



Title	宇宙における安定窒素同位体比の多様性とその起源解明に向けた実験的アプローチ
Author(s)	菅原, 春菜
Citation	低温科学 = Low Temperature Science, 79, 51-58
Issue Date	2021-03-20
DOI	10.14943/lowtemsci.79.51
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/81352
Type	bulletin (article)
File Information	10_p051-058_LT79.pdf



[Instructions for use](#)

宇宙における安定窒素同位体比の多様性と その起源解明に向けた実験的アプローチ

菅原 春菜

2021年2月2日受付, 2021年2月12日受理

窒素は有機分子を形成する重要な元素の1つであるが、その安定同位体比 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) は宇宙において、地球上での変動幅を遥かに超えるような非常に大きな変動幅を示す。本稿ではまず、銀河スケールから太陽系スケール、さらには始原的太陽系物質のミクロスケールに至るまで、窒素同位体比の多様性について議論する。さらに、彗星や隕石のような始原的太陽系物質において ^{15}N の濃集がいかんして生じたのかを解明するための実験的研究について紹介し、特に始原的な窒素であるアンモニアが ^{15}N 濃集の重要な鍵となる可能性について議論する。

Diversity of stable nitrogen isotopic ratio in the universe and the experimental approaches to understand the origins

Haruna Sugahara

Nitrogen is one of the important constituent elements of organic molecules. In the universe, the stable isotopic ratio of nitrogen ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) shows a huge variation compared with the terrestrial one. In this paper, the variation of the nitrogen isotopic ratio from in the galactic scale to the solar system scale, and in the micro scale in the pristine solar system materials are reviewed. In addition, the experimental studies to understand the anomalous accumulation of ^{15}N in the pristine solar system materials such as comets and chondrites are described. Especially, the possible role of ammonia in the accumulation of ^{15}N is discussed.

キーワード：安定窒素同位体比, 同位体異常, 同位体分別, 地球外有機物, 始原的太陽系物質
Stable nitrogen isotopic ratio, Isotopic anomaly, Isotopic fractionation, Extraterrestrial organic materials, Pristine solar system materials

1. はじめに

有機分子は炭素 (C) を骨格として、主として宇宙においても存在量の多い水素 (H), 酸素 (O), 窒素 (N) の4元素から構成される。これらの元素にはそれぞれ質量数の異なる安定同位体が存在するが、その比は様々な物理化学的プロセスにより変動するため、有機分子が経て

きた進化プロセスや生成環境を理解するための重要な指標となる。これらの元素において、安定同位体は質量数が最も小さいものの存在度が圧倒的に多く、また、地球上での安定同位体比の変動は極僅かであるため、以下のように地球の標準物質を基準とした千分率として表される。

$$\delta^{15}\text{N}(\%) = (R_{\text{試料}}/R_{\text{標準物質}} - 1) \times 1000$$
$$R = ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$$

この式は窒素を例にしたが、窒素には ^{14}N と ^{15}N の2つの安定同位体があり、標準物質である地球大気の $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比は0.0036765である。地球物質の安定同位体比の変動幅は数十%程度であるが、地球外物質は地球物質と比べ、変動幅が大きい。特に、水素と窒素は数千%

*連絡先
菅原 春菜
〒252-5210 神奈川県相模原市中央区由野台 3-1-1
e-mail: sugahara.haruna@jaxa.jp
国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所
ISAS, JAXA, Sagami-hara, Japan

を超える大きな変動幅を持つため、天文学分野では地球物質を基準とした千分率ではなく、単に D/H や $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ のように表されることも多い。

本稿では、宇宙における安定窒素同位体比の多様性やその起源解明に向けた研究について紹介する。

2. 宇宙における安定窒素同位体比の多様性

2.1. 銀河系の安定窒素同位体比

窒素の2つの安定同位体 (^{14}N , ^{15}N) の詳細な生成プロセスについてはまだ議論も多いが、両者ともに質量の大きな ($M > 1M_{\odot}$) 恒星内部における CNO (carbon-nitrogen-oxygen) サイクルの副生成物として生成されると考えられている。 ^{14}N は主系列星や赤色巨星の水素燃焼殻における cold-CNO サイクルや新星アウトバーストの hot-CNO サイクルおよび AGB 星 (Asymptotic Giant Branch star: 漸近巨星分枝星) における HBB (Hot Bottom Burning) により生成されると考えられ、特に HBB が主要な生成プロセスとされるのに対し、 ^{15}N の主な生成プロセスは hot-CNO サイクルや超新星爆発 (Type I a および Type II) のみと考えられている (e.g., Wiescher et al., 2010; Adande and Ziurys, 2012; Romano and Matteucci, 2003). このように、 ^{14}N の起源には一次的および二次的ソースの両方が存在するのに対し、 ^{15}N は二次的ソースのみであり、この起源の相違が銀河内における $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 比の勾配を生み出す。銀河中心は金属元素の多い星が多いため、新星や超新星爆発により生成する ^{15}N の存在量が多く、銀河中心からの距離に応じて $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 比は上昇する (Adande and Ziurys, 2012). 銀河内に存在する様々な星間分子雲のニトリル (CN, HNC, HCN) の天文学的観測結果により、 $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 比と銀河中心からの距離との関係式が得られ、そこから太陽系が形成された位置の星間分子雲 (Local ISM: Local interstellar medium) の $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 比は 290 ± 40 ($\delta^{15}\text{N} = -60 \pm 130\%$) と算出される (Adande and Ziurys, 2012).

2.2. 太陽系の安定窒素同位体比

太陽系において最も大きな窒素リザーバーは太陽であるため、太陽系のバルクの窒素同位体比は太陽の値に等しい。アメリカ航空宇宙局 (NASA) のジェネシス (Genesis) 探査機により持ち帰られた太陽風サンプルの分析から、現在の太陽の $\delta^{15}\text{N}$ 値は $-383 \pm 8\%$ ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 441 \pm 5$) であることが明らかになった (Marty et al., 2011). しかし、この太陽系の値は前述の銀河系の $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 比の勾配から想定される値 ($\delta^{15}\text{N} = -60$

$\pm 130\%$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 290 \pm 40$) とは一致しない。この相違の要因としては、45.6 億年前に星間分子雲が収縮し、原始太陽系円盤が形成される過程で局所的に同位体分別が生じた可能性が考えられる (e.g., Füri and Marty, 2015). また、銀河系内の星間分子雲の窒素同位体比の測定分子種は多くがニトリル (CN, HNC, HCN) であるが、太陽系に近い星間分子雲 Barnard 1 のアンモニアやそのアイソトポログの (NH_3 , NH_2D) の窒素同位体比はそれぞれ $\delta^{15}\text{N} = -186 \pm 125\%$ ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 334 \pm 50$), $\delta^{15}\text{N} = -421 \pm 155\%$ ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 470^{+170}$) とニトリルよりもより太陽系に近い値を示す (Lis et al., 2010; Gerin et al., 2009). そのため、星間分子雲内において、ニトリル分子種とアミン分子種 (アンモニア) との間で同位体分別が生じ、そのソースの相違が太陽系の値に反映されている可能性も考えられている (e.g., Hily-Blant et al., 2013).

2.3. 太陽系天体の安定窒素同位体比

前述の通り、太陽の窒素同位体比は $\delta^{15}\text{N} = -383 \pm 8\%$ ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 441 \pm 5$) であるが、太陽系天体は多様な窒素同位体比を示す (図 1). 太陽系で最も大きな惑星である木星については欧州宇宙機関 (ESA) の赤外線天文衛星 (Infrared Space Observatory Short Wavelength Spectrometer, ISO-SWS) や NASA/ESA のカッシーニ (Cassini) 探査機による天文観測、NASA のガリレオ (Galileo) 探査機によるその場質量分析等により、大気中のアンモニアの窒素同位体比が測定されている。求められた窒素同位体比はそれぞれ、ISO-SWS: $\delta^{15}\text{N} = -483^{+245}_{-272}\%$ ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 526^{+580}$) (Fouchet et al., 2000), Cassini: $\delta^{15}\text{N} = -393 \pm 86\%$ ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 448 \pm 62$) (Abbas et al., 2004), Galileo: $\delta^{15}\text{N} = -375 \pm 80\%$ ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 435 \pm 60$) (Owen et al., 2001) である。このように木星の窒素同位体比は太陽とほぼ同じ値を示し、原始太陽系円盤と同様の値を保持していると考えられる。同じく巨大惑星である土星は天文観測から $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = \sim 500$ ($\delta^{15}\text{N} = -460\%$) 程度と木星と同様の窒素同位体比を持つことから、土星と木星は原始太陽系円盤内の同じ窒素リザーバーから形成されたと考えられている (Fletcher et al., 2014; Mousis et al., 2014). しかし、興味深いことに土星の衛星であるタイタンは土星とは異なる窒素同位体比を示す。タイタンはカッシーニ探査機から投下されたホイヘンス小型探査機 (Huygens) に搭載されたガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) により、窒素同位体比の測定が行われたが、 N_2 の $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 比は 167.7 ± 0.6 ($\delta^{15}\text{N} = 621.9 \pm 6\%$) であり、土星よりも遥かに ^{15}N に富む同位体組成を持つ (Niemann et al., 2010). これはタイタンが原始太陽系円

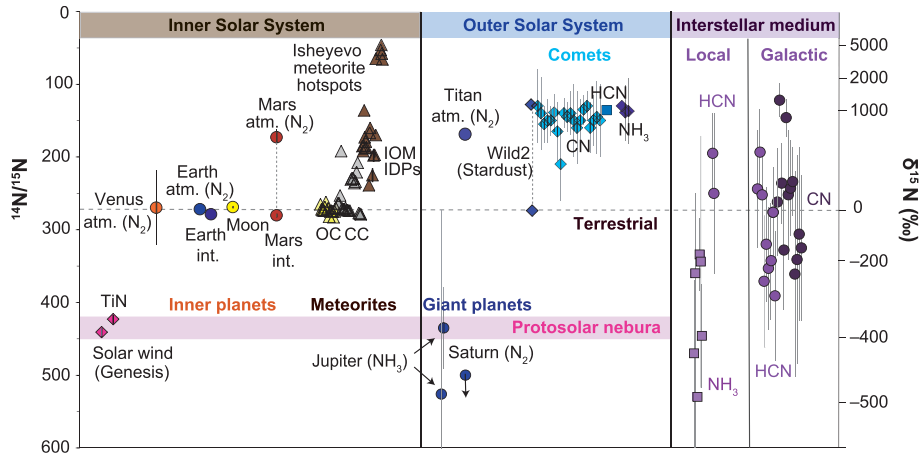


図 1: 太陽系天体および星間分子雲の多様な窒素同位体比. Füri and Marty (2019) を改変.

盤内のアンモニア氷から形成された可能性を示唆する (Mandt et al., 2014).

一方、地球のような岩石惑星は太陽や巨大惑星と異なり、 ^{15}N に富む。前述の通り、地球大気は $\delta^{15}\text{N}=0\%$ ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N}=272$) である。月については、NASA のアポロ (Apollo) 計画や旧ソ連のルナ (Luna) 計画により持ち帰られた月のレゴリス試料の詳細分析がなされている。月には大気や磁気圏による遮蔽効果がほとんど働かないため、月の表層は太陽風の影響を強く受け、月表層の窒素同位体比は ^{15}N に乏しい太陽風起源の窒素 ($\delta^{15}\text{N} < -200\%$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} > 340$) と ^{15}N に富む窒素 ($\delta^{15}\text{N} = +50 \sim 100\%$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 265 \pm 5$) の混合により幅広い値を示す (Hashizume et al., 2000; Füri and Marty, 2015)。後者の起源としては惑星間塵 (IDPs: Interplanetary dust particles) や微隕石などが考えられている。次に、火星は NASA のバイキング (Viking) 探査機 1 号と 2 号に搭載された質量分析計により、現在の火星大気 (N_2) の窒素同位体組成が直接測定され、その値は $\delta^{15}\text{N} = +648 \pm 65\%$ ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 165 \pm 17$) と、地球よりも ^{15}N に富む (Nier and McElroy, 1977; Owen et al., 1977)。また、火星隕石の衝突ガラスに閉じ込められた過去の火星大気は、同様に ^{15}N に富む値を示すが (e.g., Zagami 隕石: $\delta^{15}\text{N} = +244.7 \pm 17.4\%$, Marti et al., 1995)、火星隕石の中には $\delta^{15}\text{N} = -30\%$ という低い窒素同位体比を持つ成分が存在し、この値は火星内部の窒素の値を示すと考えられている (e.g., Mathew and Marti, 2001)。これらの窒素同位体比の相違は、火星大気の進化や大気と岩石圏との間の相互作用の存在を示唆する。それから金星については、NASA のパイオニア・ヴィーナス (Pioneer Venus) 探査機に搭載の質量分析計による測定例があり、窒素同位体比の測定精度は高くないが、地球とほぼ同様

の値であろうと報告している (Hoffman et al., 1979)。

2.4. 始原的太陽系物質(隕石、彗星)の安定窒素同位体比

隕石や彗星などの始原的太陽系物質は、岩石惑星と同様に太陽よりも ^{15}N に富むが、岩石惑星がほぼ $\delta^{15}\text{N} \sim 0\%$ ($^{14}\text{N}/^{15}\text{N} = 270$) 付近の窒素同位体比を持つのに対し、始原的太陽系物質の値は多様で、さらに $+1,000\%$ を超えるような非常に高い窒素同位体比を示すものが存在する (図 1)。始原的太陽系物質の窒素は主に有機物、特に不溶性有機物 (Insoluble Organic Matter: IOM) という形態で存在する。有機物や揮発性成分を多く含む始原的な隕石である炭素質コンドライトは、化学組成や酸素同位体比によって CI, CM, CO, CV, CK, CR, CH, CB に分類されるが、IOM のバルクの窒素同位体比は特殊な CM コンドライトである Bells 隕石と CR コンドライトを除き、全てのコンドライトはほぼ $0 \pm 30\%$ という岩石惑星と同様の $\delta^{15}\text{N}$ 値を示す (e.g., Alexander et al., 2007)。一方、CR コンドライトは $+150 \sim 310\%$ 、Bells 隕石は $+415\%$ という高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を持つ (Busemann et al., 2006; Alexander et al., 2007)。

さらに、炭素質コンドライトの中には、マイクロスケールで ^{15}N が局所的に濃集したホットスポットが存在する。例えば、バルクレベルでは Murchison 隕石 (CM2) の $\delta^{15}\text{N}$ 値は $-1.0 \pm 0.4\%$ であるが (Alexander et al., 2007)、局所的には $+2590 \pm 250\%$ という非常に高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を持つホットスポットが存在する (Hashiguchi et al., 2015)。前述の Bells 隕石も最大で $+3,200 \pm 700\%$ 、複数の CR コンドライトにも $+1,500 \sim +2,000\%$ という $\delta^{15}\text{N}$ 値を持つホットスポットが存在する (Busemann et al., 2006)。また、Tagish Lake 隕石にはナノグロビュールの形態を持つ有機物に ^{15}N の濃集

が見られる (Nakamura-Messenger et al., 2006). これらの ^{15}N ホットスポットは冷たい星間分子雲や原始太陽系円盤の外縁部に起源をもつと考えられているが、詳細についてまだわかっていない。また、必ずしも重水素 (D) の濃集とは相関しないため、 ^{15}N と D のキャリアが異なる可能性や原始太陽系円盤や隕石母天体上での水質変成作用により同位体比が変化する可能性が示唆されている (Busemann et al., 2006; Hashiguchi et al., 2015). それから、金属 (Fe-Ni) に富む炭素質コンドライトである Isheyevo 隕石は、主に CB と CH の 2 つの岩相が混合した碎石岩とされるが、バルクでも $+1,122\%$ という非常に高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を持つ (Ivanova et al., 2008). また、Isheyevo 隕石には始原始的なゼノリスが含まれ、このゼノリスの $\delta^{15}\text{N}$ 値は非常に不均質で、太陽のような低い $\delta^{15}\text{N}$ 値 ($-310 \pm 20\%$) から太陽系内で最高値となる $+4,900 \pm 300\%$ というホットスポットまで、太陽系内全体の変動幅を表すような非常に幅広い $\delta^{15}\text{N}$ 値を示す (Briani et al., 2009). これは ^{15}N の少ない原始太陽系円盤の物質 (N_2) と ^{15}N に富むカイパーベルト天体や彗星のような非常に始原始的な原始太陽系円盤外縁部の物質が混合したことを示唆する (Briani et al., 2009).

次に、彗星については、地球上で手に入る彗星物質は NASA のスターダスト (Stardust) 計画により持ち帰られた 81P/Wild2 彗星 (木星族) のリターンサンプルに限られる。81P/Wild2 彗星塵の分析から、バルクの $\delta^{15}\text{N}$ 値は多くが 0% であり、一部の粒子が ^{15}N に富む $+100 \sim 500\%$ という値を持つが、ミクロスケールでは、最大 $+1,300 \pm 400\%$ の ^{15}N ホットスポットが存在することが明らかになった (McKeegan et al., 2006). また、炭素質コンドライトに見つかったような ^{15}N に富む ($\delta^{15}\text{N} = +1,120 \pm 30\%$) 有機ナノグロビュールも発見されている (De Gregorio et al., 2010). しかし、スターダストサンプルはサンプル捕集時の高速衝突により、氷成分は消失している。彗星の水に含まれる窒素含有分子の窒素同位体比の測定は、彗星の天文学的観測から行われており、複数の彗星 (木星族およびオールトの雲起源) の $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ 比はほぼ同じで CN と HCN が ~ 150 ($\delta^{15}\text{N} = \sim +810\%$), NH_3 (NH_2) が ~ 130 ($\delta^{15}\text{N} = \sim +1,100\%$) である (e.g., Manfroid et al. 2009; Bockelée-Morvan et al., 2008; Rousselot et al., 2014; Shinnaka et al., 2014). しかし、CN, HCN と NH_3 がほぼ同じ同位体比を持ち、かつ、それらが太陽 (原始太陽系円盤) の値と異なることは、2.1 章で述べた星間分子雲におけるニトリル分子種とアミン分子種との間での同位体分別のモデルと矛盾する。そのため、原始太陽系円盤や星間分子雲からそこに至る

までの過程で、何らかの同位体分別が生じていると考えられる。

3. 始原始的太陽系物質の ^{15}N の濃集の要因解明に向けた検証実験

3.1. 星間分子雲内や原始太陽系円盤での光化学反応による窒素同位体分別

2 章で述べたように、太陽系天体は多様な窒素同位体比を示し、特に彗星や隕石のような始原始的太陽系物質は太陽や他の太陽系惑星と比べ高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を持ち、さらに局所的に ^{15}N が異常に濃集したホットスポットも存在する。このような ^{15}N の濃集は太陽系形成以前の冷たい星間分子雲に起源を持つと考えられているが、その生成プロセスについてはあまり理解が進んでいない。星間分子雲内にて同位体分別を引き起こす要因の 1 つとされるのがイオン分子反応であるが、この反応は動的ではなく熱力学的に同位体分別が引き起こされる反応であり、極低温で大きな同位体分別が生じる (e.g., Terzieva and Herbst, 2000). 特に、水素は窒素を超える $10,000\%$ 以上の同位体異常を示すが、この D の濃集の要因は極低温の星間分子雲におけるイオン分子反応であると考えられている。しかし、窒素については、イオン分子反応により生じさせることのできる同位体分別の程度は小さく、始原始的太陽系物質の持つ非常に高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を説明できない (Terzieva and Herbst, 2000). この異常な ^{15}N の濃集をイオン分子反応により生じさせるためには、例えば 10K 以下の気相中に窒素原子 (N) が大量に存在するといったような特殊な生成環境を考える必要がある (e.g., Rodgers and Charnley, 2008). さらに、2.3 章で述べたように、 ^{15}N の濃集と D の濃集が必ずしも相関しないことも窒素同位体分別プロセスを理解する上で重要な問題の 1 つであるが (e.g., Busemann et al., 2006; Hashiguchi et al., 2015), イオン分子反応における水素の原子核スピン状態 (オルソ・パラ) により説明できるという説もある (Wirström et al., 2012).

^{15}N の濃集を引き起こすもう 1 つの主要因は紫外線による N_2 の自己遮蔽効果による同位体選択的光解離反応である。星形成領域や原始太陽系円盤にて、恒星からの紫外線が表面に照射されると、存在量の多い $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ は自己遮蔽効果によりごく表層に存在する分子のみが解離されるが、存在量の少ない $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ や $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ は自己遮蔽効果が効きにくいいため、より深部の領域の分子まで解離される。この選択的光解離により生成された ^{15}N 原子がアンモニアのような分子となって星間塵表面に凍結される

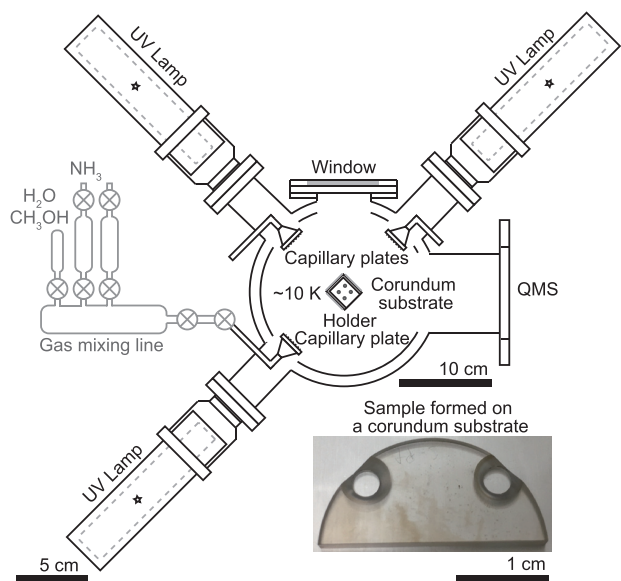


図2：星間水模擬実験のセットアップおよび生成した試料の例。Sugahara et al. (2019) を改変。

ことにより、 ^{15}N に富む星間水が形成されると考えられている (e.g., Heays et al., 2017; Furuya and Aikawa, 2018)。これらの研究は理論的計算に基づくものであり、実験的研究は極めて少ないが、Chakraborty et al. (2014) はシンクロトロンを用いた実験を行い、 N_2 の選択的光分解によって非常に大きな窒素同位体分別が生じることを実証している。彼らは、 H_2 と N_2 を入れたチャンバーに、シンクロトロンを用いて様々な波長の真空紫外線 (VUV) を照射することで N_2 を光分解し、極低温 (195K) にて生成したアンモニアに +10,000% を超える非常に大きな ^{15}N の濃集が生じることを報告している。この VUV による選択的光分解は波長依存性が大きく、+10,000% を超える同位体分別が生じるのは 90.0nm であるが、それ以外の波長では +1,000~+3,000% 程度である。また、この 90 nm でのピークは自己遮蔽効果のみでは説明できないため、上位の電子状態での摂動が重要な役割を担っていると考えられている (Muskatel et al., 2011)。

また、私たちの研究グループでは、アンモニアを出発分子として、高真空チャンバー内に模擬星間ガス (水、メタノール、アンモニア) を導入して、 $\sim 10\text{K}$ の基板上に凍結させ、重水素ランプを用いて紫外線を照射し、星間水模擬物質を生成する実験を行い (図2)、生成した有機物のバルクレベルおよびアミノ酸の分子レベル窒素同位体比測定を行った (Sugahara et al., 2019)。その結果、生成した有機物はバルクレベルおよび分子レベルでアンモニアと同じ窒素同位体比を示すことが明らかになった

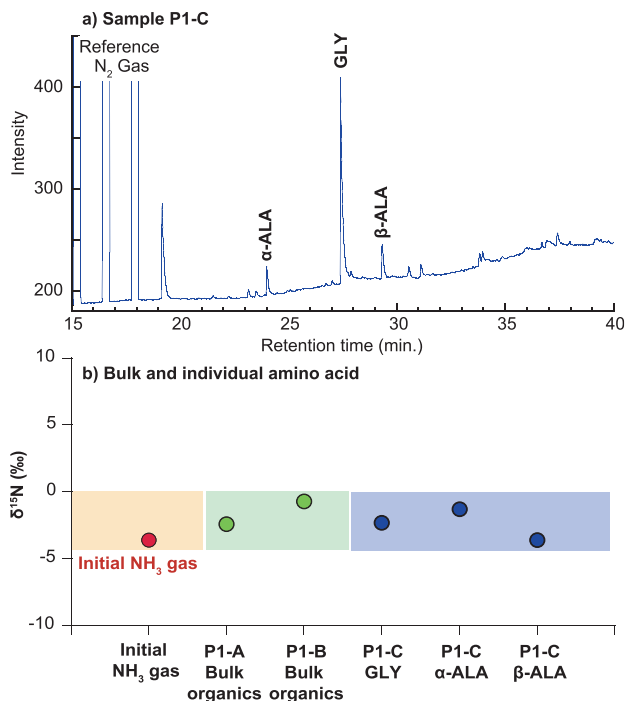


図3：星間水模擬試料の窒素同位体比測定結果。(a) ガスクロマトグラフ/燃焼/同位体比質量分析計 (GC/C/IRMS) によるサンプル P1-C の m/z 28 クロマトグラム。(b) 試料のバルクおよびアミノ酸の窒素同位体比測定結果。Sugahara et al. (2019) を改変。

(図3)。本結果は、星間水にて光化学反応によりアンモニアから有機分子が生成する際には、窒素に同位体分別は生じず、アンモニアが ^{15}N の濃集プロセスの重要な鍵であることを示す。

3.2. アンモニアの吸着による窒素同位体分別

アンモニアが始原的太陽系物質の ^{15}N 濃集を理解する上での重要な鍵となりうる可能性について前節で述べたが、私たちの研究グループではさらに、アンモニアが星間塵表面に吸着する際に窒素同位体分別が生じるか否か検証を行った (Sugahara et al., 2017)。この検証実験では、モンモリロナイトやサポナイトのようなケイ酸塩鉱物を封入したガラスバイアルにアンモニアガスを導入し、吸着したアンモニアの窒素同位体比の測定を行った。その結果、吸着したアンモニアは ^{15}N に富み、+50% を超える大きな同位体分別が生じるのが明らかになった (図4)。本結果は吸着という非常に基礎的な素過程が窒素に同位体分別を生じさせることを示している。

4. おわりに

本稿では窒素の同位体比に着目し、銀河スケールから、

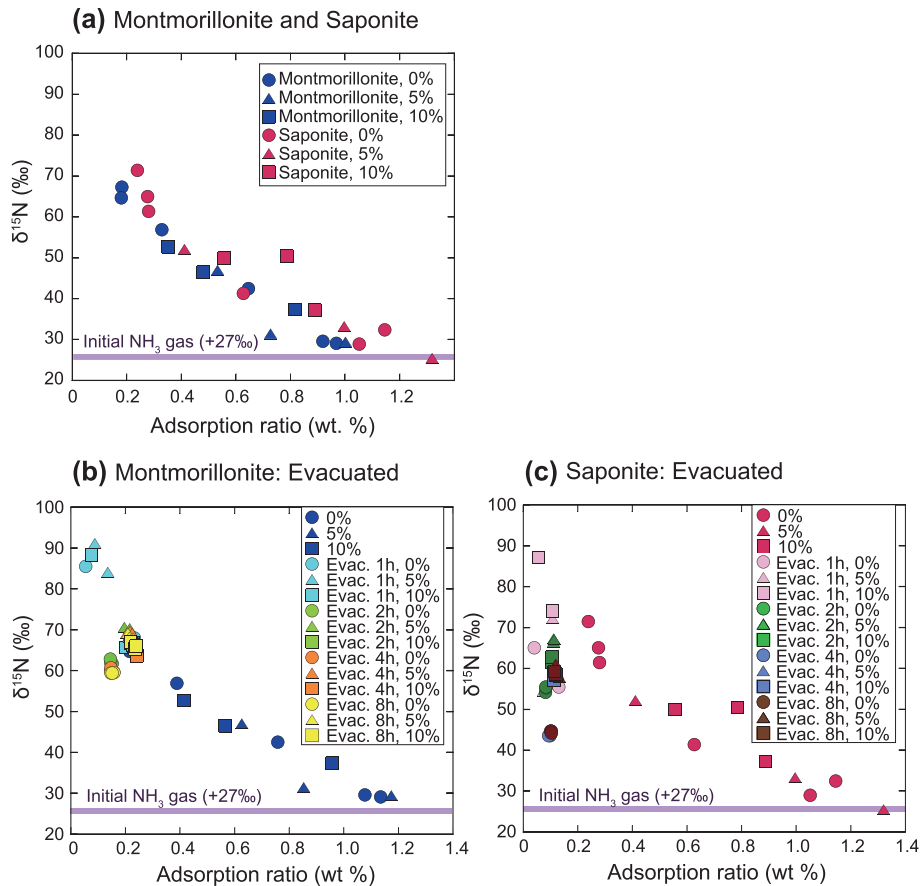


図4: (a) アンモニアガスのケイ酸塩鉱物への吸着実験結果. 図中のパーセンテージは水の含有量を示す. (b), (c) 吸着実験後, 真空に引いた実験の結果. 真空引きする時間は1-8hまで変化させた. Sugahara et al. (2017) を改変.

太陽系スケール, さらには始原的太陽系物質のマイクロスケールでの窒素同位体異常についてレビューし, 宇宙における窒素同位体比の多様性とその起源について議論した. 銀河スケールでは, 銀河中心から縁辺部に向かって, ^{15}N が減少していく傾向があり, その中に太陽系が位置付けられるが, この銀河の傾向から導き出される窒素同位体比と太陽系の窒素同位体比は一致しないという問題がある. また, 太陽系スケールでは, 太陽と木星, 土星はほぼ同様の窒素同位体比を持つが, 岩石惑星は ^{15}N に富み, さらに彗星や隕石のような始原的太陽系物質は数+1,000‰以上もの $\delta^{15}\text{N}$ 値を示す. このように窒素同位体比は非常に多様であり, その同位体分別プロセスもおそらく1つではなく複数のプロセスが関与していると考えられるが, 窒素は他の元素と比較してもあまり理解が進んでいない. 本稿では, 未だ謎の多い窒素同位体分別プロセスを理解するための試みとして, 著者の研究も含め, いくつかの実験的研究についても紹介したが, 1つ1つの過程において分子レベルで窒素同位体分別について検証を行っていくと共に, 昨年, C型小惑

星 Ryugu から帰還したはやぶさ2リターンサンプルのような地球外物質の詳細な分析を重ねていくことで, 謎の多い窒素の同位体分別プロセスの総合的な理解が進んでいくと期待される.

謝辞

本稿の執筆の機会をくださった北海道大学低温科学研究所の力石嘉人教授に心からお礼申し上げます. また, 本稿で紹介した著者の研究の共同研究者である海洋研究開発機構の高野淑識博士, 小川奈々子博士, 大河内直彦博士, 東京大学の橘省吾教授, 北海道大学低温科学研究所の香内晃教授, 菅原いよさん, 北海道大学の塚本尚義教授に感謝いたします. 本研究は, 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究「宇宙における分子進化: 星間分子雲から原始惑星系へ」(課題番号: JP25108006), 挑戦的萌芽研究(課題番号: 16K13916) および日本学術振興会 海外特別研究員制度の助成を受けて行われましたので, ここに感謝申し上げます. また, 北海道大学低

温科学研究所の共同利用（一般共同研究）の援助を受けました。

参考文献

- Abbas, M. M., LeClair, A., Owen, T., Conrath, B. J., Flasar, F. M., Kunde, V. G., Nixon, C. A., Achterberg, R. K., Bjoraker, G., Jennings, D. J., Orton, G. and Romani, P. N. (2004) The nitrogen isotopic ratio in Jupiter's atmosphere from observations by the Composite Infrared Spectrometer on the Cassini spacecraft. *Astrophys. J.*, **602**, 1063.
- Adande, G. R. and Ziurys, L. M. (2012) Millimeter-wave observations of CN and HNC and their ^{15}N isotopologues: a new evaluation of the $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ ratio across the galaxy. *Astrophys. J.*, **744**, 194.
- Alexander, C. M. O'D., Fogel, M., Yabuta, H. and Cody, G. D. (2007) The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 4380-4403.
- Bockelée-Morvan D., Biver, N., Jehin, E. and Cochran, A. L. (2008) Large excess of heavy nitrogen in both hydrogen cyanide and cyanogen from comet 17P/Holmes. *Astrophys. J.*, **679**, L49-L52.
- Briani, G., Gounelle, M., Marrocchi, Y., Mostefaoui, S., Leroux, H., Quirico, E., and Meibom, A. (2009) Pristine extraterrestrial material with unprecedented nitrogen isotopic variation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **106**, 10522-10527.
- Busemann, H., Young, A. F., Alexander, C. M. O'D., Hoppe, P., Mukhopadhyay S. and Nittler, L. R. (2006) Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science*, **312**, 727-730.
- Chakraborty, S., Muskatel, B. H., Jackson, T. L., Ahmed, M., Levine, R. D. and Thieme, M. H. (2014) Massive isotopic effect in vacuum UV photodissociation of N_2 and implications for meteorite data. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **111**, 14704-14709.
- De Gregorio, B. T., Stroud, R. M., Nittler, L. R., Alexander, C. M. O'D., Kilcypne, A. L. D. and Zega, T. J. (2010) Isotopic anomalies in organic nanoglobules from Comet 81P/Wild 2: Comparison to Murchison nanoglobules and isotopic anomalies induced in terrestrial organics by electron irradiation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 4454-4470.
- Fletcher, L. N., Greathouse, T. K., Orton, G. S., Irwin, P. G. J., Mousis, O., Sinclair, J. A. and Giles, R. S. (2014) The origin of nitrogen on Jupiter and Saturn from the $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratio. *Icarus*, **238**, 170-190.
- Fouchet, T., Lellouch, E., Be'zard, B., Encrenaz, T. and Drossart, P. (2000) ISO-SWS observations of Jupiter: measurement of the ammonia tropospheric profile and of the $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ isotopic ratio. *Icarus*, **143**, 223-243.
- Füri, E. and Marty, B. (2015) Nitrogen isotope variations in the Solar System. *Nature Geosci.*, **8**, 515-522.
- Furuya, K. and Aikawa, Y. (2018) Depletion of heavy nitrogen in the cold gas of star-forming regions. *Astrophys. J.*, **857**, 105.
- Gerin, M., Marcelino, N., Biver, N., Roueff, E., Coudert, L. H., Elkeurti, M., Lis, D. C. and Bockelée-Morvan, D. (2009) Detection of $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ in dense cores: A new tool for measuring the $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ ratio in the cold ISM. *Astron. Astrophys.*, **498**, L9-L12.
- Hashiguchi, M., Kobayashi, S. and Yurimoto, H. (2015) Deuterium- and ^{15}N -signatures of organic globules in Murchison and Northwest Africa 801 meteorites. *Geochem. J.*, **49**, 377-391.
- Hashizume, K., Marty, B. and Wieler, R. (2002) Analyses of nitrogen and argon in single lunar grains: towards a quantification of the asteroidal contribution to planetary surfaces. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **202**, 201-216.
- Heays, A. N., Bosman, A. D. and van Dishoeck, E. F. (2017) Photodissociation and photoionisation of atoms and molecules of astrophysical interest. *Astron. Astrophys.*, **602**, A105.
- Hilly-Blant, P., Bonal, L., Faure, A. and Quirico, E. (2013) The ^{15}N -enrichment in dark clouds and Solar System objects. *Icarus*, **223**, 582-590.
- Hoffman, J. H., Hodge, Jr. R. R., McElroy, M. B., Donahue, T. M. and Kolpin, M. (1979) Composition and structure of the Venus atmosphere: Results from Pioneer Venus. *Science*, **205**, 49-52.
- Ivanova, M. A., Kononkova, N. N., Krot, A. N., Greenwood, R. C., Franchi, I. A., Verchovsky, A. B., Trierloff, M., Korochantseva, E. V. and Brandstätter, F. (2008) The Isheyevo meteorite: Mineralogy, petrology, bulk chemistry, oxygen, nitrogen, carbon isotopic compositions, and 40Ar - 39Ar ages. *Meteorit. Planet. Sci.*, **43**, 915-940.
- Lis, D. C., Wootten, A., Gerin, M. and Roueff, E. (2010) Nitrogen isotopic fractionation in interstellar ammonia. *Astrophys. J.*, **710**, L49-L52.
- Mandt, K. E., Mousis, O., Lunine, J. and Gautier, D. (2014) Protosolar ammonia as the unique source of Titan's nitrogen. *Astrophys. J. L.*, **788**, L24.
- Manfroid, J., Jehin, E., Hutsemékers, D., Cochran, A., Zucconi, J.-M., Arpigny, C., Schulz, R., Stüwe, J. A. and Ilyin, I. (2009) The CN isotopic ratios in comets. *Astron. Astrophys.*, **503**, 613-624.
- Mathew, K. J. and Marti, K. (2001) Early evolution of Martian volatiles' Nitrogen and noble gas components in ALH84001 and Chassigny. *J. Geophys. Res.*, **106**, 1401-1422.
- Marti, K., Kim, J. S., Thakur, A. N., McCoy, T. J. and Keil, K. (1995) Signatures of the Martian atmosphere in glass of the Zagami meteorite. *Science*, **267**, 1981-1984.
- Marty, B., Chaussidon, M., Wiens, R. C., Jurewicz, A. J. Z. and Burnett, D. S. (2011) A ^{15}N -poor isotopic composition for the solar system as shown by Genesis solar wind samples.

- Science*, **332**, 1533–1537.
- 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. (2006) Isotopic compositions of cometary matter returned by Stardust. *Science*, **314**, 1724–8.
- Mousis, O., Lunine, J. I., Fletcher, L. N., Mandt, K. E., Ali-Dib, M., Gautier, D. and Atreya, S. (2014) New insights on Saturn's formation from its nitrogen isotopic composition. *Astrophys. J. L.*, **796**, L28.
- Muskatel, B. H., Remacle, F., Thiemens, M. H. and Levine, R. D. (2011) On the strong and selective isotope effect in the UV excitation of N₂ with implications toward the nebula and Martian atmosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **108**, 6020–6025.
- Nakamura-Messenger, K., Messenger, S., Keller, L. P., Clemett, S. J. and Zolensky, M. E. (2006) Organic globules in the Tagish Lake meteorite: Remnants of the protosolar disk. *Science*, **314**, 1439–1442.
- Nier, A. O. and McElroy, M. B. (1977) Composition and structure of Mars' upper atmosphere: Results from the neutral mass spectrometers on Viking 1 and 2. *J. Geophys. Res.*, **82**, 4341–4349.
- Niemann, H. B., Atreya, S. K., Demick, J. E., Gautier, D., Haberman, J. A., Harpold, D. N., Kasprzak, W. T., Lunine, J. I., Owen, T. C. and Raulin, F. (2010) Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment. *J. Geophys. Res.*, **115**, E12006
- Owen, T., Mahaffy, P. R., Niemann, H. B., Atreya, S. and Wong, M. (2001) Protosolar nitrogen. *Astrophys. J.*, **553**, L77–L79.
- Owen, T., Biemann, K., Rushneck, D. R., Biller, J. E., Howarth, D. W. and Lafleur, A. L. (1977) The composition of the atmosphere at the surface of Mars. *J. Geophys. Res.*, **82**, 4635–4639.
- Rodgers, S. D. and Charnley, S. B. (2008) Nitrogen superfractionation in dense cloud cores. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **385**, L48–L52.
- Romano, D. and Matteucci, F. (2003) Nova nucleosynthesis and Galactic evolution of the CNO isotope. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **342**, 185–198.
- Rousselot, P., Pirali, O., Jehin, E., Vervloet, M., Hutsemékers, D., Manfroid J., Cordier, D., Martin-Drumel, M.-A., Gruet, S., Arpigny, C., Decock, A. and Mousis, O. (2014) Toward a unique nitrogen isotopic ratio in cometary ices. *Astrophys. J. L.*, **780**, L17.
- Shinnaka, Y., Kawakita, H., Kobayashi, H., Nagashima, M. and Boice, D. C. (2014) ¹⁴NH₂/¹⁵NH₂ ratio in comet C/2012 S1 (ISON) observed during its outburst in 2013 November. *Astrophys. J. L.*, **782**, L16.
- Sugahara, H., Takano, Y., Tachibana, S., Sugawara, I., Chikaraishi, Y., Ogawa, N. O., Ohkouchi, N., Kouchi, A. and Yurimoto, H. (2019) Molecular and isotopic compositions of nitrogen-containing organic molecules formed during UV-irradiation of simulated interstellar ice. *Geochem J.*, **53**, 5–20.
- Sugahara, H., Takano, Y., Ogawa, N. O., Chikaraishi, Y. and Ohkouchi, N. (2017) Nitrogen isotopic fractionation in ammonia during adsorption on silicate surfaces. *ACS Earth Space Chem.*, **1**, 24–29.
- Terzieva, R. and Herbst, E. (2000) The possibility of nitrogen isotopic fractionation in interstellar clouds. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **317**, 563–568.
- Wiescher, M., Gorres, J., Uberseder, E., Imbriani, G. and Pignatari, M. (2010) The Cold and Hot CNO Cycles. *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.*, **60**, 381–404.
- Wirström, E. S., Charnley, S. B., Cordiner, M. A. and Milam, S. N. (2012) Isotopic anomalies in primitive solar system matter: Spin-state-dependent fractionation of nitrogen and deuterium in interstellar clouds. *Astrophys. J. Lett.*, **757**, L11.