560-0043 JAPAN

E-mail: hyabuta@ess.sci.osaka-u.ac.jp

(Received February 29, 2008; Accepted May 23, 2008)

(Abstract)

This review (in Japanese) highlights the results on the Stardust mission organics preliminary examination of the returned Comet 81P/Wild 2 particles, based on the *Science* article published in December 15, 2006. The recent developments of studies on organics in chondritic meteorites and/or interstellar dust particles using modern instruments are also described for seeking relations of organic characteristics among the three extraterrestrial samples. In addition, potential chemistry for which cometary and meteoritic organics were responsible as a source of exogenous delivery to the early Earth is discussed.

(Keywords)

Stardust mission, comet 81P/Wild 2, organic matter, scanning transmission X-ray microscopy (STXM), X-ray absorption near edge structure (XANES), micro-Raman spectroscopy, secondary ion mass spectroscopy (SIMS), origin of life, exogenous delivery, chondritic meteorites

地球外有機物と生命の起源：

スターダストミッション有機物分析部門の初期結果と隕石有機物との比較

藪田ひかる

Carnegie Institution of Washington

5251 Broad Branch Rd., N.W. Washington DC, 20015 USA

E-mail: yabhika@hotmail.com

現所属：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

E-mail: hyabuta@ess.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

地球外有機物は、塵とガスからなる分子雲から原始惑星系円盤、そして原始太陽系の誕生へと進化する過程で形成された物質であり、その一部は約46億年前に太陽系内で生じた小惑星や隕石、他の一部は太陽系外縁に放りこまれた彗星、あるいはこれらの小天体を起源に持つと考えられている (Fig. 1)。有機物を構成する元素—炭素 (C)、水素 (H)、酸素 (O)、窒素 (N) の宇宙存在度の高さ [1] から、地球外有機物は惑星系の起源と進化に重要な役割を担った物質の一つであると考えられる。加えて、生命を構成する材料は、隕石や彗星と共に原始地球に大量に供給された地球外有機物であると指摘する科学者も多い (Exogenous delivery) [2, 3]。これらの点から、地球外有機物の組成や分布を明らかにすることが求められている。

地球外有機物の研究は、1969年、Murchison隕石が我々の元に‘届けられた’のをきっかけに始まり、およそ40年の間に、Murchison隕石を代表とする多くの炭素質コンドライトに含まれる有機物の分析から、太陽系形成当時の物質の進化が明らかになりつつある。炭素質コンド

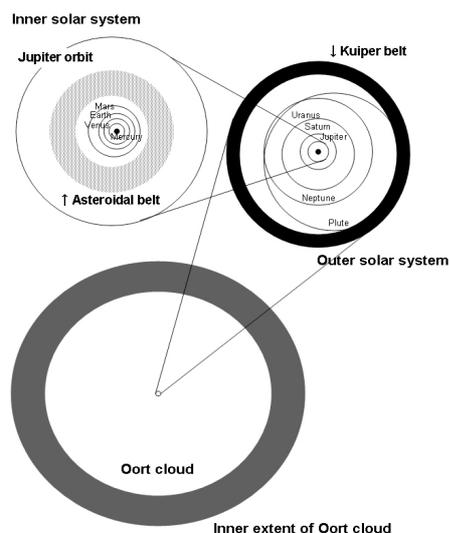


Fig. 1. Positional relationship of Kuiper belt and Oort cloud. Inner solar system (Upper left), Outer solar system and Kuiper belt (Upper right), and Oort cloud (Bottom). The original image (Credit: R. Hart, Spitzer, CalTech, JPL, NASA, <http://www.solstation.com/stars/sedna.htm>) is modified.

ライト中の有機物の研究がこの分野の基盤を築いてから、今日でも著しい発展を先導し続けている。そして時代は、宇宙から降ってくる新しい隕石試料を待つだけでなく、自分達で取りに行く段階へと発展してきた。

太陽系で最も始原的な物質を調べようと、1999年2月7日に打ち上げられたNASAの彗星探査機スターダストが、2004年1月2日に81P/Wild 2 彗星の塵を採取することに成功した。そして、数千もの塵の入ったカプセルが2006年1月15日に地球へ無事帰還した。このミッションは世界初の彗星塵サンプルリターンとなった。その後、塵試料の様々な分析がおよそ180人の科学者の力で行われ、約1年にわたる初期分析だけでも、彗星塵の化学・物理的特徴について非常に多くのことが明らかとなった。初期分析の一環として有機分析も行われ、著者も関わる機会に恵まれたので、このスターダストミッション初期分析の成果の中から有機分析に関する結果について、炭素質コンドライトや惑星間塵中の有機物の諸特徴と照らし合わせながら、最新の地球外有機物研究の現状を紹介する。

2. 過去の彗星成分研究の歴史

Whipple (1950, 1951) [4, 5] の「汚れた雪玉」説で知られるように、彗星の化学成分についての研究の歴史は長い。この仮説では、彗星は揮発性の氷成分と難揮発性の塵（岩石粒）が集塊

を形成していると考えられていた。彗星中の氷は太陽熱により昇華し、それにより放出された内部のガスや塵は彗星核の周りにコマを形成する。このコマを、可視・電波・赤外・紫外・表面反射率などの諸分光観測法を使ってリモートセンシングすることにより氷中の揮発性成分を検出するというのがこれまでの主な研究方法であった。今日までに20種を超える揮発性分子（イオン・ラジカルを含めると約40種）が報告されている (Table 1) [6, 7].

一方で、Delsemme (1982) [8] は揮発性分子の観測結果に基づいて彗星中の元素組成を見積もった。ここでC/O比が著しく低い (~ 0.2) という不可解な点を見出した (CO は 1, CO₂ は 0.5, 有機分子の合計であれば一般にCがOを上回るはずである)。Delsemme は、この欠落したCは揮発性成分にあるのではなく、おそらく難揮発性成分として存在するために検出されなかったのではないかと推測した。

その後、1986年、Vega 1, 2 および Giotto 探査機に搭載された飛行時間型質量分析計によって1P/Halley 彗星中の塵成分が初めて実際に分析された [9-11]。それらの結果から、彗星塵は“Refractory organics (以下、難揮発性有機物)”とケイ酸塩の混合物であることが判明し、とりわけC, H, O, Nの軽元素が豊富であったことからそれは「CHON粒子」とも名付けられた。このCHON粒子の発見は、彗星成分モデルの再

Table 1. Chemical abundances of molecules in cometary comae at 1AU (Relative abundance of H₂O = 100) [7]. Reproduced by permission from Baihukan.

Molecule	Hyakutake	Hale-Bopp	Halley	Other comets
H ₂ O	100	100	100	100
CO	6 - 30	20*	3 - 17	1 - 20
CO ₂		20	3.5	2 - 10
CH ₄	0.7	0.6		
C ₂ H ₂	0.5	0.1	0.3	
C ₂ H ₆	0.4	0.3	0.4	
C ₂ H ₄			0.3	
CH ₃ OH	2	2	1.3 - 1.7	1 - 7
H ₂ CO	0.2 - 1	1	3.8	0.05 - 1
HCOOH		0.06		
HCOOCH ₃		0.06		
NH ₃	0.5	0.7	1.5	
HCN	0.1	0.25	0.1	0.05 - 0.2
HNCO	0.07	0.06		
HNC	0.01	0.04		
CH ₃ CN	0.01	0.02	0.14	
HC ₃ N		0.02		
NH ₂ CHO		0.01		
H ₂ S	0.8	1.5	0.15 - 0.4	0.2 - 1.5
OCS	0.1	0.3		
SO		0.2 - 0.8		
CS ₂	0.1	0.2	0.1 - 0.2	
SO ₂		0.1		
H ₂ CS		0.02		
S ₂	0.005			

* abundance at 2.9AU

構築と将来の彗星探査の方向性を定めるための非常に重要な分岐点となった。

後に Greenberg (1998) [12] により、彗星を構成する成分は、氷 (~ 30%)、ケイ酸塩 (26%)、難揮発性有機物 (23%) の主要 3 成分に加え、多環式芳香族炭化水素 (PAHs) などの中揮発性有機分子 (9%) とメタノールなどの揮発性分子 (2 - 3%) であると見積もられた。この結果を受けて提唱されたのが、かの代表的な Greenberg モデル [12, 13] (Fig. 2) である。

2005 年 7 月 4 日にはディープ・インパクトミッションが実施され、9P/Tempel 1 彗星に衝突体を打ち込み彗星内部の物質を調べることが成功した [14]。衝突体の打ち込み前には検出されず打ち込み後に検出された成分こそが彗星起源の指標となった [15]。揮発性分子の観測では打ち込み後に H₂O, C₂H₆, HCN, CO, CH₃OH, H₂CO, C₂H₂, CH₄ が検出された。Tempel 1 彗星はカイパーベルト (Fig. 1) を起源とする木星族の短周期彗星である。これまではオールトの雲 (Fig. 1) を起源とする長周期彗星の観測研究が頻繁に行われてきたのに対し、短周期彗星に関する十分な知見は得られていなかった。しかしディープ・インパクトミッションによって、両タイプの彗星は共通の成分を類似の組成で含むことが初めて明らかにされ、長・短周期彗星ともに原始惑星系円盤の同じ場所で形成されたのではないかという新しい議論も打ち出された。

上記のように、彗星中の揮発性分子の研究は発展を続け、彗星の成因の究明にまで貢献して

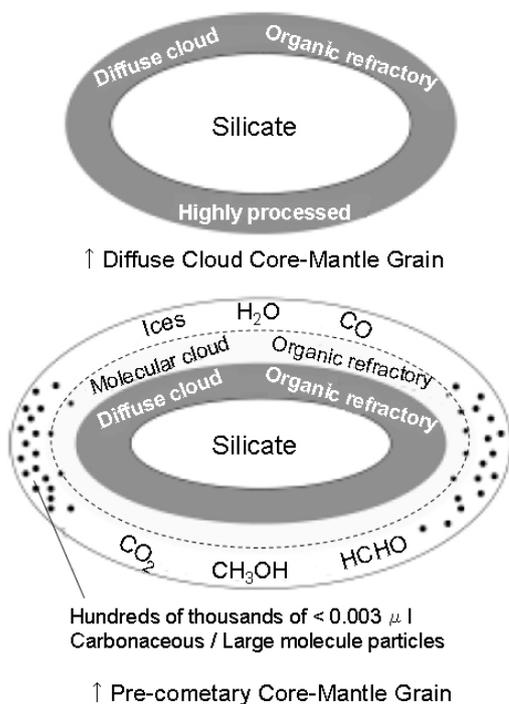


Fig. 2. Greenberg-model of cometary dust [12]. Upper figure depicts a diffuse cloud silicate core-organic refractory mantle particle. It has to be nonspherical (here elongated) in order to provide for interstellar optical polarization. Lower figure depicts a fully accreted grain in the protosolar nebula. Reproduced by permission from Astronomy and Astrophysics editorial office.

くるようになった。その一方で、彗星中の難揮発性有機物の研究進展は、従来の観測法では技術的に限界があるために、滞ったままであった。難揮発性有機物は、一部の揮発性分子の生成や分布にも関与している可能性があり、様々な室内実験でその分子構造が推定されてもいる。彗星有機物の化学進化を理解するために、その主要な割合を占める難揮発性有機物を調べる必要性は高い。彗星塵中の難揮発性有機物の存在と化学特徴を「地上の最先端分析法を用いて解明すること」—これが、スターダストミッションにおいて、地球外有機物研究の立場から求める有機分析実施の意義であると考えられる。

3. スターダストミッション

3-1. 81P/Wild 2 彗星

81P/Wild 2 彗星は Temple 1 と同様、木星族の短周期彗星として知られる。それが木星の摂動により太陽系内縁の軌道に入ってきたのはつい 33 年前、1974 年 9 月 10 日のことで [16]、スターダスト探査機が向かうまでに太陽を周回したのはわずか 5 回である。したがって Wild 2 彗星は、太陽の影響をほとんど受けることなく約 46 億年前当時の成分を保存している彗星である。ちなみに 1P/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。

2004 年 1 月、スターダスト探査機は Wild 2 彗星から 234 km の距離まで接近した。その観測画像から (Fig. 3)、Wild 2 彗星は 5 km サイズの偏球体で、その表面は凹部のある“クレーター”や周囲が急斜面で頂上が平らな地形をした“メサ”、峰や崖といった角のある地形をしていることが判明した [17]。クレーター表面の状態から、この地形は Wild 2 彗星が太陽系の内縁に入る前に形成されたと考えられた。また、従来考えられていた「汚れた雪玉」のイメージとは異なり、ガスと塵のジェットが天体の数十箇所から噴き出していた [17]。これと類似の現象が 1P/Halley や 19P/Borrelly 彗星などにも見られている [18, 19]。

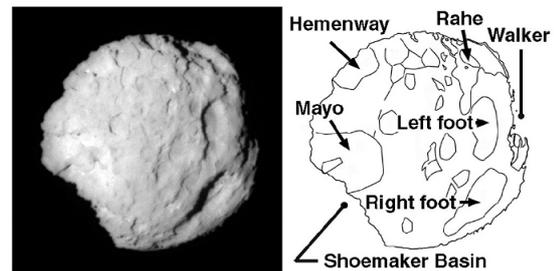


Fig. 3. The closest short exposure image of the surface of Comet Wild 2. The listed names (right figure) are those used by the Stardust team to identify features [17]. Reproduced by permission from The American Association for the Advancement of Science.

3-2. 彗星塵の採取

スターダスト探査機は、できるだけ速度を落として 6.1 km/s でフライバイする間に Wild 2 彗星塵を採取した [20]。彗星塵にとっては 6.1 km/s という高速で探査機と衝突することになり、それによる塵成分のダメージや変成を最小限に抑

えるための捕獲技術が入念に考慮された結果、熱や衝撃、宇宙環境に対する耐性に優れ、空気並みに密度を下げたシリカエアロジェルが捕獲材に用いられることになった。大きさ 2 x 4 cm のシリカエアロジェル・セルが、試料回収器 (Fig. 4a) のテニスラケットのような形をしたアルミニウム格子枠の 1 マス 1 マスに組み込まれ (総面積 1225 cm²)、探査機上に広げることにより試料を採取した。試料採取後はこの回収器が折り畳まれ、帰還カプセル (Fig. 4b) の中に保管されて地球に帰還した。

回収器に衝突した塵は、エアロジェルに高速貫入した跡 (トラック) や、アルミニウム枠に衝突してできたクレーターに沿って、多数の粒子となって分かれていた。トラックには様々な形状や大きさのものが見られた (Fig. 5)。これらの物理的性質は彗星塵のサイズや成分に関する有用な情報を与えると考えられ、初期分析の 1 部門として詳しく調べられた。また、エアロジェルに貫入してからトラックの末端まで到達した塵粒子は Terminal particle と呼ばれた。

エアロジェルのトラック部分は、顕微鏡に付いた自動極微操作装置に装備された 2 本の極微

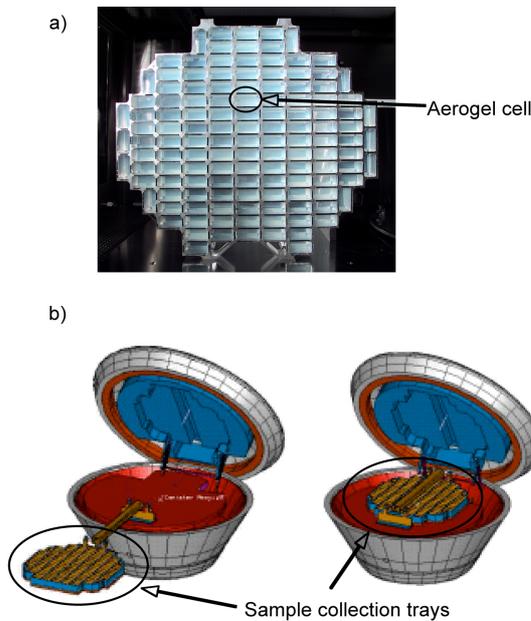


Fig. 4. a) Sample collection trays filled with silica aerogel capture cells. There are 132 aerogel cells of 3 cm and 1 cm thickness for two back-to-back sides (for the cometary and the interstellar sides, respectively). The aerogel capture cells were wedged into the sample collection trays and wrapped on all four sides with 100- μ m-thick pure aluminum foil to facilitate aerogel cell removal [21]

(<http://stardust.jpl.nasa.gov/photo/aerogel1.html>). b) Configuration of the sample return capsule. The sample canister is designed to hold and protect the dust particles collected during the Stardust flight. On its base, an aeroshield serves as a cover. In flight this opens like a clamshell, allowing the aerogel dust collector grid to encounter dust (left). After collecting the dusts, the sample return capsule stores the samples of cometary and interstellar dust securely in the sample canister, by folding it inside and tightly closing (right) (<http://stardust.jpl.nasa.gov/science/details.html#sample> ; <http://stardust.jpl.nasa.gov/mission/capsule.html>).

針で切り出された。この、切り出されたエアロジェル小片を Keystone と呼ぶ。続いて塵粒子を針で抽出したり、薄片を作製する等の各分析に適した試料調整が注意深く実施された。

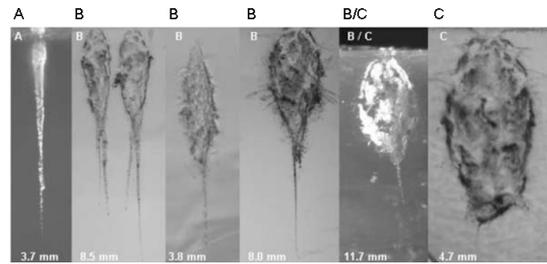


Fig. 5. Tracks with various shapes that show, from left to right, the transition from slender (type A) to bulbous features with (type B) or without (type C) slender terminal portions. Comet Wild 2 particles penetrated into the silica aerogel from the top of the photo. The total length of the tracks is given in millimeters [20]. Reproduced by permission from The American Association for the Advancement of Science.

3-3. 6 部門の初期分析, 4 項目の有機分析

スターダストミッション初期分析における第一の目的は「彗星に固有の成分を検出すること」であった。つまり、地上由来の汚染との区別が重要な課題であった。そのため、試料が分析される前から長年にわたり、試料キュレーション設備、試料調整法の開発、地上汚染の調査分析、といった準備が入念になされた。

採取された Wild 2 彗星塵は、元素分析、赤外分光分析、鉱物・岩石分析、同位体分析、有機分析、衝突跡分析の 6 部門で分析された。有機分析はさらに、難揮発性有機物の 1) 構造分析と 2) 同位体分析、また個別成分分析として 3) アミノ酸分析と 4) PAHs 分析に細分化され、各々 Table 2 に示した分析法が用いられた。アミノ酸分析を除くと、これまで主として活用されてきた溶媒抽出やクロマトグラフィーなどの諸分析とは異なる手法が並ぶ。これは、ミクロンサイズ以下の塵試料中から有機物を検出するために微小分析法を要したからである。加えて非破壊分析法がほとんどである。Table 2 中のいくつかの分析法は隕石無機化学や惑星間塵研究分野で既に一般的に用いられ、有機物分析にも適用の幅を広げてきた手法であり、これは近年の宇宙化学研究の傾向の一つであると言える。

3-3-1. 構造分析

3-3-1-1. Wild 2 彗星塵の走査型透過 X 線顕微鏡 - X 線吸収端近傍構造分析

走査型透過 X 線顕微鏡 (Scanning Transmission X-ray Microscopy, STXM) と X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) は、近年急速に発展を遂げているシンクロトロン放射光による微小分析技術の一つである [22]。本分析に選ばれた 3 つの軟 X 線 (200-800eV) ビームライン (バークレー国立研究所, Advanced Light Source (ALS) ビームライン 5.3.2., 11.3.2., ブルックヘブン国立研究所, National Synchrotron Light Source (NSLS) ビームライン X1A) は STXM-XANES を実施できる世界で数少ないビームラインである。著者は ALS

Table 2. Analytical techniques applied in Stardust mission organics preliminary examination

Purpose	Technique
1. Structural analyses	<ul style="list-style-type: none"> • Scanning transmission x-ray microscopy (STXM) combined with x-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) • micro-Fourier transform infrared spectroscopy (micro-FTIR) • micro-Raman spectroscopy
2. Isotope analyses (δD , $\delta^{15}N$)	<ul style="list-style-type: none"> • Secondary ion mass spectroscopy (SIMS)
3. PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons)	<ul style="list-style-type: none"> • Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy (TOF-SIMS) • Two step laser ionization mass spectrometry (L^2MS)
4. Amino acids	<ul style="list-style-type: none"> • High performance liquid chromatography and time-of-flight secondary ion mass spectroscopy (HPLC/TOF-SIMS)

ビームライン 5.3.2.での測定に参加した。日本の放射光実験施設にはまだ STXM-XANES は設置されておらず馴染みがないと思われるので、本法の原理を以下に簡潔に加える。

軟 X 線領域 (200 - 800 eV) は、C, N, O 原子の 1s 吸収端 (C 1s: ~ 285 eV, N 1s: ~ 405 eV, O 1s: ~ 540 eV) をカバーしている。つまり、有機物中の C, N, O 原子が軟 X 線を吸収すると、原子の 1s 軌道 (内殻軌道) から非占有軌道あるいはイオン化準位のすぐ上の準連続状態 (例: π^* 軌道, σ^* 軌道) へ光電子が励起する (Fig. 6) [23]。この時にとりうる励起状態は原子間の結合すなわち分子の電子構造によって異なり、X 線スペクトルの吸収端近傍領域に複雑な微細構造として現れる。これに空間・エネルギー分解能の高い STXM を組み合わせることで、試料のサブミクロン領域における有機物の官能基の分布を定性・定量的に評価することができる。

彗星塵試料は、エポキシ樹脂、シアノアクリレート樹脂、あるいは硫黄で包埋後、ウルトラマイクロトームで約 100 nm の薄片にしたものを、透過型電子顕微鏡観察に使われる格子状の試料サポートに乗せた状態で各ビームラインに配分された。

Fig. 7 は、2つの異なる X 線エネルギーで取得した Wild 2 彗星塵の STXM 画像である。両者で

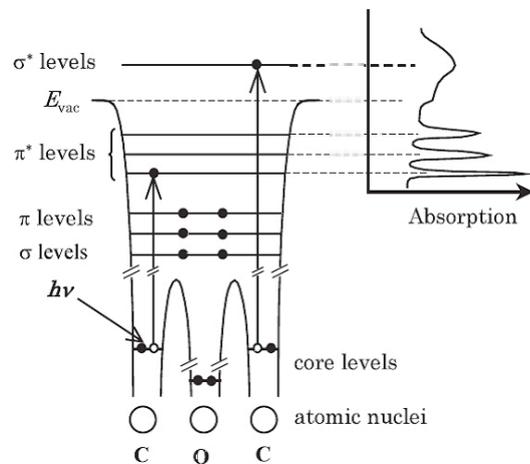


Fig. 6. Energy diagram of X-ray absorption process [23]. Reproduced by permission from The Surface Science Society of Japan.

エネルギー吸収が異なる様子が見られる。有機物を識別するには、炭素の吸収端より低いエネルギーを吸収せず、吸収端より高いエネルギーを吸収する領域を探す。このような領域を、C, N, O-に相当するエネルギー領域でそれぞれ測定し、C, N, O-XANES スペクトルを得た。

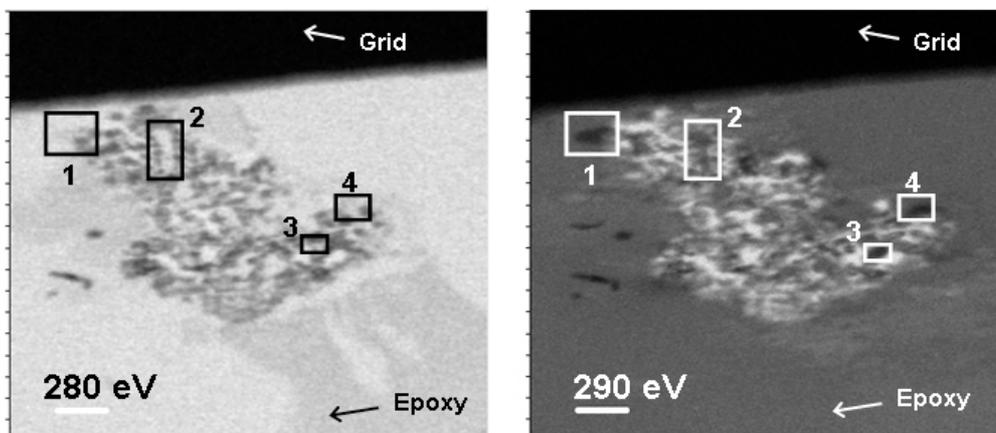


Fig. 7. X-ray image of a Comet Wild 2 particle from track 35, grain 16, mount 10 acquired at a) 280 eV (just below the carbon 1s XANES region) and b) 290 eV (within the carbon 1s XANES region). Organic matter is enclosed in square rounds 1 - 4.

Fig. 8 に 8 種の Wild 2 彗星塵から検出された有機物の C-XANES スペクトルを示した [24, 25]. 試料によってそれぞれ異なるスペクトルが得られた. 特に, アミド ($R-CO(NH-R')$) やニトリル ($R-C\equiv N$) といった含窒素官能基と, カルボニル (カルボキシル ($R-COOH$) かエステル ($R-COOR'$)), アルコール ($R-OH$) またはエーテル ($R-O-R'$) といった含酸素官能基を豊富に含むことが明らかとなった. また, 脂肪族炭素が多い試料もあった. Wild 2 彗星塵と, 炭素質コンドライトから分離した不溶性高分子量有機物の C-XANES スペクトルを比較すると, Wild 2 彗星塵の有機物の方が芳香族炭素の割合が低く, 8 つの異なる試料のスペクトルから非常に多様であることが分かる. 一方, 炭素質コンドライトの不溶性高分子量有機物は芳香族炭素の割合が優位で, 異なる隕石グループ間 (CR2, CV3) でも彗星塵ほどスペクトルに顕著な違いは見られない. Wild 2 彗星塵と無水惑星間塵の C-XANES スペクトルの比較では, Wild 2 彗星塵の有機物の方が惑星間塵よりも芳香族炭素が少ないが, ニトリルとカルボニルのシグナ

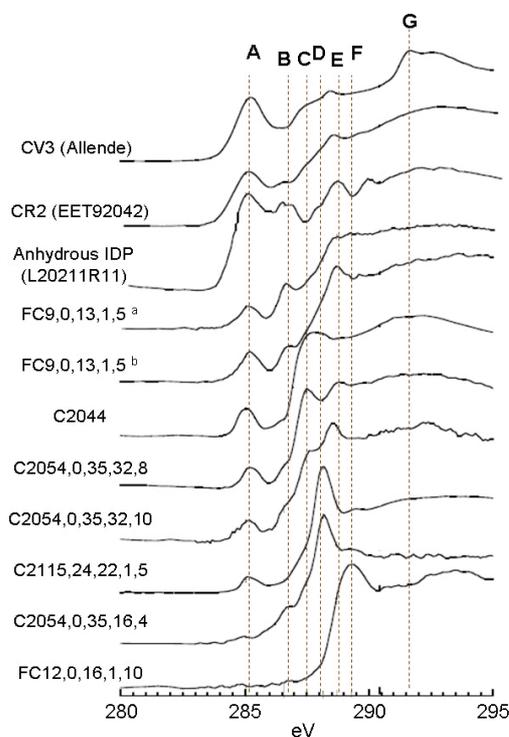


Fig. 8. C-XANES spectra of organics associated with Comet Wild 2 particles. Included for comparison are spectra of an anhydrous interplanetary dust particle (IDP) and insoluble organic matter isolated from CR2 (EET92042) and CV3 (Allende) chondrites. Peaks corresponding to specific functional groups are indicated with letters A-F. A: $1s-\pi^*$ transition at ~ 285 eV for aromatic or olefinic carbon ($C=C$), B: $1s-\pi^*$ transition at ~ 286.7 eV for nitrile ($R-C\equiv N$), C: $1s-3p/s^*$ at ~ 287.5 eV for aliphatic carbon (CH_x), D: $1s-\pi^*$ transition at ~ 288.2 eV for carbonyl carbon in amide ($R-CO(NH-R')$) moieties, E: $1s-\pi^*$ transition at ~ 288.5 eV for carbonyl carbon in carboxyl or ester ($R-COOR'$) moieties, F: $1s-3p/s^*$ transition at ~ 289.5 eV for alcohol or ether (CH_x-OR) moieties, and G: Frenkel type $1s-\sigma^*$ exciton at 291.6 eV [25]. Reproduced by permission from The Meteoritical Society.

ルが顕著に見られる点では類似していた.

彗星塵の N-XANES スペクトルは比較的 S/N 比が低く全体的にブロードだったが, 一部の試料ではアミドやニトリルなどのピークが検出され C-XANES の同定結果と一致していた (Fig. 9) [25]. それ以外の $398-405$ eV の領域はキャラクタリゼーションが複雑で, おそらくアミノ ($C-NH$), 尿素 ($R-NH(CO)NH-R'$), カルバモイル ($R-NH(CO)OR'$) 等の, エネルギー吸収の似た複数の含窒素官能基を多く含んでいることが予想される [25]. 炭素質コンドライトや無水惑星間塵の有機物との比較からは明瞭な特徴が見出し難いが, C-XANES からも見出されていたように無水惑星間塵からニトリルのピークが認められたことは彗星塵との共通点に見える. 彗星塵試料の O-XANES スペクトルではどの試料でもカルボニルのピークが現れるのみで, C-XANES でカルボニルが同定されたことと一致していた. 以上をまとめると, Wild 2 彗星塵の有機物は窒素と酸素に富んだ多様な官能基を含み, 試料によって各官能基の存在の有無と割合に多様性があり, 複雑で不均一な組成をしていることが示された.

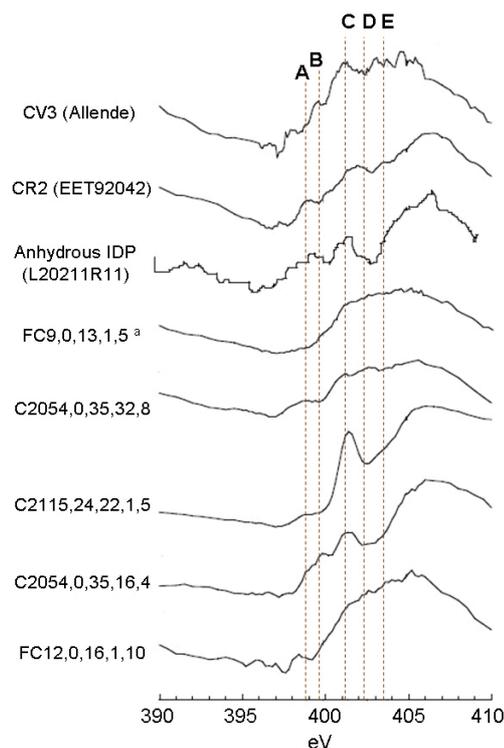


Fig. 9. N-XANES spectra of organics associated with Comet Wild 2 particles. Included for comparison are spectra of an anhydrous interplanetary dust particle (IDP) and insoluble organic matter isolated from CR2 (EET92042) and CV3 (Allende) chondrites. Peaks corresponding to specific functional groups are indicated with letters A-E. A: $1s-\pi^*$ transition at ~ 399 eV for imine nitrogen ($R-C=N$), B: $1s-\pi^*$ transition at ~ 400 eV for nitrile nitrogen ($R-C\equiv N$), C: $1s-\pi^*$ transition at ~ 401.4 eV for amidyl nitrogen ($R-CO(NH-R')$), D: $1s-3p/s^*$ transition at ~ 402.5 eV for amino nitrogen ($R-C-NH$), and E: $1s-3p/s^*$ transition at ~ 403.5 eV for urea nitrogen ($R-NH(CO)NH-R'$) [25]. Reproduced by permission from The Meteoritical Society.

ブランクチェックとして、エアロジェルやエポキシ樹脂の C-XANES スペクトルを調べたところ、共に彗星塵のスペクトルとははっきり区別できた (Fig. 10a) . このことから彗星塵試料から得られたスペクトルは彗星塵由来の有機物を反映していることが確認された. エアロジェルは固体 ^{13}C -, ^{29}Si -核磁気共鳴 (NMR) でも分析され 0.25% - 数%の炭素を含むことが分かったが、その多くは Si に結合した脂肪族炭素鎖の形で存在しており、彗星塵に固有の有機物とは区別された [25]. micro-FTIR 分析でも彗星塵由来の脂肪族炭素とは明らかに異なることが示されている (3-3-1-2. に記述) . 本来は、有機物の XANES 分析には有機物であるエポキシやシアノアクリレートを用いるよりも硫黄を用いるのがバックグラウンドを下げるためにより良い選択である. しかし、電子顕微鏡を用いた観察研究において試料の薄片作製にエポキシを使うのは従来から最も標準的で適切な方法であるということで、本ミッションでは優先的に採用されたのだと思われる.

エポキシに包埋した試料でしか見られないユニークな現象も見られた. STXM 画像をよく見ると、塵粒子試料周辺に灰色の吸収が薄く広

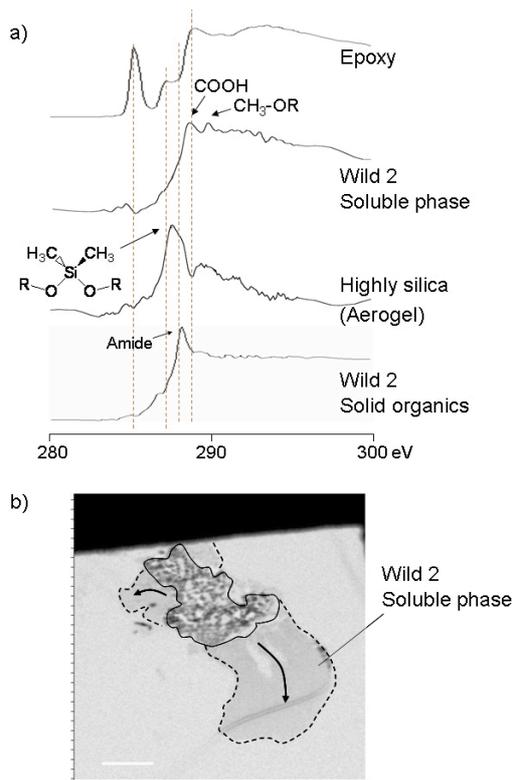


Fig. 10. a) X-ray image of a Comet Wild 2 particle from track 35, grain 16, mount 10 acquired at 280 eV. Note the particle, largely granular and silica rich (outlined with a solid line) is embedded in epoxy. Highlighted with dashed line is a region of some other organic phase that was extracted by the wet epoxy from the particle [25]. b) C-XANES spectra of (from top to bottom) epoxy, the soluble phase that was extracted by the epoxy from embedded particles, highly silica rich regions, and organic associated with Comet Wild 2 particles from track 35, grain 16, mount 4 [25]. Reproduced by permission from The Meteoritical Society.

がっている (Fig. 10b) . この領域の C-XANES のスペクトルでは、カルボニル基やエーテル・アルコール基に富むことが判明した [25] . スペクトルの比較より、このシグナルはエポキシやエアロジェルではないことから、汚染ではないようである. 彗星塵に固有の成分であるのならば、エポキシに可溶性成分が彗星塵から浸出したのかもしれない. Cody et al. (2008) [25] は、この成分を“スペースジュース”と命名した.

測定した彗星塵試料について得られた XANES スペクトルから Wild 2 彗星塵の有機物の N/C 比, O/C 比を見積もりプロットした (Fig. 11) [25] . これらの比は、炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物および Halley 彗星の CHON 粒子の値 (O/C = 0.2, N/C = 0.04) [26] より大きかった. しかもそれらの比は試料間で類似性がなく非常にばらついていたので、Wild 2 彗星塵を構成する有機物の前駆物質は単一物質ではなく複数の異なる前駆物質が存在する可能性、あるいは彗星有機物成分が平衡に達していない可能性が考えられている.

3-3-1-2. Wild 2 彗星塵の赤外分光分析

官能基分析に、STXM-XANES と併せて顕微フーリエ変換赤外分光 (micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, micro-FTIR) 分析も行われた. 鉱物分析を含めて、特に定性に優れた分析法である. 本分析に関わった 3 つのラボラトリーのうちの 1 つでは、Keystone 中のトラックの先頭から末端までの全体部分を micro-FTIR で観察することによって、2 つの異なるトラックにおける有機物分布を比較した. その結果、一つのトラック (トラック試料 No. 59) では IR スペクトルからヒドロキシル (-OH) , カルボニル (C=O) , 脂肪族炭素 (C-H) , 芳香族炭素 (C-H) , ニトリル (-C≡N) といった官能基の赤外吸収がトラックの広範囲に渡って検出された [24] . これらの官能基は前述の STXM-XANES でも検出されており、両分析結果は一致

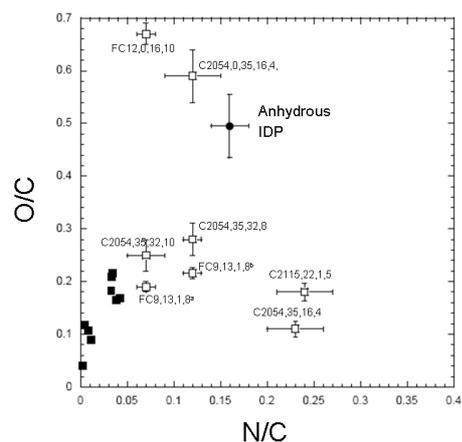


Fig. 11. Atomic N/C vs O/C derived from C-, N-, and O-XANES of organics associated with particles extracted from the Stardust aerogel collectors (□) [25] . Included are elemental data for meteoritic organic matter isolated from chondrites ranging from type 1 to 3 (■) and the anhydrous interplanetary dust particle (IDP) (●). Reproduced by permission from The Meteoritical Society.

する．一方で、もう一つのトラック（トラック試料 No. 61）では、エアロジェルに由来する脂肪族炭素の C-H 伸張振動以外の吸収は全く検出されなかった．互いに類似した長さのトラックはおそらく類似の衝撃エネルギーを受けて形成されたものだとするならば、これら 2 つのトラックの赤外吸収に見られる相違は、トラック 59 で検出された官能基は彗星塵がエアロジェルに捕獲された際の衝撃反応でエアロジェル中の炭素から 2 次的に生成したものではないということを示唆している [24]．

また、赤外線は脂肪族炭素に強く吸収される性質を生かし、メチル (CH_3)、メチレン (CH_2)、メチン (CH) 基を区別することができた．Fig. 12 のように、 CH_2 基の割合が豊富な Wild 2 彗星塵試料と、 CH_3 基の割合が突出するエアロジェルとでは IR スペクトルが異なり、塵試料の脂肪族炭素はエアロジェル由来のものではないことが明示された [27]．塵試料の CH_2 と CH_3 の比 (CH_2/CH_3) は ~ 2.5 で、この値は無惑星間塵の IR スペクトルから得られた値に近い [28-30]．一方、炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物の値 (~ 1.1) [28, 31, 32] や星間物質 (Interstellar medium, ISM) の値 (1.1 - 1.25) [33, 34] よりもはるかに高かった．このことから、Wild 2 彗星塵の脂肪族炭素鎖は、炭素質コンドライトや ISM のそれよりも長いかが分岐

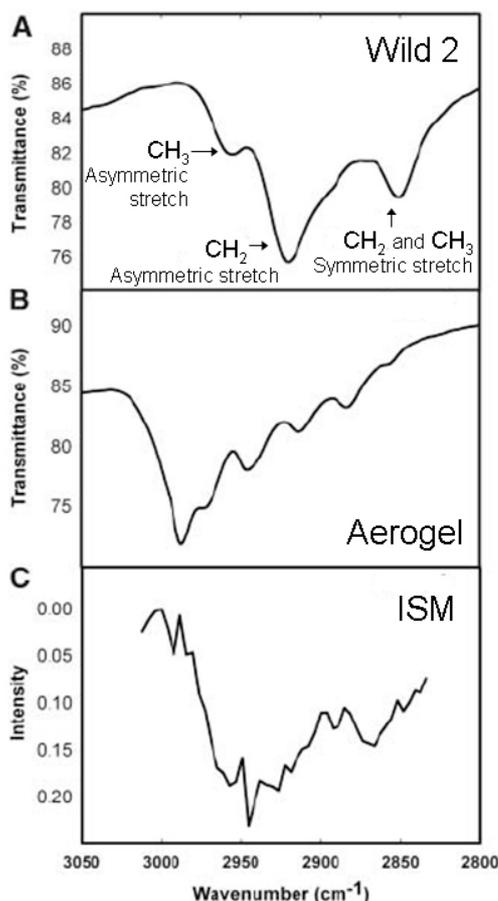


Fig. 12. The C-H stretching features obtained from Comet Wild 2 particle (A), aerogel (B), and the diffuse interstellar medium (ISM) (C) [27]. Reproduced by permission from The American Association for the Advancement of Science.

構造が少ないと推測できる．micro-FTIR の長所は、微小領域中の有機成分マップからどの官能基がどの領域に多いか区別できる点であるが、現段階では、色々な官能基が似たような分布をしているという結果にとどまっている [24]．これも彗星塵有機物の複雑さの現れかもしれない．

3-3-1-3. Wild 2 彗星塵のラマン分光分析

共焦点顕微ラマン分光分析は、試料を単色光のレーザーで走査しながら、各ピクセル毎に試料の化学結合または結晶格子の振動様式に固有なラマン散乱光のスペクトルとして検出し、サブミクロン領域の分子構造または結晶状態についての情報を得る分析法である．有機物に関しては、高度に共役した sp^2 炭素の平面構造に由来する G-バンド ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) と、無秩序なアモルファス構造に由来する D-バンド ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$) がスペクトル上に現れる．両バンドの中心波数・半値幅・ピーク強度比は、試料の構造、さらには試料が受けた熱作用の度合いを反映するパラメータとして適用できることが知られる [35, 36]．一般に、熱作用をより受けた有機物ほど環縮合が進行するため、G-バンドの位置が高い波数へシフトし、G-, D-バンド幅が共に狭くなる．スターダストミッションにおいても Wild 2 彗星塵中の有機物が経験した熱変成度を評価する目的で、18 種の塵粒子試料が 5 つのラボラトリーで分析された．本分析では、測定操作による有機物試料の変性を避けるよう配慮し、できる限り弱い強度のレーザー出力 ($\sim 55 \mu\text{W}$) が適用されている．

Wild 2 彗星塵のラマンスペクトル (Fig. 13) [24, 37] では、比較的なだらかで幅広い D-, G-バンドが現れた．これは惑星間塵やほとんど変成を受けていない炭素質コンドライト (CR2 グループ) 中の不溶性高分子量有機物のスペクトル (Fig. 13) に類似していた．そして、熱変成を受けている炭素質コンドライト (CV3 グループ) 中の不溶性高分子量有機物の鋭く幅の狭い D-, G-バンドとは明らかに区別される結果であった．これらのスペクトルを、“構造の秩序さ”および“熱変成度”のパラメータである G-バンドの半値幅 (Γ_G) と G-バンドの位置 (ω_G) および D-バンドの半値幅 (Γ_D) で評価したところ、大部分の彗星塵試料の値が惑星間塵および始原的な炭素質コンドライト (CR, CI, CM グループ) の値の範囲に位置した (Fig. 14) [37]．すなわち、彗星塵中の有機物も惑星間塵および始原的な炭素質コンドライトと同程度に無秩序な構造を持ち、あまり熱変成を受けていないことが示唆された．本結果は前章で述べた官能基分析の結果、すなわち多様な含窒素・酸素官能基または脂肪族炭素に富むことにもかなう．Fig. 14 中のプロットにばらつきがある傾向もまた、XANES 分析からの結論と同じく多様な分子構造や組成あるいは複数の前駆物質による寄与をおそらく反映しているのだろう．

3-3-1-4. コンドライト隕石中の有機物との比較 I. 構造分析

Wild 2 彗星塵の STXM-XANES と FTIR 分析の結果をまとめると、Wild 2 彗星塵中の高分子量有機物の構造は多様な含窒素・酸素官能基ま

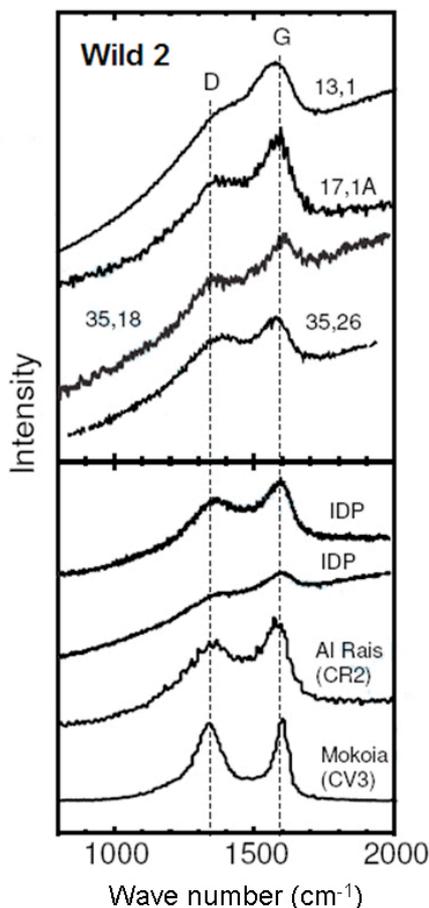


Fig. 13. Raman spectra of selected Comet Wild 2 particles compared to those of interplanetary dust particles (IDPs) [37] and insoluble organic matter from two carbonaceous chondrites (CV3, CR2) [35]. All spectra exhibit characteristics D ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$) and G bands ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) due to disordered carbonaceous materials and fluorescence backgrounds of various intensities [37]. Reproduced by permission from The Meteoritical Society.

たは脂肪族炭素に富み、芳香族炭素は比較的小さいことが分かった。この構造の特徴についての理解を深めるために、研究がより発展している炭素質コンドライト中の有機物の構造との詳しい比較を試みる。

始原的な炭素質コンドライトの有機炭素量は2-3% [44]であることが知られている。このうちの大部分(70-99%)を不溶性高分子量有機物が、残りを可溶性有機化合物(アミノ酸など)が占める[45]。前者は酸や溶媒に不溶で、隕石粉末をHCl/HF等で無機鉱物を溶かして除いた後に得られる不溶性の炭素質残渣を指す。2000年代に入り、不溶性高分子量有機物の構造分析にはNMRがよく適用されるようになった[32, 46-48]。一般に、高分子量有機物の構造解析には固体 ^{13}C NMRを用いるのが、定性・定量両面において最も効果的である。ただし、固体NMRの十分なスペクトルを得るには最低でも20mg以上の試料量が必要であり、惑星間塵同様、彗星塵の測定は適用できないので、スターダストミッションでは微小分析が可能なXANESやmicro-FTIRが採用された。測定時間でもNMRよりXANESの方がきわめて迅速で効率的であ

る。これまでのNMR研究によると、始原的な炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物は、比較的小さな芳香族炭素(1-6環)のユニットを約50-60%と最も豊富に含み、その間を分岐鎖に富んだ脂肪族炭素(約20%)と酸素を含む官能基(カルボニル、エーテル結合等)

(約20%)が多様に架橋構造をとっているという化学構造が描かれる。母天体での変成をあまり受けていない隕石ほど、脂肪族炭素の割合が相対的に多く、変成を強く受けた隕石ほど、芳香族炭素の割合が高いことが示されている[47, 48]。

Remusat et al (2005) [49]は RuO_4 分解法を用いて、炭素質コンドライトに含まれる不溶性高分子量有機物構造の芳香族ユニット間を架橋する脂肪族炭素鎖を選択的に取り出した。その結果、炭素数2から9の直鎖・分岐鎖アルキル基が存在することが判明した。またYabuta et al.

(2006) [50]はHayatsu et al (1980) [51]が行ったアルカリCuO分解法の再試を行い、不溶性高分子量有機物中のエーテル結合を選択的に切断し分解生成物を分析したところ、1-2環の芳香族炭素に加え炭素数2から7の脂肪族炭素鎖がエーテル結合で架橋していることを示した。両研究から、炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物構造のアルキル基は、炭素数4の脂肪族炭素鎖の割合が最も高かった。上記を考慮すると、Wild 2彗星塵の高分子量有機物中の芳香族炭素は全体の50%を下回り、さらに、ISMや炭素質コンドライトの有機物の脂肪族炭素鎖に比べ長く、窒素や酸素原子を多く含んだ分子構造であると示唆される。

炭素質コンドライト(C2グループ)のTagish Lake隕石から初めて発見された有機質のナノグロビュール[52]は、分子雲で生成した有機物が隕石母天体で一度分解した後、水質変成で球状物質を形成したと考察された。その成分もまたmicro-FTIRで分析され、主に脂肪族炭素と含酸素官能基であることが分かっており、Wild 2彗星塵の分析で明らかにされた官能基の組成と共通性が見られる。後に、このナノグロビュールの窒素同位体比($\delta^{15}\text{N} = 200 - 1000\text{‰}$)と水素同位体比($\delta\text{D} = 1800 - 8100\text{‰}$) [53]はTagish Lake隕石中の有機物のバルク同位体比($\delta^{15}\text{N} = 77\text{‰}$ [54], $\delta\text{D} = 596\text{‰}$ [55])に比べ異常に高いことから、ナノグロビュールは星間分子雲または原始惑星系円盤外縁部などの低温環境で形成された始原物質の名残である可能性が高く、彗星にも同じような成分が含まれたはずであると議論されている[53]。

Wild 2彗星塵のSTXM-XANES分析から見出された可溶性成分“スペースジュース”は、炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物を同じ分析方法で測定しても、検出されなかった。この相違は、Wild 2彗星塵が、いかなる化学処理を施されず、低分子量で可溶性の有機物が試料中に含まれている状態で分析されたのに対し、炭素質コンドライトの方は、化学処理によって分離された不溶性高分子量有機物だけが分析されたという点にも、影響されているだろう。あるいは、彗星塵には、可溶性の化学構造の割合が多い高分子量有機物が形成されている可能性も考えられる。

スターダスト初期分析において、ラマン分光分析は主に Wild 2 彗星塵の経験した熱変成度を評価する目的で用いられたが、ラマンスペクトルはまた、エネルギー照射による有機物の変成を反映することでも知られる [56] . 熱変成をほとんど受けていない惑星間塵のラマンパラメータにばらつきが見られるのは、星間空間におけるエネルギー照射プロセスが様々であるためと解釈されている [57] . また室内実験では、高配

向性グラファイトが照射を受けてアモルファス化することが見出されている. Fig. 14a を見ると、1 試料だけ (白丸のプロット) G-バンドがかなり低い波数に位置している. つまり他の試料よりもアモルファスな構造を表している [24, 37] . このことは、Wild 2 彗星有機物の起源物質が星間空間で受けた照射プロセスは一定でない、または星間空間で異なる化学反応を経た起源物質が混じっていることを反映しているのかもしれない

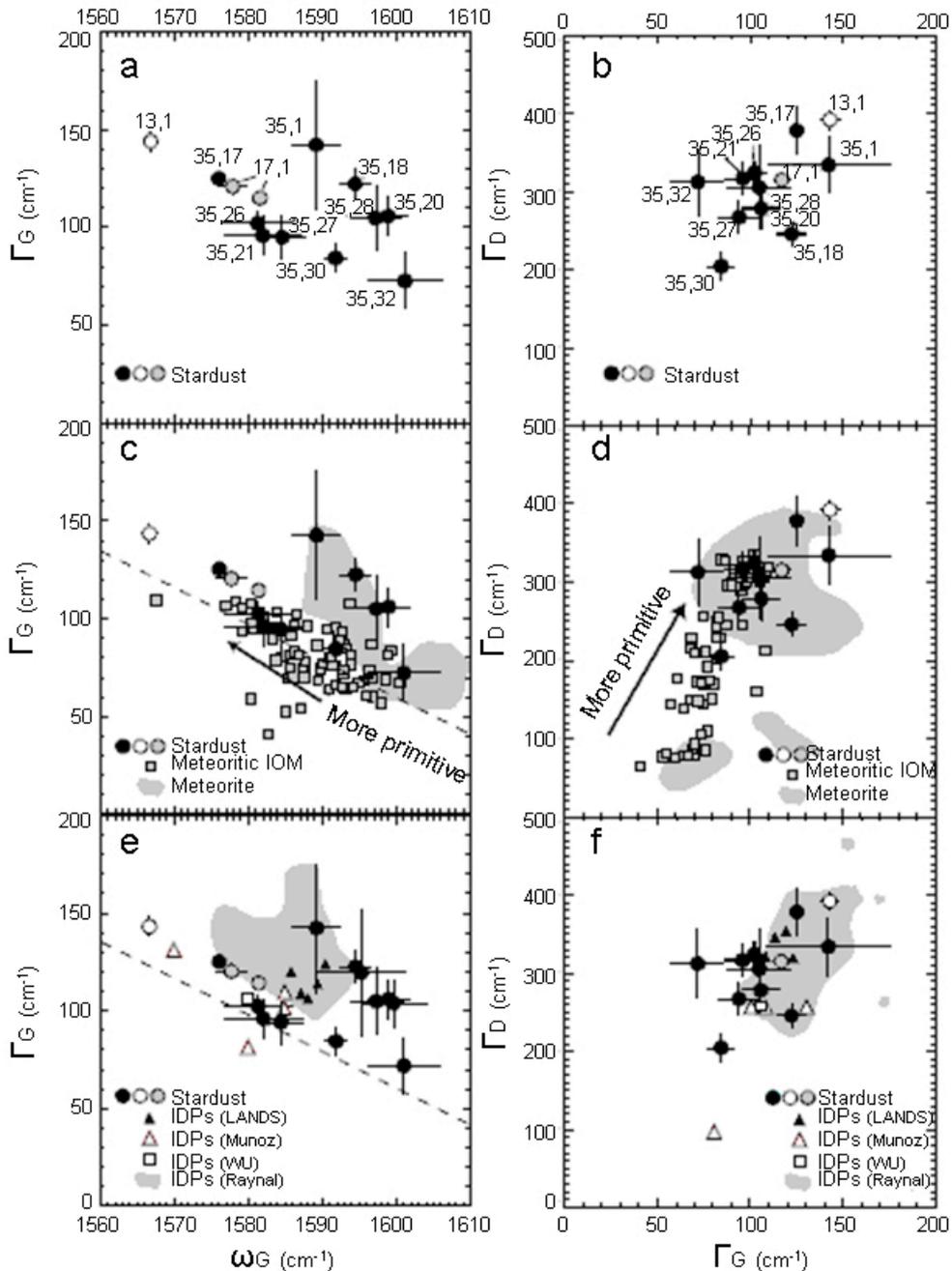


Fig. 14. Raman D and G band parameters (ω = center, Γ = full width at half maximum) of Comet Wild 2 particles compared to those of meteorites and interplanetary dust particles (IDPs) [37]. (a, b) Data of Comet Wild 2 particles. (c, d) Data of Comet Wild 2 particles compared to those of meteorites. "IOM" is insoluble organic matter separated from wide range of meteorite classes. Gray regions show the range of parameters measured in chemically unprocessed meteorites [36, 38, 39, 40]. (e, f) Data of Comet Wild 2 particles compared to those of interplanetary dust particles (IDPs). The 'LANDS' data are from [37], the 'Munoz' data are from [41] and the WU IDP data point is from [42]. Gray regions indicate range of IDP data reported graphically by [43]. In (b) and (c) the long-dashed line is fit to the IOM data of [35]. For clarity, only the average of the two (similar) Track 17 samples is shown in (d-f). Reproduced by permission from The Meteoritical Society.

ない。

Fig. 14c では、コンドライト隕石について幾つかの研究で得られたラマンパラメータがプロットされている。そのうち薄灰色で示された部分は、HCl/HF 等による化学処理を行わなかった隕石試料に該当し、不溶性高分子量有機物を表す四角印のプロットから右側に外れている。これは、化学処理を行わなかった隕石に含まれる可溶性有機物の存在を反映している可能性がある [37]。

ラマン分析では、できるだけ弱いレーザー強度が用いられたが、彗星塵中の有機物が測定によってダメージを全く受けていないことを保証できる根拠は得られていない。始原的な炭素質コンドライト (例えば CM) から分離した不溶性高分子量有機物のラマン分析では、弱い強度のレーザーを用いても、照射した跡が測定後の試料表面上に見られている (Henner Busemann, private communication)。しかし、得られたラマンスペクトルからは、レーザーによる熱で試料の芳香族化が進んだ証拠は見出されなかった。スペクトルは始原的な構造を反映し、変成を受けた炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物のラマンスペクトルとは明らかに区別されている [35]。これらの研究結果から考えられるのは、レーザーによる熱が試料に行き渡り化学構造が影響を受けるよりも前に、ラマンスペクトルが取得されたのではないだろうかということである (Busemann, private communication)。同様に、Wild 2 彗星塵中の有機物のラマンスペクトルも、試料がレーザーによって影響を受けるより速く取得されたものである可能性が考えられる。

また、ラマンスペクトルの G-バンドが示す高度に共役した sp^2 炭素は、C-XANES においても、 $1s \rightarrow \sigma^*$ への遷移である フレンケル励起子 (291.63 eV) として検出することができる [58, 59]。XANES は定量性に優れている点から、Cody et al. (2008) [60] は、コンドライト隕石中の不溶性高分子量有機物の C-XANES スペクトルに現れるフレンケル励起子のピーク強度が熱変成の進行と共に増加することを示し、各隕石が母天体で経験した温度 T_{max} (°C) を見積もった。Wild 2 彗星塵の C-XANES 分析では先に示した Fig. 8 のように、どの試料のスペクトルからもこのフレンケル励起子 (Fig. 8, ピーク G) は検出されなかったが、熱変成を受けている炭素質コンドライト (CV3 グループ) の Allende 隕石では検出されている。本結果からも、Wild 2 彗星塵中から検出された有機物は熱変成をほとんど経験していないというラマン分析の結果を支持することができる。

3-3-2. 同位体分析

3-3-2-1. Wild 2 彗星塵の 2 次イオン質量分析

2 次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) は、数十 keV のエネルギーで加速し収束させた Cs^+ の 1 次イオンビームを固体試料表面の微小領域に衝突させることで、試料表面から放出された 2 次イオンを質量と電荷比に応じて分離・検出して、試料表面の化学組成や同位体組成を分析する測定法である。1 次イオンビームにより試料表面から 2 次イオン

が 'はじき出される (スパッタ, sputtering)' ので、分析を続けると表面からの深さ方向の分析が、さらに 1 次イオンビームを走査することで面分析が可能になる [61]。SIMS の空間分解能が約 1.5 μm であるのに対して NanoSIMS は約 100 nm とさらに高い。NanoSIMS の特長として、数十 μm の領域の同位体組成分布を 100nm 以下の空間分解能でかつ定量的な情報をもつ画像として最大 7 つまで同時に取得できる。この特長を活かして微小領域の同位体組成二次元分布を取得することができる [61]。本分析は同位体・有機物両チームの連携で実施された。

5 種の Wild 2 彗星塵の水素同位体比が SIMS により分析された。5 試料中 3 試料の D/H が標準平均海水 (Standard Mean Ocean Water, SMOW) の D/H 比より 3 倍高く [62]、重水素 D の異常濃集領域 "Hotspot" では最高で $\delta D = 2200 \pm 1000\%$ であった。D に富んだ水素の分布はみな炭素が存在する領域と相関していたので有機物由来と判断された。また、これらの値は惑星間塵 [63, 64] や炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物 [65]、長周期彗星の H_2O [66] の D/H 比の範囲内に含まれるが、その中で比較的低い値であった (Fig. 15)。しかし、炭素質コンドライトの有機物の Hotspots [65] (後述) や彗星氷の HCN ($\delta D = 13300\%$) [67] の値に比べると遥かに低かった。

また多種の Wild 2 彗星塵の窒素同位体比が

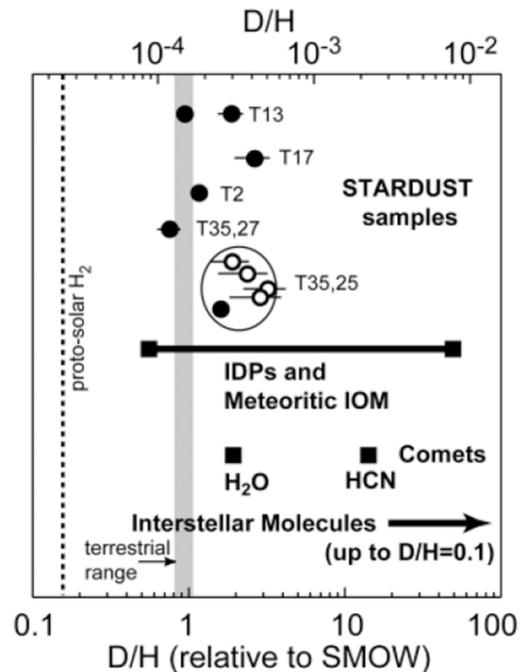


Fig. 15. Hydrogen isotopic compositions in bulk fragments of Comet Wild 2 particles (●) and in micrometer-sized subareas of one particle (○) compared to standard mean ocean water (SMOW) and to ranges of laboratory measurements of D/H in interstellar dust particles (IDPs) and in insoluble organic matter (IOM) from chondritic meteorites [62]. Also shown are estimates for protosolar H_2 and ranges of D/H measured remotely for specific gaseous molecules from comets and for molecular clouds. Reproduced by permission from The American Association for the Advancement of Science.

NanoSIMS により分析された [24] . 本分析では、窒素を $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ として検出しているので有機物に由来する. 多くの試料の $\delta^{15}\text{N}$ は 0‰ (大気値) に近かったが、幾つかの試料では $\delta^{15}\text{N}$ が +100 ~ +500‰ (Hotspot では $\delta^{15}\text{N} = 1300 \pm 400\%$) まで達し、無水惑星間塵もしくは炭素質コンドライトの有機物の値に類似していた [63, 65, 68] . 中には Hale Bopp 彗星の HCN ガスや木星大気、もしくは月の塵に取り込まれた太陽風の $\delta^{15}\text{N}$ 値と同じぐらい低い $\delta^{15}\text{N}$ 値 (-350 ~ -520‰) を示した試料もあった [62] . このような $\delta^{15}\text{N}$ 値のバリエーションは、彗星有機物の起源物質が同位体的に不均一であることを示唆している [62] .

3-3-2-2. コンドライト 隕石中の有機物および惑星間塵との比較 II. 同位体分析

コンドライト隕石中の不溶性高分子量有機物は D と ^{15}N に富むことがこれまでも知られており、おそらく星間分子雲起源 [69-71] あるいは原始惑星系円盤外縁部 [72] で形成された物質に由来すると考えられてきた. けれども、原始太陽系星雲、原始惑星系円盤、隕石母天体での環境条件、さらに隕石母天体上での水質変成・熱変成によって同位体組成は変化するので、これらの有機物の起源物質を推定することは困難であった. 特に、従来の同位体測定は、隕石試料をバルクで取り扱っており、部分ごとによる違いを求めることができなかった. しかし、近年の SIMS を使った分析により、コンドライト隕石中の高分子量有機物を微小領域ごとに分けて分析すると水素・窒素同位体比にバリエーションがあることが初めて見出された (Fig. 16) [65] . 最も始原的な隕石とされる炭素質コンドライト (CR グループ) の一つ、EET92042 隕石の高分子量有機物の D の Hotspot では δD が $19400 \pm 4600\%$ であり、これまで求められていたバルク値の 3004‰よりはるかに高い値が見出された. 窒素でも同様に、 ^{15}N の Hotspot で $\delta^{15}\text{N} = 1770 \pm 280\%$ (バルク値は 185.5‰) であった. 本結果は、コンドライト隕石中の有機物の前駆物質のごく一部は母天体変成を免れ隕石中に保存されていることを明らかにした. Fig. 16 に見られるように、D と ^{15}N の Hotspot 領域が必ずしも一致していない点については、複数種の分子や化学反応が同位体異常をもたらしたと考えられている.

特に、彗星起源の可能性が強い惑星間塵として知られる、非常にもろく採取時に数十~数百の小片に崩壊しやすい“クラスターIDP”で EET92042 隕石と同レベルまたはそれ以上に高い δD 値が報告されている (例: Hotspot で $\delta\text{D} = 24800 \pm 1500\%$) [63] . 惑星間塵の ^{15}N の Hotspot は $\delta^{15}\text{N}$ が 1270‰ [68] で、これもまた EET92042 隕石の値に近い. ただし、これまでに測定された惑星間塵の中にはこれらとは異なり著しく低い δD 値を与える試料も多々あった [63] . この理由としては、惑星間塵が大気圏に突入する際の摩擦熱で同位体組成 (および元素組成) が変化した可能性が考えられている. この点で、Wild 2 彗星塵の δD (Hotspot で $\delta\text{D} = 2200 \pm 1000\%$) もその本来の値であるかどうかはまだ定かでない. 塵がエアロジェルに捕獲さ

れた際の熱で変成した可能性も指摘されている [62] . そうはいつても、地球物質の δD より遥かに高く、一部の $\delta^{15}\text{N}$ は炭素質コンドライトの有機物および惑星間塵と同様に高い点から、Wild 2 彗星塵中の有機物が地球外起源である確かな証拠が得られたことになる.

豊富な D が生じるためには、極低温 (10K) 下での気相でのイオン-分子反応またはダスト表面反応が必要である. このような環境に星間分子雲または原始惑星系円盤外縁部が考えられている. 星間分子雲を起源とする背景には、炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物と ISM 中の難揮発性有機物の赤外および UV スペクトルが互いに似ている点 [34, 73] , 星周塵がコンドライト隕石や惑星間塵から見つかり星間物質が太陽系形成過程を生き延びた証拠が得られている点 [74, 75] , またコンドライト隕石中のプレゾラーダイヤモンドに対する不溶性高分子量有機物の相対量が複数の隕石試料についてほぼ一定である点 [71, 76] がある. それに対して、原始惑星系円盤外縁において同位体異常が生じた分子が高分子量有機物にとりこまれた証拠は存在しない. したがって現段階では分子雲説の方が優位であるが、いまなお議論の渦中である.

水素と窒素の同位体比から、コンドライト隕石、惑星間塵、そして彗星に含まれる有機物は

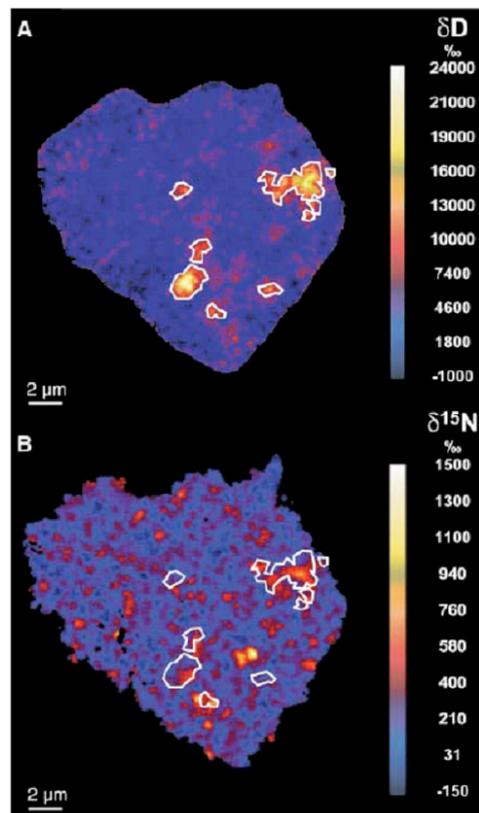


Fig. 16. Maps of (A) δD and (B) $\delta^{15}\text{N}$ in a sample of insoluble organic matter from the CR2 chondrite EET 92042 obtained by NanoSIMS. Most D and ^{15}N hotspots in EET 92042 (δD up to 16300‰ and $\delta^{15}\text{N}$ up to 1770‰) are not spatially associated [65]. Reproduced by permission from The American Association for the Advancement of Science.

共通の起源物質を由来とするのではないかとの推測が高まる。コンドライト隕石と彗星の有機物では元素組成についても類似性が見られた。例えば、D と ^{15}N の異常が見られた炭素質コンドライト (CR グループ) の EET92042 と GRO95577 隕石はそれぞれ $\text{C}_{100}\text{H}_{75}\text{N}_4\text{O}_{17}\text{S}_3$, $\text{C}_{100}\text{H}_{79}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}_1$ [55], Halley 彗星の CHON 粒子は $\text{C}_{100}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_{20}\text{S}_2$ [26], Wild 2 彗星塵 (例: C2054,0,35,32,10) は $\text{C}_{100}\text{N}_7\text{O}_{25}$ [25], といったように互いに似ている。しかし、それぞれに含まれる有機炭素量でいうと、彗星 (> 30%) [12] と惑星間塵 (~12%) [77] の方が隕石 (2 - 3%) [44] に比べて非常に高い。これは、起源物質が同一であっても三者各々に取り込まれた量が異なることを反映しているか、あるいは各々が経たプロセスによって起源物質から進化した結果を示唆しているのだろう。

3-3-3. アミノ酸分析

3-3-3-1. Wild 2 彗星塵中のアミノ酸とその関連化合物

生命の起源の研究において、これまで最も注目されてきた地球外有機物といえばアミノ酸であろう。本分析を担当した NASA ゴッダード宇宙センターの D. Glavin, J. Dworkin 両博士は、HPLC-FD (蛍光検出) と TOF-MS を組み合わせた超微量アミノ酸分析法を開発した [78]。HPLC-FD の検出限界 ($\sim 10^{-14} - 10^{-15}$ mol) は GC-MS の検出限界 ($\sim 10^{-12}$ mol) よりも非常に低い [79]。また、TOF-MS では生成するイオンのロスが少ないので、その感度は四重極やイオントラップ型より高い [80]。本分析では、Keystone ごと熱水抽出し、抽出液を酸加水分解するものと酸加水分解しないものの 2 つに分け、オルトフタルアルデヒド / N-アセチルシステイン誘導体化後 HPLC-FD/TOF-MS で測定した。その結果、酸加水分解した方からグリシン, L-アラニン, β -アラニン, γ -アミノ酪酸 (GABA) のアミノ酸

と種々のアミンが検出された (Fig. 17) [24, 81]。そのうち、D-アラニンが検出されなかったこと、GABA, エタノールアミン, ε -アミノ-n-カプロン酸はエアロジェルからのみでのブランク分析でも同レベルで検出されたことから、これらは地球での混入であろうと判断された。グリシンとメチル-, エチルアミンの濃度はブランク分析で得た各濃度に比べ遥かに高かったため、おそらく彗星起源であると結論された。グリシンの濃度はメチル-, エチルアミンの濃度 (~ 35 nmol / g aerogel) の約 5 分の 1 だった [24, 81]。酸加水分解しなかった方からはアミノ酸もアミンも検出されなかった。今後、グリシンとアミンの個別炭素, 窒素同位体分析を行い、地球外起源であるかどうかを確認する予定となっている。

3-3-3-2. コンドライト 隕石中の有機物との比較 III. アミノ酸分析

超微量量の彗星塵から、溶液抽出によりアミノ酸とアミンが検出されたことは高く評価される。炭素質コンドライトからアミノ酸が豊富に検出されていることは既に良く知られるので [45], 彗星中にも多量のアミノ酸が含まれていることが、多くの研究者によって期待されていた。しかしながら、得られた結果では、検出されたアミノ酸がグリシンだけで、その濃度も低く、期待通りの結果ではなかった。これはおそらく、試料量そのものが極微量であるからと考えられる。炭素質コンドライト中のアミノ酸分析では少なくとも数十 mg 以上の隕石粉末が用いられていたが、今回分析された彗星塵の質量は直接測れないほどに微量と考えられることから、その中に含まれるアミノ酸の量は、最も多く含まれると期待されるグリシンでも fmol レベルかそれ以下で、ほとんど検出限界である。そのため、グリシンだけがかろうじて検出できたのだと考えられる。一般に酸加水分解しない方は酸加水分解した方より検出濃度が低いので、

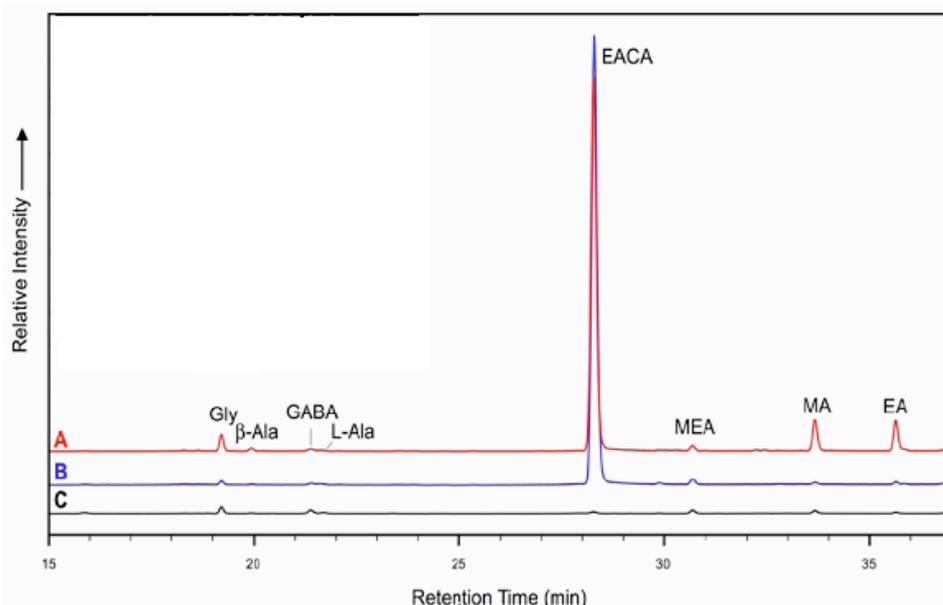


Fig. 17. The fluorescence chromatograms from HPLC/TOF-MS analyses of (A) Comet exposed aerogel (C2054,4) (B) aerogel witness coupon and (C) preflight aerogel [24]. Gly: Glycine, β -Ala: β -Alanine, GABA: γ -Aminobutyric acid, L-Ala: L-Alanine, EACA: ε -Amino-n-capric acid, MEA: Ethanol amine, MA: Methylamine, EA: Ethylamine. Reproduced by permission from The American Association for the Advancement of Science.

本結果において試料を加水分解しなかった方からアミノ酸やアミンが全く検出されなかったのは、それらが検出限界以下であったからかもしれない。あるいは、アミノ酸やアミンが遊離の状態で彗星塵または水中に多く存在していたとしても、アミノ酸のような熱に対して脆弱な分子は、彗星塵がエアロジェルに捕獲された時の衝撃熱で消失した可能性がある。アミノ酸の熱耐性についてはこれまでも様々な条件による室内実験が実施されている。それらの多くから、700–800K で 10 分以上加熱すると加熱前の90%以上は消失し、1000K を超える瞬間加熱でアミノ酸の大部分は消失するという結果が得られている [82]。または、彗星塵が彗星から探査機へ‘移動’する数時間の間に塵の氷成分の一部は太陽光でおそらく揮発したと考えられているように [20]、塵中の遊離のアミノ酸も宇宙空間に揮発し、光分解され失われた可能性もある [83]。

炭素質コンドライト中のアミノ酸の生成には母天体上の水が関与したと考えられている [84–86]。最も主要とされている反応の一つはストレッカー反応、つまりシアン化水素 (HCN)、アンモニア (NH₃)、そしてアルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物が反応して α -アミノ酸を生じるというプロセスが挙げられる。Wild 2 彗星塵の鉱物分析からは、この彗星が水質変成を受けた証拠は見出されなかった [87]。XANES 分析で明らかになったように、Wild 2 彗星塵中の有機物にはニトリル基やカルボニル基が含まれ、アミノ酸を生成するポテンシャルを持っているようである。しかし、Wild 2 彗星では水質変成を受けなかったためにアミノ酸をほとんど生成しなかった可能性も考えられる。

室内実験では、模擬星間物質 (分子雲氷) H₂O–CO–NH₃ の陽子線照射により生成した固体状の有機物を酸加水分解すると、アミノ酸が生じることが実証されている [88]。この固体状

有機物の化学構造には、アミド、尿素、ニトリルといった多種の含窒素官能基を含むことが、熱分解研究から示されている [89]。また、分子雲氷 H₂O–CH₃OH–CO–NH₃ の UV 照射実験により生成したヘキサメチルトリアミン (C₆H₁₂N₄) [90] や、HCN の前駆物質として提案されている HCN ポリマー [91] も、酸加水分解を行うとアミノ酸を生じることが分かっている。これらの研究で形成された高分子量有機物は、彗星の難揮発性有機物を構成する分子構造の候補と考えられており、彗星環境においてアミノ酸前駆体は生成されうるが、アミノ酸そのものの生成には、アミノ酸前駆体と水との反応を必要とすることが示唆される。

アミノ酸に比べて、Wild 2 彗星塵中のアミンは比較的多かった。アミンはアミドやイミンを酸加水分解すると得られる。よって、Wild 2 彗星塵の XANES 分析でアミドやイミン、アミド結合を含む尿素基などが検出されていることは、彗星塵にアミン前駆体となる分子構造が比較的豊富に存在することを示唆し、本結果と一致する。アルキル (C₁–C₅) アミンは炭素質コンドライトからも検出されており [92, 93]、その組成が α -アミノ酸のものと似ていることから、炭素質コンドライト中のアミンとアミノ酸の一部は、それらの生成過程において関連性を持つと考えられている。

3-3-4. 多環式芳香族炭化水素 (PAHs) 分析

3-3-4-1. Wild 2 彗星塵中の PAHs

PAHs の分析には、二段階レーザー脱離・イオン化質量分析 (L²MS) と飛行時間型 2 次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) の 2 つが用いられた。L²MS では、赤外パルスレーザーで 10–40 μ m スポット内の分子を脱離させ、続いて脱離した分子を 266nm の UV パルスレーザーでイオン化したものを、リフレクトロン飛行時間型質量分析で検出する [94] (Fig. 18)。TOF-SIMS は、

Two-Step Laser Mass Spectrometry

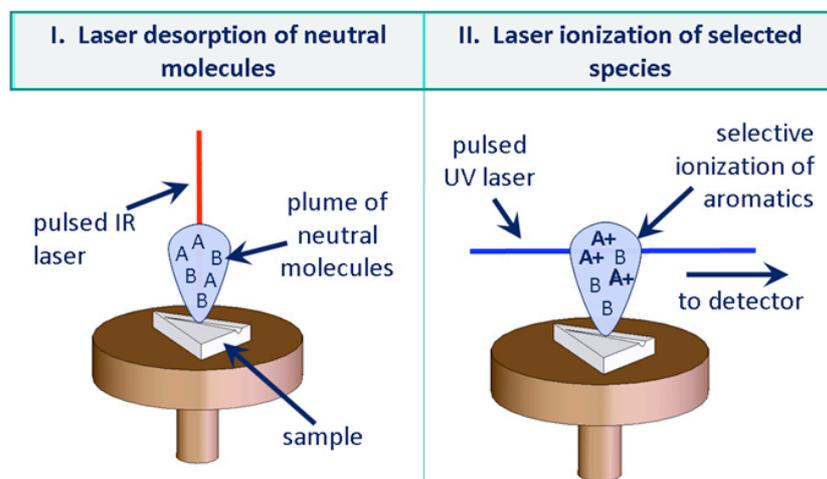


Fig. 18. A principle of two-step laser desorption/laser ionization mass spectrometry (L²MS) In the first step (I), molecules are desorbed intact from a substrate with a pulsed IR laser. In the second step (II), the desorbed molecules are ionized with a pulsed UV laser. These ions are then extracted into a time-of-flight mass spectrometer [94]. Credit: Prof. Richard N. Zare, Stanford University. Figure courtesy of Dr. Max Bernstein, NASA Ames Research Center.

Ga イオン源からの 1 次イオンパルスを試料表面に照射し、照射部位近傍の分子から生じるフラグメントイオンを飛行時間型質量分析で検出することによって、高い空間分解能 ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) と質量分解能 ($m/\Delta m_{\text{FWHM}} = \sim 4000 - 5500$) で試料表面の化学情報を得る構造分析法である [95]。SIMS には、一次イオンの照射量の違いによって Dynamic-SIMS と Static-SIMS の 2 種類があるが、TOF-SIMS は Static-SIMS、前章で述べた SIMS、nanoSIMS は Dynamic-SIMS に当たり、得られる情報は両方で全く異なる [96]。

2 つの異なるラボラトリーで $L^2\text{MS}$ 分析を実施したところ、それぞれ異なる結果が得られた。一方の分析では、Wild 2 彗星塵から、主に 78 - 300 amu の範囲の PAHs、つまり、ナフタレン (C_{10}H_8 , 2 環)、フェナントレン ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, 3 環)、ピレン ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, 4 環) とそれらの $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル同族体由来するイオンが検出された [24]。これらのマスペクトルは Murchison 隕石と惑星間塵の中間のようなパターンであった (Fig. 19)。また、強度を弱めたパルスレーザーを用いると、酸素や窒素を含む官能基が置換した芳香族化合物を推測させる 101, 112, 155, 167 amu

のイオンが、彗星塵や惑星間塵から検出された [24, 97]。彗星塵のマスペクトルに見られる 300 amu より大きなイオンは、彗星塵がエアロジェルに高速貫入した際に、衝撃熱で芳香族炭素が縮合したことに起因すると考えられた。もう一方の分析では Keystone からベンゼンやナフタレンなどの 1-2 環の PAHs が検出された。しかし、エアロジェル中の彗星塵トラックでない領域からも同様の PAHs が検出されたため、本結果は彗星起源と見なされなかった。後者の分析ではエアロジェルに穴を形成するほど強度の CO_2 レーザーを用いたのが原因で、エアロジェルの炭素成分までもが熱変性して PAHs として生成したのだと考えられた。後者はネガティブな結果となったが、両結果の比較があったことで、前者の測定から得られた PAHs 分布が彗星起源であることが示唆された。

TOF-SIMS 分析からは、 C_9 (2 環) から C_{24} (6 環) までの PAHs の存在を示唆する C_9H_7^+ のような 2 次イオンが検出され、炭素数が多い PAH ほどその相対量は減少していく傾向が見られた [24]。

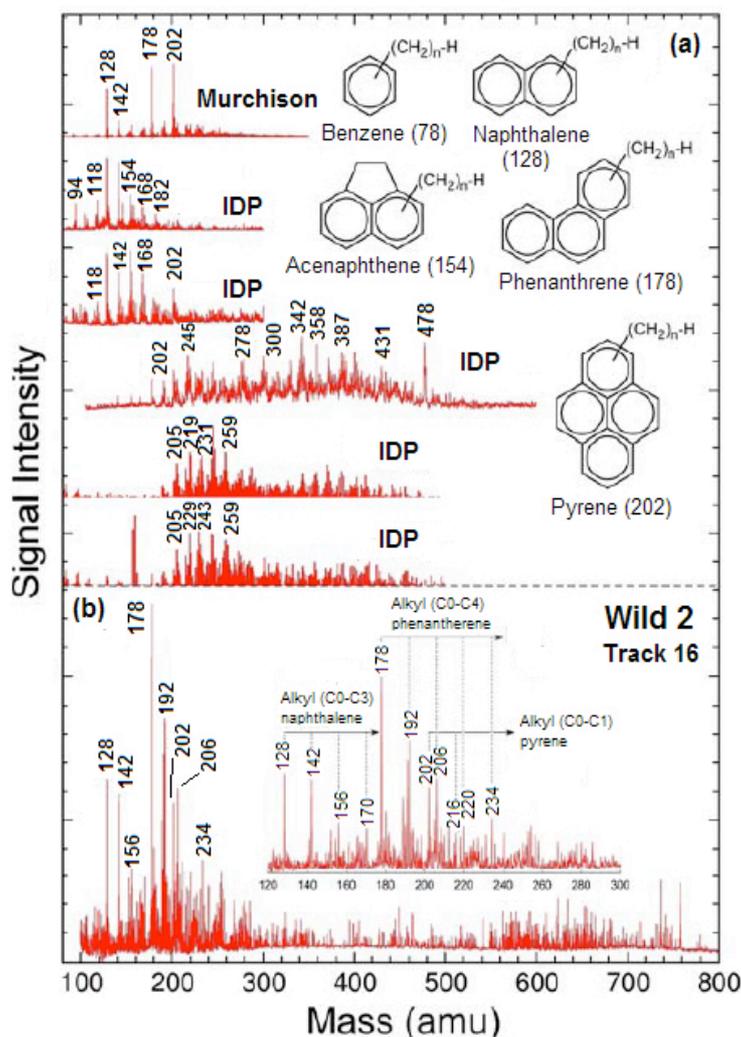


Fig. 19. The $L^2\text{MS}$ spectra of (a) Murchison carbonaceous chondrite and 5 stratospheric interplanetary dust particle (IDP) [77] and (b) Comet Wild 2 particle [24]. Reproduced by permission from The American Association for the Advancement of Science.

3-3-4-2. コンドライト隕石中の有機物との比較 IV. 多環式芳香族炭化水素分析

芳香環の π 電子が非局在化し安定した分子骨格を持つ PAHs は、宇宙で最も豊富な有機分子の 1 つであると考えられている [98]。これまでも、彗星コマの紫外分光観測でフェナントレン [99] とピレン [100] が検出されている。今回、スターダストミッションにおいて Wild 2 彗星塵中から PAHs を検出したことにより、彗星における PAHs の存在を観測と試料分析の両面から明らかにしたことになる。また、Wild 2 彗星塵、炭素質コンドライト、惑星間塵に含まれる PAHs の炭素数 ($<C_{24}$) は類似することから [24, 45]、これらの PAHs の起源や生成過程は同一である可能性も考えられる。

Naraoka et al. (2000) [101] は、炭素質コンドライトを溶媒抽出して検出した PAHs の個別炭素同位体分析を行い、PAHs ($C_{14} - C_{22}$) の炭素数が増加するものほど炭素同位体比 ($-8.3 \sim -25.2\%$) が減少することを明らかにした。さらに、この同位体分布は炭素数が小さい PAHs から大きい PAHs を形成する環化反応を反映すると議論した。提示された反応機構では、炭素数が多い PAH ほどその相対量は減少する傾向であるはずであるから、Wild 2 彗星塵中から検出された PAHs の量的分布もまた、本反応機構で説明することができるかもしれない。Sephton et al. (1998) [102] は、炭素質コンドライトを溶媒抽出して検出された PAHs と、不溶性高分子量有機物を熱分解して生じた PAHs の個別炭素同位体比の値は類似することを明らかにし、遊離の PAHs と不溶性高分子量有機物の生成過程は互いに関連がある可能性を示唆した。本結果を考慮すると、遊離の PAHs の生成機構は、コンドライト隕石中の不溶性高分子量有機物が生成した環境に応じている必要がある。仮に不溶性高分子量有機物が原始惑星系円盤で生成したとすると、PAHs もまたその環境に存在するメタンやエタンから生じるといった反応機構が考えられる [103]。しかし、この反応が起こるには温度 ($900 - 1100 \text{ K}$)・圧力 ($10^{-7} - 10^{-6} \text{ bars}$) 条件が限定され、円盤の寿命 (10^6 年程度) も考慮しなければならないので、結局は円盤に豊富に存在する PAHs を説明し難い [55]。一方で、PAHs が ISM また星周領域に普遍に存在するという考えは、数々の赤外分光観測より検出された赤外未同定バンド (UIR バンド) が芳香族炭素 C-C と C-H の波長に現れている事実に基づく [104, 105]。ISM 中の PAHs は、ISM に存在する難揮発性有機物に様々な条件で起こりえた衝撃反応が作用することによって生成するのではないかという考え方が受け入れられている [55]。そして、ISM 中の低温・高密度領域と高温・低密度領域との間で氷と有機物のダストが昇華と凝縮を繰り返し、UV や宇宙線による照射反応が連続するうちに、一部の PAHs は高分子量有機物を形成したというプロセスが考えられている [55]。この場合、コンドライト隕石中の不溶性高分子量有機物もまた星間起源であると説明される。ただし、ISM に存在すると推測されている PAHs は、 C_{20} 程度から C_{200} までと、炭素質コンドライトや彗星の PAHs に比べて炭素数の分布がかなり広い [104, 105]。最近では、 C_{200} ほど

の炭素数の多い PAHs は環数の大きい一つの分子として存在するのではなく、環数の比較的小さな PAHs が集合したクラスターとして存在する可能性も提唱されている [106]。近年、室内実験で合成された PAHs クラスターが UIR バンドに類似することが明らかにされている [107, 108]。環数の小さな PAHs はクラスターの状態で保護されたまま炭素質ダストを形成し、後に遊離分子または不溶性高分子量有機物に変化したのかもしれない。

今回の Wild 2 彗星塵の PAHs 分析においては不足点も指摘される。 L^2MS や TOF-SIMS では定量分析を行うことができなかった。また両分析法も、試料中の遊離の PAHs と不溶性高分子量有機物中の芳香族ユニットを同時に検出するため、今回報告された PAHs はどちらのフラクションがどの割合で寄与しているのか明らかではない。また L^2MS 分析では、レーザーによる彗星塵の熱分解で 2 次的に PAHs が生成し、必ずしも試料固有の PAHs を分析しているとは言えないという問題もある。個別成分分析は Wet Chemistry の方が歴史も長く、分析法の基盤が築かれている。全てを最先端のサブミクロン/ナノ技術に頼るよりも、アミノ酸分析で適用されたように、溶媒抽出を行いクロマトグラフィーで分離し同定定量する分析法の感度をさらに向上させるといった課題にも等しく重点を置く必要がある。

4. 彗星塵のエアロジェル高速貫入が有機分析に与えた影響

スターダストミッションにおける懸念の一つは、エアロジェルによる彗星塵捕獲時の衝撃熱が塵成分を変成したかもしれないことである。塵成分中、熱作用に比較的敏感な有機物にとっては無視できない問題である。本ミッションと同じ速度で様々な固体粒子をエアロジェルに高速貫入させた模擬実験 [109, 110] によれば、大きさが $10 \mu\text{m}$ 以上の試料は衝突後も変成せず、融点が $\sim 600^\circ\text{C}$ の含水ケイ酸塩鉱物もわずかに変成しただけであった。一方で、実際の Wild 2 彗星塵中の鉱物の結果は、一般にミクロンサイズより大きい成分は変成を受けていなかったがそれより小さいサイズのもの著しく変成しており、中にはシリカが熔融する $\sim 2000\text{K}$ 以上の熱を受けたものもあることが明らかとなった [20]。変成を強度に受けた成分と変成をほとんど受けなかった成分が同じ試料中の微小領域に共存している事実は、極めて局所的な熱勾配があったことを反映している [87]。よって、有機物の熱変成の度合いについても一概に結論づけることは容易でない。

室内実験研究では、ココア粉末とソーダ石灰ガラス球粒の混合物を、彗星塵捕獲時と同じ 6.1km/秒 でエアロジェル中に打ち込んだ場合の有機物の変成を評価している [24]。その結果、試料のエアロジェル貫入後、全ての有機物はバルブ型 (Bulbous) のトラックに伴って分布したが、試料の Terminal Particle からは検出されなかった。Wild 2 彗星塵の XANES 分析においても有機物が検出されたトラック試料は全てバルブ型であり、両結果は一致している。このような分布傾向から、塵捕獲時に有機物の一部は他

成分と共に移動した可能性,あるいは蒸発し消失した可能性が指摘されている. この室内実験ではまた, エアロジェル貫入後のココア粉末の化学構造に結合の開裂や形成が見られているので, 実際の Wild 2 彗星塵中の有機物についても比較的不安定な官能基の消失や変化が起こった可能性がある. 彗星塵中の有機物の水素同位体比が炭素質コンドライトや惑星間塵の Hotspots の値ほど高くないものが多い原因が議論されているように (3-3-2-2), 構造は保たれても水素の同位体分別は衝撃熱でもっと容易に起こったかもしれない.

一方で, ピレンなどの PAHs を同様にエアロジェルに打ち込み, その分布を L²MS で分析したところ, PAHs はトラックの先端から Terminal Particle まで全体に渡り分布していた [24]. 衝撃によって PAHs の一部は蒸発し消失したようだが, PAHs が酸化などの変成を受けた形跡はマススペクトルには見られなかった. 他の実験では, Allende 隕石の粉末を打ち込み, その分布を L²MS で分析した結果, 有機物はほとんど蒸発せずトラック全体に分布したことが分かった. 試料の Terminal Particle からも PAHs が検出され, その炭素数毎の相対比は, 打ち込まなかった Allende 隕石中の PAHs のものとほとんど変わらなかった. Allende 隕石は母天体での熱変成を経験した CV3 グループの炭素質コンドライトであり, その影響は有機物の構造にも反映されていることは諸研究から知られているので, さらに加熱に対して大きな変化が見られないのは当然の帰結であろう.

これら一連の室内実験から, 有機物の分子構造によっても衝撃熱による変成の度合いは様々であることが分かった. しかしながら, Wild 2 彗星塵中から検出された有機物が大規模な熱変成を受けたという決定的な証拠は見出されていない. 一般に有機物は加熱によって芳香族化が進行するが, 前章で既述のように Wild 2 彗星塵中の有機物中の芳香族炭素の割合は相対的に低かった. さらに多種の含窒素・酸素官能基が検出されたことから, 炭素質コンドライト中の有機物に比べて不安定な組成を保持していることも分かった. Wild 2 彗星塵中の有機物の窒素同位体比は炭素質コンドライトや惑星間塵の値と近いことが示された. C=O などの酸素官能基はエアロジェル由来の炭素の酸化で生じたのではないことが議論された. これらの諸結果からはむしろ, 始原的な地球外有機物の化学特徴が表れている.

また, 塵の表面が熱変成を受けても, 塵粒子のサイズが比較的大きいものは内部への熱伝導が低いので, 内部成分は変成を受けにくい可能性が考えられる. 有機物は鉱物に比べて熱伝導性は低く, 一般に分子が大きいものほど低い. さらに, スターダストミッションにおいて, 彗星塵がエアロジェルに貫入してから Terminal Particle として停止するまでに要した時間は, わずかナノ秒~マイクロ秒間弱と言われている. このような極短時間の加熱では, 通常の加熱による有機物の変成とは異なりうることを考慮しなければならない.

上記を総合すると, Wild 2 彗星塵がエアロジェルに捕獲され激しい衝撃熱を受けた一部の

有機物は消失し検出されなかったのかもしれない. しかし, 一方でトラックに残存し検出された有機物は, 強度の変成からは免れたのかもしれない, という可能性が推測できる.

5. スターダストミッションにおける他分析部門の結果との関連性

スターダストミッションの全ての分析部門が共有する第一の結論は, 「Wild 2 彗星塵の成分は不均一である」[20, 24, 62, 87]. それを示唆するものは, 原始太陽系星雲中で起こった, 物質の大規模な混合である. 高温環境で形成される鉱物, フォルステライト (Mg₂SiO₄) とエンスタタイト (MgSiO₃) が Wild 2 彗星塵中から豊富に検出されたことが [20], 太陽系の内縁から海王星の軌道の外側への物質移動を裏付けている. 有機分析においても複数の前駆物質を想定させる結果が得られたことは, この混合のプロセスと関係があると思われる.

もう 1 つの重要なポイントは, Wild 2 彗星塵からは炭酸塩や含水ケイ酸塩が検出されなかったことである [87]. つまり, Wild 2 彗星が水質変成を受けた証拠が見つからなかった. 水質変成は有機物の化学反応にも関与することが知られている. 炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物の熱分解分析では, フェノール, アセトフェノン, アルキルチオフェンといった含酸素・硫黄化合物の相対量が水質変成の度合いをおおよそ反映する (例えば Ivuna > Cold Bokkeveld > Murchison) ことが明らかとなっている [111]. しかし, Wild 2 彗星塵の XANES や L²MS 分析からそれらの存在を示す官能基およびイオンは得られていない. また 3-3-4-3. で前述したようにアミノ酸の検出量も少なかった. これらのことも, 水質変成を経験していないことの表れであると考えられる.

Tschiyama et al. (2007) [112] は, Wild 2 彗星塵のエアロジェル貫入トラックの形状と彗星塵の成分の関係性を見出す目的で, 放射光を利用したマイクロトモグラフィと蛍光 X 線分析で Wild 2 彗星粒子のトラックの 3 次元構造と元素組成を調べた. その結果, トラック中の鉄の含有量と彗星塵の体積の比, $m(\text{Fe})/V_t$ ($m(\text{Fe})$: 鉄の含有量, V_t : 彗星塵の体積) が, トラックの形状と相関することが判明した. 彼らは, $m(\text{Fe})/V_t$ の値は彗星塵中の氷または有機物の割合に依存すると考えている. $m(\text{Fe})/V_t$ は Bulbous トラックにおいて最も低い値を示した. 実際, 我々が XANES 分析を実施した 15 試料中有機物が認められた 8 試料はいずれも Bulbous トラックから取り出されたものである. 一方, Terminal particle の XANES 分析からは, 今のところ有機物は検出されておらず, その代わり鉄の X 線エネルギー吸収 (700 eV) が塵中の大部分で認められた. これらの結果は Tschiyama et al. の議論と一致するようである.

6. 地球外有機物と生命の起源 — Exogenous delivery

“Exogenous delivery” の定義付けは科学者によって幾通りか存在する. ここでは, 隕石や彗星の中に微生物が生存して地球に飛来してきたというパンスペルミア仮説 (例えば [113]) とは

概念が異なり、生命を構成する材料である有機物が宇宙より地球に運ばれてきたことを指して述べる。これは、地球上の生命は地球で誕生したという考えにたち、生命を構成する材料となる無生物的に合成された有機物が彗星などにより運ばれてきたことを意味している。

Chyba と Sagan (1992) [3] は、内因性 — すなわち地球の原始大気または熱水環境など — と、外因性 — 彗星や隕石などの地球外物質による輸送 — の両方の生命の誕生の源になる有機物合成の場があると述べた。ここで、内因性の合成が進行するにしても炭素源の存在が必要である。この場合、地球誕生前の塵中に含まれる炭素がもとになったと考えられるが、その後地球に隕石・彗星などによってもたらされた外因性の炭素であっても良いであろう。今日の Exogenous delivery という考え方には、実際の試料中に有機物の存在を確認していること、38 億年前以前まで続いた天体衝突が原始地球に供給した有機物フラックスの理論的推定 (Table 3) [114]、さらには有機物の衝撃耐性の実験的立証といった科学的根拠が基となっている。

Exogenous delivery では、必ずしもアミノ酸や糖といった生体関連有機化合物の状態で原始地球に運ばれる必要はないと考えられる。なぜなら、原始地球に運ばれた後の地球外有機物は、

Table 3. Major sources of prebiotic organic compounds in the early Earth [114].

Reproduced by permission from IOP Publishing Ltd.

Source	kg year ⁻¹
Intrinsic	
UV photolysis	3 x 10 ⁸
Electric discharge	3 x 10 ⁷
Shocks from impacts	4 x 10 ²
Hydrothermal vent	1 x 10 ⁸
Exogenous	
Interplanetary dust particle (IDP)	2 x 10 ⁸
Comet*	1 x 10 ¹¹
Total	1 x 10¹¹

* Conservative estimate based on possible cumulative input calculated assuming flux of 10²² kg of cometary material during the first 10⁹ year of Earth's history. If comets contain 15 wt% organic matter and if ~10% of the mater survives, it will comprise approximately 10¹¹kg year⁻¹ average flux via comets during the first 10⁹ year.

原始地球・海洋・大気で起こりえる様々な化学反応によって、さらに変化するからである。実際、炭素質コンドライト中の有機物のうち、アミノ酸等が相当する可溶性有機化合物の割合はわずか 1-30%で、残りは芳香族性の高い高分子量有機物である [115] ことを考慮すると、生体有機分子とはむしろ直接結びつかない有機化合物が、原始地球上での有機炭素プールの中心的な役割を果たしたのではないだろうか。炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物を含

水加熱した諸実験で (例えば [102, 116])、不溶性高分子量有機物から PAHs や含窒素・硫黄・酸素芳香族化合物が分解生成したという結果が示されている。この実験結果からは、高分子量有機物が原始海洋で反応して芳香族炭化水素やより反応性の高い複素環化合物を多量に生成したかもしれないという解釈もできる。これをさらに発展させたのが Ehrenfreund et al. (2006) [117] による “The Aromatic World” で、隕石中に含まれる PAHs または高分子量有機物そのものが、原始地球 (または海洋) に運ばれた後に自己集合して脂質様の 2 分子膜を形成し [118]、初期の代謝・鋳型反応を促したという仮説である。それらが膜として存在し働いたかどうかはまだ実証されていないが、芳香族性の高分子量有機物が原始地球環境で生体前駆物質の材料となった可能性は十分にある。加えて、炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物の含水熱分解生成物には、PAHs に比べると若干量の炭素数 4-12 のジカルボン酸・ヒドロキシキノリン・ベンゾイミダゾール等の極性化合物も確認されている [116]。ジカルボン酸は尿素などの高極性分子と重合反応し、原始地球でのポリマー生成に重要な役割を持つ可能性が議論されており [119, 120]、ヒドロキシキノリン、ベンゾイミダゾール等は有機窒素源となり得る。また Wild 2 彗星塵からは、PAHs とは別に、芳香族に乏しく含酸素・窒素官能基に富んだ有機分子構造が見出された。このような多種多様な成分が高分子量有機物という形で原始地球に供給され、Aromatic World + α なる化学進化を展開していった可能性が考えられる。熱に比較的安定な芳香族化合物や高分子量有機物は、天体衝突時に多少変成したとしても Exogenous な有機物の供給源となり得る。同時に、高分子量有機物の一部は衝撃熱を受けて多量の揮発性成分を発生したであろうことも原始大気における有機物の蓄積に大きな寄与をしたかもしれない。Sugita and Shultz (2007) [121] は、N₂-O₂-Ar 系の酸化的大気中、人工の有機ポリマー ([C₁₄H₁₆O₃]_n) を金属銅板に高速衝突させたところ、シアン化水素 (HCN) が大量に生成することを明らかにした。またポリマーの代わりに実際の炭素質コンドライトを衝突させた場合でも HCN と考えられる発光が認められている。HCN は反応性が高く、多くの生体関連有機物の出発物質となることが知られている [122-125]。この実験は、衝突天体が衝撃エネルギーを化学反応エネルギーとして使われると共に反応物質としても働き、化学進化にとって重要な寄与をした可能性を示した新しい視点での研究である。また、炭素質コンドライト中の不溶性高分子量有機物の含水熱分解実験では多量の酢酸も発生することが示されている [126]。酢酸は UV や γ 線等のエネルギーで分解されやすいので [83, 127]、さらに種々の反応の出発原料になった可能性もある。

上記のように、炭素質コンドライトや彗星が Exogenous delivery の主要なキャリアーとなり、地球に運び込まれた高分子量有機物が生命の誕生の元になった可能性を述べてきたが、一方で Strom et al. (2005) [128] が提唱しているように、初期地球に集積した小天体は炭素質コンドライトや彗星ではなく、普通の小惑星であったとい

う指摘も考慮すべきだろう。小惑星に有機物が存在するかは現段階ではまだ明らかではないが、一般多くの小惑星に起源をもつといわれている普通コンドライトには約 0.5 wt% < の不溶性高分子量有機物が含まれており、炭素質コンドライトの有機物以上に芳香族炭素が広範に縮合し、酸素原子の割合が比較的高い構造を持つことが分かっている [55, 60]。この場合でも地球外有機物が原始地球の有機炭素源の役割を果たす可能性は十分にある。その意味においても、日本の小惑星探査・サンプルリターンミッションではやぶさ探査機が持ち帰る S 型小惑星「イトカワ」の試料の有機分析は、現実的な Exogenous delivery のキャリアー候補として隕石や彗星と同じぐらい興味深い。

7. まとめ

スターダストミッションは、彗星の塵を初めて地球に持ち帰り、直接分析することに成功した。その初期分析の一環である有機物分析部門では、これまで未知であった彗星有機物の構造的・同位体的特徴を様々な最先端分光分析法を用いて明らかにした。本成果は太陽系で最も始原的な物質に含まれる有機物の化学進化に関する有用な情報を提供した。

本総説では、Wild 2 彗星塵の有機分析結果を、これまでに最も多く研究されてきた隕石有機物、また彗星を起源とする可能性を有する惑星間塵と主に比較した。そのまとめを Table 4 に示した。Wild 2 彗星塵から検出された有機物について、複数の分析結果が、始原的な地球外有機物の化学特徴を反映していることが理解できる。初期分析としては終了したが Wild 2 彗星塵の研究は始まったばかりであり、今後の継続的な分析、試料調整・試料分析・室内実験間での連携の強

化、新たな研究アプローチの導入、等によって、より確かな知見を得ることが求められる。

最後に、スターダストミッションの有機分析部門については、近年の分析技術の開発と発展に加え、約半世紀に渡る地球外有機物研究の諸先駆者の偉業なくしては達成しえなかったことを、敬意とともに記したい。

本総説は主に、2006 年 12 月掲載の Science 誌 [24] と 2008 年 5 月掲載の Meteoritics & Planetary Science 誌 [25, 37] に発表された Wild 2 彗星塵有機分析の結果を基に執筆した。加えて、隕石有機物研究の近年の動向、生命の起源の研究観点からの考察、著者の若輩的見解、および 2007 年地球惑星合同大会での諸講演と著者の発表に対し頂いた質疑から得た議論を取り入れ、まとめた。

謝辞

スターダストミッションに関わった全ての方々に感謝致します。著者の研究指導者である George D. Cody 氏と Conel M. O'D. Alexander 氏 (Carnegie Institution of Washington, USA) には、スターダストミッション初期分析チームへ参加する貴重な機会を頂きました。STXM-XANES 分析に際しては A. L. David Kilcoyne 氏と荒木暢氏 (Lawrence National Berkeley Laboratory, Advanced Light Source, USA) から心強いコラボレーションとサポートを頂きました。また、図を提供くださった Henner Busemann 氏 (Open University, UK) と Max Bernstein 氏 (NASA Ames, USA) に感謝申し上げます。本総説の掲載を勧めていただき、原稿執筆にあたって懇切な助言をくださいました三田肇先生 (福岡工業大学) に深く御礼申し上げます。1 名の匿名査

Table 4. Comparison of chemical characteristics of organic matter from Comet/Wild 2 particles, chondrites, and IDP[†].

	Comet 81P/Wild 2	Chondrite [‡]	Interplanetary dust particle (IDP)
Functional group chemistry			
C	Aromatic poor, Aliphatic or O-, N- containing carbon abundant	Aromatic abundant (~60%) Aliphatic (~20%)	Aromatic and Aliphatic
N	Amides, Nitriles, etc	Poor	Relatively abundant
O	Carbonyls, Alcohol, Ether, etc	Carbonyls, Alcohol, Ether, etc (~20%)	Carbonyls
Morphology	Amorphous	Amorphous	Amorphous
Isotopic composition			
δ D	625‰ (mean), 2200‰ (Hotspot)	2973‰ (bulk), 19400‰ (Hotspot)	2281‰ (mean), 24800‰ (Hotspot)
δ ¹⁵ N	Varied, 1300‰ (Hotspot)	233‰ (bulk), 1510‰ (Hotspot)	213‰ (mean), 1270‰ (Hotspot)
Individual compounds			
PAHs	Similar distributions (2–4 rings and their alkyl homologues (C ₁ - C ₄))		
Amino acids	Glycine? Methyl- and Ethyl- amines	More than 70 kinds, ~ 60 ppm, Rich in D and ¹⁵ N Racemic or L-enantiomer excesses	-

[†] All data are based on the references in this review.

[‡] Primitive meteorite groups (CR, CI, CM)

読者には有益なコメントを頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。

文献

- Anders, E. and Grevesse, N. Abundances of the elements - Meteoritic and solar, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 197-214 (1989).
- Oró, J. Comets and the formation of biochemical compounds on the primitive earth, *Nature* 190, 389-390 (1961).
- Chyba, C. F. and Sagan, C. Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules; an inventory for the origin of life, *Nature* 355, 125-132 (1992).
- Whipple, F. L. A comet model. I. The acceleration of Comet Encke, *The Astrophysical Journal* 111, 375-394 (1950).
- Whipple, F. L. A Comet Model. II. Physical Relations for Comets and Meteors, *The Astrophysical Journal* 113, 464 (1951).
- Crovisier, J. The molecular complexity of comets, pp. 179-204, in Ehrenfreund, P., Irvine, W., Owen, T., Becker, L., Blank, J., Brucato, J., Colangeli, L., Derenne, S., Dutrey, A., Despois, D., Lazcano, A. and Robert, F. Eds., *Astrobiology: Future perspectives*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- 松田准一・坂本尚義 共編, 彗星, 宇宙・惑星化学 (日本地球化学会 監修), 地球化学講座 2, 214, 培風館, 東京, 2008.
- Delsemme, A. H. Chemical composition of cometary nuclei, pp. 85-130, in Wilkening, L. L. Ed., *Comets*, University of Arizona Press, Tucson, 1982.
- Kissel, J., Sagdeev, R. Z., Bertaux, J. L., Angarov, V. N., Audouze, J., Blamont, J. E., Büchler, K., Evlanov, E. N., Fechtig, H., Fomenkova, M. N., von Hoerner, H., Inogamov, N. A., Khromov, V. N., Knabe, W., Krueger, F. R., Langevin, Y., Leonas, V. B., Lvasseur-Regourd, A. C., Managadze, G. G., Podkolzin, S. N., Shapiro, V. D., Tabaldyev, S. R. and Zubkov, B. V. Composition of comet Halley dust particles from Vega observations, *Nature* 321, 280-282 (1986).
- Kissel, J., Brownlee, D. E., Büchler, K., Clark, B. C., Fechtig, H., Grün, E., Hornung, K., Igenbergs, E. B., Jessberger, E. K., Krueger, F. R., Kuczera, H., McDonnell, J. A. M., Morfill, G. M., Rahe, J., Schwehm, G. H., Sekanina, Z., Utterback, N. G., völk, H. J. and Zook, H. A. Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations, *Nature* 321, 336-337 (1986).
- Jessberger, E. K., Christoforidis, A. and Kissel, J. Aspects of the major element composition of Halley's dust, *Nature* 332, 691-695 (1988).
- Greenberg, J. M. Making a comet nucleus, *Astronomy and Astrophysics* 330, 375-380 (1998).
- Greenberg, J. M. and Li, A. Silicate core-organic refractory mantle particles as interstellar dust and as aggregated in comets and stellar disks, *Advances in Space Research* 19, 981-990 (1997).
- Meech, K. J., Ageorges, N., A'Hearn, M. F., Arpigny, C., Ates, A., Aycock, J., Bagnulo, S., Bailey, J., Barber, R., Barrera, L., Barrera, R., Bauer, J. M., Belton, M. J. S., Bensch, F., Bhattacharya, B., Biver, N., Blake, G., Bockelée-Morvan, D., Boehnhardt, H., Bonev, B. P., Bonev, T., Buie, M. W., Burton, M. G., Butner, H. M., Cabanac, R., Campbell, R., Campins, H., Capria, M. T., Carroll, T., Chaffee, F., Charnley, S. B., Cleis, R., Coates, A., Cochran, A., Colom, P., Conrad, A., Coulson, I. M., Crovisier, J., de Buizer, J., Dekany, R., de Léon, J., Russo, N. D., Delsanti, A., DiSanti, M., Drummond, J., Dundon, L., Etzel, P. B., Farnham, T. L., Feldman, P., Fernández, Y. R., Filipovic, M. D., Fisher, S., Fitzsimmons, A., Fong, D., Fugate, R., Fujiwara, H., Fujiyoshi, T., Furusho, R., Fuse, F., Gibb, E., Groussin, O., Gulkis, S., Gurwell, M., Hadamcik, E., Hainaut, O., Harker, D., Harrington, D., Harwit, M., Hasegawa, S., Hergenrother, C. W., Hirst, P., Hodapp, K., Honda, M., Howell, E. S., Hutsemékers, D., Iono, D., Ip, W.-H., Jackson, W., Jehin, E., Jiang, Z. J., Jones, G. H., Jones, P. A., Kadono, T., Kamath, U. W., Käufel, H. U., Kasuga, T., Kawakita, H., Kelley, M. S., Kerber, F., Kidger, M., Kinoshita, D., Knight, M., Lara, L., Larson, S. M., Lederer, S., Lee, C.-F., Lvasseur-Regourd, A. C., Li, J. Y., Li, Q.-S., Licandro, J., Lin, Z.-Y., Lisse, C. M., LoCurto, G., Lovell, A. J., Lowry, S. C., Lyke, J., Lynch, D., Ma, J., Magee-Sauer, K., Maheswar, G., Manfroid, J., Marco, O., Martin, P., Melnick, G., Miller, S., Miyata, T., Moriarty-Schieven, G. H., Moskovitz, N., Mueller, B. E. A., Mumma, M. J., Muneer, S., Neufeld, D. A., Ootsubo, T., Osip, D., Pande, S. K., Pantin, E., Paterno-Mahler, R., Patten, B., Penprase, B. E., Peck, A., Petittas, G., Pinilla-Alonso, N., Pittichova, J., Pompei, E., Prabhu, T. P., Qi, C., Rao, R., Rauer, H., Reitsema, H., Rodgers, S. D., Rodriguez, P., Ruane, R., Ruch, G., Rujopakarn, W., Sahu, D. K., Sako, S., Sakon, I., Samarasinha, N., Sarkissian, J. M., Saviane, I., Schirmer, M., Schultz, P., Schulz, R., Seitzer, P., Sekiguchi, T., Selman, F., Serra-Ricart, M., Sharp, R., Snell, R. L., Snodgrass, C., Stallard, T., Stecklein, G., Sterken, C., Stüwe, J. A., Sugita, S., Sumner, M., Sunzef, N., Swaters, R., Takakuwa, S., Takato, N., Thomas-Osip, J., Thompson, E., Tokunaga, A. T., Tozzi, G. P., Tran, H., Troy, M., Trujillo, C., van Cleve, J., Vasundhara, R., Vazquez, R., Vilas, F., Villanueva, G., von Braun, K., Vora, P., Wainscoat, R. J., Walsh, K., Watanabe, J., Weaver, H. A., Weaver, W., Weiler, M., Weissman, P. R., Welsh, W. F., Wilner, D., Wolk, S., Womack, M., Wooden, D., Woodney, L. M., Woodward, C., Wu, Z.-Y., Wu, J.-H., Yamashita, T., Yang, B., Yang, Y.-B., Yokogawa, S., Zook, A. C., Zauderer, A., Zhao, X., Zhou, X. and Zucconi, J.-M. Deep Impact: Observations from a Worldwide Earth-Based Campaign, *Science* 310, 265-269 (2005).
- Mumma, M. J., DiSanti, M. A., Magee-Sauer, K., Bonev, B. P., Villanueva, G. L., Kawakita, H., Russo, N. D., Gibb, E. L., Blake, G. A., Lyke, J. E., Campbell, R. D., Aycock, J., Conrad, A. and Hill, G. M. Parent Volatiles in Comet 9P/Tempel 1: Before and After Impact, *Science* 310, 270 - 274 (2005).
- Sekanina, Z. and Yeomans, D. K. Orbital motion, nucleus precession, and splitting of periodic Comet Brooks 2, *Astronomical Journal* 90, 2335-2352 (1985).
- Brownlee, D. E., Horz, F., Newburn, R. L., Zolensky, M., Duxbury, T. C., Sandford, S., Sekanina, Z., Tsou, P., Hanner, M. S., Clark, B. C., Green, S. F. and Kissel, J. Surface of young Jupiter family comet 81P/Wild 2: View from the Stardust spacecraft, *Science* 304, 1764-1769 (2004).
- Keller, H. U., Delamere, W. A., Reitsema, H. J., Huebner, W. F. and Schmidt, H. U. Comet P/Halley's nucleus and its activity, *Astronomy and Astrophysics* 187, 807-823 (1987).
- Sekanina, Z. Anisotropic emission from comets: Fans versus jets. 1: Concept and modeling, *Proceedings of the International Symposium on the Diversity and Similarity of Comets ESA, SP-278*, 315-322, (1987).
- Brownlee, D., Tsou, P., Aléon, J., Alexander, C. M. O'D., Araki, T., Bajt, A., Baratta, G. A., Bastien, R., Bland, P., Bleuet, P., Borg, J., Bradley, J. P., Brearley, A., Brenker, F., Brennan, S., Bridges, J. C., Browning, N. D., Brucato, J. R., Bullock, E., Burchell, M. J., Busemann, H., Butterworth, A., Chaussidon, M., Chevront, A., Chi, M., Cintala, M. J., Clark, B. C., Clemett, S. J., Cody, G. D., Colangeli, L., Cooper, G., Cordier, P., Daghljan, C., Dai, Z., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Dominguez, G., Duxbury, T., Dworkin, J. P., Ebel, D. S., Economou, T. E., Fakra, S., Fairey, S. A. J., Fallon, S., Ferrini, G., Ferroir, T., Fleckenstein, H., Floss, C., Flynn, G., Franchi, I. A., Fries, M., Gainsforth, Z., Gallien, J.-P., Genge, M., Gilles, M. K., Gillet, P., Gilmore, J., Glavin, D. P., Gounelle, M., Grady, M. M., Graham, G. A., Grant, P. G., Green, S. F., Grosse, F., Grossman, L., Grossman, J. N., Guan, Y., Hagiya, K., Harvey, R., Heck, P., Herzog, G. F., Hoppe, P., Hörz, F., Huth, J., Hutcheon, I. D., Ignatyev, K., Ishii, H., Ito, M., Jacob, D., Jacobsen, C., Jacobsen, S., Jones, S., Joswiak, D., Jurewicz, A., Kearsley, A. T., Keller, L. P., Khodja, H., Kilcoyne, A. L. D., Kissel, J., Krot, A., Langenhorst, F., Lanzirotti, A., Le, L., Leshin, L. A., Leitner, J., Lemelle, L., Leroux, H., Liu, M.-C., Luening, K., Lyon, I., MacPherson, G., Marcus, M. A., Marhas, K., Marty, B., Matrajt, G., McKeegan, K., Meibom, A., Mennella, V., Messenger, K., Messenger, S., Mikouchi, T., Mostefaoui, S., Nakamura, T., Nakano, T., Newville, M., Nittler, L. R., Ohnishi, I., Ohsumi, K., Okudaira, K., Papanastassiou, D. A., Palma, R., Palumbo, M. E., Pepin, R. O., Perkins, D., Perronnet, M., Pianetta, P., Rao, W., Rietmeijer, F. J. M., Robert, F., Rost, D., Rotundi, A., Ryan, R., Sandford, S. A., Schwandt, C. S., See, T. H., Schlutter, D., Sheffield-Parker, J., Simonovic, A., Simon, S., Sitnitsky, I., Snead, C. J., Spencer, M. K., Stadermann, F. J., Steele, A., Stephan, T., Stroud, R., Susini, J., Sutton, S. R., Suzuki, Y., Taheri, M., Taylor, S., Teslich, N., Tomeoka, K., Tomioka, N., Toppani, A., Trigo-Rodríguez, J. M., Troadec, D., Tsuchiyama, A., Tuzzolino, A. J.,

- Tyliszczak, T., Uesugi, K., Velbel, M., Vellenga, J., Vicenzi, E., Vincze, L., Warren, J., Weber, I., Weisberg, M., Westphal, A. J., Wirick, S., Wooden, D., Wopenka, B., Wozniakiewicz, P., Wright, I., Yabuta, H., Yano, H., Young, E. D., Zare, R. N., Zega, T., Ziegler, K., Zimmerman, L., Zinner, E. and Zolensky, M. Comet 81P/Wild 2 Under a Microscope, *Science* 314, 1711-1716 (2006).
21. Tsou, P., Brownlee, D. E., Sandford, S. A., Hořz, F. and Zolensky, M. E. Wild 2 and interstellar sample collection and Earth return, *Journal of Geophysical Research E: Planets* 108, SRD3-1 - SRD3-21 (2003).
 22. 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. Interferometer-controlled scanning transmission X-ray microscopes at the Advanced Light Source, *Journal of Synchrotron Radiation* 10, 125-136 (2003).
 23. 岡島敏浩, XAFS による高分子材料表面の解析, *表面科学* 23, 359 - 366 (2002).
 24. Sandford, S., Aléon, J., Alexander, C. M. O'D., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G. A., Borg, J., Brucato, J. R., Burchell, M. J., Busemann, H., Butterworth, A., Clemett, S. J., Cody, G. D., Colangeli, L., Cooper, G., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Dworkin, J. P., Ferrini, G., Fleckenstein, H., Flynn, G. J., Franchi, I. A., Fries, M., Gilles, M. K., Glavin, D. P., Gounelle, M., Grossemy, F., Jacobsen, C., Keller, L. P., Kilcoyne, A. L. D., Leitner, J., Matrajt, G., Meibom, A., Mennella, V., Mostefaoui, S., Nittler, L. R., Palumbo, M. E., Robert, F., Rotundi, A., Snead, C. J., Spencer, M. K., Steele, A., Stephan, T., Tyliszczak, T., Westphal, A. J., Wirick, S., Wopenka, B., Yabuta, H., Zare, R. N. and Zolensky, M. Organics Captured from Comet Wild 2 by the Stardust Spacecraft, *Science* 314, 1720-1724 (2006).
 25. Cody, G. D., Ade, H., Araki, T., Alexander, C. M. O'D., Butterworth, A., Fleckenstein, H., Flynn, G. J., Gilles, M. K., Jacobsen, C., Kilcoyne, A. L. D., Messenger, K., Sandford, S., Tyliszczak, T., Westphal, A. J., Wirick, S. and Yabuta, H. Quantitative organic and light element analyses of Comet Wild 2 particles using C-, N-, and O- micro-XANES, *Meteoritics & Planetary Science*, 43, 353-366 (2008).
 26. Kissel, J. and Kruger, F. R. The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1, *Nature* 326, 755-760 (1987).
 27. Keller, L. P., Bajt, S., Baratta, G. A., Borg, J., Bradley, J. P., Brownlee, D. E., Busemann, H., Brucato, J. R., Burchell, M., Colangeli, L., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Ferrini, G., Flynn, G., Franchi, I. A., Fries, M., Grady, M. M., Graham, G. A., Grossemy, F., Kearsley, A., Matrajt, G., Nakamura-Messenger, K., Mennella, V., Nittler, L., Palumbo, M. E., Stadermann, F. J., Tsou, P., Rotundi, A., Sandford, S. A., Snead, C., Steele, A., Wooden, D. and Zolensky, M. Infrared spectroscopy of comet 81P/Wild 2 samples returned by stardust, *Science* 314, 1728-1731 (2007).
 28. Flynn, G. J., Keller, L. P., Feser, M., Wirick, S. and Jacobsen, C. The origin of organic matter in the solar system: Evidence from the interplanetary dust particles, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4791-4806 (2003).
 29. Keller, L. P., Messenger, S., Flynn, G. J., Clemett, S., Wirick, S. and Jacobsen, C. The nature of molecular cloud material in interplanetary dust, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2577-2589 (2004).
 30. Matrajt, G., Caro, G. M. M., Dartois, E., D'Hendecourt, L., Deboffle, D. and Borg, J. FTIR analysis of the organics in IDPs: Comparison with the IR spectra of the diffuse interstellar medium, *Astronomy and Astrophysics* 433, 979-995 (2005).
 31. Ehrenfreund, P., Robert, F., D'Hendecourt, L. and Behar, F. Comparison of interstellar and meteoritic organic matter at 3.4 microns, *Astronomy and Astrophysics* 252, 712-717 (1991).
 32. Gardinier, A., Derenne, S., Robert, F., Behar, F., Largeau, C. and Maquet, J. Solid state CP/MAS ¹³C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: Quantitative study, *Earth and Planetary Science Letters* 184, 9-21 (2000).
 33. Sandford, S. A. The Spectrum of NGC 7027 from 3080 to 2630 cm⁻¹ (3.25-3.80 μm): Detection of new atomic and molecular hydrogen lines and new constraints on the chemical sidegroups on PAHs, *The Astrophysical Journal* 376, 599-607 (1991).
 34. Pendleton, Y., Sandford, S., Allamandola, L., Tielens, A. and Sellgren, K. Near-infrared absorption spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains, *The Astrophysical Journal* 437, 683-696 (1994).
 35. Busemann, H., Alexander, C. M. O'D. and Nittler, L. R. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by micro-Raman spectroscopy, *Meteoritics & Planetary Science* 42, 1387-1416 (2007).
 36. Bonal, L., Quirico, E., Bourot-Denise, M. and Montagnac, G. Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1849-1863 (2006).
 37. Rotundi, A., Baratta, G. A., Borg, J., Brucato, J. R., Busemann, H., Colangeli, L., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Ferrini, G., Franchi, I. A., Fries, M., Grossemy, F., Keller, L. P., Mennella, V., Nakamura-Messenger, K., Nittler, L. R., Pa Lumbo, M. E., Sanford, S. A., Steele, A. and Wopenka, B. Combined micro-IR and micro-Raman analyses of Comet 81P/Wild 2 particles collected by Stardust, *Meteoritics & Planetary Science*, 43, 367-398 (2008).
 38. Quirico, E., Raynal, P.-I. and Bourot-Denise, M. Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites, *Meteoritics & Planetary Science* 38, 795-811 (2003).
 39. Raynal, P.-I. Étude en laboratoire de matière extraterrestre: implications pour la physico-chimie du Système Solaire primitive, Ph. D. Thesis, Université de Paris 6, Paris (2003).
 40. Quirico, E., Raynal, P. -I., Borg, J. and D'Hendecourt, L. A micro-Raman survey of 10 IDPs and 6 carbonaceous chondrites, *Planetary and Space Science* 53, 1443-1448 (2005).
 41. Muñoz Caro, G. M., Matrajt, G., Dartois, E., Nuevo, M., D'Hendecourt, L., Deboffle, D., Montagnac, G., Chauvin, N., Boukari, C. and Le Du, D. Nature and evolution of the dominant carbonaceous matter in interplanetary dust particles: Effects of irradiation and identification with a type of amorphous carbon, *Astronomy and Astrophysics* 459, 147-159 (2006).
 42. Stadermann, F. J., Floss, C. and Wopenka, B. Circumstellar aluminum oxide and silicon carbide in interplanetary dust particles, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 6168-6179 (2006).
 43. Raynal, P.-I., Quirico, E., Borg, J. and D'Hendecourt, L. Micro-Raman Survey of the Carbonaceous Matter Structure in Stratospheric IDPs and Carbonaceous Chondrites, Lunar and Planetary Science Conference XXXII, Abstract #1341 (2001).
 44. Sephton, M. A. Organic compounds in carbonaceous chondrites, *Natural product reports* 19, 292-311 (2002).
 45. Pizzarello, S., Cooper, G.W. and Flynn, G. J. The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles, pp. 628-651, in Lauretta D. S. and McSween, H. Y., Jr. Eds., *Meteorites and the Early Solar System II*, The Univ. of Arizona Press, Tucson, 2006.
 46. Cody, G. D., Alexander, C. M. O'D. and Tera, F. Solid-state (¹H and ¹³C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite: a self-consistent quantitative analysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1851-1865 (2002).
 47. Cody, G. D. and Alexander, C. M. O'D. NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1085-1097 (2005).
 48. Yabuta, H., Naraoka, H., Sakanishi, K. and Kawashima, H. The solid-state ¹³C NMR characterization of insoluble organic matter from Antarctic CM2 chondrites: Evaluation of the meteoritic alteration level, *Meteoritics & Planetary Science* 40, 779-787 (2005).
 49. Remusat, L., Derenne, S., and Robert, F. New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of Orgueil and Murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4377-4386 (2005).
 50. Yabuta, H., Cody, G. D. and Alexander, C. M. O'D. Alkaline Copper Oxide Degradation of Insoluble Organic Matter in Carbonaceous Chondrites, 69th Annual Meeting of the Meteoritical Society, Abstract pp. 5386 (2006).
 51. Hayatsu, R., Winans, R. E., Scott, R. G., McBeth, R. L., Moore, L. P. and Studier, M. H. Phenolic ethers in the organic polymer of the Murchison meteorite, *Science* 207, 1202-1204 (1980).

52. Nakamura, K., Zolensky, M. E., Tomita, S., Nakashima, S. and Tomeoka, K. Hollow organic globules in the Tagish Lake meteorite as possible products of primitive organic reactions, *International Journal of Astrobiology* 1, 179-189 (2002).
53. Nakamura-Messenger, K., Messenger, S., Keller, L. P., Clemett, S. J. and Zolensky, M. E. Organic globules in the Tagish Lake meteorite: Remnants of the protosolar disk, *Science* 314, 1439-1442 (2006).
54. Grady, M. M., Verchovsky, A. B., Franchi, I. A., Wright, I. P. and Pillinger, C. T. Light element geochemistry of the Tagish Lake C12 chondrite: Comparison with C11 and CM2 meteorites, *Meteoritics & Planetary Science* 37, 713-735 (2002).
55. Alexander, C. M. O'D., Fogel, M. L., Yabuta, H. and Cody, G. D. 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 (2007).
56. Court, R. W., Sephton, M. A., Parnell, J. and Gilmour, I. Raman spectroscopy of irradiated organic matter, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2547-2568 (2007).
57. Wopenka, B. Raman observations on individual interplanetary dust particles, *Earth and Planetary Science Letters* 88, 221-231 (1988).
58. Ma, Y., Skytt, P., Wassdahl, N., Glans, P., Mancini, D. C., Guo, J. and Nordgren, J. Core excitons and vibronic coupling in diamond and graphite, *Physical Review Letters* 71, 3725-3728 (1993).
59. Brühwiler, P. A., Maxwell, A. J., Puglia, C., Nilsson, A., Andersson, S. and Mårtensson, N. π^* and σ^* excitons in C 1s absorption of graphite, *Physical Review Letters* 74, 614-617 (1995).
60. Cody, G. D., Yabuta, H., Araki, T., Kilcoyne, A. L. D., Alexander, C. M. O'D., Ade, H., Dera, P., Fogel, M., Militzer, B. and Mysen, B. O. A novel organic thermometer for chondritic parent bodies, *Earth and Planetary Science Letters*, in press.
61. 伊藤元雄 and Messenger S. 同位体組成からわかる彗星塵の形成環境 — NanoSIMS による同位体イメージング —, *遊星人* 16, 308-315 (2008).
62. McKeegan, K. D., Aléon, J., Bradley, J., Brownlee, D., Busemann, H., Butterworth, A., Chaussidon, M., Fallon, S., Floss, C., Gilmour, J., Gounelle, M., Graham, G., Guan, Y., Heck, P. R., Hoppe, P., Hutcheon, I. D., Huth, J., Ishii, H., Ito, M., Jacobsen, S. B., Kearsley, A., Leshin, L. A., Liu, M.-C., Lyon, I., Marhas, K., Marty, B., Matrajt, G., Meibom, A., Messenger, S., Mostefaoui, S., Mukhopadhyay, S., Nakamura-Messenger, K., Nittler, L., Palma, R., Pepin, R. O., Papanastassiou, D. A., Robert, F., Schlutter, D., Snead, C. J., Stadermann, F. J., Stroud, R., Tsou, P., Westphal, A., Young, E. D., Ziegler, K., Zimmermann, L. and Zinner, E. Isotopic compositions of cometary matter returned by stardust, *Science* 314, 1724-1728 (2006).
63. Messenger, S. Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles, *Nature* 404, 968-971 (2000).
64. Aléon, J., Engrand, C., Robert, F. and Chaussidon, M. Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 4399-4412 (2001).
65. Busemann, H., Young, A. F., Alexander, C. M. O'D., Hoppe, P., Mukhopadhyay, S. and Nittler, L. R. Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites, *Science* 312, 727-730 (2006).
66. Eberhardt, P., Reber, M., Krankowsky, D. and Hodges, R. R. The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in water from comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* 302, 301-316 (1995).
67. Meier, R., Owen, T. C., Jewitt, D. C., Matthews, H. E., Senay, M., Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J. and Gautier, D. Deuterium in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp): Detection of DCN, *Science* 279, 1707-1710 (1998).
68. Floss, C., Stadermann, F. J., Bradley, J., Dai, Z. R., Bajt, S. and Graham, G. Carbon and Nitrogen Isotopic Anomalies in an Anhydrous Interplanetary Dust Particle, *Science* 303, 1355-1358 (2004).
69. Robert, F. and Epstein, S. The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 81-95 (1982).
70. Yang, J. and Epstein, S. Interstellar organic matter in meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 2199-2216 (1983).
71. Alexander, C. M. O'D., Russell, S. S., Arden, J. W., Ash, R. D., Grady, M. M. and Pillinger, C. T. The origin of chondritic macromolecular organic matter: a carbon and nitrogen isotope study, *Meteoritics & Planetary Science* 33, 603-622 (1998).
72. Aikawa, Y., van Zadelhoff, G. J., van Dishoeck, E. F. and Herbst, E. Warm molecular layers in protoplanetary disks, *Astronomy and Astrophysics*, 386, 622-632 (2002).
73. Bradley, J., Dai, Z. R., Erni, R., Browning, N., Graham, G., Weber, P., Smith, J., Hutcheon, I., Ishii, H., Bajt, S., Floss, C., Stadermann, F. and Sandford, S. An Astronomical 2175 Å Feature in Interplanetary Dust Particles, *Science* 307, 244 – 247 (2005).
74. Nittler, L. R. Presolar stardust in meteorites: recent advances and scientific frontiers, *Earth and Planetary Science Letters* 209, 259-273 (2003).
75. Zinner, E. Presolar grains, pp 17-40, in David, A. M. Ed., *Meteorites, Comets, and Planets* vol. 1, Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003.
76. Alexander, C. M. O'D. Re-examining the role of chondrules in producing the volatile element fractionations in chondrites, *Meteoritics & Planetary Science* 40, 943-965 (2005).
77. Thomas, K. L., Keller, L. P., Blanford, G. E. and McKay, D. S. in *Analysis of Interplanetary Dust*, AIP Conference Proceedings 310, pp. 165 – 174 (1994).
78. Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Aubrey, A., Botta, O., Doty III, J. H., Martin, Z. and Bada, J. L. Amino acid analyses of Antarctic CM2 meteorites using liquid chromatography-time of flight-mass spectrometry, *Meteoritics & Planetary Science* 41, 889-902 (2006).
79. Verentchikov, A. N., Ens, W. and Standing, K. G. Reflecting time-of-flight mass spectrometer with an electrospray ion source and orthogonal extraction, *Analytical Chemistry* 66, 126-133 (1994).
80. Krutchinsky, A. N., Chernushevich, I. V., Spicer, V. L., Ens, W. and Standing, K. G. Collisional damping interface for an electrospray ionization time-of-flight mass spectrometer, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 9, 569-579 (1998).
81. Glavin, D. P. and Dworkin, J. P. Detection of amine compounds in sample returned by Stardust, 38th Annual Lunar and Planetary Science Conference, Abstract # 1052 (2006).
82. Pierazzo, E. and Chyba, C. F. Impact delivery of prebiotic organic matter to planetary surfaces, pp. 137-168, in Thomas, P. J., Hicks, R. D., Chyba, C. F. and McKay, C. P., Eds., *Comets and the Origin and Evolution of Life*, Second Edition, Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
83. Bernstein, M. P., Ashbourn, S. F. M., Sandford, S. A. and Allamandola, L. J. The lifetimes of nitriles (CN) and acids (COOH) during ultraviolet photolysis and their survival in space, *Astrophysical Journal* 601, 365-370 (2004).
84. Bunch, T. E. and Chang, S. Carbonaceous chondrites-II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 1543-1577 (1980).
85. Peltzer, E. T., Bada, J. L., Schlesinger, G. and Miller, S. L. The chemical conditions on the parent body of the Murchison meteorite: some conclusions based on amino, hydroxy and dicarboxylic acids, *Advances in Space Research* 4, 69-74 (1984).
86. Cronin, J. R. and Chang, S. Organic matter in meteorites: Molecular and isotopic analyses of the Murchison meteorite. pp. 209 – 258, in Greenberg, J. M., Mendoza-Gomez, C. X. and Pirronello, V. Eds., *The Chemistry of Life's Origins*, Kluwer, London, 1993.
87. Zolensky, M. E., Zega, T. J., Yano, H., Wirick, S., Westphal, A. J., Weisberg, M. K., Weber, I., Warren, J. L., Velbel, M. A., Tsuchiyama, A., Tsou, P., Toppini, A., Tomioka, N., Tomeoka, K., Teslich, N., Taheri, M., Susini, J., Stroud, R., Stephan, T., Stadermann, F. J., Snead, C. J., Simon, S. B., Simionovici, A., See, T. H., Robert, F., Rietmeijer, F. J. M., Rao, W., Perronnet, M. C., Papanastassiou, D. A., Okudaira, K., Ohsumi, K., Ohnishi, I., Nakamura-Messenger, K., Nakamura, T., Mostefaoui, S., Mikouchi, T., Meibom, A., Matrajt, G., Marcus, M. A., Leroux, H., Lemelle, L., Le, L., Lanzirrotti, A.,

- Langenhorst, F., Krot, A. N., Keller, L. P., Kearsley, A. T., Joswiak, D., Jacob, D., Ishii, H., Harvey, R., Hagiya, K., Grossman, L., Grossman, J. H., Graham, G. A., Gounalle, M., Gillet, P., Genge, M. J., Flynn, G., Ferroir, T., Fallon, S., Ebel, D. S., Dai, Z. R., Cordier, P., Clark, B., Chi, M., Butterworth, A. L., Brownlee, D. E., Bridges, J. C., Brennan, S., Brearley, A., Bradley, J. P., Bleuet, P., Bland, P. A. and Bastien, R. Mineralogy and petrology of comet 81P/wild 2 nucleus samples, *Science* 314, 1735-1739 (2006).
88. Kobayashi, K., Kasamatsu, T., Kaneko, T., Koike, J., Oshima, T., Saito, T., Yamamoto, T. and Yanagawa, T. Formation of amino acid precursors in cometary ice environments by cosmic radiation, *Advances in Space Research* 16, 21-26 (1995).
89. Takano, Y., Tsuboi, T., Kaneko, T., Kobayashi, K. and Marumo, K. Pyrolysis of High-Molecular-Weight Complex Organics Synthesized from a Simulated Interstellar Gas Mixture Irradiated with 3 MeV Proton Beam, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 77, 779-783 (2004).
90. Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Chang, S. and Scharberg, M. A. Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol, *Astrophysical Journal* 454, 327-344 (1995).
91. Matthews, C. N. and Ludicky, R. Hydrogen cyanide polymers on comets, *Advances in Space Research* 12, 21-32 (1992).
92. Jungclauss, G., Cronin, J. R., Moore, C. B. and Yuen, G. U. Aliphatic amines in the Murchison meteorite, *Nature* 261, 126 - 128 (1976).
93. Pizzarello, S., Feng, X., Epstein, S. and Cronin, J. R. Isotopic analyses of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite: Ammonia, amines, amino acids, and polar hydrocarbons, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5579 - 5587 (1994).
94. Kovalenko, L. J., Maechling, C. R., Clemett, S. J., Philipoz, J. M., Zare, R. N. and Alexander, C. M. O'D. Microscopic organic analysis using two-step laser mass spectrometry: application to meteoritic acid residues, *Analytical Chemistry* 64, 682-690 (1992).
95. Vickerman, J. C. ToF-SIMS - An overview, pp.1-40 in Vickerman, J. C. and Briggs, D. Eds., *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, IM Publications, Chichester, 2001.
96. 村瀬篤, TOF-SIMS による材料表面の有機物の分析, 豊田研究所 R&D レビュー-34, 11-18 (1999).
97. Clemett, S. J., Maechling, C. R., Zare, R. N., Swan, P. D. and Walker, R. M. Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles, *Science* 262, 721-725 (1993).
98. Ehrenfreund, P. and Charnley, S. B. Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 38, 427-483 (2000).
99. Moreels, G., Clairemidi, J., Hermine, P., Bréchnignac, P. and Rousselot, P. Detection of a polycyclic aromatic molecule in comet P/Halley, *Astronomy and Astrophysics* 282, 643-656 (1994).
100. Clairemidi, J., Bréchnignac, P., Moreels, G. and Pautet, D. Tentative identification of pyrene as a polycyclic aromatic molecule in UV spectra of Comet P/Halley: and emission from 368 to 384 nm, *Planetary and Space Science* 52, 761-772 (2004).
101. Naraoka, H., Shimoyama, A. and Harada, K. Isotopic evidence from an Antarctic carbonaceous chondrite for two reaction pathways of extraterrestrial PAH formation, *Earth and Planetary Science Letters* 184, 1 - 7 (2000).
102. Sephton, M. A., Pillinger, C. T. and Gilmour, I. $\delta^{13}\text{C}$ of free and macromolecular aromatic structures in the Murchison meteorite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1821 - 1828 (1998).
103. Morgan, Jr., W. A., Feigelson, E. D., Wang, H. and Frenklach, M. A new mechanism for the formation of meteoritic kerogen-like material, *Science* 252, 109 - 112 (1991).
104. Allamandola, L. J., Tielens, A. G. G. M. and Barker, J. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - Auto exhaust along the Milky Way, *The Astrophysical Journal* 290, L25-L28 (1985).
105. Puget, J. L. and Leger, A. A New Component of the Interstellar Matter: Small Grains and Large Aromatic Molecules, *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 27, 161-198 (1989).
106. Rapacioli, M., Calvo, F., Joblin, C., Parneix, P., Toubanc, D. and Spiegelman, F. Formation and destruction of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in the interstellar medium, *Astronomy & Astrophysics* 460, 519-531 (2006).
107. Rhee, Y. M., Lee, T. J., Gudipati, M. S., Allamandola, L. J. and Head-Gordon, M. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 104, 5274-5278 (2007).
108. Saito, M., Kimura, Y. and Kaito, C. Laboratory studies on the formation of PAH clusters: I. UV and plasma effects on anthracene clusters, 2007 年地球惑星科学連合大会要旨, Abstract # P137-020 (2007).
109. Hörz, F., Zolensky, M.E., Bernhard, R.P., See, T.H. and Warren, J.L. Impact Features and Projectile Residues in Aerogel Exposed on Mir, *Icarus* 147, 559-579 (2000).
110. Hörz, F., Bastien, R., Borg, J., Bradley, J. P., Bridges, J. C., Brownlee, D. E., Burchell, M. J., Chi, M., Cintala, M. J., Dai, Z. R., Djouadi, Z., Dominguez, G., Economou, T. E., Fairey, S. A. J., Floss, C., Franchi, I. A., Graham, G. A., Green, S. F., Heck, P., Hoppe, P., Huth, J., Ishii, H., Kearsley, A. T., Kissel, J., Leitner, J., Leroux, H., Marhas, K., Messenger, K., Schwandt, C. S., See, T. H., Sneed, C., Stadermann, I. F. J., Stephan, T., Stroud, R., Teslich, N., Trigo-Rodríguez, J. M., Tuzzolino, A. J., Troadec, D., Tsou, P., Warren, J., Westphal, A., Wozniakiewicz, P., Wright, I. and Zinner, E. Impact features on stardust: Implications for comet 81P/wild 2 dust, *Science* 314, 1716 - 1719 (2006).
111. Yabuta, H., Cody, G. D. and Alexander, C. M. O'D. Chondritic Organic Matter as an Indicator of Nebular and Parent Body Processing: Extended Pyrolysis Studies of CM, CI, CR, CO, CV, ordinary, and Tagish Lake Group Meteorites, Lunar and Planetary Science Conference XXXVIII, Abstract #1820 (2007).
112. Tsuchiyama, A., Nakamura, T., Okazaki, T., Uesugi, K., Nakano, T., Akaki, T., Iida, Y., Jogo, K. and Suzuki, Y. Three-dimensional structures and elemental distribution of Stardust impact tracks: estimation of volatile components, 2007 年地球惑星科学連合大会要旨, Abstract # P223-002. (2007).
113. Horneck, G., Bucker, H. and Reitz, G. Long-term survival of bacterial spores in space, *Advances in Space Research* 14, 41-45 (1994).
114. Ehrenfreund, P., Irvine, W., Becker, L., Blank, J., Colangeli, L., Derenne, S., Despois, D., Dutrey, A., Fraaije, H., Lazcano, A., Owen, T. and Robert, F. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life, *Reports on Progress in Physics* 65, 1427-1487 (2002).
115. Pizzarello, S. Chemical evolution and meteorites: An update, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 34, 25-34 (2004).
116. Yabuta, H., Williams, L. B., Cody, G. D., Alexander, C. M. O'D. and Pizzarello, S. The insoluble carbonaceous material of CM chondrites: A possible source of discrete organic compounds under hydrothermal conditions, *Meteoritics & Planetary Science* 42, 37-48 (2007).
117. Ehrenfreund, P., Rasmussen, S., Cleaves, J. and Chen, L. Experimentally tracing the key steps in the origin of life: The Aromatic World, *Astrobiology* 6, 490-520 (2006).
118. Chen, L., Geiger, C., Perlstein, J. and Whitten, D. G. Self-assembly of styryl naphthalene amphiphiles in aqueous dispersions and interfacial films: aggregate structure, assembly properties, photochemistry and photophysics, *Journal of Physical Chemistry B* 103, 9161-9167 (1999).
119. Terasaki, M., Nomoto, S., Mita, H. and Shimoyama, A. Urea as a nitrogen source in the formation of polyaspartic acid from malic, maleic, and fumaric acids, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 75, 153-154 (2002a).
120. Terasaki, M., Nomoto, S., Mita, H. and Shimoyama, A. A new pathway to aspartic acid from urea and maleic acid affected by ultraviolet light, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 32, 91-98 (2002).
121. Sugita, S. and Shultz, P. A role of chemical reaction between meteoritic matter and the atmosphere during oblique impacts in the Early earth atmosphere, 2007 年地球惑星科学連合大会要旨, Abstract # J247-004 (2007).
122. Sanchez, R. A., Ferris, J. P. and Orgel, L. E. Studies in prebiotic synthesis. II. Synthesis of purine precursors and amino acids from aqueous hydrogen cyanide, *Journal of Molecular Biology*, 30, 223-253 (1967).

123. Oró, J. Synthesis of adenine from ammonium cyanide, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 2, 407-412 (1960).
124. Ferris, J. P. and Hagan, W. J., Jr. HCN and chemical evolution: The possible role of cyano compounds in prebiotic synthesis, *Tetrahedron* 40, 1093-1120 (1984).
125. Miyakawa, S., Cleaves, H. J. and Miller, S. L. The cold origin of life: B. Implications based on pyrimidines and purines produced from frozen ammonium cyanide solutions, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 32, 209-218 (2002).
126. Oba, Y. and Naraoka, H. Carbon isotopic composition of acetic acid generated by hydrous pyrolysis of macromolecular organic matter from the Murchison meteorite, *Meteoritics & Planetary Science* 41, 1175-1181 (2006).
127. Navarro-González, R., Negrón-Mendoza, A., Ramos, S. and Ponnampertuma, C. Radiolysis of aqueous solutions of acetic acid in the presence of Na-montmorillonite, *Sciences geologiques: Memoire* 85, 55-65 (1990).
128. Strom, R.C., Malhotra, R., Ito, T., Yoshida, F. and Kring, D.A. Planetary science: The origin of planetary impactors in the inner solar system, *Science* 309, 1847-1850 (2005).