火の鳥「はやぶさ」未来編 その28 〜はやぶさ2試料の化学的初期分析から わかってきたこと〜

圦本 尚義¹, 橘 省吾², 渡邊 誠一郎³, はやぶさ2初期分析チーム

(抄録) 化学的初期分析では、「はやぶさ2」が持ち帰った小惑星リュウグウ試料の化学組成と同位体組成を測定した。リュウグウは炭素質隕石、特にCIコンドライトと呼ばれるイヴナ型炭素質隕石から主に構成されていることが判明した。その主な構成鉱物は、リュウグウの母天体中で水溶液から析出した二次鉱物である。母天体中の水溶液は、リュウグウに元々あった一次鉱物を変質させ、太陽系が誕生してから約500万年後に、この二次鉱物を沈積させた。その時の温度は、約40℃で圧力は0.06気圧以上であった。その後、今日まで、持ち帰ったリュウグウ試料は100℃以上に加熱されていないと思われる。これらの結果から、リュウグウ試料は、これまで見つかっている隕石を含め、人類が手に入れている天然試料のどれよりも、太陽系元素存在度を保ち化学組成的に分化をしていないという意味で、最も始原的な特徴を持っているものだと結論した。今後、リュウグウ試料は、新しい太陽系の標準試料として国際的に活用されていくと思われる。

1. 初期分析開始5年前~

小論では、文献[1]を舞台裏から紹介していこう。 文責は筆頭著者にあり、第2·第3著者には、筆頭著 者の思い違いや勇み足をプロジェクト側から客観視 していただいている。

2016年11月,これは、小惑星リュウグウに向かう 軌道に乗ったはやぶさ2に搭載している光学航法望 遠カメラ(ONC-T)がリュウグウの点像の撮影に成 功(2018年2月)するずっと前のことである。はやぶ さ2プロジェクトは、順調に飛行中の探査機がリュウ グウへの到達することを確信し、リュウグウ回収試 料初期分析チームのサブチームリーダーの国際公募 に踏み切った。筆頭著者は初期分析サブチーム(化 学)、以後化学チームと略す、のリーダーとして応募 した、申請書は、自己推薦文(2ページ)、チームメン バーと要求試料の分析プラン(4ページ). CV(2ペー ジ). 主要業績(2ページ) からなっていた. この時. 要求試料重量を110 mgと設定した. ご存知の通り, はやぶさ2の成功クライテリアは100 mgであったの で、それを超えていた. しかしながら、リュウグウ試 料の平均化学組成を決定するという初期分析の化 学成果達成のためには1g以上の試料の準備が必要 であることは、隕石分析の歴史から推定されること であり、はやぶさの構想段階からずっと関わってきた 一人としては、はやぶさ2のグラムをこえる試料採取 量は楽観的すぎない期待であった [2]. 申請前に横 山哲也博士(東工大)と永島一秀博士(ハワイ大)を 平均分析と局所分析のリーダーとしてチームに参画 していただくことの承諾を得た. 平均分析はリュウグ ウの平均化学組成を求めるためであり、 局所分析は リュウグウの成因を求めるためである. 要求試料量 110 mgは、彼らがまとめた緻密な分析計画と上記 の曖昧さを持つリターンサンプル量とをバランスさせ た化学チームリーダーの個人的な判断であった.

2018年6月、はやぶさ2はリュウグウに到達し、科

yuri@ep.sci.hokudai.ac.jp

^{1.}北海道大学

^{2.}東京大学

^{3.}名古屋大学

学観測を開始した. 無事採択されていた我々の化学 チームは、プロジェクトの命により7月からチーム編 成を開始した. 我がチームのチームメンバー候補者 は、まず、隕石の化学分析の各種目の金メダリストで あることである。ご存知のように元素の化学的性質 は元素ごとに異なる. したがって, 元素分析・同位体 分析の方法は元素ごとに異なるため、 隕石の化学分 析にはオリンピックの陸上競技のように多様な分析 種目があるとたとえることができる. 陸上競技のす べての種目で金メダルがとれるオールラウンダーが いないように、隕石の化学分析においてもオールラウ ンダーを筆者は知らない、そのため、各分析種目の 金メダリストに協力してもらうことは必須である.次 に、次世代の金メダリストにも参画してもらうこと、 これは、日本の惑星探査を発展させ続けるために重 要なことである. また, 直近の未来では, 初期分析終 了後のはやぶさ2国際AO成功のための布石になる. 最後に、分析結果のクロスチェックができることであ る. 初期分析は、正しい結果でなければならないの で、内部のピアレビューは大切である. 筆頭著者個 人的には、普段は論文結果を討論して意見が合うと は限らない研究仲間と、分析したての危なっかしい データを前にして、その妥当性から始まる内輪の関 係の素直な意見を戦わせ、分析を正確化し、意見を 統合させていくことが楽しかった. 色々と意外な個 性がわかるものである. 公表される前に専門家間で 内容をよく知っているという経験もはやぶさ2ならで はの特別な機会である. はやぶさの時は試料量が極 めて限られていたため、こんな経験はあまりできな かった. なお. 候補者に参画をお願いするにあたり以 下のことに承諾していただくことにした.

平均分析は横山哲也さんの、局所分析は永島一秀さんのリーダーシップの下で進めること。それぞれの分析は、初期分析期間の前半6ヶ月間は、東工大と北大の実験室でおこない、後半6ヶ月間は、それぞれのメンバーの実験室でおこなえること。前半6ヶ月の実験は日本に来て一緒にやってほしいこと。オンラインでも実験参加できるように考えていること。文献[1]に著者として列挙している50名を超える金メダリストたちに手紙を出し、中にはほとんど初対面の方もいたが、全ての方達(本当に、断られた方は一人もいない)から即座に快諾のお返事をいただいた。この

メンバーのはやぶさ2試料に対する意欲と関心の高さから、化学チームの初期分析は成功するとの確信をこのとき持った.

2. 蛍光X線分析

現在の隕石バルク試料の元素・同位体分析は,誘 導結合プラズマ質量分析ICP-MSを使う分析方法が 主流である. この時使用する試料形態は. 隕石を水 溶液化したものである。水溶液化するためにはフッ 酸で酸処理が必要であり、この処理でケイ素が散逸 する(ケイ素を分析できる水溶液化法もあるが、そこ までできるだけの試料量は期待できなかったし、事 実そうであった.). また、水素と酸素も分析できな い. ICP-MSによる元素分析が微量元素分析として 位置付けられている所以である。この不利益を回避 するため、はやぶさ2初期分析では、試料を化学的 に変化させず、物理的にも減量させない非破壊分析 の一種である蛍光X線分析を東工大における試料 の水溶液化前に実施することを企画した. また変な 話だが、試料を正しく水溶液化するためには、試料 の化学組成が既知であることが必要である。

蛍光 X 線分析は、現在、一般的な元素分析の一つであるが、少し困ったことに隕石学分野では主流ではない。この理由は、隕石の全岩化学組成分析による研究は確立されている分野だと思われていて、全岩分析に興味を持つ研究者が少ないからである[3]. 筆頭著者は、チームメンバー決定時の2018年6月に、隕石学者ではないが、蛍光 X 線分析の世界的権威であり、考古学や法医学分野で有名な中井泉博士(東京理科大)と最適な分析計画を相談し、企業とのコラボを提案いただいた。中井博士は、早速、国内外の蛍光 X 線分析機器製造会社にコンタクトを取り、各社のラボで模擬リュウグウ試料を粉末状態のまま非破壊分析していただき、その分析結果を評価した。その結果、2019年6月にリガクとHORIBAの2社のメンバーを加えた。

ここで、今回用いた蛍光X線分析の特徴を記しておこう。通常、岩石の蛍光X線分析による定量分析法では、ガラスビード法という試料調整を行うことが多い。これは、岩石粉末試料を四ほう化リチウム $Li_2B_4O_7$ のような融剤に溶かし、ガラス化する調整

法である.この方法は、試料を均質化し、特性 X線発生のマトリックス効果を低減し、検量線法が可能である等のメリットがあり定量性が高い.しかしながら、試料を融剤に溶かすため、非破壊分析という特徴を台無しにし、融剤の影響のため酸素の分析ができず、炭素分析も難しい.また検量線法を用いるためには、試料の化学組成がある程度予想できていることが必要である.

化学チームの初期分析では、割り当て試料量から 可能な限り多くの元素の濃度と同位体組成を求める ことを目的としているため、非破壊分析が可能な蛍 光X線分析では、粉末状のリュウグウ試料をそのま ま使用することにした。また、定量補正法として、化 学組成が未知試料にも適用可能なファンダメンタル パラメーター法[4]を適用することにした. 普通, こ の分析条件では元素濃度の定量精度が検量線法を 用いたガラスビード法に劣る、そのため、蛍光X線分 析チームは、この時から約2年先のリュウグウ試料分 析の本番にむけ、それぞれの会社の分析ラボ内に専 用の蛍光X線分析装置を設置したクリーンルームを 新設し、粉末状態のリュウグウ試料においても、ガラ スビード法を適用した場合と同等以上の確度・精度・ 感度で定量分析が達成できるように、装置の改良・ 調整と定量補正法の最適化について、開発にとりか

汚染コントロールのため、JAXAから受け取った リュウグウ試料容器の開封を東工大@東京のクリー ンルームに制限した。蛍光X線分析は、リガク@大 阪・HORIBA@京都・放射光施設スプリング8@兵 庫で実施される。そのため、これら3機関の装置で共 用でき、東京・京都・大阪・兵庫間を無汚染で移動で きる専用試料セルを開発した[5]。東工大で専用試 料セル内に充填された試料は、この3機関での分析 が完了し、再び東工大でセルから取り出される時ま で、一切セル外部から触れられることがない。実際、 試料装填前後において、リュウグウ試料の化学組成 の有意な変化を検出できなかった。

3. 初期分析開始2年前~

2019年7月, 札幌において国際隕石学会が開催された. これに合わせ, 初期分析チームのキックオ

フミーティングが招集され、引き続き、化学チームの 初会合がひらかれた. ここでのメンバーたちの主な 興味は、リュウグウはどんな隕石と似ているのか、 回収量はどれくらいなのか、いつから分析が始まる のかというものであった。リモートセンシングの結果 では、リュウグウ表面はほぼ均一な物質でできてお り. イブナ型隕石(CIコンドライト)が熱を受けた物 質 (CYコンドライト)か 枯渇した彗星核物質の可能 性が高いというものであった [6]. この会合の3日後. はやぶさ2の2回目のタッチダウンがあり、その模様 は隕石学会会場に生中継され、大いに盛り上がっ た. しかし、この会合が、最初で最後の化学チーム の対面会合であったことは全くの想定外であった. この翌年に発生した新型コロナの世界的パンデミッ クのため、東工大と北大にメンバーが集結して実験 を行うという当初計画が実行できなかった. その代 わり、坂本直哉博士(北大)が数十個のカメラを設置 したオンライン遠隔実験室を構築し、リアルタイムで 遠隔参加する実験を可能にした.

2021年1月, はやぶさ2用クリーンチャンバーCC4-2室のガラス窓越しにリュウグウ試料を肉眼鑑定した筆頭著者は、地球に到達前に予想されていたことと異なり、リュウグウ試料がCIコンドライトに一番似ていると判断し、化学チームメンバーにCIコンドライトを想定した分析体制を整えるように伝えた。初期分析は、平均分析、局所分析、酸素同位体平均分析が並行して進められる企画であった。

4. 平均分析開始

リュウグウバルク試料の同位体分析をするためには、試料を溶液化し、目的の各元素をカラムにより化学分離しなければいけない。このために要する時間が数ヶ月かかるため、最初の1ヶ月で蛍光X線分析による非破壊を行い、その後、試料を溶液化し、元素の化学分離を実施する計画を立てた。本節から7節までの日程比較は図1を参照されたい。

筆頭著者は、2021年6月2日、リュウグウのバルク分析用第一弾試料を宇宙研で安部正真博士から受け取り、東工大の横山博士のクリーンラボに運んだ。6月9日、蛍光X線分析チームは東工大に集合し、JAXA移送容器からリュウグウ試料を取り出

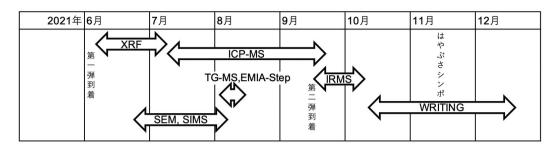


図1: 初期分析化学チームの第一弾論文[1]にかかった研究日程. XRF: 蛍光X線分析, ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析, TG-MS: 質量分析を加えた熱重量分析, EMIA-Step: 熱分解・燃焼炭素分析, IRMS: 平均酸素同位体比分析, SEM, SIMS: 走査電子顕微鏡と2次イオン質量分析を使った局所分析, WRITING:文献[1]の執筆期間.

し. 蛍光X線分析用専用セルに試料を充填. 京都 のHORIBA分析ラボに移送した. 6月10日~22日. HORIBA分析ラボで蛍光X線分析によるデータ取 得, 6月23日, 同試料を移送し, 大阪のリガク分析ラ ボで蛍光 X 線分析によるデータ取得した. 再び試料 はHORIBA分析ラボに移送され、6月24日~7月1 日, 蛍光 X 線分析によるデータを取得した. 7月2日, 同試料はスプリング8に移送され、7月3日~6日、ビー ムラインBL37XUとBL08Wにおいて蛍光X線分析 のデータを取得し、当初計画通りデータ取得が1ヶ月 間で終了した。その後、試料は東工大クリーンラボ に移送され、7月8日から、平均分析チームによる同位 体分析のための試料の湿式化学(水溶液化)が開始 された. この1ヶ月間に収集された大量の蛍光X線 分析データは、 論文作成までの期間をかけて正確な 定量分析値を求めるため、 ファンダメンタルパラメー ター法を用いた補正計算のリファインメントが続けら れることになる.

リュウグウの化学組成の最初の暫定値が6月18日に17元素について得られていた。この値は、リュウグウ試料が予想通りCIコンドライト的であることを示しており、化学チームメンバー全員にこのことが速報された。この結果を知ったラッセル博士(英国自然史博物館)は、分析結果を保証する標準隕石が必要であることに気づき、CIコンドライトのタイプであるイヴナ隕石を自然史博物館のコレクションから手配し、7月1日に146 mgのイヴナ隕石塊が北大に到着した。我々のリュウグウ試料の分析のほとんどは、同条件でイヴナ隕石を同時に分析している。そして、

リュウグウの分析値の正確さを確認するために、イヴナ隕石の分析結果がこれまでの研究により発表された分析結果と対比されている。地球化学において新試料を研究するときは、結果の信頼性を担保するために、このようにクロスチェックをしながら研究を進めることが常套である。論文の分析値をそのまま信用することは危険で、その信頼性を吟味して引用しなければいけないことを注意しておこう。

今回の蛍光 X線分析の特徴の一つは、酸素の濃度分析を行ったことである。実は、隕石中で最大濃度を持つ元素は酸素であるにもかかわらず、隕石の化学組成で最も不正確な分析値は酸素濃度である。例えば、最近のレビュー論文[7]にまとめられた隕石の酸素濃度は、100%からの差分として与えられていて、実測値ではない。蛍光 X線分析から求められた酸素の分析値は、全ての金属元素を酸化させても余剰があった。これは今回未測定の水素が存在することを示唆しており、リュウグウが化学的にCIコンドライト的であることと整合的である。後述の水素分析法により求めた水素濃度から計算した水分の酸素量と上記の酸素余剰量がピッタリと H_2 Oに整合したことを付しておこう。

CIコンドライトの全水素量は燃焼分析により分析される。しかしCIコンドライトの水素には無機水素(水分)と有機水素の両方がある。無機水素の分析値には熱重量分析による試料の質量減量がよく適用されるが、この場合も無機水素と有機水素の分離ができているわけではない[8]。これでは、今までの隕石中の水分の分析値は何だったのかと言われそうだ

が、全くその通り、できていなかった可能性があると 言わざるを得ない. (分析化学者の名誉のため付け 加えると、地球上の岩石の場合、熱重量分析で正確 な水分測定ができる。その理由は、有機物の含有量 が少ないからである。) そのため、今回は、無機水素 と有機水素を分離し定量するため、質量分析を加え た特別な熱重量分析TG-MSを水素分析に適用し た. また. この時. 無機炭素と有機炭素のそれぞれ の定量も重要なので、特別な熱分解・燃焼炭素分析 法の一つであるEMIA-Stepも導入した. 筆者の知 る限り、地球外物質中の水素と炭素の無機成分・有 機成分をそれぞれ直接決定したのは今回が初めて である. (実は、この2つの分析を行うことは当初想 定していなかった。我々のミッションは初期分析であ るので、新しい分析法は必要なかったからである。し かし、蛍光X線分析の結果を見て、直感的に必要性 を感じ、急遽設計企画した。)この分析は、8月4日・5 日の2日間にリガク東京ラボとHORIBA京都ラボで おこなわれた. これらの分析結果は、地球上のCIコ ンドライトは大気汚染しているという隕石学者が潜 在的に恐れていた衝撃の事実を白日のもとにさらす ことになった、そして、はやぶさ2からのリュウグウ 探査結果の間違った解釈を修正するきっかけを与え た.

9月になると、平均分析チームのリュウグウの化学処理も進行し、9月25日にICP-MSによる微量元素の分析に成功した。この結果もリュウグウはCIコンドライトに似ていた。この後、同位体分析のために元素分離の化学処理が進められた。

5. 局所分析開始

局所分析用のリュウグウ粒子は初期分析石チームを経由して化学チームにやってきた。2021年6月21日のことである。早速、局所分析チームは、22日~27日に局所分析用の研磨片を作成した。6月28日に局所分析チームリーダーの永島一秀博士がハワイ大から北大に到着し、局所分析が本格的に開始した。29日は走査電子顕微鏡観察から始まった。この日はメンバーが世界中からオンライン遠隔実験室に集まり、リアルタイムの遠隔実験で盛り上がった。岩石鉱物組織においてもリュウグウ試料はCIコンドライトに似

ていることをこの最初の観察によりメンバー間で共 有できた。

この後、走査電子顕微鏡法による研磨片全体のサブミクロン分解能の電子顕微鏡像と元素組成マップの取得、岩石組織鑑定、構成鉱物鑑定、詳細分析候補鉱物の化学組成定量分析が行われた。以上の準備が整った後、二次イオン質量分析法SIMSによる分析箇所の選定、酸素同位体分析、53Mn-53Cr分析が次々に行われた。その後、再び電子顕微鏡法によりSIMS分析箇所付近において、SIMS前に実施されていた一連の電子顕微鏡分析による精密化とSIMS分析箇所の観察が実施された。これが局所分析の1サイクル分の手順であり、納得できるデータに収斂するまでこのサイクルが繰り返された。

イヴナ隕石についても研磨片が作成され、リュウグウ試料の時と同じ手順で分析が実施され対比実験がなされた.これら一連の分析のデータ取得を開始から約1ヶ月後の8月7日に完了し、永島さんはハワイ大に帰り、データ解析を続けた.データ解析はオンラインでメンバーと緊密に繋がっていた.以上の全ての結果は、リュウグウはCIコンドライトに似ていた.

6. 平均酸素同位体比分析

リュウグウ試料の平均的な酸素同位体組成を決定する分析は、筆頭著者がヤング博士(UCLA)の実験室に試料を持参し、一緒に分析を楽しむ計画にしていた、そのため、新型コロナ禍の状況を見守っていたが、一向に収まる気配がなかったため、持参を諦め、9月8日に航空便で試料を出荷した。米国税関で少し手間取ったが、9月20日に無事にヤング博士に届いた、ヤング博士は、CIコンドライトの一つであるオルゲイユ隕石と対比させながらリュウグウ試料の分析を始め、10月10日にデータ取得を終了した。この酸素同位体分析の結果も、リュウグウはCIコンドライトに似ていた。

7. 化学チームの第一弾論文

以上のように、2021年8月に、化学チーム内でリュウグウはCIコンドライトに似ていることが共通確信となり、10月には酸素同位体分析によりこのことが

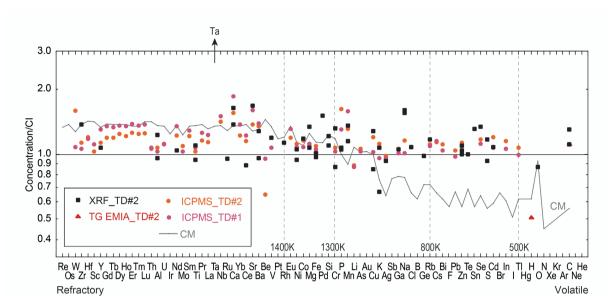


図2:リュウグウ試料の元素存在度、CIコンドライトの分析値で規格化している. 横軸は平行凝縮温度の順に元素を並べている. プロットが y=1より上で水平に並んでいることに注意. (文献[1]より)

さらに強固となった. 化学チームにはPhase 2 高知 チームのメンバー数名も参画しているので, 彼らもま たこの事実と議論をよく知り共有していた.

はやぶさ2が採取した三番目に大きな粒子の一部 が、9月13日に到着した、この粒子は、水質変質がや や軽微な部分が少しあることを除けば, 基本的に以 前の試料と同じ特徴を持っていた. そのため、化学 チームの第一弾論文[1]は、10月までに取得した吟味 が十分な分析データにより仕上げて、10月以降の初 期分析結果は、第二弾以降の論文にまとめることを 化学チームで同意した. この時書き上げられていたド ラフトは、その後約2ヶ月かけ、金メダリストメンバー たちで何度も推敲された. 投稿直前の11月30日に. パック博士(ゲッチンゲン大学)から新規の酸素同位 体分析結果が, 横山博士からCr·飯塚毅博士(東大) からTiの同位体分析結果が届いたので、それらを加 えた. そして, この第一弾論文は12月20日にScience 誌に投稿された、少し残念なことは、この投稿版の芸 術的文章のいくつかは、出版にあたりScience誌編集 者により芸術性を削がれたことである.

論文[1]の内容は、11月16日のはやぶさシンポジウム2021で発表した内容と基本的に等しい。はやぶさシンポジウムでは、リュウグウは、気体成分元素を除

く元素の存在度が太陽系元素存在度と等しい物質から、つまり、CIコンドライトと同質の物質からできていることを論じた。CIコンドライトは元素の太陽系存在度や宇宙存在度を決定している物質であるので、惑星科学者・天文学者には特別の思い入れがある隕石である。しかもリュウグウはどのCIコンドライトよりも新鮮であることも報告した。つまり、リュウグウはCIコンドライトを超える人類が今まで手にしていなかった太陽系の標準物質の可能性が大きいのである。そして、このことを証明するために、1g以上のリュウグウ試料を平均化した試料の分析値が必要であることを提唱した。この化学チームの提案がJAXA主導で今後実現されることを切望する.

8. 文献[1]の肝所

以上に記した分析の裏側とその結果・成果を論理 的に再構成し、まとめたものが、文献[1]である。論文 タイトルである「リュウグウはイヴナ型隕石に似てい る」という意味の重大さを概説しよう。

8.1 元素存在度パターン

我々は, リュウグウの66元素(H, Li, Be, C, O,

Sample	Ref.	Method	Mass loss	H₂O /wt.%		Total H₂O	Inorganic H	Total H	CO_2	Inorganic C	Organic C	Total C
			/wt.%	interlayer	structural	/wt.%	/wt.%	/wt.%	/wt.%	/wt.%	/wt.%	/wt.%
Ryugu	[1]	TG-MS, EMIA-Step	15.38	0.30	6.54	6.84	0.76	0.94	5.69	1.55	3.08	4.63
Ivuna	[1]	TG-MS, EMIA-Step	22.37	6.58	6.15	12.73	1.41	1.59	1.25	0.34	2.97	3.31
lvuna	[9]	Combustion	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.52	n.a.	n.a.	n.a.	3.50

Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho. Er. Tm. Yb. Lu. Hf. Ta. W. Tl. Pb. Bi. Th. U) について濃度を決定した。これらの分析元素は 難揮発性元素から500K以下の揮発性元素までまん べんなく揃っている(図2). 横軸に元素の揮発性を 取り、縦軸に試料の元素濃度をCIコンドライトの元 素濃度で規格化した値を取るグラフにおいて、CIコ ンドライト以外の隕石では元素の揮発性が大きくな るとプロットした点が段々と下側シフトしていく[3]. 図2では、CIコンドライトの次に揮発性元素を多量 に含むCMコンドライトの線を例示しているが、揮発 性が大きい元素が下側に向かいプロットされていく ことが明らかである. 一方, リュウグウ試料のプロッ トは、下側に向かう傾向が見られず、全体的に水平 である. これが、リュウグウがCIコンドライトに似て いると分類する最大の根拠である. なお、鉱物組み 合わせ、各鉱物の化学組成、岩石組織においても、 リュウグウはCIコンドライトに似ている. もちろん. 酸素同位体組成と測定済みの金属元素同位体組成 についても同じくCIコンドライトに似ている.

では、なぜリュウグウのプロットがほぼ一様にy=1より上方にあるのだろうか。それは、リュウグウは CIコンドライトより水分量が少ないためである。しかし、CIコンドライトの水分量について今までよくわかっていなかったようである。なぜなら、最近の研究においても、隕石の水分量は熱重量分析による質量減少量に適当な補正をして求めており、直接水分を分析していたわけではなかった[8]。例えば、文献[8]

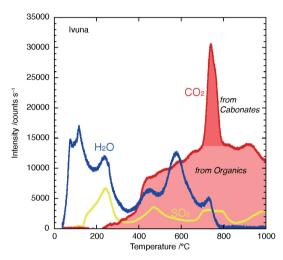


図3:質量分析を加えた熱重量分析によるイヴナ隕石からの放出 ガス、縦軸は質量分析計の信号強度、このグラフに書かれて いるガス以外のガス種の信号は小さい、H₂O曲線がふたつ 山になっていることに注意、(文献[1]より)

では、イヴナ隕石の熱重量分析による質量減少量は28.7 wt.%であり、それを適当に補正して、水分量は18.7 wt %とした。別の適当な補正を使えば、水分量は10.8 wt%であった。今回、多分初めて、イブナ隕石の水分量が正確に求められた。それは、質量分析を加えた熱重量分析TG-MSを初めて隕石に適用したからである。

8.2 水分

TG-MS中にイヴナ隕石から放出される気体成分を図3に示す。これらの曲線の下側の面積を合計したものが質量減少量に相当する。水分以外に多量の SO_2 , CO_2 ガスが発生していることがわかる。これは質量減少量には水分の他に余分な成分も加わっ

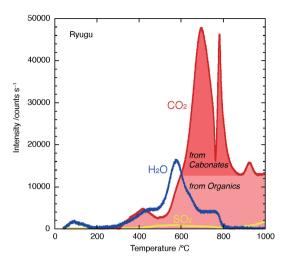


図4:質量分析を加えた熱重量分析によるリュウグウ試料からの 放出ガス. 縦軸は質量分析計の信号強度. このグラフに書か れているガス以外のガス種の信号は小さい. 図3でふたつ山 だったH₂O曲線の一つの山がなくなりかかっていることに注 意. (文献[1]より)

ていることを示している。我々は、試料より発生した水分量だけを定量し、イブナ隕石には水分が12.7 wt%含まれていることを決定した(表1).また、水分の発生曲線は大きく二つのピークを持つ。このピークは水分の発生源が二つあることを示す。200° C付近のピークは層状ケイ酸塩鉱物の結晶構造の層間に入っていた分子状 $H_2O(層間水)$ が放出されたものである。一方、600° C付近のピークは層状ケイ酸塩鉱物が分解され結晶構造中のOH基(構造水)が放出されたものである。全水分の層間水、構造水の内訳は、ともに約6 wt%である(表1).(イヴナ隕石の層状ケイ酸塩は、蛇紋石(Mg,Fe) $_3$ Si $_2O_5(OH)_4$ とサポナイト $Ca_{0.25}(Mg,Fe)_3((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2$ n(H_2O))の二つの鉱物からなるが、この化学式の H_2O とOHがそれぞれ層間水と構造水にあたる。)

熱重量分析中においてリュウグウ試料から発生する気体成分がイヴナ隕石の時と異なる点は、 SO_2 の発生が少ないことである(図4). これは、リュウグウには観察されない硫酸塩鉱物がイヴナ隕石には存在することに対応している。また、図4の水分曲線は二つ山だが、層間水のピークは極端に小さく(0.3 wt%)、構造水のピークが優勢(6.5 wt%)である。ここで、構造水の量がリュウグウ試料とイヴナ隕石

でほぼ等しいことに注意しよう. つまり, イヴナ隕石の層状ケイ酸塩鉱物から層間水を抜き出してしまうとリュウグウの層状ケイ酸塩鉱物になることを意味している.

層状ケイ酸塩鉱物の層間水は、乾燥すると脱水 し. 吸湿すると層間に潜り込み復活する可逆の性質 を持っている。そのため、逆にリュウグウの層状ケイ 酸塩鉱物に大気中から水分が吸着し、層間に潜り込 むと、イヴナ隕石の層状ケイ酸塩鉱物ができる。一 方、リュウグウ試料にはピロータイトFe₁、Sが普遍的 に存在する、ピロータイトFelySは吸湿すると、硫酸 鉄の水和物に変化する. これがイヴナ隕石の硫酸鉄 の由来である. しかしながら, この水和物を脱水して もピロータイトには戻らないので、この反応は可逆で はない. リュウグウ試料に硫酸鉄は見つからないの で、リュウグウ母天体では硫酸塩鉱物は形成されな かったといえる. リュウグウ試料はCIコンドライトに よく似ているので、イヴナ隕石もリュウグウ母天体と 同様の母天体の破片であると考えられる. したがっ て、イブナ隕石も元々は硫酸鉄を持っておらず、地球 落下から現在までの間に大気中の水分を吸着した結 果. 硫酸鉄ができた可能性が極めて大きい. このよ うな大気汚染は、イヴナ隕石中の他の元素の濃度や 有機物にも影響を与えているかもしれない.

8.3 炭素

我々は、有機物への大気汚染の影響を評価する ため、リュウグウとイヴナ隕石の両試料について、有 機炭素と無機炭素を分離して分析できる熱分解・燃 焼分析EMIA-Stepを適用した. もしイヴナ隕石の 有機物炭素の量がリュウグウのものより増えていれ ば、イヴナ隕石は地球の有機物により大きく汚染さ れている可能性がある. TG-MSと蛍光X線分析の 結果から無機物内の炭素の担体は、炭酸塩鉱物で あることがわかっている。TG-MSの結果から、800 °C以下では全炭酸塩と有機物の一部が熱分解する ことがわかっている。従来の研究から1000°Cでは、 全有機物が燃焼することがわかっている. EMIA-Stepでは、試料が1000°Cまで加熱される間に放出 される炭素を含む気体分子をリアルタイムに計測し. その信号値から炭素量を定量し、 時系列の放出炭 素量(放出炭素スペクトル)を測定した. 図5.6の青

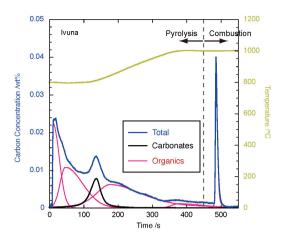


図5:熱分解・燃焼分析EMIA-Stepによるイヴナ隕石の炭素定量分析の結果、有機物から発生する炭素に複数のピークがあり、炭酸塩から発生する炭素が単一のピークであることに注意、(文献[1]より)

色の曲線がそれである. 青色の放出炭素スペクトルはいくつかのピークの合成として表現できる. それぞれのピークがよく似た種類の物質からの炭素放出に対応し、ここでは、ピンク色が有機物由来, 黒色が炭酸塩化合物由来の炭素に対応している. 複雑なあるいは複数の有微物が試料に存在しているとき、それぞれの分子構造により複数の炭素放出時期が期待されるが、事実それに対応していると思われる複数のピンクのピークが存在している.

今回のイブナ隕石試料に含まれる全炭素量は 3.3wt%であったが、それは先行研究による測定値 3.5wt%と一致した(表1). 有機炭素と無機炭素の 内訳は、それぞれ、3.0wt%と0.3wt%である、約 90%の炭素が有機物としてイヴナ隕石中に含まれて いることがわかる.一方、リュウグウ試料中の有機炭 素は3.1wt%である。両者の有機炭素量が等しいこ とから、イヴナ隕石に地球有機物の汚染による顕著 な増加はなく. イヴナ隕石中の炭素は元々の宇宙起 源のもので占められていることがわかる. しかし, イ ヴナ隕石とリュウグウ試料との間で有機物の放出炭 素スペクトル(ピンク色)に違いが見られる. 比較する と、イヴナ隕石では500s付近のピークが小さくなり、 低温度側の複数のピークが増加している. これは. イヴナ隕石では大気水蒸気の吸着により、元々の有 機物が酸化され、その構造が変化してしまったから

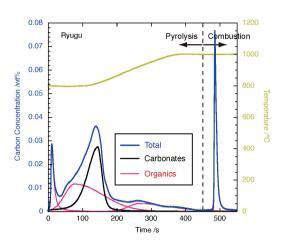


図6:熱分解・燃焼分析EMIA-Stepによるリュウグウ試料の炭素 定量分析の結果、図6と比較して、炭酸塩のピーク位置はほ とんど変化がないが、有機物のピーク位置が変化しているこ とに注意。(文献[1]より)

かもしれない. 今後, リュウグウとCIコンドライトとの間の有機物構造の違いを研究し, 大気汚染のCIコンドライトに与える影響を考える必要がある.

8.4 始原性

以上のリュウグウとCIコンドライトとの化学的性質の同等性と不同性から推察されるリュウグウとCIコンドライトの起源と進化を見てみよう。局所分析の結果が、事件の年代と温度圧力条件を与える。

太陽系誕生初期に、原始太陽系円盤中で、チリと 氷が集積し、母天体を作った、チリのH, C, O, N, 希ガスを除く元素の平均組成は太陽系元素存在度 に等しかった. この母天体は当時存在していた短 寿命核種²⁶A1による加熱により内部では氷が融け、 チリと化学反応を起こした. その結果. チリのほと んどは、蛇紋石(Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄とサポナイト Ca_{0.25}(Mg,Fe)₃((Si,Al)₄O₁₀)(OH)₂·n(H₂O)) の層状 ケイ酸塩鉱物に変化した。また、水溶液から、ドロ マイトCaMg(CO₃)₂, ブロイネル石(Mg,Fe)CO₃, ピ ロータイト $Fe_{1-x}S$, マグネタイト Fe_3O_4 が晶出した. こ の一連の現象を水質変成作用と呼ぶ. 水質変成作 用が起こった年代はドロマイト中に残っている単寿 命核種53Mnの娘核種53Crを分析することにより太 陽系が誕生してから約500万年後と決定された. そ の時の水温は、化学平衡にあったと思われるドロマ

イト・マグネタイト間の酸素同位体分別から、約40℃と推定される.水の存在から推定される圧力の下限は0.06気圧である.この時、リュウグウの層状ケイ酸塩鉱物は、現在のイヴナ隕石中のそれと同量程度あるいはそれ以上の量の水分を含んでいたと考えられる.なぜなら、液体の水と共存していたからである.

その後、母天体は破壊され、現在の小惑星リュウグウが形成された。小惑星リュウグウはラブルパイル 天体であるので構成物質は真空の惑星空間にさらされている。そのため、層状ケイ酸塩の層間水のほとんどが宇宙空間に蒸発散逸してしまった。しかし、リュウグウ試料は、小惑星リュウグウ上で、100℃以上に加熱されていない。なぜなら、試料中に少し層間水が残っているからである。一方、層状ケイ酸塩鉱物中の構造水は、鉱物形成時のまま残っている。

地球落下前のCIコンドライトは、リュウグウ試料と同等であった可能性が高い.しかし、地球落下後、多分主に博物館内で、大気汚染を受けた.その結果、現在のCIコンドライトに含まれている水分の約半分は大気中の水蒸気吸着による大気汚染の結果であろうと考えられる.もしそうならば、CIコンドライトを構成する物質は、有機物を含め、宇宙にいた時の状態と大きく変化しているかもしれない.また、大気汚染を受けて濃度が変化した元素もあるかもしれない.これまで信じられていたCIコンドライトの始原性を再評価するためにリュウグウとCIコンドライトとの対比研究は、今後の重要な観点である.

以上の結果より、リュウグウ試料はCIコンドライトによく似ていることがわかった。CIコンドライトは地球に存在する約7万個の隕石の中で9個(内4個は南極隕石)しかない。CIコンドライトは、揮発性が高い元素(H, C, O, N, 希ガス)を除いて太陽系の平均元素存在度を持つと信じられているので、元素組成に関する太陽系の標準として位置付けられている。CIコンドライトに似る宇宙物質の中で、リュウグウは地球汚染がなく、宇宙における状態を最もよく保持している。したがって、リュウグウ試料は、我々人類が手にしているどの天然試料よりも化学的に太陽系の平均組成に近いという意味の始原性をもつ試料と言える。

今,最も修正しなければいけない結果は、図2における各元素のプロットのばらつきについて考察する

ことである.このばらつきは、各分析に用いることができた試料量(最大で30mg)が少なかったための試料間の不均一性のためと考えられる.もしそうならば、リュウグウ試料1g以上を使い、それを平均化したリュウグウ試料を用いて、全元素について組成と同位体比のデータベースの作成を国際協働で推進するプロジェクトを実施してほしい.これにより、リュウグウ試料は、新しい太陽系の標準試料として確立され、人類が太陽系小天体の科学探査を必要としなくなるまで、人類の科学財産として活用され、惑星科学の発展に貢献し続けるであろう.

9. あとがき

以上が化学チームのプロジェクト企画であり、その成果である文献[1]を読み解くためのヒントである. 文献[1]の著者順序は大変意味を持っており、2016年の応募時から決めていた。どうしてその順序にしていたのかは、小論と文献[1]を読んで対比していただくと理解いただけると思います。

今後化学チームでは、2021年11月以降に成果となった論文が出てくる予定である。現在まで、プレソーラー粒子[10]、Ca同位体[11]とFe同位体[12]の論文が出版済みである。Cu、Zn同位体[13]の論文が受理された。ただいま、酸素同位体の平均組成[14]とリュウグウに集積した一次鉱物の酸素同位体組成の論文[15]がそれぞれ査読中と印刷中である。今後も続々と新しい研究成果が出ていくので、期待していただきたい。ところで、はやぶさ2がCIコンドライトに当たったのは偶然だったのか、必然だったのか?これからいくつ小惑星探査をすれば、この答えがだせるのだろう?この答えが出せたら、そろそろ小惑星探査の店仕舞いの頃かもね。

謝辞

リュウグウ試料を無事持ち帰り、キュレーション していただいたプロジェクトメンバー、メーカー担当 者、キュレーションメンバーに感謝します。はやぶさ2 を応援くださっている皆様にも感謝します。編集長の 三浦均さんと編集幹事の瀧川晶さんには色々とお世 話をいただきありがとうございました。

参考文献

- [1] Yokoyama, T. et al., 2022, Science 10.1126/science.abn7850.
- [2] 圦本尚義 (インタビュー), 2017, ISASニュース No. 435, 8.
- [3] 圦本尚義, 2022, 地学雑誌 131, 163.
- [4] 片岡由行ほか, 2020, 分析化学 69, 363.
- [5] HORIBAホームページ. https://www.horiba.com/hayabusa2/role_03.html
- [6] 巽 瑛理ほか, 2021, 日本惑星科学会誌 30, 64.
- [7] Lodders, K., 2021, Space Science Reviews 217, 44.
- [8] King, A. et al., 2015, Earth, Planets and Space 67, 198.
- [9] Alexander, C. M. 'OD. et al., 2012, Science 337, 721.
- [10] Barosch, J. et al., 2022, Astrophys. J. Lett. 935, L3.
- [11] Moynier, F. et al., 2022, Geochemical Perspectives Letters 24, 1.
- [12] Hopp, T. et al., 2022, Science Advances 8, eadd8141.
- [13] Paquet, M. et al., Nature Astronomy, accepted.
- [14] Tang, H. et al., Science Advances, in review.
- [15] Kawasaki, N. et al., Science Advances, accepted.

著者紹介

圦本 尚義

北海道大学大学院理学研究院教授. 筑波大学卒業. 熱力学に従っていたように見える物質中の酸素原子が熱力学に従っていなかったように見えるという不思議な宇宙現象の研究を行っている.「はやぶさ2」ではキュレーション体制の整備と初期分析(化学)の取りまとめを担当.

橘 省吾

東京大学理学系研究科教授.大阪大学卒業.太陽系惑星の化学的多様性の起源の理解をめざした物質科学研究をおこなっている.「はやぶさ2」ではサンプラー開発や初期分析全体のとりまとめを担当.

渡邊 誠一郎

名古屋大学大学院環境学研究科教授. 東京大学卒業. 原始惑星系円盤の進化とダストから微惑星の形成過程について研究している. 「はやぶさ2」ではプロジェクトサイエンティストとしてサイエンスの取りまとめを担当.