

探査機「はやぶさ2」が持ち帰った小惑星リュウグウ試料に含まれる固体有機物の 走査型透過X線顕微鏡分析

藪田ひかる¹, 癸生川陽子², ブラッドリー・デグレゴリオ³, 山下翔平⁴, 奥村大河⁵, 橋口未奈子⁶,
A. L. デイビッド・キルコイン⁷, 高橋嘉夫⁵, ジョージ・コーディ⁸, 武市泰男⁹, 若林大佑⁴,
坂本尚義¹⁰, 中村智樹¹¹, 野口高明¹², 岡崎隆司¹³, 奈良岡浩¹³, 坂本佳奈子¹⁴, 橋省吾⁵,
渡邊誠一郎⁶, 津田雄一¹⁴, はやぶさ2初期分析 固体有機物サブチーム

¹広島大学 大学院先進理工系科学研究科, ²横浜国立大学 大学院工学研究院, ³アメリカ海軍調査研究所,
⁴高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, ⁵東京大学 大学院理学系研究科, ⁶名古屋大学 大学院理学研究科,
⁷ローレンス・バークレー国立研究所 Advanced Light Source, ⁸カーネギー研究所, ⁹大阪大学 大学院工学研究科,
¹⁰北海道大学 大学院理学研究院, ¹¹東北大学 大学院理学研究科, ¹²京都大学 大学院理学研究科,
¹³九州大学 大学院理学研究院, ¹⁴宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所

Scanning Transmission X-ray Microscopic Analysis of the Macromolecular Organic Matter in Asteroid Ryugu Samples Collected by the Hayabusa 2 Spacecraft

Hikaru YABUTA¹, Yoko KEBUKAWA², Bradley DE GREGORIO³, Shohei YAMASHITA⁴, Taiga OKUMURA⁵,
Minako HASHIGUCHI⁶, A. L. David KILCOYNE⁷, Yoshio TAKAHASHI⁵, George D. CODY⁸, Yasuo TAKEICHI⁹,
Daisuke WAKABAYASHI⁴, Hisayoshi YURIMOTO¹⁰, Tomoki NAKAMURA¹¹, Takaaki NOGUCHI¹²,
Ryuji OKAZAKI¹³, Hiroshi NARAOKA¹³, Kanako SAKAMOTO¹⁴, Shogo TACHIBANA⁵, Sei-ichiro WATANABE⁶,
Yuichi TSUDA¹⁴ and Hayabusa2 Initial Analysis Organic Macromolecule Team

¹Hiroshima University, ²Yokohama National University, ³U. S. Naval Research Laboratory, ⁴KEK IMSS PF,
⁵The University of Tokyo, ⁶Nagoya University, ⁷Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory,
⁸Carnegie Institution of Science, ⁹Osaka University, ¹⁰Hokkaido University, ¹¹Tohoku University,
¹²Kyoto University, ¹³Kyushu University, ¹⁴JAXA

Abstract

2020年12月6日、探査機「はやぶさ2」によって炭素質小惑星リュウグウのサンプルが地球に帰還した。はやぶさ2初期分析・固体有機物チームでは、放射光を利用した走査型透過X線顕微鏡をはじめとするさまざまな顕微鏡分析を用いて、リュウグウ試料中の固体有機物分析を実施した。その結果、小惑星リュウグウの有機物は始原的な炭素質隕石のものと化学的に一致することが明らかとなった。リュウグウの有機物の多くは層状珪酸塩や炭酸塩と共存していたことから、これらは小惑星母天体に取り込まれた前駆物質が水との反応によって変化したものであると考えられる。

1. はじめに

小惑星探査「はやぶさ2」は、生命の材料物質である有機物と水の起源および化学進化を解明するために、炭素質（C型）小惑星リュウグウの表面の試料を採取し地球に持ち帰りさまざまな試料分析を行うサンプルリターン計画である [1]。2020年12月6日、探査機「はやぶさ2」がリュウグウ試料の入ったカプセルを地球に持ち帰り、JAXA キュレーションでのカプセル開封初期観察が半年間行われた後 [2]、2021年6月から2022年5月までの1年間にわたり、「はやぶさ2」初期分析チームが科学的目的達成のための初期試料分析を行った [3-8]。

「はやぶさ2」初期分析チームを構成する6つのサブチームの1つである固体有機物チームは、リュウグウ試料中の不定形で複雑な高分子有機物（固体有機物）を主な分析対象とした [8]。試料には、1回目のタッチダウンで採取

されサンプルキャッチャー A 室に格納されたものと、2回目のタッチダウンで採取されサンプルキャッチャー C 室に格納されたものをそれぞれ用いた。本研究では、非処理の（化学的な加工をしていない）リュウグウ粒子（A0108, C0109）、および、リュウグウ粒子を塩酸とフッ酸の混合溶液で化学処理し分離精製した黒色の不溶性有機物（IOM）（A0106, C0107）を分析した。分析手法には、顕微フーリエ変換赤外分光法（FTIR）、顕微ラマン分光法、走査型透過X線顕微鏡（STXM）、走査型透過電子顕微鏡（STEM）-電子エネルギー損失分光法（EELS）-エネルギー分散型X線分析（EDS）、ナノ赤外分光法（AFM-IR）、ナノスケール二次イオン質量分析計（NanoSIMS）を複合的に用いた。本文で紹介するSTXMについては、高エネルギー加速器研究機構（KEK）物質構造科学研究所（IMSS）フォトンファクトリーのビームライン19A、および、ローレンスバ

ークレー国立研究所 Advanced Light Source のビームライン 5.3.2.2. の装置を使用した。

2. リュウグウ試料に含まれる固体有機物の化学的特徴

STXM, 顕微 FTIR, 顕微ラマンによって, リュウグウ試料中の固体有機物は芳香族炭素, 脂肪族炭素, ケトン基, カルボキシル基などが無秩序に結合した分子構造を有することが明らかとなった。その化学構造は始原的なイヴナ型 (CI) 炭素質隕石やミゲイ型 (CM) 炭素質隕石に含まれる IOM と類似した。NanoSIMS によって得られたリュウグウ試料中の有機物の水素・窒素同位体のバルク組成は, CI 隕石のバルク組成および IOM の値に近いことが判明し

た。また, 重水素または / および窒素 15 に富む, または欠乏する有機物が検出されたことから, 星間分子雲や原始惑星系円盤の外側といったマイナス 200°C 以下の極低温環境に起源を持つ有機物が一部残っていることが明らかとなった。これらの結果から, リュウグウの有機物は化学・同位体的に炭素質隕石の有機物に一致することを示した。

さらに, ナノメートルスケールでの観察が可能な STXM と STEM を組み合わせて利用することによって, リュウグウの微小領域ごとの有機物の化学組成と形態の対応づけを行った。ダイヤモンドナイフを用いたウルトラマイクロームまたは集束イオンビーム (FIB) によって作製したリュウグウ試料の超薄切片 (厚さ約 100 nm) 中の有機物

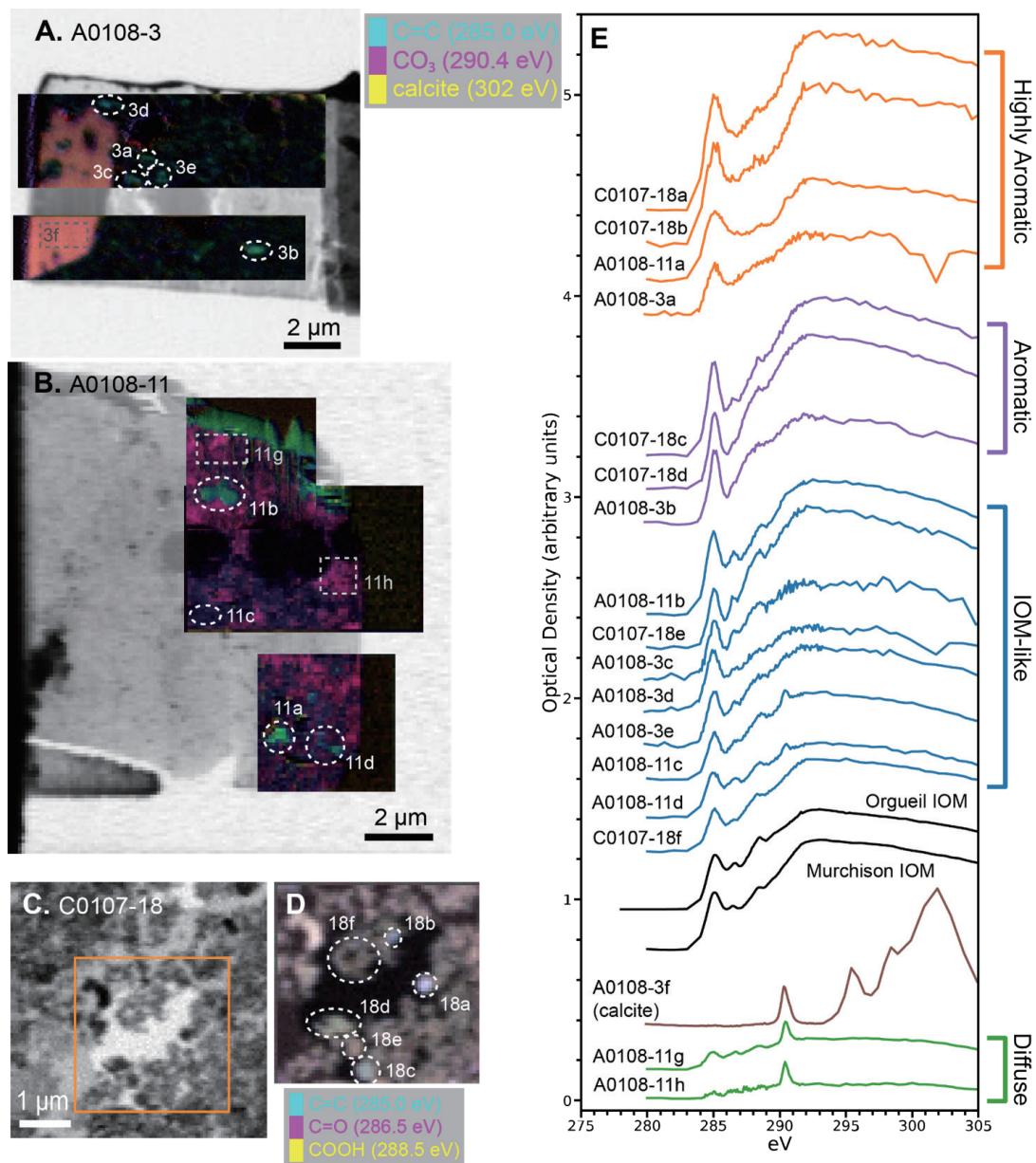


Figure 1 (A and B) STXM images of ultrathin sections from the Ryugu grains. Color overlays on both sections are X-ray absorptions maps of individual functional groups. (C) STXM image of insoluble carbonaceous residue from Ryugu sample. (D) X-ray absorption map of individual functional groups. (E) Carbon-XANES spectra for carbonaceous grains and matrix regions identified in (A), (B), and (D). Carbon-XANES spectra show three major peaks, resulting from aromatic carbon (285 eV), aromatic ketone (286.7 eV), and carboxyl (288.5 eV). Some spectra contain a peak at 290.4 eV [8].

は、層状珪酸塩や炭酸塩と混合・隣接した状態で分布していた。このことから、小惑星母天体に取り込まれる前から存在した有機物の前駆物質が、母天体で水と反応して変化し、リュウグウ有機物を形成したと考えられる。リュウグウ試料中の有機物の Carbon-XANES スペクトルは、(1) 芳香族炭素に非常に富むタイプ（芳香族炭素のピークが他と比べてブロードである）、(2) 芳香族炭素に比較的富むタイプ（芳香族ケトンのピークに対する芳香族炭素のピークの比が比較的高い）、(3) 典型的な隕石有機物に似ているタイプ（主に芳香族炭素、芳香族ケトン、カルボキシル基の3つのピークからなる）、(4) 一部に炭酸基を含み、吸光度が低くマトリックスに薄く広がって分布するタイプ（diffuse carbon）の4種に分類された（Fig.1）。隕石中の粒子状・球状有機物（ナノグロビュール）の大部分が（3）のスペクトルを示すのに対して、リュウグウの粒子状・球状有機物の約6割が（1）または（2）であり、多様な芳香族構造（芳香環の大きさ、ヘテロ環の割合など）からなる固体有機物が存在することを反映している。併せて、層状珪酸塩や炭酸塩に混じった（4）の有機物も豊富であった。AFM-IRからも調和的かつ補完的な観察結果が得られた。こうした特徴から、リュウグウの母天体では水との反応が著しく進行し、粒子状・球状有機物の芳香族化や酸化が進むとともに、前駆物質の層状ケイ酸塩の層間への吸着・加水分解によって大量の diffuse carbon が生成し、結果的に固体有機物の組成が多様化したことが示唆される。グラフェン由来するX線吸収は見られなかったことから、本研究で分析したリュウグウ試料の有機物は高温 (> ~200°C) を経験していないといえる。

3. まとめ

本研究は、小惑星の有機物と炭素質隕石の有機物との直接的な関係を世界で初めて実証した。小惑星リュウグウの固体有機物は、星間分子雲や原始惑星系円盤で生じた前駆的な有機物がリュウグウの母天体上で水と反応することによって形成されたと考えられる。リュウグウを特徴づける表面のアルベドの低さ [9] と関連があるかもしれない黒色の固体有機物は、さまざまな有機分子を生成する貯蔵庫として、ハビタブルな天体環境の形成に寄与した可能性が期待できる。

謝辞

はやぶさ2初期分析 固体有機物チームメンバーであったデイビッド・キルコイン博士 (Advanced Light Source) が、2022年5月に急逝されました。走査型透過X線顕微鏡 (STXM) の“生みの親”であるキルコイン博士は、STXMの魅力を私達に教えてくれた素晴らしい指導者であるとともに、弱者に寄り添うことのできる心の優しい友人でした。はやぶさ2初期分析においては心強く応援いただき、真剣かつ親身に相談に乗ってくださいました。ご生前のご厚情に深く感謝するとともに、故人のご功績を偲び、謹んで哀悼の意を表します。

本研究の成果の一部は、フォトンファクトリー ビームライン 19A で取得した (2018S1-001)。

はやぶさ2初期分析 固体有機物サブチーム

Hikaru Yabuta, George Cody, Cecile Engrand, Yoko Kebukawa, Bradley De Gregorio, Lydie Bonal, Laurent Remusat, Rhonda Stroud, Eric Quirico, Larry Nittler, Minako Hashiguchi, Mutsumi Komatsu, Taiga Okumura, Yoshio Takahashi, Yasuo Takeichi, Emmanuel Dartois, Jean Duprat, Jeremie Mathurin, David Kilcoyne, Zita Martins, Scott Sandford, Shohei Yamashita, Ariane Deniset, Alexandre Dazzi, Yusuke Tamenori, Takuji Ohigashi, Hiroki Suga, Daisuke Wakabayashi, Maximilien Verdier-Paoletti, Smail Mostefaoui, Gilles Montagnac, Jens Barosch, Kanami Kamide, Miho Shigenaka, Laure Bejach, Takaaki Noguchi

引用文献

- [1] S. Tachibana *et al.*, *Science*, **375**, 1011 (2022).
- [2] T. Yada *et al.*, *Nature Astronomy* **6**, 214 (2022).
- [3] T. Yokoyama *et al.*, *Science*, **379**, DOI: 10.1126/science.abn7850 (2022).
- [4] T. Nakamura *et al.*, *Science*, **379**, DOI: 10.1126/science.abn8671 (2022).
- [5] R. Okazaki *et al.*, *Science*, **379**, DOI: 10.1126/science.abo0431 (2022).
- [6] T. Noguchi *et al.*, *Nature Astronomy* **7**, 170 (2023)
- [7] H. Naraoka *et al.*, *Science*, **379**, DOI: 10.1126/science.abn9033 (2023).
- [8] H. Yabuta *et al.*, *Science*, **379**, DOI: 10.1126/science.abn9057 (2023).
- [9] S. Watanabe *et al.*, *Science*, **364**, pp. 268. DOI: 10.1126/science.aav8032 (2019).

(原稿受付日: 2023年12月4日)

著者紹介

藪田ひかる Hikaru YABUTA

広島大学大学院先進理工系科学研究科 教授

〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

e-mail: hyabuta@hiroshima-u.ac.jp

略歴: 2002年筑波大学大学院博士課程化学研究科修了、理学博士。総合研究大学院大学、産業技術総合研究所、東京都立大学、アリゾナ州立大学、カーネギー研究所でのポスドクフェローを経て、2008年大阪大学大学院理学研究科助教、2017年広島大学大学院理学研究科准教授、2019年広島大学大学院理学研究科教授、2020年より現職。

最近の研究: 探査機はやぶさ2が持ち帰った小惑星リュウグウ試料に含まれる有機物の分析。

趣味: 音楽を聴きながらドライブすること。上野動物園とアドベンチャーワールドのパンダのYouTubeを見ること。