

Bogusława HURNIK<sup>1</sup>

# Meteoryt Tagish Lake – związki organiczne

## Tagish Lake Meteorite – Organic Compounds

**Abstract:** The Tagish Lake meteorite fell in Canada (in British Columbia) in January 2000. It was classified as a peculiar carbonaceous chondrite – C2 not belonging to any of known chemistry groups. The report discusses the investigation of the Tagish Lake meteorite organic matter. The investigation confirmed that Tagish Lake meteorite contains a completely new previously unknown meteoritic matter.

**Keywords:** carbonaceous chondrite C2, organic matter in meteorites

Referat jest kontynuacją ubiegłorocznego tematu poświęconego spadkowi, badaniom i klasyfikacji niezwyklego meteorytu Tagish Lake.

Meteoryt Tagish Lake spadł w styczniu 2000 r. na zamrożone jezioro Tagish. Miało to miejsce w Kanadzie na pograniczu Kolumbii Brytyjskiej i Yukonu (Brown et al. 2000). Już na podstawie pierwszych badań zakwalifikowano go jako chondryt węglisty typu petrograficznego 2. Wykazuje on podobieństwo do chondrytów węglistych należących do grup chemicznych CI i CM, nie jest jednak identyczny z przedstawicielami tych grup, lecz zdecydowanie się od nich różni chemicznie, izotopowo i innymi cechami. Uznano go za nietypowy chondryt węglisty i oznaczono w literaturze jako C2 (bez zaznaczenia grupy chemicznej).

Meteoryt Tagish Lake jest brekcją akrecyjną o nieuporządkowanej budowie. Jego metamorfizm wodny odbywał się w bardzo niskiej temperaturze (0–1°C).

Według danych astronomicznych wywodzi się on najprawdopodobniej z planetyki typu widmowego P lub D. Jego ciało macierzyste uformowało się prawdopodobnie w dużej odległości od Słońca, możliwe, że miało to miejsce w chmurze pyłu. Meteoryt Tagish Lake charakteryzuje się dużą zawartością węgla 5,4% wag., przy czym aż 3,7% wag. to węglany. Pozostały węgiel to przede wszystkim węgiel związany w związki organiczne, ale również nanodiamenty i grafit.

<sup>1</sup> *Bogusława Hurnik, 60-286, Poznań, ul. Słoneczna 36*

Związki organiczne w przestrzeni pozaziemskiej występują licznie. Są one przede wszystkim obserwowane w rozproszonej materii międzygwiazdowej – ISM (Inter Stellar Matter), gdzie wykrywa się je głównie w zakresie promieniowania radiowego, ale także w zakresie fal podczerwonych (IR) oraz ultrafioletowych (UV). Obecność związków organicznych stwierdzono w otoczkach gwiazd, w mgławicach dyfuzyjnych, a przede wszystkim w gęstych, ciemnych i zimnych obłokach molekularnych, w których odbywa się ich synteza na dużą skalę. Problemem syntezy cząstek organicznych w tak bardzo ekstremalnych warunkach, jakie panują w obłokach molekularnych, zajmuje się oddzielny dział kosmochemii.

W Układzie Słonecznym wykryto związki organiczne w atmosferach planet i niektórych księżyców (np. Tytan), w przechodzących koło Słońca kometach (komety Halleya, Wild 2), a także w ziarnach pyłu międzyplanetarnego oraz w meteorytach. W obiektach astronomicznych takich jak komety, związki organiczne bywają oznaczane symbolem CHNO.

Pierwsze wiadomości o obecności w niektórych meteorytach związków organicznych pochodzą jeszcze z lat 30-tych XIX w., lecz rozwój tej dziedziny wiedzy rozpoczął się dopiero w połowie XX w. Wydzielenie i identyfikacja oraz oznaczenie ilościowe związków organicznych z meteorytów nie jest wcale sprawą prostą. Dopiero rozwój nowoczesnych technik naukowo-badawczych pozwolił problem ten rozwiązać. Początki dało połączenie chromatografii gazowej ze spektrografią masową, oraz udoskonalenie metod spektrografii w UV i IR, a później metody badawcze oparte na jądrowym rezonansie magnetycznym i inne. Bardzo ważny był spadek w 1969 r. meteorytu Murchison (CM2) w Australii oraz meteorytu Allende (CV3) w Meksyku. Meteoryty te bardzo szybko trafiły do laboratoriów, a meteoryt Murchison uznano za meteoryt w bardzo małym stopniu zanieczyszczony przez czynniki ziemskie. Meteoryty, które spadły wcześniej, nie zawsze były (i są) przechowywane w warunkach sterylnych. Bywa, że w starych meteorytach zanieczyszczenia ziemskie mogą stanowić aż 90% materii organicznej. Ważną sprawą było i jest ustalenie kryteriów pozwalających odróżnić rdzenne meteorytowe związki organiczne od ziemskich zanieczyszczeń. Współcześnie ważna rola przypada proporcjom między trwałymi izotopami węgla ( $\delta^{13}\text{C}$ ), a także stosunki D/H i  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ . Meteorytowe związki dzieli się na 2 kategorie:

1. związki organiczne rozpuszczalne w wodzie i innych rozpuszczalnikach – stosunkowo łatwo przeprowadzić je do roztworu i poddać dalszej analizie.
2. związki nierozpuszczalne, czyli węgiel makrocząsteczkowy- trudny do rozpuszczenia i identyfikacji poszczególnych elementów budowy.

Do pierwszej grupy zalicza się: węglowodory alifatyczne, aromatyczne i ich pochodne, tzn. kwasy jednokarboksylowe, kwasy dwukarboksylowe,  $\alpha$ -hydroksykwas, alkohole, aldehydy, ketony, aminy, nityle, aminokwasy, związki heterocykliczne i inne. Cechą charakterystyczną tych związków jest występowanie dużej liczby izomerów strukturalnych. Węgiel makrocząsteczkowy, o nie do końca wyjaśnionej budowie, to polimer zbudowany ze skondensowanych pierścieni aromatycznych z dodatkiem węglowodorów alifatycznych oraz grup CO i OH. Bywa on

porównywalny do polimeru występującego w przestrzeni międzygwiazdowej a znanego pod symbolem PAH (polymer aromatics hydrocarbons). Szczególnie bogate w związki organiczne są meteoryty zaliczane do chondrytów węglistych niższych grup petrograficznych, tzn. CI, CM2, CR2, CO3 i CV3. Powszechnie uznano, że związki organiczne rozpuszczalne w wodzie, a obecne w meteorytach, nie są pozostałością działalności organizmów żywych, lecz powstały na drodze syntezy niebiologicznej, która miała miejsce na ich ciałach rodzicielskich i są produktem oddziaływania wody i warunków termicznych. Na drodze niebiologicznej w laboratoriach ziemskich udało się wyprodukować wszystkie meteorytowe związki organiczne rozpuszczalne, lecz proporcje między nimi bywają różne. Preferowana jest obecnie synteza Fischera-Tropscha polegająca na reakcji  $\text{CO} + \text{H}_2$  i śladów  $\text{NH}_3$  pod wpływem temperatury i katalizatorów. Na przełomie lat 60-tych i 70-tych ubiegłego wieku wykonano liczne doświadczenia, w których wyprodukowano wszystkie znane wówczas związki meteorytowe, a otrzymywany polimer był, podobnie jak w meteorytach, aromatyczny.

W przypadku aminokwasów lansowana jest ogólnie znana w chemii, synteza Streckera (i jej odmiany), polegająca na reakcji między  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$  oraz ketonami ( $=\text{CO}$ ) i alkoholami ( $-\text{OH}$ ).

W przypadku węgla makrocząsteczkowego przeważa pogląd, że może być on pozostałością międzygwiazdowego PAH, obecnego w mgławicy protosłonecznej. Nie można jednak zupełnie wykluczyć syntezy na ciałach macierzystych. Na polimer organiczny przypada aż 70–90% węgla organicznego w meteorytach, a więc stanowi on większość substancji organicznej. Dla porównania w meteorycie Tagish Lake na polimer organiczny przypada 99% wag. węgla organicznego, a stężenie związków organicznych rozpuszczalnych wyraża się liczbą 100 pm.

Pierwszą szczegółową pracę dotyczącą organicznych związków w meteorycie Tagish Lake opublikowano w 2001 r. w czasopiśmie *Science* (Pizzarello et al. 2001). Już wtedy stwierdzono, że związki organiczne z tego meteorytu różnią się od związków organicznych z innych meteorytów i wnioski ten potwierdziły późniejsze badania. Na 11 grup związków organicznych rozpuszczalnych, które oznaczono ilościowo i zidentyfikowano, stwierdzono, że tylko kwasy dwukarboksylowe i amidy dwukarboksylowe występują w ilościach porównywalnych do analogicznych związków z meteorytu Murchison. Wszystkie pozostałe związki organiczne różnią się bardzo wyraźnie między sobą, zarówno pod względem stężenia jak i ilością zidentyfikowanych składników w grupie, co ilustrują załączone przykłady. Tabela 1 zawiera niektóre przykłady tych różnic

Mało jest w meteorycie Tagish Lake również amin, amidów ( $< 0,1$  ppm) i zupełnie brakuje hydroksykwasów. Związki organiczne, nie wymienione w tabeli również występują w meteorycie Tagish Lake w mniejszym stężeniu i jest również mniej ich składników. W rozpuszczalnych związkach organicznych z meteorytu Tagish Lake przeważają związki o prostych nierozgałęzionych łańcuchach. Nie ma wśród nich tej wielkiej różnorodności strukturalnej tak charakterystycznej dla meteorytu Murchison, nawet kwasy dwukarboksylowe, które pozornie są porównywalne z kwasami z meteorytu Murchison, są jednak inne. Obserwuje się w nich

**Tabela 1.** Porównanie rozpuszczalnych związków organicznych meteorytu Tagish Lake ze związkami meteorytu Murchison na podstawie (Pizzarello et al. 2001)

Grupa związków	meteoryt Tagish Lake		meteoryt Murchison	
	stężenie całkowite 100 ppm		stężenie całkowite 500 ppm	
	stężenie ppm	liczba przedstawicieli	stężenie ppm	liczba przedstawicieli
Węglowodory alifatyczne	5	12	>35	140
Węglowodory aromatyczne	>1	13	15–28	87
Kwasy karboksylowe	40	7	>300	20
Kwasy dwukarboksylowe	17,5	18	>30	17
Kwasy sulfonowe	20	1	67	4
Aminokwasy	<0,1	4	60	74

mniej izomerów strukturalnych o rozgałęzionych łańcuchach. Występują również różnice izotopowe węgla, z których wynika, że są one lżejsze.

Zadziwiające jest ubóstwo aminokwasów. Po dokładnych dodatkowych badaniach należy przyjąć, że w meteorycie Tagish Lake aminokwasów nie ma. Te aminokwasy, które wykryto występują w wodzie powstającej z topniejącego lodu. Uznano je zatem za zanieczyszczenie ziemskie (Kminek et al. 2002).

Wysunięto przypuszczenie, że ciało macierzyste meteorytu Tagish Lake nie zawierało HCN, NH<sub>3</sub>, ketonów i alkoholi potrzebnych do wyprodukowania aminokwasów. Dla astronomów zaistniał problem warunków panujących na planetkach typu P i C.

Węgiel makroskopowy w meteorycie Tagish Lake to polimer aromatyczny o ogólnym wzorze C<sub>100</sub>H<sub>46</sub>N<sub>10</sub>O<sub>15</sub> (Kminek et al. 2002).

Po usunięciu części nieorganicznej przy pomocy stężonych kwasów HF i HCL stałą pozostałością jest nierozpuszczalny proszek złożony z węgla makrocząsteczkowego i ziaren materii międzygwiazdowej (głównie nanodiamentów). Metody badawcze to jądrowy rezonans magnetyczny i jego pochodne (np. <sup>13</sup>CNMR). Dokonano porównania z wynikami otrzymanymi dla meteorytów Orgueil, Murchison, Allende, a także innych (z Antarktydy). Stwierdzono, że polimer organiczny w meteorycie Tagish Lake jest bardziej aromatyczny niż w pozostałych chondrytach węglistych (Cody et al. 2005, Wang et al. 2005). Jest on zbudowany głównie ze silnie skondensowanych pierścieni aromatycznych. Domieszka związków alifatycznych jest niewielka i wynosi zaledwie < 7% i są to głównie n-alkany. W pozostałych chondrytach węglistych domieszka związków alifatycznych jest znacznie większa i obecne są, poza węglowodarami łańcuchowymi, również inne grupy funkcyjne np. =CO, –OH itp., a łańcuchy bywają różne i stanowią je nie tylko n-alkany. Cennych dowodów do tego wniosku dostarczyły badania izotopów wodoru (D/H) oraz izotopów węgla (<sup>13</sup>C). Wniosek jaki z powyższych wyników wyciągnięto był prosty: *Możliwe, że polimer organiczny meteorytu Tagish Lake*

pochodzi z zupełnie innego skupienia materii międzygwiazdowej i miały miejsce inne nieznanne reakcje na ciele macierzystym (Cody et al. 2005, Wang et al. 2005).

Podobny wniosek wyciągnięto również z pracy astronomicznej (Matrajt et al. 2004). Przeprowadzono w niej badania sproszkowanych próbek meteorytu Tagish Lake przynależnych do litologii bogatej w węgiel. Stosowane metody: spektroskopia w podczerwieni Fouriera oraz Ramana. Potwierdzono, że związki organiczne rozpuszczalne i nierozpuszczalne z tego meteorytu, nie są podobne do związków organicznych z innych chondrytów węglistych. Stwierdzono również, że węgiel polimeru organicznego jest bardzo nieuporządkowany, zaś związki alifatyczne nie są podobne do związków z meteorytu Orgueil czy Murchison, nie przypominają również związków z dyfuzyjnej materii międzygwiazdowej ani z pyłu międzygwiazdowego (IDP). Związki te musiały powstać w zupełnie innych procesach. Meteoryt Tagish Lake jest zupełnie różny od meteorytów Orgueil i Murchison i nie może być uznawany za coś pośredniego. Jest to zupełnie nowa jakość.

Ciekawe obserwacje dokonano w 2006 r. przy pomocy mikroskopu elektronowego. Autorzy pracy stwierdzili istnienie w meteorycie Tagish Lake globul organicznych o ogólnym wzorze CHNO i wymiarach ~50 nm. Globule te charakteryzują duże anomalie izotopowe  $^{13}\text{N}/^{14}\text{N}$  i D/H. Wysłunięto przypuszczenie, że jest to wynik syntezy jaka miała miejsce w temperaturze 10–20 K. Temperatura taka jest charakterystyczna dla ciemnych obłoków.

Autorzy uważają, że globule te mogą pochodzić z poza dysku protosłonecznego i zostały wprowadzone do początkowego materiału Układu Słonecznego (Nakamura-Messenger et al. 2006).

## Streszczenie

Meteoryt Tagish Lake spadł w 2000 r. w Kanadzie (Kolumbia Brytyjska). Tagish Lake został sklasyfikowany jako nietypowy chondryt węglisty – C2, niemieszczący się w żadnej ze znanych grup chemicznych. W referacie omówiono badania związków organicznych tego meteorytu. Wyniki tych badań potwierdziły, że meteoryt Tagish Lake jest zupełnie nowym, nieznanym dotąd rodzajem materii meteorytowej

## Literatura

- Brown P.G. et al., 2000. *The fall, recovery and composition of the Tagish Lake Meteorite: new type carbonaceous chondrite*, Science 290, 320, 2000.
- Cody G.D., Alexander C.M. O'D., 2005. *NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups*, Geochim. et Cosmochim. Acta 60, 1085, 2005.
- Kminek O., Botta O., Glavin D.P., Bada J.L., 2002. *Amino acids in the Tagish Lake meteorite*, Meteorit. Planet. Sci. 33, 253, 2002.
- Matrajt G., Borg J., Raynal P.J., Djouadi Z., d'Hendecourt L., Flynn G., Deboffle D., 2004. *FRIR and Raman analyses of the Tagish Lake meteorite: Relationship with the aliphatic hydrocar-*

- bons observed in the Diffuse Interstellar Medium*, *Astronomy and Astrophysics*, 416, 983, 2004.
- Nakamura-Messenger K., Messenger S., Keller L.P., Clemett S.J., Zolensky M.E., 2006. *Organic Globules in the Tagish Lake Meteorite: Remnants of the Protosolar Disk*. *Science* 314, 1439, 2006.
- Pizzarello S., Huang Y., Beckerf L., Poreda R.J., Nieman R.A., Cooper G., Williams H., 2001. *The Organic Content of the Tagish Lake*, *Science* 293, 2236, 2001.
- Wang P., Huang Y., Alexander C.M. O'D., Fogel M., Cody G., 2005. *Molecular and compound-specific hydrogen isotope analyses of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups*, *Geochim, Cosmochim. Acta*, 69, 3711, 2005.