水惑星学創成のためのSTXM分析拠点の形成と応用

Establishment and application of STXM system for the development of aquaplanetology research

071H
2018S1-001

●実験組織：高橋嘉夫[1,2]、河合敬宏[1]、中村智樹[3]、榎戸祐馬[3]、井上皓介[4]、野田夏実[1]、山下翔平[2]、武市泰男[2]、木村正雄[2]、伊規須素子[5]、若林大祐[2]、薮田ひかる[6]、癸生川陽子[7]、諸野祐樹[5]、浦本豪一郎[8]、白石史人[6]、浅野眞希[9]、板井啓明[1]、奥村大河[1]、宮原正明[6]、小野寛太[2]、福士圭介[4]、関根康人[10]

([1]東京大、[2]KEK-PF、[3]東北大、[4]金沢大、[5]JAMSTEC、[6]広島大、[7]横浜国大、[8]高知大、[9]筑波大、[10]東工大・地球生命研)

●実験ステーション(ビームタイム)：BL19A&B (2022年度全体で58日（各期25＋25+8日）)　●課題有効期間：2018/4～2023/3

研究の目的と概略

本S1課題は、科研費・新学術領域研究「水惑星学の創成」（研究代表者：関根康人；研究期間：2017-2021年度）の予算（1.75億円）を建設費用の一部に充ててPFに新設した**BL-19に、走査型透過X線顕微鏡（STXM: Scanning Transmission X-ray Microscopy）を配備**し、**惑星表面の水環境の復元や探査機「はやぶさ２」の帰還試料（小惑星リュウグウ）に関する分析を進めることを主眼**とし、さらに**関連分野（地球惑星科学、環境科学、生命科学、材料科学など）へSTXMを展開することを目指している。**

本課題の背景と成果

背景：本課題は、従来BL-13Aで運用していたPFのCompact STXMについて他装置との競合などで十分なマシンタイムが確保しにくかった一方で、「はやぶさ２」計画などで惑星科学へのSTXMの応用を目指した新学術領域研究「水惑星学の創成」（代表者：関根康人東工大教授；実施期間:2017～2021年度；事後評価A+；なお2022年度も成果とりまとめ用の予算配分は有り）が立上がったことから、その資金も活用し、はやぶさ２がもたらすと期待されたリュウグウ試料への応用などを企図して、BL-19の新設とBL-19AへのSTXMの設置・調整を進め、その応用研究を推進するために提案し採択されたものである。　**特徴**：BL-19の分析拠点の特徴として以下が挙げられる。 (i) STXMとしては、BL-13Aに比べてより広いエネルギー（100-2000 eV）が対応可能となったことから、新たににいくつかの元素の吸収端（Al･SiのK吸収端、SのL吸収端など）が測定可能となった。 (ii) 地球の酸化的な大気による影響を防ぐため、グローブボックスを利用した大気非曝露の実験法を確立し、リュウグウなどへの応用を可能にした。 (iii) 併設されているBL-19Bでは、軟X線領域のXAFSのバルク分析に利用可能な測定装置を整備し、蛍光法と電子収量法の２つの検出法を複合的に利用しながら、STXMで利用する参照試料の分析を進める手法が確立された。 (iv) この他、2021年度にはSTXMのさらなる利便性向上を目指して、新規Fresnel Zone Plate (FZP)の導入と測定システムの改善などを進め、300 nm以下のスペクトルのvisibility向上、利用可能なエネルギー範囲の拡大などを行った。また継続して、コロナ下の実験に対応するために、ユーザーがリモートで操作できる環境を実現し、既に運用に入っており、これによりビームタイムの有効利用や、コロナによる急な実験停止（ユーザーの体調不良など）にも柔軟に対応できるようになった。**このように本S1課題は、 新ビームライン構築とSTXMへの適用法の確立を円滑に進め、ハード・ソフト両面でユーザーフレンドリーなSTXM分析拠点を確立し、当初計画を達成した。**

成果：(i)「はやぶさ２」プロジェクトによる帰還試料リュウグウの分析のための準備を進め、2021年6月からリュウグウ試料の分析を開始した。特に、チャンバー内の汚染低減の工夫や嫌気状態でBL-3AでマイクロXRD分析後にFIB加工を行った後にSTXM分析を行う分析フローシステムの確立と実試料の分析、などを進め、**リュウグウ試料の汚染フリー・嫌気環境での分析環境を実現し、実試料の分析に成功した。**STXMで得られたそれらの結果は、2023年2月に発表されたScience誌のはやぶさ２特集号（図１）に掲載された5つの論文のうち、Nakamura et al. (2023)とYabuta et al. (2023)の2つの論文の成果に大きく貢献している。
(ii) 一方で本S1課題や新学術領域研究「水惑星学の創成」では、STXMの応用を様々な関連分野に広げ、この分野に精通したユーザーを育成することも重要な目的としている。そのため、上記新学術領域研究のネットワークを活かして、STXM未経験である方が関心のある研究者を募り、本S1課題内で実験を進めて貰い、ユーザーの拡大と学生の育成を図った（図２）。

図1. Science誌の「はやぶさ２」の特集号の表紙.

＜岩石中の磁性鉱物が持つ磁場情報の解読＞

1	2019	佐藤雅彦	東大・院理	斜長石中に含まれる離溶磁鉄鉱の成因解明

＜有機物-鉱物-微生物相互作用＞

2	2019	戸田敦紫子、大竹翼、佐藤努	北大・院工	有機物-非晶質シリケイト水和物相互作用の解明 ~セメント化学から紐解く火星の水-鉱物相互作用~
3	2019	長尾誠也、岩井久典	金沢大学 理日本海セ	高分子有機物と岩石との相互作用－表面吸着反応の微視的検討－
4	2019	乙坂重嘉	東大 大海研	沈降粒子中の鉄、マンガン酸化還元化学種の偏在的存在と有機炭素との結合状態の解明
5	2021	襄田歩	筑波大・環境	鉄酸化菌の形成過程の解明
6	2022	春間俊克	北大・院工	植物根圏鉄プラークの解析

＜環境化学、環境修復化学＞

7	2019	奥村大河	東大・院理	原発事故で放出されたセシウム含有シリカ微粒子中の鉄ヤナトリウムの分析
8	2019	橋本洋平	東京農工大	環境中における水ウ素の化学状態に関する研究
9	2020	徳永紀平	JAEA	Ca部分置換パライトを用いた放射性ストロンチウムのその場環境での安定化法の開発

＜地球史研究＞

10	2019	白石史人	広大・地惑	炭酸カルシウムの形成に及ぼす微生物の影響
11	2020	伊規須素子	JAMSTEC	太古代の堆積岩中の微生物の痕跡探索

図2. 本課題で育成したSTXMを使ったX線分析の新規ユーザー

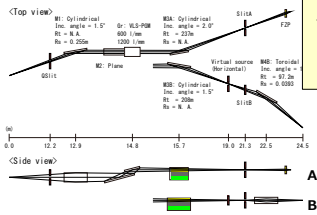
水惑星学創生の支援によって建設されたSTXM@BL-19A

BL-19はSTXMとBulk Soft X-ray XAFSが可能なデュアルブランチビームラインである（振り分けミラーによる切替）

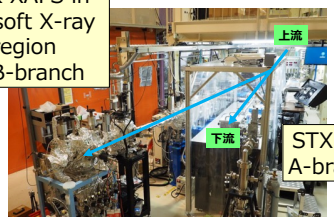
★グレーティングによって単色化されたX線を使用する一般的な軟X線ビームライン

★エネルギー範囲: 90-2000 eV

BL-19 光学系配置概要

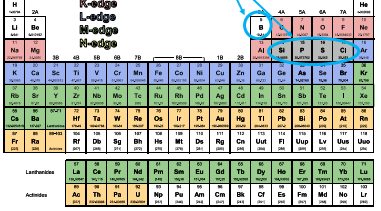


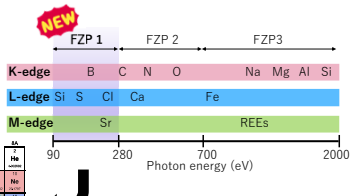
Bulk XAFS in the soft X-ray region at B-branch



STXM at A-branch

BL13A→BL19Aへの新規移設で分析可能に





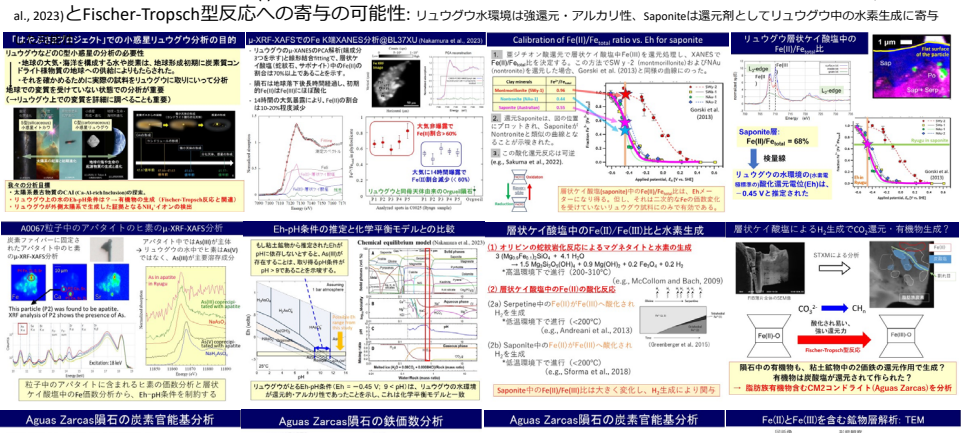
★新規FZPの導入などによって理論的にB→Uまでが分析可能

★特に地球惑星科学において非常に応用性が高い

★他の自然科学分野へも高い応用性

2022年の成果

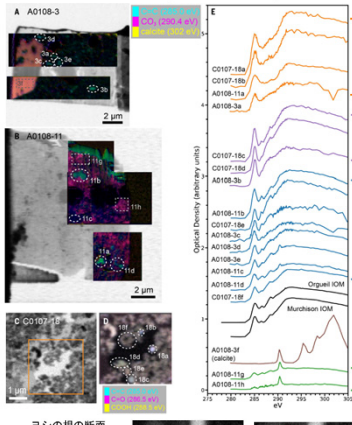
(i) リュウグウ中層状ケイ酸塩のFe価数分析によるリュウグウの水環境推定(Nakamura et al., 2023)とFischer-Tropsch型反応への寄与の可能性: リュウグウ水環境は強還元・アルカリ性、Saponiteは還元剤としてリュウグウ中の水素生成に寄与



(ii) リュウグウ中の有機物が示す多様性とその理解 (Yabuta et al., 2023)

STXM分析などにより、小惑星リュウグウ試料に含まれる有機物の官能基組成を測定した結果、試料中の有機物は、芳香族炭素、脂肪族炭素、ケトン基、カルボキシル基が無秩序に結合した芳香族性の高分子構造からなることが分かった（右図）。このような特徴は、最も始源的なイブナ型炭素質隕石（CIコンドライト）や始原的なミゲイ型炭素質隕石（CMコンドライト）と類似している。一方で、リュウグウの有機物には、グラファイトのような秩序だった構造（STXMのC-K端XANESでは、292 eVのピークで特徴づけられる）は見られなかった。グラファイト様構造は、有機物が高温で加熱・炭化されて生じるので、本論文で測定したリュウグウ有機物が、加熱された隕石グループと異なることは、リュウグウ有機物が母天体内部や天体衝突によって200℃以上の高温には加熱されなかったことを示す。

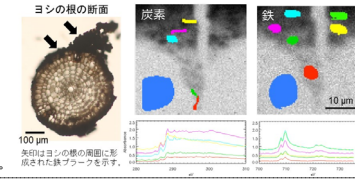
また、nmサイズの球状有機物（ナノグロビュール）や薄く広がった不定形の有機物（diffuse carbon）が、層状ケイ酸塩や炭酸塩に隣接した、あるいは混じり合った状態が見出された。ナノグロビュールは芳香族炭素またはカルボニル炭素に富んでいた。diffuse carbon は、始原的な炭素質隕石に含まれる酸不溶性有機物に化学組成が似ているものの他、結晶性の炭酸塩鉱物ではない、分子状の炭酸塩前駆物質、あるいは炭酸エステルと推測される化合物を含むものが観察された。炭素質隕石中にもナノグロビュールとdiffuse carbonの存在は報告されているが、リュウグウの方が隕石に比べて化学的、形態的に多様性があることが明らかになった。



(ii) ヨシの根の鉄プラークの形成に及ぼす有機物の影響

(Haruma et al., in preparation)

ヨシの根の周辺には、鉄の水酸化物の沈殿（鉄プラーク）が形成されていることが多く、それが有害元素のヨシへの移行を阻止している可能性が指摘されている。炭素および鉄のSTXM分析から、鉄プラーク中にはカルボン酸と芳香族炭素に富んだ有機物が濃集しており、その有機物によって固定化された鉄が最終的にプラー形成をもたらしている可能性がある。



矢印はヨシの根の周囲に形成された鉄プラークを示す。

＜本課題の発表論文＞

1. Nakamura, T.,Matsumoto, M., Amano, K., Enokido, Y., Zolensky, M., Mikouchi, T., Genda, H., Tanaka, S., Zolotov, M., Kurosawa, K. Wakita, S., Takahashi, Y. et al. 2023. Formation and evolution of Cb-type asteroid Ryugu: Direct evidence from returned samples. Science 379, 787.
2. Yabuta, H., Cody, G.D., Engrand, C., Kebukawa, Y., Gregorio, B., Bonal, L., Remusat, L., Stroud, R., Quirico, E., Nittler, L., Hashiguchi, M., Komatsu, M., Okumura, T., Mathurin, J., Dartois, E., Duprat, J., Takahashi, Y., Takeichi, Y., Kilcoyne, D., Yamashita, S. et al., 2023. Macromolecular organic matter in samples of the asteroid (162173) Ryugu. Science 379, 6634.
3. Noguchi, T., Matsumoto, R., Yabuta, H., Kobayashi, H., Miyake, A., Naraoka, H., Okazaki, R., Imae, N., Yamaguchi, A., Kilcoyne, A.D. and Takeichi, Y., 2023. Antarctic micrometeorite composed of CP and CS IDP-like material: A micro-breccia originated from a partially ice-melted comet-like small body. Meteoritics & Planetary Science, 57, 2042-2062.
4. Barosch, J., Nittler, L.R., Wang, J., Alexander, C.M.D., De Gregorio, B.T., Engrand, C., Kebukawa, Y., Nagashima, K., Stroud, R.M., Yabuta, H. and Abe, Y., 2022. Presolar stardust in asteroid Ryugu. The Astrophysical Journal Letters, 935, L3.
5. Sakata, K., Kurisu, M., Takeichi, Y., Sakaguchi, A., Tanimoto, H., Tamenori, Y., Matsuki, A. and Takahashi, Y., 2022. Iron (Fe) speciation in size-fractionated aerosol particles in the Pacific Ocean: The role of organic complexation of Fe with humic-like substances in controlling Fe solubility. Atmospheric Chemistry and Physics, 22, 9461-9482.
6. Arakawa, M., Kishimoto, M., Nakanishi, Y., Mita, K. and Takenaka, M., 2022. Spatial inhomogeneity of chain orientation associated with strain-induced density fluctuations in polyethylene. Polymer Journal, 54, 243-248.
7. Barosch, J., Nittler, L.R., Wang, J., Alexander, C.M.D., De Gregorio, B.T., Engrand, C., Kebukawa, Y., Nagashima, K., Stroud, R.M., Yabuta, H. and Abe, Y., 2022. Presolar stardust in asteroid Ryugu. The Astrophysical Journal Letters, 935(1), p.L3.
8. Sakuma, H., Morida, K., Takahashi, Y., Fukushi, K., Noda, N., Sekine, Y. and Tamura, K., 2022. Synthesis of ferrian and ferro-saponites: Implications for the structure of (Fe, Mg)-smectites formed under reduced conditions. American Mineralogist, 107(10), pp.1926-1935.
9. Igisu, M., Takahashi, Y., Uematsu, K., Takeichi, Y., Ueno, Y. and Takai, K., 2022. STXM-XANES analyses of carbonaceous matter in seafloor hydrothermal deposits from the~ 3.5 Ga Dresser Formation in the North Pole area, Western Australia. Geochemical Journal, 56(4), pp.129-133.
10. Suga, H., Suzuki, K., Usui, T., Yamaguchi, A., Sekizawa, O., Nitta, K., Takeichi, Y., Ohigashi, T. and Takahashi, Y., 2021. A new constraint on the physicochemical condition of Mars surface during the Amazonian Epoch based on chemical speciation for secondary minerals in martian nakhlites. Minerals, 11(5), p.514.
11. Noda, N., Yamashita, S., Takahashi, Y., Matsumoto, M., Enokido, Y., Amano, K., Kawai, T., Sakuma, H., Fukushi, K., Sekine, Y. and Nakamura, T., 2021. Anaerobic Microscopic Analysis of Ferrous Saponite and Its Sensitivity to Oxidation by Earth's Air: Lessons Learned for Analysis of Returned Samples from Mars and Carbonaceous Asteroids. Minerals, 11(11), p.1244.
12. Kitajima, T., Fukushi, K., Yoda, M., Takeichi, Y. and Takahashi, Y., 2020. Simple, Reproducible synthesis of pure monohydrocalcite with low Mg content. Minerals, 10(4), p.346.
13. Noguchi, T., Takase, M., Matsumoto, R., Kebukawa, Y., Suga, H., Kondo, M., Takahashi, Y., Takeichi, Y. and Yabuta, H., 2020. An Another Protocol to Make Sulfur Embedded Ultrathin Sections of Extraterrestrial Small Samples. Life, 10(8), p.135.
14. Shiraishi, F., Omori, T., Tomioka, N., Motai, S., Suga, H. and Takahashi, Y., 2020. Characteristics of $CaCO_3$ nucleated around cyanobacteria: Implications for calcification process. Geochimica et Cosmochimica Acta, 285, pp.55-69.
15. 14. Harano, T., Takeichi, Y., Usui, M., Arai, Y., Murao, R., Negi, N. and Kimura, M., 2020. Observation of Distribution of π-Orbital-Oriented Domains in PAN-and Pitch-Based Carbon Fibers Using Scanning Transmission X-ray Microscopy. Applied Sciences, 10(14), p.4836.
16. Kebukawa, Y., Zolensky, M.E., Ito, M., Ogawa, N.O., Takano, Y., Ohkouchi, N., Nakato, A., Suga, H., Takeichi, Y., Takahashi, Y. and Kobayashi, K., 2020. Primordial organic matter in the xenolithic clast in the Zag H chondrite: Possible relation to D/P asteroids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 271, pp.61-77.
17. Harano, T., Takeichi, Y., Usui, M., Arai, Y., Murao, R., Negi, N. and Kimura, M., 2020. Observation of Distribution of π-Orbital-Oriented Domains in PAN- and Pitch-Based Carbon Fibers Using Scanning Transmission X-ray Microscopy. Applied Sciences, 10(14), p.4836.
18. Okumura, T., Yamaguchi, N., Suga, H., Takahashi, Y., Segawa, H. and Kogure, T., 2020. Reactor environment during the Fukushima nuclear accident inferred from radiocaesium-bearing microparticles. Scientific reports, 10(1), pp.1-9.
19. Adachi, K., Sedlacek III, A.J., Kleinman, L., Springston, S.R., Wang, J., Chand, D., Hubbe, J.M., Shilling, J.E., Onasch, T.B., Kinase, T., Sakata, K., Takahashi, Y., et al. 2019. Spherical tarball particles form through rapid chemical and physical changes of organic matter in biomass-burning smoke. Proceedings of the National Academy of Sciences, 116(39), pp.19336-19341.
20. Shiraishi, F.,Matsumura, Y., Chihara, R., Okumura, T., Itai, T., Kashiwabara, T., Kano, A., and Takahashi, Y. (2019) Depositional processes of microbially colonized manganese crusts, Sambe hot spring, Japan. Geochim. Cosmochim. Acta 258, 1-18.
21. Foggiatto, A.L., Takeichi, Y., Ono, K., Suga, H., Takahashi, Y., Fusella, M.A., Dull, J.T., Rand, B.P., and Sakurai, T., 2019. Study of local structure at crystalline rubrene grain boundaries via scanning transmission X-ray microscopy. Organic Electronics, 74, 315-320.
22. Foggiatto, A. L., Suga, H., Takeichi Y., Ono K., Takahashi Y., Kutsukake K., Ueba T., Kera S., Sakurai T., (2019) Dependence of substrate work function on the energy-level alignment at organic–organic heterojunction interface., Japanese Journal of Applied Physics, 58 (2019) SBBG06, 1-8.
23. Y. Kebukawa, M. Ito, M. E. Zolensky, R. C. Greenwood, Z. Rahman, H. Suga, A. Nakato, Q. H. S. Chan, M. Fries, Y. Takeichi, Y. Takahashi, K. Mase, and K. Kobayashi, A novel organic-rich meteoritic clast from the outer solar system, Sci Rep. 9 (2019) 3169.
24. Q. H. S. Chan, A. Nakato, Y. Kebukawa, M. E. Zolensky, T. Nakamura, J. A. Maisano, M. W. Colbert, J. E. Martinez, A. L. D. Kilcoyne, H. Suga, Y. Takahashi, Y. Takeichi, K. Mase, and L. P. Wright, Heating experiments of the Tagish Lake meteorite: Investigation of the effects of short-term heating on chondritic organics, Meteoritics and Planetary Science, 54 (2019) 104-125.
25. G. Uramoto, Y. Morono, N. Tomioka, S. Wakaki, R. Nakada, R. Wagai, K. Uesugi, A. Takeuchi, M. Hoshino, Y. Suzuki, F. Shiraishi, S. Mitsunobu, H. Suga, Y. Takeichi, Y. Takahashi, and F. Inagaki, Significant contribution of subseafloor microparticles to the global manganese budget, Nature Commun., 10 (2019) 400.
26. Chan, Q.H., Nakato, A., Kebukawa, Y., Zolensky, M.E., Nakamura, T., Maisano, J.A., Colbert, M.W., Martinez, J.E., Kilcoyne, A.D., Suga, H. and Takahashi, Y., 2019. Heating experiments of the Tagish Lake meteorite: Investigation of the effects of short-term heating on chondritic organics. Meteoritics & Planetary Science, 54(1), pp.104-125.