

火の鳥「はやぶさ」未来編その36 ～Ryuguサンプル分析奮闘記～

癸生川 陽子¹

(要旨) 本稿では、はやぶさ2探査機によって回収された小惑星リュウグウ試料の初期分析や公募研究について、顕微赤外分光や走査型透過X線顕微鏡(STXM)による分析結果を中心に、裏話もまじえつつ解説する。

1. はじめに

本稿の執筆を打診された際、軽い気持ちでお引き受けしたものの、さて何を書こうかと過去の記事をあさってみたところ、初期分析チームや高次キュレーションチームのリーダー陣がすでにしっかりとした記事を執筆しており、幾分気後れした。一度引き受けてしまったもの、断るわけにもいくまい(武士ではないけど二言は無い)。そこで本稿では、リュウグウ試料の有機物に関する初期分析および公募研究の成果について、裏話も交えながら軽めに紹介することとした。幾分パーソナルな内容となっていることをあらかじめお断りしておく。気楽に読んでいただければ幸いである。近年は各学会の和文誌の存続が各所で話題となる中[1]、こうしたゆるめの記事が学会和文誌の助けになればと思う。もっとも『遊星人』は毎号ずつしりとした冊子が届くと評判なので杞憂であろう。

2. はやぶさ2初期分析 固体有機物チームの一員として

はやぶさ2初期分析 固体有機物チームの一員として2021年7月から(実際は6月から初期分析はスタートしていたが、私が実サンプルの分析を開始したのは7月からであった) 2022年5月末まで、リュウグウ

サンプルの分析を行った。私が担当したのは顕微赤外分光分析と放射光を用いた走査型透過X線顕微鏡(Scanning transmission X-ray microscopy, STXM)による有機物分析であった。固体有機物チームの全体については薮田さん(広島大学)の「火の鳥「はやぶさ」未来編 その31 ～リュウグウ試料の固体有機物分析～」[2]に詳しいので、ここでは少し個人的な裏話なども含めて紹介したい。ひとまずは、オーシャンズの一員になれて光栄である。オーシャンズシリーズは、オリジナル『オーシャンと十一人の仲間』(1960年)から最新の『オーシャンズ8』(2017年)まで全部見た。

さて、実際のサンプルの分析の前に、まずはリハーサルである。最初にリハーサル(のつもり)で分析を行ったときは、コロナ渦真っ最中で大学への出入りが最も制限されていた時期であった。だれもいない実験室で一人でじっくり集中してできたので、かえってよかったと思ったりした。ただ、大学(当時の所属、横浜国立大学)の実験室のある建物がちょうど耐震工事をしている最中で、仮住まいの実験室での作業であった。余談ではあるが、耐震工事のために一度退所してまた戻るという、ラボの引っ越しが2回あり、さらにその後私が東京工業大学(現:東京科学大学)に異動することになったため、また引っ越しをすることになった。葛飾北斎ばかりに数年間の間に3回もラボの引っ越しをし、最近自宅の引っ越しまでして、もはや引っ越しのプロである。実験系のラボ

1. 東京科学大学 理学院地球惑星科学系
kebukawa.yaa@m.titech.ac.jp

の引っ越しは大型装置からこまごました実験道具までいろいろあって大変で、この時ばかりは理論研究にしておけばよかったと思つたりした(大学4年生の研究室配属の時に理論系にするか実験系にするか迷ったものだ)。

リュウグウの試料が宇宙研に届いてからは、2021年4月7日にキュレーション施設のクリーンルーム内で実サンプルを見るという貴重な機会に参加させていただいた。リターンサンプル専用のクリーンルームは外からは何度か見せていただく機会があり、日本分析化学会の「ぶんせき」誌の編集委員をしていた時には取材で地下の空調設備まで見せていただいた[3]が、クリーンルームの中に入るのは初めてであり、とても良い経験であった。当時息子を妊娠中で予定日1か月前くらいだったため、XLだったかLだったか、クリーンスーツのお腹がパンパンで、着れなかつたらどうしようと思った。息子は一緒にキュレーションのクリーンルームに入ったのである(自覚はないと思うが)。サンプルを見た所見としては、まず「黒いな」、そしてこの感じは有機物ありそうだなと思った。根拠はと言われると何ともいえないのだが、経験に基づく勘とでもいうともっともらしいか。

2021年4月23日に息子が産まれて、リュウグウからとて「リュウ」と名付けた。ちなみにマックス・プランクと同じ誕生日である。帝王切開だったので医者に、手術いつにする～?とゆるく聞かれて、当時持っていた元素手帳をめくるとちょうどよい日にプランクの誕生日とだったのでその日にした。手術は楽だがその後がしんどい(なにせ切腹しているので)。実際にリュウグウのサンプル分析を始めたのは7月からだったので、そのころには体もだいぶ楽になっており、ちょうどよかった。最初にリュウグウ試料の分析をしたのは7月4日に高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーBL19AでのSTXM分析であった。昼過ぎくらいの時間帯にビームラインで待ち合わせだったところ、お昼の食堂がその日に限ってめちゃくちゃ混んでおり、やっとでてきたねばねば丼を3分くらいでかき込んだものの、開始時間ぎりぎりになってしまい、皆さん準備万端でおそろいのところばつが悪かったものだ。ともあれ、最初にリュウグウの測定データを見たときは感動であった。その後、横浜国大での顕微赤外分光分析用に初めて試料を受け



図1: 2021年7月11日新横浜駅にて最初のリュウグウ試料を受け取った。

取ったのは7月11日、新横浜駅で固体有機物チームリーダーの薮田さんから手渡しであった(図1)。

夫が1年間育休をとってくれたのは大変助かった。そのため1年間の初期分析はスムーズに行えた、と言いたいところであるがそううまくはいかないこともある。リュウグウ試料は新鮮さが売りのひとつなので、ある程度予想できたことではあるが、身をもって鮮度を感じたのは周りの環境に非常に敏感である呼吸をしているようだったことである。わかりやすいところでは、空気中の水蒸気。フィロシリケイトを多く含む炭素質コンドライトは赤外スペクトルの 3400 cm^{-1} 付近にプロードな水の吸収帯が見られる。これらは主に空気中の水分の吸着によるものであり、 2900 cm^{-1} 付近の有機物(脂肪族C-H)のピークを見るのに邪魔になることがあるため、窒素ガス下などで弱く加熱して除去する場合がある。このような分析を行うと、リュウグウは吸着水が失われるのが早い。加熱ステージに窒素ガスを流しただけでも水の吸収帯の減少がみられる。一方で、比較のためのCIコンドライトでは、このようなことはなく、リュウグウでは十分な 60°C の加熱では多少は減るもの、まだ大きな水の吸収帯がのこっている状態であった。隕石の方は、地球上で保管されていた期間が長いので水をしっかり吸着していて取れにくいということであろうか。そしてやっかいなのは、測定中に脂肪族C-Hのピークがじわじわ増える、ということであった。いろいろ検証した結果、測定の最中に最も増えやすく、保管中はさほど増えない、30分以内に手早く測定すればあまり影響を受けない、ということである(論文投稿中)。ゼオライトを研究している方にさりげな

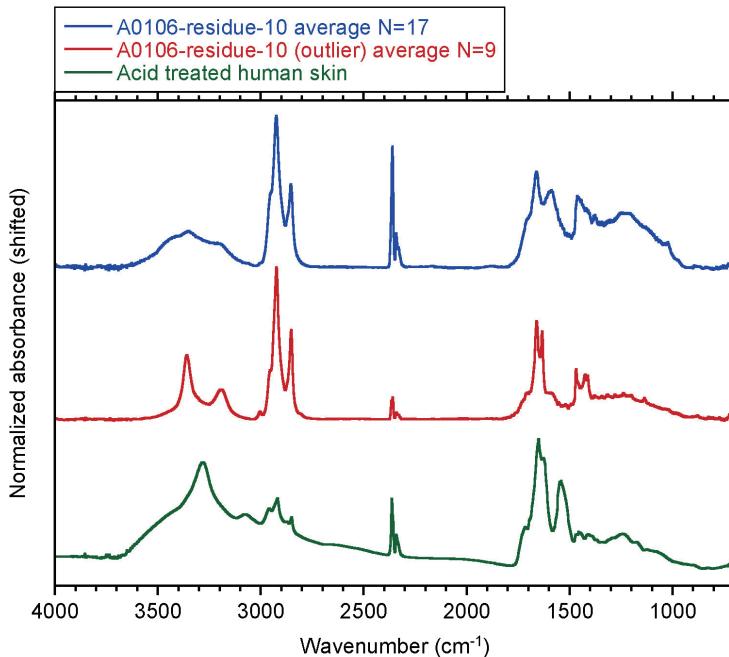


図2: リュウグウ試料A0106からの酸処理残差および酸処理後の皮膚の赤外吸収スペクトル。
文献[5]を改変。

く聞いてみると、吸着サイト(新鮮な面)があればそりゃいろいろ吸着するわな、とのことであった。そんなものか。顕微赤外分光で透過測定をする際は、ダイヤモンド板に粒子を挟んで潰し、薄く平らな試料を用意するのだが、おそらくそのようにして新たに作られた吸着サイト(新鮮な面)に装置内に使われている機械オイルなんかに由来する揮発性有機化合物(Volatile organic compounds, VOC)が吸着したのではないかと考えている(論文投稿中)。以前からフィロシリケイトに富む炭素質コンドライ特徴を吸着しやすい、ということは分かっていたが[4]、それは顕微赤外分光用に潰した試料をシリコーン素材とか粘着テープのようなものと一緒に保管しておくとよろしくないといったことだ。その手のものは当然使っていないにもかかわらず、測定中の数時間だけでこんなに吸着する、というのはリュウグウの新鮮さゆえであろう。VOC吸着説はチーム内の一部の人からは非常に不評だったこともあり、論文化するまでに時間がかかってしまったがなんとかこの記事を仕上

げる前に投稿することができた。初期分析の論文が書けていないまま、息子ばかりがVOC吸着並みの速さでどんどん大きくなる(注: あくまで筆者の体感であって定量的な比較ではない)ので焦ったものだ。

一方、固体有機物チーム、通称IOMチームの特色である、HF/HClを用いた酸処理で鉱物を溶かして回収した不溶性有機物(Insoluble organic matter, IOM)の分析については、上記のようなVOC汚染はさほど気にしなくてよいので気が楽である。IOMの作成は大変な作業ではあるが、このような縁の下の力持的的な作業をしていただいたリーダーの薮田さんに感謝。しかし、こちらもひと悶着あり。リュウグウの酸処理残差には、通常の隕石IOMのような成分に加え、当初は"Sticky"と呼んでいた(論文出版時には"Outlier"と呼ぶことになった)、酸処理時に沈殿せず(薮田さん談)、やや色味の薄い(通常IOMは黒っぽいがstickyは茶色がかっていた)微量成分があった。赤外スペクトルを見ると、後者は 3350 cm^{-1} と 3180 cm^{-1} にN-Hのピークが出るこ

とが特徴的であった(図2)[5]。これらのN-Hのピークは前者のIOM-likeな相にも若干みられたので前者と後者の相は完全に分離されているわけではないのである。産業技術総合研究所の有機化合物のスペクトルデータベース(SDBS)で検索してみると、脂肪族一级アミドが似たような赤外スペクトルを示すため、これらと同等の官能基を持ち、溶媒抽出されないようなおそらくは高分子の成分であると考えられる[5]。こちらもこれまで隕石では見たことがないようなものだったため、なんだこれはとひと悶着で、前述のVOC吸着同様、一部の人からは不評であった。酸処理時のサーベンティンブランクからはこのようなものは見られないため酸処理時の汚染ではなく(薮田さん談)、複数回にわたり独立して測定した複数セットの試料からも同様のスペクトルが得られたので分析中の汚染ではないということは言えそうである。さらに、もし汚染ということであれば、アミドというと動物(ヒト)由来の汚染の可能性があり(例えばタンパク質などを構成するペプチド結合はアミド結合の一種である)、環境中から混入しやすい固体の汚染物質というと皮膚が考えられるため、自分の皮膚をHF/HCl処理して測定してみた。自分の皮膚を酸処理というとドラスティックだが、何のことではない、ササクレを切って使用したのである。酸処理した皮膚の赤外スペクトルはRyuguサンプルのものとは異なったため(図2)、ヒト由来の汚染(皮膚)の可能性は排除できた[5]。さてそれなりに汚染の可能性は排除できたところで、これらoutlierは何者かということを考えてみる。カルボン酸とアンモニア(アミン)が脱水縮合することによりアミドが形成されるので、母天体からこれらを含む水が蒸発して抜けていく過程でできたのではないかと推測している[5]。これはリュウグウ試料から蒸発または凍結結晶化によって形成されたと考えられる炭酸ナトリウム鉱物などが見つかっていること[6]とも整合性があろう。

初期分析の成果については、本シリーズの薮田さんの回[2]に詳しく述べておこうと思う。失敗談の類は役に立つ信じている。「こういうことの無いように気を付けよう」と思ってもらってよいし、読者諸氏が失敗したときに「こいつもやらかしてるとと思つて氣を休めるもよし。さて、初期分析の成果を皆で

発表しよう!と意気込んでいた2022年のLunar and Planetary Science Conference (LPSC)のことである。コロナ禍真っ最中、オンラインで参加。発表者は接続先が別なのに、聴衆と同じところに接続してしまい、発表者として認識されないという、盛大にやらかしてしまった。なんとか聴衆サイドからアピールして話させてもらったが持ち時間が大幅に短くなってしまった(早口でしゃべっていちおう一通りは話した)。事前のリハーサルまであったのに、だいぶ恥ずかしい話である。そこで科学者としてなぜそのようなミスをしたのかを考察してみる(つまり言い訳)。皆さんは「マミーブレイン」という言葉を知っているだろうか。ChatGPTに「マミーブレインとは?」と聞いてみると以下のような返答が来る(以下引用):

「マミーブレイン(mummy brain)」とは、主に出産前後の母親が経験する一時的な記憶力や注意力の低下、思考のぼんやり感などを指す言葉です。日本語では「産後ボケ」「ママ脳」と呼ばれることもあります。医学的には正式な診断名ではありませんが、ホルモン変化、睡眠不足、育児ストレスなどが関係していると考えられています。多くの場合、時間の経過とともに自然に改善します。

これが結構馬鹿にならない。比較的最近*Nature*誌のNews and Viewsに産前から産後にかけて自身の脳をMRIスキャンした人の記事が載っていた[7]。東京工業大学が東京医科歯科大学と統合したからといって医学の知識が身に付くわけではないので、ChatGPTとDeepLを駆使して元の論文[8]も読んでみると、妊娠に伴い大脳皮質の灰白質体積と皮質厚が顕著に減少し、白質の微細構造的整合性、脳室、脳脊髄液体積が上昇した、とのこと。灰白質の減少は、母性行動や感覚応答性の向上に関連する可能性があり、白質の増強は、感情・視覚情報処理の統合に寄与する経路の可塑的变化と考えられる[8]。いわゆる「マミーブレイン」は物忘れなどの否定的な側面よりは、育児への認知的・行動的適応とみるべきである[7]、とのことであった。ミスの言い訳になるのかならないのか、ともかく脳が大きく変化しているのはどうやら確かなようだ。なお、いわゆる「マミーブレイン」からはおそらく回復してきた今考えて、当時の実験データについては特に問題なかったであろうことは追記しておく。

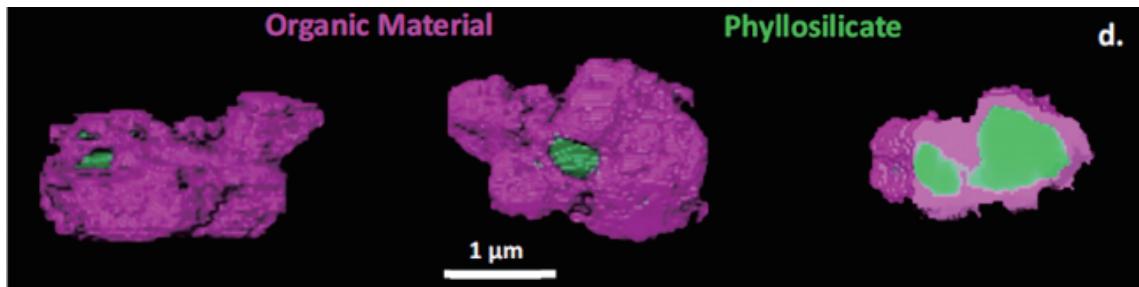


図3: フィロシリケイトを包み込む有機物の3次元像。文献[9]より引用。Supplementary informationとしてウェブから3次元構造の動画が見られるので、こちらを見ていただくとよりわかりやすい。

以上のように、初期分析の間はいろいろあったわけだが、オーシャンズもピンチがあるからこそ面白いのだ。

3. リュウグウ試料公募(AO)研究の紹介

ここからはまじめにAOで行った研究について紹介したい。私がPIではないのだが、2件のAO研究に参画した。1つ目は、Hitesh ChangelaさんがPIのもの、2つ目はMehmet YesiltasさんがPIのものである。

1つめのほうは、STXMのデータは私が取得したものなのでコントリビューションは大きいと思う。その他、Changelaさんがメインで透過型電子顕微鏡(TEM)の他、FIB-SEMトモグラフィーという面白い手法を用いている[9]。FIB-SEMトモグラフィーは集束イオンビーム(FIB)を用いて試料をナノスケールで削り、走査型電子顕微鏡(SEM)で各断面を撮影して3D再構築するという手法で、同じく3次元分析だが非破壊のX線トモグラフィーと比べると、破壊分析にはなるが、高空間分解能であり、元素分析ができるのが利点である。私の行ったSTXM分析結果[9]は初期分析のSTXM分析結果[10]と比較して特に新しいこともないのだが、FIB-SEMトモグラフィーでフィロシリケイトを包み込むような有機物(図3)[9]が見つかったのが面白いと思う。つまり水質変成でフィロシリケイトができた後に有機物ができたというわけだ。もともと無水ケイ酸塩を有機物が包み込んでおり、そこに水が浸透してフィロシリケイトができた可能性も完全には否定できないが。

2つ目のほうは、Yesiltasさんのナノスケール赤外分光法(nano-FTIR)がメインのプロジェクトである[11]。比較のために、通常の顕微赤外分光によるスペクトルも取得しておいた方が良いということで、私の方で分析を行った。初期分析では行わなかった、大気遮断分析、つまり、宇宙研から送られてきた試料を窒素バージしたグローブボックス内で開封し、顕微赤外透過分析用に試料調整を行い、ガスバージできる加熱ステージ内に移したうえでグローブボックスから出して測定する、ということをやってみた。しかし、赤外スペクトルは初期分析の時と特に変化はなかったのでほっとした。あとはnano-FTIRのための下働きで、硫黄包埋したサンプルを作ってウルトラミクロトームを用いて平坦な面を出す、という作業を地味に頑張った。ウルトラミクロトームを使った薄片作成は何度か習ったことがあるあまり自信はない。でも、面だけなら何とかなる。硫黄包埋も何かとテクニックが必要で、複数の方に教わった方法を自分なりにアレンジして何とかうまくいく方法を編み出した(とはいえ時々失敗するが)。硫黄包埋やウルトラミクロトームを教えていただいた、奥平恭子さん、中藤亜衣子さん、野口高明さん、近藤正志さんは大変感謝しております。nano-FTIRの結果としては、有機物は多様で、芳香族・脂肪族炭素、カルボニル、エステル、アミド、アミン、ラクトンなどの官能基がみられた。イメージング分析から、有機物の分布にA0030とC0034で異なる分布が見られた(図4)[11]。先に述べた顕微赤外分光分析ではA0030とC0034はほぼ同様のスペクトルを示したので、このような詳細な分布が見られることはnano-FTIRならではである。

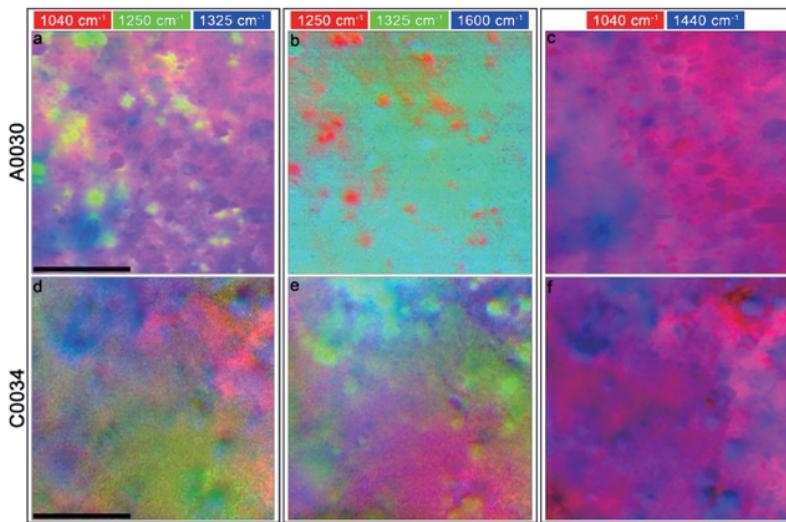


図4: リュウゲウ試料のnano-FTIRマップ。 1040 cm^{-1} はフィロシリケートのSi-O, 1250 cm^{-1} 及び 1325 cm^{-1} はC-O, 1600 cm^{-1} はC=C, 1440 cm^{-1} は炭酸塩。スケールバーは $2\text{ }\mu\text{m}$ 。文献[11]より引用。

あろう。これらの差異は、母天体内部での水質変成の空間的な不均一、つまり水質、温度、もとの鉱物組成などの違いによると考えられる[11]。

4. 最後に

こうして振り返ってみると、初期分析の約1年はあっという間だった。そして子どもの成長は驚くほど早い。あんなに小さかったリュウ君が、今や身長が2倍以上になり、できることもたくさん増えた。一方で、自分の成長はというと成長しているのだろうか・・・。また、海外の共同研究者たちは論文をまとめるとともに、スピードがとにかく速い(人にもよるが)。AO研究で紹介したHitesh ChangelaさんもMehmet Yesiltasさんも、さっと原稿を仕上げてきて、気づけばAO研究に先を越されていた。Yesiltasさんは英語ネイティブではないので語学力の差は言い訳にならない。見習いたい限りである。

気を取り直して現在は小惑星比較研究チーム(Ryugu-Bennu Comparative Study Team)として、Bennu試料の分析にも取り組んでいる。「オーシャンズ2.0」だ。海外勢の2番煎じにはなりたくないところ。独自のアプローチもあるので、ご期待いた

だきたい(ハードル上げすぎか)。今後も、MMX計画による火星衛星フォボスからのサンプルリターンが予定されており、さらに彗星をターゲットとした次世代小天体サンプルリターンも検討が進んでいる。従来の地球外物質研究は、地球に降ってくる物質に依存した受動的なもので、どこから来たのかも不明なものが大部分だ。これからは、明確なターゲットに向かって自ら試料を取りに行く時代である。地上で手に入る地球外物質試料は、地球環境での風化や汚染の影響が否定できないことや、観測と実試料のギャップ、隕石として到達する物資のサンプリングバイアス(水や有機物が豊富で脆い物質は地上に到達しにくい)もあり、隕石(+惑星間塵や南極微隕石)だけでは限度がある。かつての大航海時代のように、サンプルリターン時代の到来は、惑星科学の新たなフロンティアを切り開く原動力となるであろう。そして、宇宙における物質進化、さらには生命起源の理解に大きく貢献すると期待される。次にどんな試料が私たちの手元に届くのか、想像するだけでも、この上なくわくわくする。

参考文献

- [1] 岩永理恵, 川口慎介, 2025, 社会政策 17, 67.
- [2] 薮田ひかる, 2024, 日本惑星科学会誌遊星人 33, 172.
- [3] 発生川陽子ほか, 2019, ぶんせき 9, 405.
- [4] Kebukawa, Y. et al., 2009, Meteoritics & Planetary Science 44, 545.
- [5] Kebukawa, Y. et al., 2024, Meteoritics & Planetary Science 59, 1845.
- [6] Matsumoto, T. et al., 2024, Nature Astronomy 8, 1536.
- [7] McCormack, C. and Thomason, M., 2024, Nature 636, 583.
- [8] Pritschet, L. et al., 2024, Nature Neuroscience 27, 2253.
- [9] Changela, H. G. et al., 2024, Nature Communications 15, 6165.
- [10] De Gregorio, B. et al., 2024, Nature Communications 15, 7488.
- [11] Yesiltas, M. et al., 2024, Journal of Geophysical Research: Planets 129, e2023JE008090.

著者紹介

発生川 陽子

東京科学大学 理学院地球惑星科学系 准教授。栃木県宇都宮市出身。東京工業大学にて修士課程修了の後、大阪大学にて博士課程修了。Carnegie Institution of Washington, 北海道大学, 横浜国立大学を経て2023年9月より現職。地球外物質中の有機物の分析や実験的研究を行っている。