

令和 5 年 9 月 29 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02773

研究課題名(和文)小惑星リュウグウは何でできているか？化学組成を蛍光X線分析で決める。

研究課題名(英文)The chemical composition of the asteroid Ryugu is determined by X-ray fluorescence analyses

研究代表者

中井 泉 (NAKAI, Izumi)

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・教授

研究者番号：90155648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：小惑星探査機「はやぶさ2」が、地球に持ち帰ることに成功した小惑星リュウグウの微量粉末試料をWD-XRFにより精度良く全岩組成分析する技術を開発した。その結果、リュウグウの組成はIvunaタイプの炭素質隕石(CI Chondrite)の組成に類似していることがわかった。リュウグウ試料は水分の含有量が高いのが特徴で、水分量は、試料中の全酸素量を定量することで直接定量できることを示した。Cの定量分析はFP法が有効であった。ED-XRFではグラフェンを検出器の窓材とする新開発のSDD検出器の導入によりCの分析が可能になった。さらに高次元のデータの獲得を目指して、状態分析を導入した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

はやぶさ2が、リュウグウから持ち帰ることに成功した貴重な実試料を分析することができるので、起原の不明な隕石試料と比べて格段に高精度のデータがえられる。はやぶさ2により、小惑星の試料を地球に持ち帰ることに成功した夢とロマンのある試料の研究で多くの人の注目を集めた。このプロジェクトの成功により日本の宇宙科学技術の高さを世界に示すことが出来た。今回の化学分析は、人類初のC型小惑星物質の分析であり分析の学術的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We developed a technique to analyze whole rocks by wavelength dispersive-X-ray fluorescence (WD-XRF) without pressurizing and molding a trace powder sample of the asteroid Ryugu, which was successfully brought back to Earth by the asteroid probe “Hayabusa 2.” The composition of Ryugu is similar to that of Ivuna-type carbonaceous meteorites (CI chondrite). The sample is characterized with a high water content, which could be directly quantified by determining its total oxygen (O) content. The fundamental parameter method using ferroalloy as a standard enabled the quantitative analysis of carbon (C). Energy dispersive XRF enabled the analysis of C by introducing an SDD detector that uses graphene as a detector window material. The proposed method allows the nondestructive analysis of light elements (C, O, and chlorine) and expands the applications of XRF analysis to a wide range of geological samples.

研究分野：X-ray analysis

キーワード：蛍光X線分析 放射光X線分析 はやぶさ2 小惑星試料 XAFS リュウグウ ラマン分光分析 X線顕微鏡

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

はやぶさ 2 プロジェクトの学術的独自性と創造性は語る必要はないであろう。サンプルが無事に帰還を果たした後、初期分析チームにより種々の分析が行われた。そのなかでの我々の研究グループははやぶさ 2 の帰還試料をターゲットに、回収した試料のは化学組成を明らかにする JAXA の化学分析のチームの一員である。リュウグウ試料は、当初は入手できるのか、できてものくらいの量分析できるのか不明であった。

JAXA のはやぶさ 2 プロジェクトでは、初期分析チームが様々な角度からリュウグウ試料の分析を最初に行い、学術的「問い」となる太陽系の起源・進化の解明や生命の原材料物質に関する情報を分析により引き出す役目を担っている。本研究の分担者塚本がチームリーダーを務め「化学組成と同位体組成分析のチーム」の一員である。

2. 研究の目的

研究の目的は、リュウグウ小惑星試料の全岩組成を明らかにすることである。そのための非破壊蛍光 X 線分析技術を開発した。応用成果として、軽元素分析技術を開発し、応用する。蛍光 X 線分析システムの高度化として、ラマン分光法との融合をはかった。また、放射光状態分析も導入し、分析の複合化を目指した。

3. 研究の方法

非破壊で炭素までの全元素分析には、蛍光 X 線分析が適している。できる限り多数の元素を分析するには、蛍光 X 線分析の中でもっとも感度が良い、波長分散蛍光 X 線分析法を採用した。ただ、試料を十分な量採取できない可能性があったので、100 μm の微小領域を分析できる、X 線顕微鏡も摘要し、分析法を開発した。重元素の分析には、世界最高エネルギーの X 線を励起光につかう高エネルギー放射光蛍光 X 線分析を導入した。

SPring-8 の分光分析ビームライン BL37XU における放射光高エネルギー蛍光 X 線分析と同じビームタイム内で、X 線吸収端近傍構造分析 (X-ray absorption near edge structure analysis: XANES) をリュウグウ試料へと非破壊で適用した。この手法は、ある元素の X 線吸収端近傍における X 線吸収が、その元素の酸化数や配位状態に敏感であることを利用し、化学状態を調べる手法である。本研究では Sample A の Fe-K 吸収端と Sample C5 の Mn-K 吸収端についてそれぞれ分析を行った。

本研究で実施した XANES は半導体検出器を用いた蛍光法であるため、光学系は前述の放射光高エネルギー蛍光 X 線分析と同様である。Fe-K 吸収端 XANES では測定エネルギー範囲は 6781 ~ 7246 eV、測定時間およびステップ数は 2~4 s/step、全 341 steps とした。Mn-K 吸収端 XANES では測定エネルギー範囲は 6208 ~ 6673 eV であり、測定時間およびステップ数は 2~3 s/step、全 341 steps とした。参照試料として Fe および Mn の金属と、それぞれの元素を含む酸化物、炭酸塩、硫化物、硫酸塩、ケイ酸塩鉱物を用意し、窒化ホウ素により適宜希釈したサンプルを用意して、実試料と同様の条件で測定を行った。

リュウグウ試料は粒子状でその径は約 1 mm 程度、その表面に様々な鉱物がマイクロメートルスケールの不均一性で点在している。したがって、まず μ -XRF で元素マッピングを行い、目的鉱物の元素群を合わせて有する空間スポットがあれば、そのスポットにみられる鉱物のラマン分光分析を行うことで鉱物の同定が可能になる。このとき、まず μ -XRF で比較的広域を探索し、その結果、目的鉱物の元素分布が見られるエリアをマイクロメートルの精細な分解能でラマン分光マッピングを行えば、信号取得に時間のかかるラマン分光で問題になる鉱物探索時間の大幅短縮や、XRF 分析で問題になるマトリックス効果などを回避した定量評価が可能になるなど、分析化学上の相乗的な効果が期待出来る。

リュウグウの母天体上で、水と鉱物の相互作用をみるため、水質変性を受けている鉱物、とりわけ炭酸塩・硫化鉄・マグネタイトなどの鉱物や、炭素化合物に着目して、化学状態分析を行った。

リュウグウ試料の分析に先立ち、各種炭酸塩 (CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3) や (Ca , Mg) CO_3 - (Ca , Fe) CO_3 - (Ca , Mn) CO_3 などの μ -XRF Raman 分析を行い、各元素のイメージングやラマンシフト値、また硫化鉄については、ラマン分光では低波数領域まで計測することで標準となるようなスペクトルの事前準備、炭素化合物については、水質変性がかつて受けた炭素質コンドライト隕石各種を μ -XRF Raman 分析した。その上で、Ryugu 試料 (A0107) を用いて、 μ -XRF Raman 分析を行った。 μ -XRF は (XGT-9000, HORIBA Co., Ltd) を、顕微ラマン分光は、LabRAM HR Evolution (HORIBA Co., Ltd) を用いた。また、リュウグウ試料の同一点を分析するため、

試料位置を固定しながら、 μ -XRF Raman 分析を可能とするマルチチャンバーアレイセルを独自開発してこれを用いた。

4. 研究成果

(1)分析を迅速に行えるように XRF3 法に共通の分析試料ホルダーを開発し活用した。リュウグウ試料を加圧成形せずに WD-XRF 分析するため真空排気制御システムを開発した。

(2)WD-XRF 法によるリュウグウ試料の分析.定量方法はファンダメンタルパラメータ法が有効であった。分析装置は波長分散蛍光 X 線分析装置 ZSXPrimusIV (株)リガク製で優れた結果が得られた。

(3)ED XRF によるリュウグウ試料の分析では、定量方法はファンダメンタルパラメータ法と検量線法の併用が効果的であった。分析には、エネルギー-分散蛍光 X 線分析装置 X 線顕微鏡、堀場製作所 (XGT-9000)が、2次元分析の特色ある性能を十分発揮した。

(4)HE-SR-XRF によるリュウグウ試料の分析の結果希土類元素などの重元素が少ないことがわかった。

(5)リュウグウ小惑星試料の以上の XRF 組成分析から高精度の定量結果が得られ本研究の目的が達成された。化学組成はイブナ隕石に似ている。イブナ隕石は、CI タイプで、始原的隕石である。

(6)参照試料およびリュウグウ試料 (Sample A) について得られた Fe-K 吸収端 XAENS スペクトルを図 1 に示した。Sample A と完全にスペクトル形状が一致するものは見られなかったため、異なる化学状態を持つ Fe が混合した状態であると推定された。そこで、今回分析した参照試料のデータを用いて Sample A の XANES スペクトルに対してパターンフィッティングを実施したところ、硫化物と酸化物を主成分とし、微量のケイ酸塩が混在した状態で、良好なフィッティング結果が得られた。一方、今回分析できていない Fe 化合物が存在する可能性を否定できず、また多相であるために精度には限界があるため、リュウグウ試料に対する他の分析手法の結果と合わせて解析していく必要があるだろう。

参照試料およびリュウグウ試料 (Sample C) について得られた Fe-K 吸収端 XAENS スペクトルを図 1 に示した。なお、Sample C は蛍光 X 線による 2次元元素マッピングを実施し、Mn 強度が高かった 3 点で XANES スペクトルを測定したが、3 点のスペクトル形状はほぼ同一であったので、図 2 にはそのうちの 1 点を例示した。Sample C の Mn-K 吸収端 XANES スペクトルは、参照物質として測定した炭酸マンガンのもとよく一致したことから、今回の測定点において Mn は炭酸塩の状態で存在している可能性が高いと考えられる。

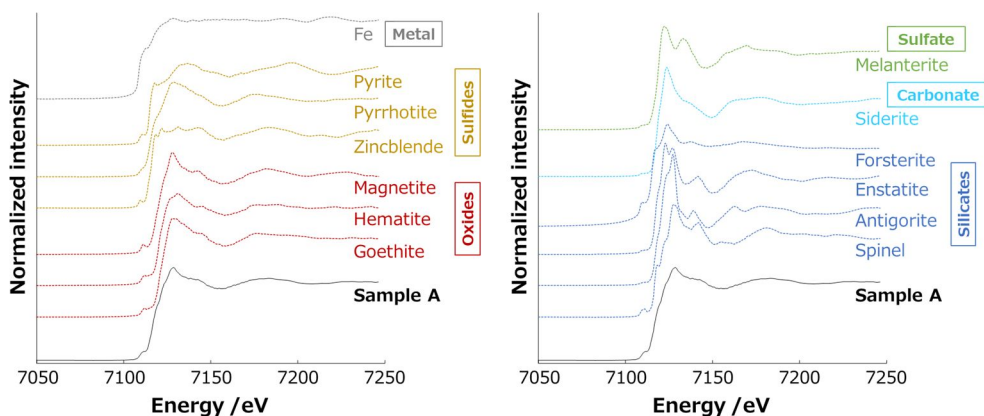


図 1 Sample A および参照試料の Fe-K XANES スペクトルの比較

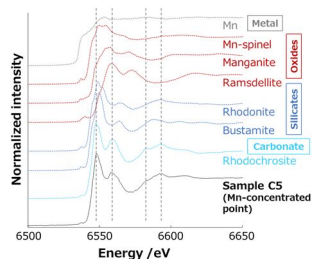


図2 Sample C5 および参照試料の Mn-K XANES スペクトルの比較

(7)リュウグウ小惑星試料の μ -XRF-Raman 分析では、地球炭酸塩について、主として (Ca, Mg, Fe, Mn) の四元素を中心に、 $(\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3)$ や $(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$ - $(\text{Ca, Fe})\text{CO}_3$ - $(\text{Ca, Mn})\text{CO}_3$ などの μ -XRF Raman 分析を行い、炭酸塩に含まれる元素量と、炭酸塩固有のラマンピークシフトとの相関を調査した。その結果、ラマンスペクトルの格子振動 (T モード、L モード) の二軸プロットを行うことで、(Ca, Mg, Fe + Mn) の三角図・検量線をユニバーサルに決定できることを見出した[成果 8-1, 8-2]。また、硫化鉄、とりわけピロータイトについては、低波数領域 (115 cm^{-1}) 付近に格子振動のピークが現れることを見出した[成果 8-3]。

次に Ryugu 試料について μ -XRF Raman 分析を行った。まず広域の μ -XRF イメージングにより、Ca と Mn の共存するポイントが見つかり、炭酸塩の探査が効率的に行えた。炭酸塩については、ラマン分析の結果、鉄を 10% ほど含むドロマイトが主に見られ、ときおりカルサイトやブルネライトも存在することが判明した。これらの特徴は、これまでの隕石研究において、もっとも水質変性を受けたとされる CI 型隕石における炭酸塩の種類と分布に類似していることが明らかになった。ドロマイト-フェロアンドロマイトについて、地球の参照試料を用いることで、より高い定量精度の検量線を作成した[成果 8-4]。一方硫化鉄については、ピロータイト Fe_{1-x}S の基本特徴と一致し、その上で、部分的に非酸素の状態で鉄が一部 Fe^{3+} になっている様子や構造が一部アモルファス化している様子などが観測された。これらの特徴は、ピロータイトが、かつて存在した水と積極的に酸化還元反応、イオンの析出反応などが起こっていたことを示している。また測定の際のほばいたるところで、炭素化合物が見出され、ブロードな G バンド・D バンドが見られ、この特徴も CI 型隕石における特徴と一致した。以上、かつて水と相互作用した鉱物群の化学状態分析に成功し、各鉱物の種類や分布等から、これまで見つかった炭素質コンドライトの中でも、最も水質変性を受けた CI 型隕石と類似していることが判明した。

(8)研究成果 (ラマン関連)

[1] Shu-hei Urashima, Tomoya Nishioka, and Hiroharu Yui, "Micro-Raman spectroscopic analysis on natural carbonates: linear relations found via biaxial plotting of peak frequencies for cation substituted species", *Anal. Sci.*, **38**, 921-929 (2022).

[2] Shu-hei Urashima, Mayu Morita, Shintaro Komatani, and Hiroharu Yui, "Non-destructive estimation of the cation composition of natural carbonates by micro-Raman spectroscopy", *Anal. Chim. Acta*, **1242**, 340798 (2023).

[3] Shu-hei Urashima, Keisuke Narahara, and Hiroharu Yui, "The Raman spectra of freshly cleaved pyrrhotites: The effect of atmospheric weathering and laser induced oxidation", *J. Raman Spectrosc.*, **53**, 2129-2136 (2022).

[4] Mayu Morita, Shu-hei Urashima, Hayato Tsuchiya, Shintaro Komatani, and Hiroharu Yui, "New analytical method for the evaluation of heterogeneity in cation compositions of dolomites by micro-XRF and Raman spectroscopies", *Anal. Sci.*, in press (2023), DOI: 10.1007/s44211-023-00333-5.

[5] 浦島周平, 西岡智也, 由井宏治, "顕微ラマン分光法による炭酸塩鉱物の組成分析の試み: 二軸マップに現れる直線関係の発見", 日本分光学会年次講演会, 2022 年 10 月 14 日. (学会発表)

(9) 結言 小惑星リュウグウから採取された試料を対象とし、複数のXRF手法を複合的かつ相補的に活用することで、軽元素から重元素までリュウグウの詳細な化学組成を非破壊で解明することに成功した。その結果、既存の炭素質コンドライト隕石との組成的関連が明らかになり、リュウグウの起源を明らかにすることに貢献できた。

分析化学的には本研究により、組成が不均一で微量な固体粉末試料の化学組成を非破壊で定量する技術を開発できた。WD-XRFでは微量かつ非加圧の粉末試料の分析技術を確立した。酸素を定量することで水を含む試料の元素含有率を総合的に把握できることを示した。EDX-XRFでは検出器の窓にグラフェンを使うことで、今まで測ることが難しかった炭素を検量線法で定量し微量粉末試料中の炭素の定量分析技術を開発できた。SR-XRFでは、SPring-8の2つのビームラインにおいて異なるエネルギーの励起X線を用いた相補的な測定を行うことで、32元素を定量の対象とし、そのうち17元素について定量値を得た。いずれのXRFにおいても、非破壊的な方法で実施されたにも関わらず、優れた精確さを持つ分析であったことが実証された。XRFでは、電子線励起のXMA分析に比べて高真空を必要とせず、励起ビームによるダメージが少ない非破壊分析ができる。FP法による今回の定量方法は、水分量を別途把握することなく含水試料の分析が可能で、幅広い地質系試料に適用できるXRF分析の新たな地平をひらくことができた。蛍光X線による軽元素の分析技術の開発は、カーボンニュートラルな世界の実現にも貢献する分析技術であろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yokoyama Tetsuya, Nagashima Kazuhide, Nakai Izumi, .., Abe Yoshinari, Al?on J?r?me, Alexander ConeI M. O 'D., Amari Sachiko, Amelin Yuri, Bajo Ken-ichi、	4. 巻 379
2. 論文標題 Samples returned from the asteroid Ryugu are similar to Ivuna-type carbonaceous meteorites	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/science.abn7850	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 M. Morita, T. Aoyama, H. Nakano, S. Komatani	4. 巻 53
2. 論文標題 Practical Application of Elemental Imaging for Light Elements, Including Oxygen and Fluorine in Industrial Materials by Micro-EDXRF	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advances in X-ray Chemical Analysis	6. 最初と最後の頁 139 144
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 親泊宗一郎, 大屋道則, 阿部善也, 中井 泉	4. 巻 52
2. 論文標題 日本全国土砂データベースによる埼玉県出土縄文土器の産地推定の試み	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 X線分析の進歩	6. 最初と最後の頁 212 230
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhang Ai-Cheng, Kawasaki Noriyuki, Bao Huiming, Liu Jia, Qin Liping, Kuroda Minami, Gao Jian-Feng, Chen Li-Hui, He Ye, Sakamoto Naoya, Yurimoto Hisayoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Evidence of metasomatism in the interior of Vesta	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-020-15049-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kawasaki Noriyuki, Wada Sohei, Park Changkun, Sakamoto Naoya, Yurimoto Hisayoshi	4. 巻 279
2. 論文標題 Variations in initial 26Al/27Al ratios among fine-grained Ca-Al-rich inclusions from reduced CV chondrites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 1~15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2020.03.045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhang Ai-Cheng, Pang Run-Lian, Sakamoto Naoya, Yurimoto Hisayoshi	4. 巻 105
2. 論文標題 The Cr-Zr-Ca armalcolite in lunar rocks is loweringite: Constraints from electron backscatter diffraction measurements	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 1021~1029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2138/am-2020-7260	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 H. Yurimoto
2. 発表標題 Geochemical analysis of Hayabusa2 returned samples
3. 学会等名 2nd Symposium on "Meteoroids, Metors and Meteorites: Messengers from Space" (MetMeSS-2022) Ahmedabad, India) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Yurimoto
2. 発表標題 Geochemistry and Cosmochemistry of Asteroid Ryugu Samples
3. 学会等名 Goldschmidt Conference Goldschmidt2022 (10-15, 2022, Honolulu, USA) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 本間寿 , 阿部善也 , 寺田靖子 , 中井泉 , 冢本尚義
2. 発表標題 リュウグウ小惑星試料のWD-XRF分析
3. 学会等名 X線分析討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森田麻由 , 駒谷慎太郎 , 由井宏治 , 阿部善也 , 寺田靖子 , 中井泉 , 冢本尚義
2. 発表標題 リュウグウ小惑星試料のED-XRF分析
3. 学会等名 X線分析討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿部善也 , 寺田靖子 , 中井泉 , 冢本尚義
2. 発表標題 リュウグウ小惑星試料の高エネルギー放射光蛍光X線分析
3. 学会等名 X線分析討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H.Yurimoto, Hayabusa2-Initial-Analysis Chemistry Team
2. 発表標題 Chemical and Isotopic Characterization of Asteroid Ryugu [#1377]
3. 学会等名 53rd Lunar and Planetary Science Conference (LPSC 2022, Houston, USA), (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H.. Yurimoto.
2. 発表標題 Progress of chemical characterization of asteroid Ryugu samples
3. 学会等名 Hayabusa Symposium 2021 (on line) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Yurimoto
2. 発表標題 Plenary: Age of Asteroid Sample Return.
3. 学会等名 Goldschmidt2020 (Virtual, Global) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 中井 泉、泉 富士夫	4. 発行年 2021年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 308
3. 書名 粉末X線解析の実際 (第3版)	

1. 著者名 中井 泉	4. 発行年 2020年
2. 出版社 ワニブックス	5. 総ページ数 240
3. 書名 元素は語る - 考古化学で読む元素図鑑 -	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	由井 宏治 (Yui Hiroharu) (20313017)	東京理科大学・理学部第一部化学科・教授 (32660)	
研究分担者	塚本 尚義 (yurimoto Naohisa) (80191485)	北海道大学・理学研究院・教授 (10101)	
研究分担者	寺田 靖子 (Terada Yasukoasuko) (90307695)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・分光推進室・主幹 研究員 (84502)	
研究分担者	阿部 善也 (Abe Yoshinari) (90635864)	東京電機大学・工学研究科・助教 (32657)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	森田 麻由 (Morita Mayu)		
研究協力者	本間 寿 (Homma Hisashi)		
研究協力者	駒谷 慎太郎 (Komatani Shintaro)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------