

碳质球粒陨石有机物红外光谱研究*

段阿晨^{1,2,3} 吴昀昭^{1,2†} EDWARD A. Cloutis⁴ 李少林⁵
赵海斌^{1,2} 季江徽^{1,2}

(1 中国科学院紫金山天文台 南京 210023)

(2 中国科学院行星科学重点实验室 南京 210023)

(3 中国科学技术大学天文与空间科学学院 合肥 230026)

(4 Department of Geography, University of Winnipeg, Winnipeg R3B 2E9)

(5 澳门科技大学月球与行星科学国家重点实验室 澳门 519020)

摘要 碳质球粒陨石是太阳系中最原始的物质之一。通过对碳质球粒陨石的光谱分析,可以建立其与母体小行星之间的联系,有助于探测小行星表面物质成分、研究太阳系早期的演化历史。研究了6个CM2型碳质球粒陨石和11个煤炭样品(碳质球粒陨石所含有机质的地球类比物)可见-远红外波段反射光谱特征,并分析了它们与有机组分的关系。结果表明,对于不同类型的煤样随着煤化程度的升高,各有机物碳氢基团的吸收峰深度逐渐降低,3.41 μm 处脂肪族碳氢化合物的吸收深度与H/C比存在线性正相关,当H/C比小于0.55时,3.41 μm 处无明显光谱吸收特征。在3–4 μm 区域,CM2陨石存在明显的脂肪族CH₂、CH₃吸收带,缺乏3.28 μm 芳香族CH吸收带,但在5–6.5 μm 区域存在微弱的芳香族C=C、CO吸收带,指示CM2碳质球粒陨石的有机组分含有脂肪族和芳香族。陨石红外光谱中3.28 μm 和5–6.5 μm 区域光谱特征不明显可能是因为在在此波段区域存在含水矿物OH的重叠吸收或受到其他不透明矿物的影响,具体原因有待进一步研究。研究也说明,需要更长的波段范围才能够准确识别小天体有机质类型。

关键词 CM2碳质球粒陨石, 有机煤炭, 反射光谱, 碳质小行星, 深空探测

中图分类号: P185; 文献标识码: A

1 引言

碳质球粒陨石(Carbonaceous Chondrite, CC)来自太阳系原始小行星。它们形成之后受到母体小行星后期热事件(如热变质、熔融分异等)的改造有限,部分碳质球粒陨石能够保留氨基酸、碳氢化合物及不溶性有机物(Insoluble Organic Matter, IOM)等多种

2020-05-21收到原稿, 2020-10-19收到修改稿

*国家自然科学基金项目(42050202、11633009), 中国科学院战略性先导科技专项(XDB41000000), 中国科学院创新交叉团队、民用航天预研项目(D020302、D020304), 紫金山天文台小行星基金会资助

†wu@pmo.ac.cn

有机化合物^[1-2]. 其中, CM (Mighei-type) 陨石是最重要的富含有机物的碳质球粒陨石类型. 这些有机化合物起源于星际介质, 它们的成分能够反映来源信息以及它们形成之后在太阳星云及陨石母体上经历的改造过程^[1,3-4]. 由于对温度非常敏感, 它们不仅可以用以划分陨石类型(或母体小行星类型), 还能够作为太阳星云星际介质演化过程及母体小行星热变质过程的温度指标. 此外, 由于碳质球粒陨石母体小行星是构建各大行星的“砖瓦”材料, 这些陨石中的有机物可能是类地行星大部分的碳、氮、稀有气体以及部分氢的主要来源. 有研究表明, 碳质球粒陨石中的有机物对地球的生命起源可能具有重要贡献^[5-6].

碳质球粒陨石中有机质的组成复杂, 需要综合利用多种分析技术. 光谱学是常用的手段之一, 尤其对于小天体深空探测光谱分析非常重要. 对碳质球粒陨石的光谱研究可以建立陨石与其母体小行星之间的联系^[1], 为小行星探测光谱数据解译提供理论支撑. 近期Hayabusa2探测的小行星Ryugu (162173), 红外光谱数据显示其存在与CM2球粒陨石一致的吸收特征^[1], 但是也有研究认为其光谱更接近B类小行星^[7]. 因此, 对于CM2碳质球粒陨石的光谱研究有助于对Ryugu的光谱解译.

许多研究表明, CM2碳质球粒陨石中IOM成分结构与有机煤类似^[8-10]. 因此, 有机煤的光谱分析对CM2碳质球粒陨石中有机质以及小天体有机质探测具有启示意义. 红外反射光谱既可以用来定性分析煤炭的性质, 也可以定量分析一些主要官能团的丰度和等级^[11-13], 例如脂肪族C、H含量, 芳香族C、H含量以及判定有机煤的组成^[14]. 由于C-H键和N-H键的拉伸振动, 芳香族和脂肪族有机化合物在3-4 μm 区域存在明显吸收峰^[15]. 本文通过可见-远红外光谱分析了一系列煤样的有机质成分, 并研究了有机光谱特性与有机基团的关系. 在此基础上, 对比了它们和6个CM2型碳质球粒陨石的反射光谱, 揭示了CM2陨石有机物光谱特征, 为国内外深空探测小行星光谱分析提供支撑.

2 数据和方法

2.1 样品制备和光谱测量

本文选用了2个褐煤样品、1个亚烟煤样品、7个烟煤样品(包括高挥发性沥青、中挥发性沥青、低挥发性沥青)以及1个无烟煤样品进行红外光谱分析^[16-17]. 所有样品均使用氧化铝研钵和研棒进行手工打磨, 经过干筛之后获得 $<45 \mu\text{m}$ 颗粒并进行红外光谱测量, 对反射光谱进行连续统去除, 得到光谱曲线在2.72 μm 、3.28 μm 、3.38 μm 、3.41 μm 处的吸收深度.

为了分析CM2型碳质球粒陨石在中红外波段的光谱吸收特征, 本文处理分析了6个CM2型碳质球粒陨石的光谱. 这6个陨石分别为Murray、QUE97077、Murchison、Mighei、Nogoya及Cold Bokkeveld, 光谱数据来自布朗大学的Relab光谱数据库^[10].

2.2 化学分析

为了讨论有机物光谱性质与有机化学成分的关系, 测试了11个煤化程度不同的煤炭样品的化学基团成分含量及H/C比等参数^[13], 与相应波段的红外光谱数据进行对比分析.

3 结果和讨论

3.1 煤反射光谱曲线特征

一般来说,天然有机煤炭煤化程度的增加会导致成分中芳香碳含量增加(褐煤: 30%–50%, 亚烟煤: 60%, 烟煤: 70%, 无烟煤: 75%–80%), 脂肪碳含量减少, 相应地, 有机煤炭的红外反射光谱曲线特征也会发生变化。

图1显示了有机煤炭的红外光谱(2.5–7.5 μm)曲线, 有机物在2.7–3 μm 、3.28 μm 、3.38 μm 、3.41 μm 、3.48 μm 、5–6.5 μm 区域存在吸收特征。2.7–3 μm 处的吸收带主要由不同类型的OH拉伸引起^[18], 不同类型的OH键可能会引起多重吸收, 因此存在多个OH吸收中心。3–3.5 μm 的波段吸收主要由有机碳氢化合物引起。其中3.28 μm 处波段吸收是由于芳香族CH基团振动, 3.38 μm 和3.48 μm 处的波段吸收是由于脂肪族CH₃基团振动, 而3.41 μm 处的波段吸收是由于脂肪族CH₂基团振动。5–6.5 μm 之间存在芳香族C=C和CO键振动导致的吸收, 随着有机分子中芳香碳含量的增加, 3.28 μm 和5–6.5 μm 处的谱带吸收深度也相应增加。

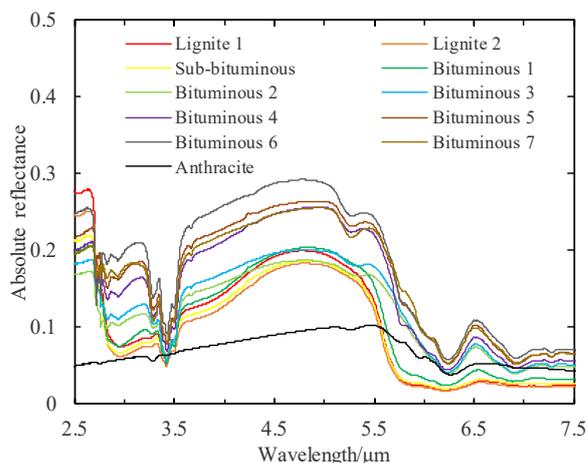


图1 不同类型煤炭的红外反射光谱曲线

Fig. 1 Infrared reflection spectral curves of different types of coal

由图1可见, 煤炭样品的反射率与煤化程度具有显著的相关性: 煤化程度最高的无烟煤光谱曲线近似水平, 光谱波动较小; 煤化程度最低的烟煤整体光谱反射率值较高; 中等煤化程度褐煤的反射率位于两者之间。有机煤在近-中红外波段整体光谱反射率随煤样煤化程度的升高而降低。前人的研究表明, 在可见光-近红外波段也具有类似的结果^[19]。煤化程度较低的褐煤在2.72 μm 附近OH/H₂O振动谱带吸收显著, 可能是由于存在较高含量的吸附水。

3.2 煤结构成分对反射光谱的影响

有机物质成分中的H/C比与有机物的芳香性密切相关。在近-中红外波段, H/C比与有机物反射光谱中脂肪族的吸收谱带深度正相关。一般来说, 随着有机物中芳香族碳含量的升高, 有机物中H/C比会逐渐降低^[20]。

图2是对有机煤样品红外反射光谱进行连续统去除的结果,表1为2.72 μm 、3.28 μm 、3.38 μm 、3.41 μm 处的波段吸收深度. 表2为有机煤炭的化学成分含量,褐煤和亚烟煤具有较高的CH/CH₂比,芳香化程度较低. 烟煤和无烟煤的CH/CH₂较低, C=C键含量较高,芳香化程度较高. 随着煤化程度的升高,芳香环缩合增加,煤样中芳香环缩合成的层状结构增多,具有类似石墨的片层结构或具有石墨化趋势^[19]. 此外,脂肪族基团减少,各碳氢基团的吸收峰深度也降低. 图3显示3.41 μm 处脂肪族碳氢化合物的吸收深度与H/C比存在线性正相关:

$$y = 1.0055x + 0.312, R^2 = 0.7142.$$

其中, x 、 y 、 R 分别代表3.41 μm 处吸收深度、H/C比和相关系数. 本实验研究数据表明,当H/C比小于0.55时,3.41 μm 处无明显光谱吸收特征(无烟煤),这与前人实验结果类似^[21]. 这说明只有当有机组分芳构化程度较低时,脂肪族基团吸收谱带深度与H/C比之间才具有显著的线性关系. 随着H/C值降低(即芳构化程度增加),脂肪族基团在3.41 μm 处的吸收随之减弱. 因此,可以根据这一线性关系利用3.41 μm 区域有机质的吸收谱带深度估计H/C比.

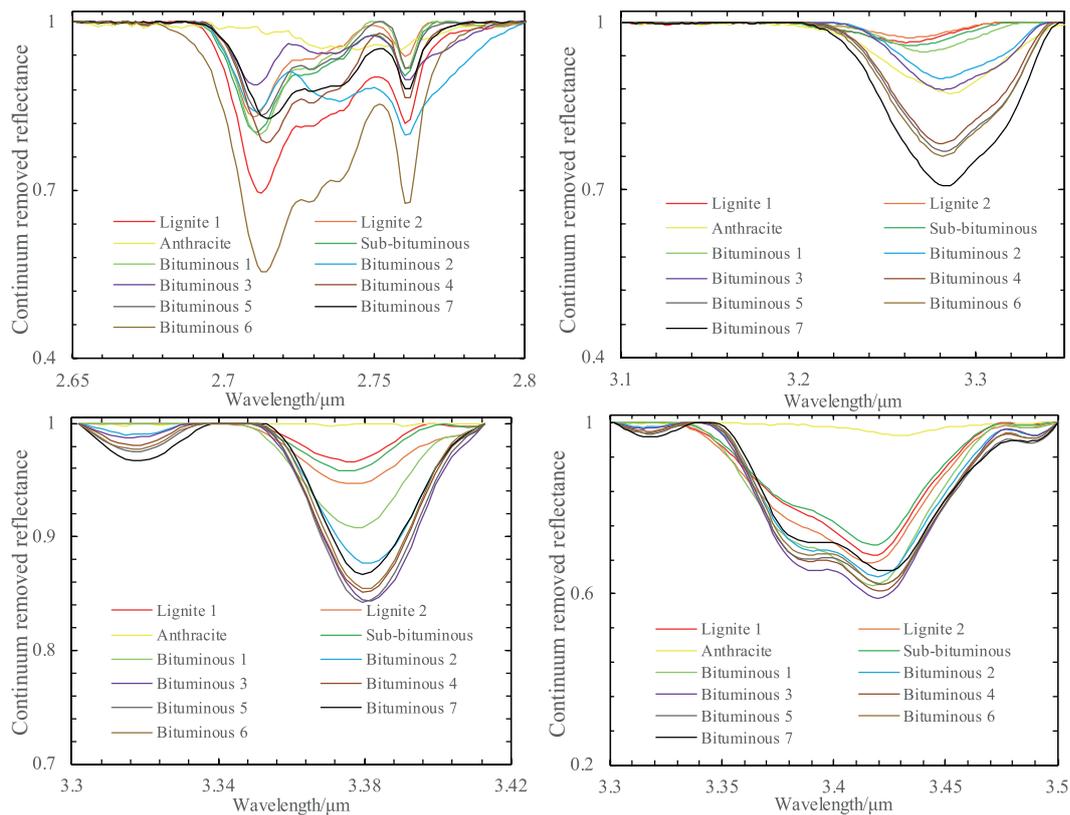


图 2 煤炭样品在2.72 μm 、3.28 μm 、3.38 μm 和3.41 μm 处的连续统去除结果.

Fig. 2 Continuum removal results of coal samples at 2.72 μm , 3.28 μm , 3.38 μm and 3.41 μm .

表 1 煤炭样品红外反射光谱中各谱带吸收深度

Table 1 Depth of each absorption band in the infrared reflectance spectrum of coal samples

Sample	Band depth/%				H/C
	Aromatic C-H	Aliphatic CH ₃	Aliphatic CH ₂	OH	
	(3.28 μm)	(3.38 μm)	(3.41 μm)	(2.72 μm)	
Lignite 1	4	4	45	31	0.80
Lignite 2	3	5	47	17	0.82
Sub-bituminous	4	5	29	20	0.73
Bituminous 1	6	9	39	16	0.71
Bituminous 2	11	14	41	12	0.78
Bituminous 3	13	14	41	11	0.78
Bituminous 4	22	13	40	21	0.62
Bituminous 6	25	14	38	17	0.59
Bituminous 7	32	13	35	16	0.55
Anthracite	14	1	3	1	0.34

表 2 煤炭样品的化学基团成分含量

Table 2 The content of chemical groups in coal samples

Sample	Aliphatic		Aromatic
	CH ₃ /%	(CH/CH ₂)/%	(C=C)/%
Lignite 1	6	34	29
Lignite 2	5	37	26
Sub-bituminous	10	27	29
Bituminous 1	8	26	37
Bituminous 2	6	25	39
Bituminous 3	8	22	44
Bituminous 4	6	15	43
Bituminous 6	7	17	40
Bituminous 7	4	15	39
Anthracite	0	5	57

从分子结构角度来看, 芳烃的丰度直接影响煤炭样品的整体反射率以及与芳烃相关的3.28 μm 处的吸收深度. 随着芳构化(煤化)程度的升高, 芳香分子中分子振动趋向于较长波长方向, 即长波长方向吸收系数增大, 使得芳构化程度较高的高阶煤样(无烟煤)的整体反射率较低且反射光谱曲线趋于水平^[12]. 图4显示有机煤样品中的芳香烃(C=C键)含量与3.41 μm 与3.28 μm 的吸收深度之比呈负相关. 这表明, 随着煤炭芳构

化程度的升高, 脂肪族有机物含量降低.

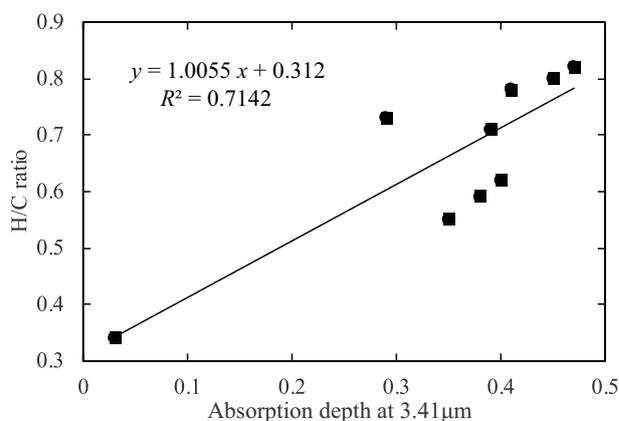


图 3 样品在3.41 μm处吸收深度与H/C的关系

Fig. 3 The relationship between the sample absorption depth at 3.41 μm and the H/C ratio

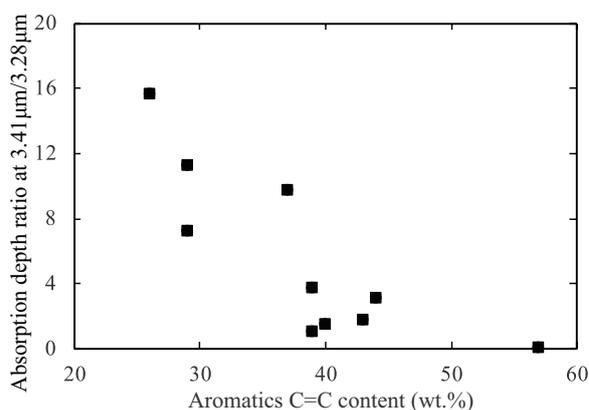


图 4 芳香族C=C含量与红外光谱在3.41 μm/3.28 μm的吸收深度关系

Fig. 4 The relationship between the content of aromatic C=C and the absorption depth of infrared spectrum at 3.41 μm/3.28 μm

4 讨论

图5为6个陨石样品红外反射光谱进行连续统去除的结果, 表3为3.28 μm、3.38 μm、3.41 μm和3.48 μm处的吸收谱带深度. Murray、QUE97077、Mighei、Nogoya和Cold Bokkeveld陨石均存在明显的3–3.5 μm区域吸收峰, 包括3.38 μm和3.48 μm处的脂肪族CH₃吸收带以及3.41 μm处的脂肪族CH₂吸收带. 结合烃族有机化合物的吸收特性可知, CM2型碳质球粒陨石中的脂肪族碳氢有机化合物成分为烯烃. 根据气相色谱质谱分析法(GC-MS)^[22]和核磁共振波谱法(NMR)^[4]的结果, CM2碳质球粒陨石中同时存在芳香族和脂肪族有机物. IOM中的芳香族有机物光谱在3.28 μm处(CH吸收)和5–6.5 μm处(C=C和CO吸收)均应存在与芳香碳结构有关的吸收, 但CM2碳质球粒陨石样

品光谱中仅在5–6.5 μm 处存在微弱吸收特征, 缺乏清晰的3.28 μm 处吸收. 这可能是由于芳香族有机物的吸收特征被陨石中的含水矿物OH吸收特征所掩盖^[21], 或者受到其他不透明矿物(如磁铁矿)的影响^[3], 具体的原因还有待进一步研究.

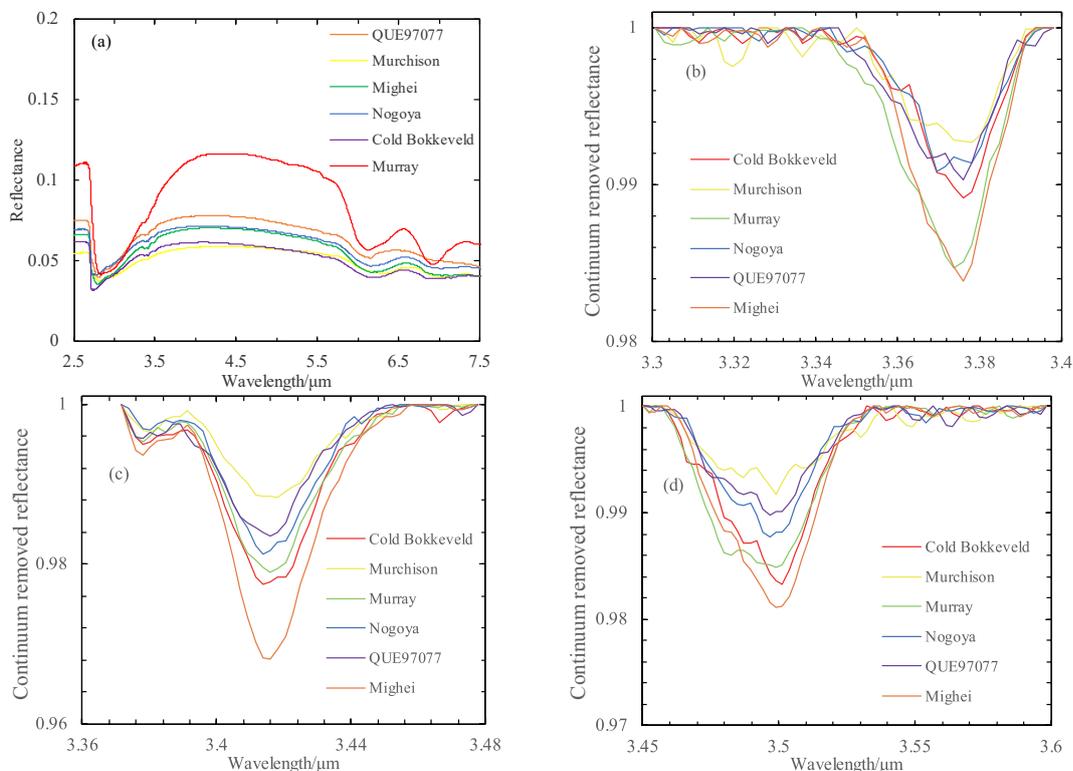


图5 (a) 6个CM2型碳质球粒陨石的红外反射光谱曲线; (b)–(d)陨石样品分别在3.38 μm 、3.41 μm 和3.48 μm 处的连续统去除结果.

Fig. 5 (a) Infrared reflection spectral curves of six CM2 carbonaceous chondrites; (b)–(d) Continuum removal results of meteorite samples at 3.38 μm , 3.41 μm and 3.48 μm .

表3 陨石光谱各有机基团吸收深度

Table 3 Absorption depth of each organic group in the meteorite spectrum

Sample	Band depth/%			
	Aromatic C-H	Aliphatic CH ₃	Aliphatic CH ₂	Aliphatic CH ₃
	(3.28 μm)	(3.38 μm)	(3.41 μm)	(3.48 μm)
Mighei	/	3	4	2
Nogoya	/	2	2	2
Cold Bokkeveld	/	2	3	2
Murray	/	2	2	2
QUE97077	/	2	1	1
Murchison	/	1	2	1

通过不同类型的有机物光谱对比可以看出,随着不同有机煤炭类型中碳含量的变化(30%–80%),其主要结构、成分及光谱特征都会随之变化.随着碳含量的升高,脂肪族有机基团含量减少,光谱趋于平坦,3.41 μm 处碳氢基团的吸收几乎消失,其中无烟煤光谱特征最为明显.以此推演到CM2碳质球粒陨石,可以预见由于热变质作用的影响,碳质球粒陨石中的大多数含水矿物脱水,改变陨石表面有机物的数量和种类,随着温度升高,芳香族C=C丰度升高,有机组分芳构化程度增加,陨石整体光谱斜率减小,陨石中芳香分子的谱带吸收向更长的波段移动,吸收谱带变宽.此外,空间风化作用会产生玻璃、纳米铁等风化产品,降低反射率和吸收波段的强度,导致陨石光谱特征发生变化.

5 结论

CM2球粒陨石的光谱反射特性复杂,不仅受到本身物质组成的限制,也受多种外界因素影响.从本研究所选取的6个CM2碳质球粒陨石样品的光谱特征可见,几乎所有的CM2碳质球粒陨石的红外光谱反射率都很低,并且有机物吸收特征微弱.在可见-远红外波段,可分辨的吸收特征集中在3.38 μm 、3.48 μm 的脂肪族碳氢化合物吸收区域和5–6.5 μm 的芳香族C=C和CO吸收区域. CM2碳质球粒陨石中同时存在脂肪族和芳香族有机组分,但与煤炭样品相比,陨石样品红外光谱在3.28 μm 和5–6.5 μm 处的芳香碳吸收特征并不明显,这可能是由于陨石中存在其他含水矿物OH的重叠吸收.

不同陨石(母体)的有机物类型、含量可能存在差异,利用有机物的光谱分析数据建立特定陨石和小行星之间的联系,通过对与小行星成分相似的IOM进行初步分析,可以快速评估地外返回样品的有机成分.此外,有机物的红外光谱也可以作为敏感温度指标,指示含碳小行星表面热活动过程.虽然很多小行星光谱数据的信噪比较低,但仍可以通过比较陨石样品和小行星母体的整体光谱形状和反照率来建立联系.目前各种望远镜和太空飞船获得的遥感光谱数据分析面临的挑战是,陨石和小行星表面成分复杂、颗粒度不均一、太空风化和表面粗糙度会对样品反射光谱造成较大影响.今后在对望远镜和太空飞船数据进行光谱解译时,考虑太空风化以及各种变质作用对光谱的影响至关重要.

致谢 感谢中国科学技术大学秦礼萍老师,中国科学院紫金山天文台王英老师、徐伟彪老师对笔者的指导.

参 考 文 献

- [1] Cloutis E A, Pietrasz V B, Kiddell C, et al. *Icarus*, 2018, 305: 203
- [2] Kaplan H H, Milliken R E, Alexander C M O. *GeoRL*, 2018, 45: 5274
- [3] Takir D, Emery J P, Mcswen Jr H Y, et al. *M&PS*, 2013, 48: 1618
- [4] 杨晶, 林杨挺, 欧阳自远. *地学前缘*, 2014, 21: 165
- [5] Kiddell C B, Cloutis E A, Dagdick B R, et al. *JGRE*, 2018, 123: 2803
- [6] Clayton R N, Mayeda T K. *GeCoA*, 1999, 63: 2089
- [7] Galiano A, Palomba E, Amore M D, et al. *EPSC*, 2019, 13
- [8] Cronin J R, Morris J R. *ECSS*, 1982, 15: 17
- [9] Hayatsu R, Scott R G, Winans R E. *Metic*, 1983, 18: 310
- [10] Cloutis E A. *LPSC*, 2003, 1067
- [11] Martin K A, Chao S S. *Prepr-Fuel Chem Div, Am Chem Soc*, 1988, 33: 17

- [12] Rosa L D, Pruski M, Lang D, et al. *Energy & Fuels*, 1992, 6: 460
[13] Cloutis E A. *Fuel*, 2003, 82: 2239
[14] Cloke M, Gilfillan A, Lester E. *Fuel*, 1997, 76: 1289
[15] Nagy B. *Elsevier Science & Technology*, 1975, 1
[16] Clark R N. *RemS*, 1999, 3: 2
[17] Clark R N, Curchin J M, Hoefen T M, et al. *JGRE*, 2009, 114: E03001
[18] Clark R N, King T V V, Klejwa M, et al. *JGRB*, 1990, 95: 12653
[19] 杨恩, 王世博, 葛世荣. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39: 1717
[20] 袁雅芬. 太阳系地外天体有机物质的芳香性和脂肪性. 南昌: 南昌大学, 2018
[21] Kaplan H H, Milliken R E, Alexander C M O, et al. *M&PS*, 2019, 54: 1051
[22] Alexander C M O, Cody G D, Kebukawa Y, et al. *M&PS*, 2014, 49: 503

Study on MIR Spectra of Organic Matter in Carbonaceous Chondrite

DUAN A-chen^{1,2,3} WU Yun-zhao^{1,2} EDWARD A. Cloutis⁴ LI Shao-lin⁵
ZHAO Hai-bin^{1,2} JI Jiang-hui^{1,2}

(1 Purple Mountain Observatory, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210023)

(2 Key Laboratory of Planetary Sciences, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210023)

(3 School of Astronomy and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(4 Department of Geography, University of Winnipeg, Winnipeg R3B 2E9)

(5 State Key Laboratory of Lunar and Planetary Sciences, Macau University of Science and Technology, Macau 519020)

ABSTRACT Carbonaceous chondrites are one of the most primitive substances in the solar system. Through the spectral analysis of carbonaceous chondrites, the relationship between them and the parent asteroid can be established, which is helpful to analyze the composition of the surface of the asteroid and the early evolutionary history of the solar system. In this paper, the relationship between the visible-far infrared reflectance spectra of 6 CM2 carbonaceous chondrites and 11 coal samples (earth analogs of organic matter contained in carbonaceous chondrites) and their organic components was studied. The results of the study show that for different types of coal samples, as the degree of coalification increases, the depth of the absorption peak of each organic hydrocarbon group continues to decrease. The depth of aliphatic hydrocarbons at 3.41 μm was linearly positive correlated with the H/C ratio, when the H/C ratio was less than 0.55, there was no obvious spectral characteristic at 3.41 μm . In the 3–4 μm region, the CM2 meteorites have obvious aliphatic CH₂ and CH₃ absorption, lacking 3.28 μm aromatic CH absorption, but in the 5–6.5 μm region, there are weak aromatic C=C and CO absorption. This indicates that the organic components of CM2 carbonaceous chondrites contain aliphatic and aromatic groups. The spectral features of the 3.28 μm and 5–6.5 μm regions of the meteorite are not obvious, which may be due to the overlapping absorption of water-bearing mineral OH in this band or the influence of other opaque minerals, the specific reasons for which need to be further studied. This study also indicates that a longer band range is needed to reliably identify the organic matter types of asteroids.

Key words CM2 carbonaceous chondrites, organic coal, reflection spectrum, carbonaceous asteroid, deep space exploration