

●実験組織: 高橋嘉夫<sup>1,2</sup>、河合敬宏<sup>1</sup>、大野智洋<sup>1</sup>、中村智樹<sup>3</sup>、松本恵<sup>3</sup>、山下翔平<sup>2</sup>、福土圭介<sup>4</sup>、伊規須素子<sup>5</sup>、柏原輝彦<sup>5</sup>、藪田ひかる<sup>6</sup>、

粟生川陽子<sup>7</sup>、諸野祐樹<sup>5</sup>、白石史人<sup>6</sup>、三宅亮<sup>1</sup>、奥村大河<sup>1</sup>、宮原正明<sup>6</sup>、蓑田歩<sup>8</sup>、関根康人<sup>7</sup>

(<sup>1</sup>東京大、<sup>2</sup>KEK-PF、<sup>3</sup>東北大、<sup>4</sup>金沢大、<sup>5</sup>JAMSTEC、<sup>6</sup>広島大、<sup>7</sup>東工大、<sup>8</sup>筑波大)

●実験ステーション(ビームタイム): BL19A&B (2023年度全体で58日(各期9.5+9+8日)) ●課題有効期間: 2023/4~2026/3



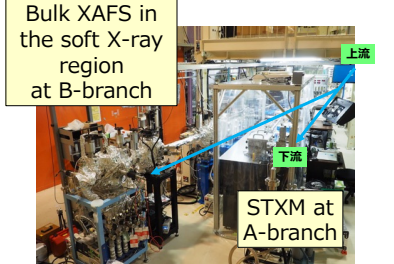
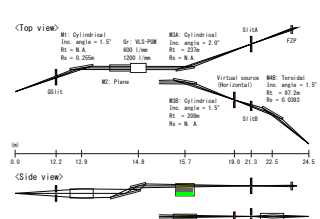
研究の概要

本S2課題では、科研費・新学術領域研究「水惑星学の創成」(2017-2021年度) およびPFのS1課題「水惑星学創成のためのSTXM分析拠点の形成と応用」(2018~2022年度) などによる支援を得て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たこれまでの実績(Nakamura et al., 2023, Science; Yabuta et al., 2023, Science)を基盤として、さらなるリュウグウ試料の分析および関連する宇宙化学的課題や地球を含めた惑星系でのアストロバイオロジー・生命進化研究へSTXMを応用することを主眼とし、さらに関連分野(地球惑星科学、環境科学、生命科学、材料科学などを含む)へSTXMを展開することを旨としている。

リュウグウ試料については、初期分析の期間を終え、2022年7月から公募研究に移行しているため、その公募研究への採択で分配されたリュウグウ試料の分析を進めた。また関連する炭素質コンドライト隕石、地球の始生代の試料、微生物活動に関わる試料などの分析を進めた。特にリュウグウがCコンドライトよりも黒い理由の解明(Amano et al., 2023)、リュウグウの水質変成でできた初期の非晶質物質の分析(Inoue et al., 2023)、気固界面での炭酸カルシウムの生成(Shiraishi et al., 2023)、Zag隕石中の有機物の分析(Kebukawa et al., 2023)、有機物の進化に関わるリュウグウ母天体の水質(Eh-pH条件など)の推定(Hayabusa-2023シンポジウム招待講演)などの多彩な成果が得られた。

今後は、BL-19AのSTXMで利用可能になった蛍光法や電子収量法を用いた高感度分析や表面分析などを利用し、さらなる新たな応用研究を展開していく。またSTXM-XANESによる局所化学種分析の結果を理解する上で、同じエネルギー範囲のバルクXAFSが得られるBL-19Bの利用も非常に重要であり、これらを利用した研究展開についても触れたい。

BL-19光学系配置概要



研究の進捗状況 1 (リュウグウ関連)

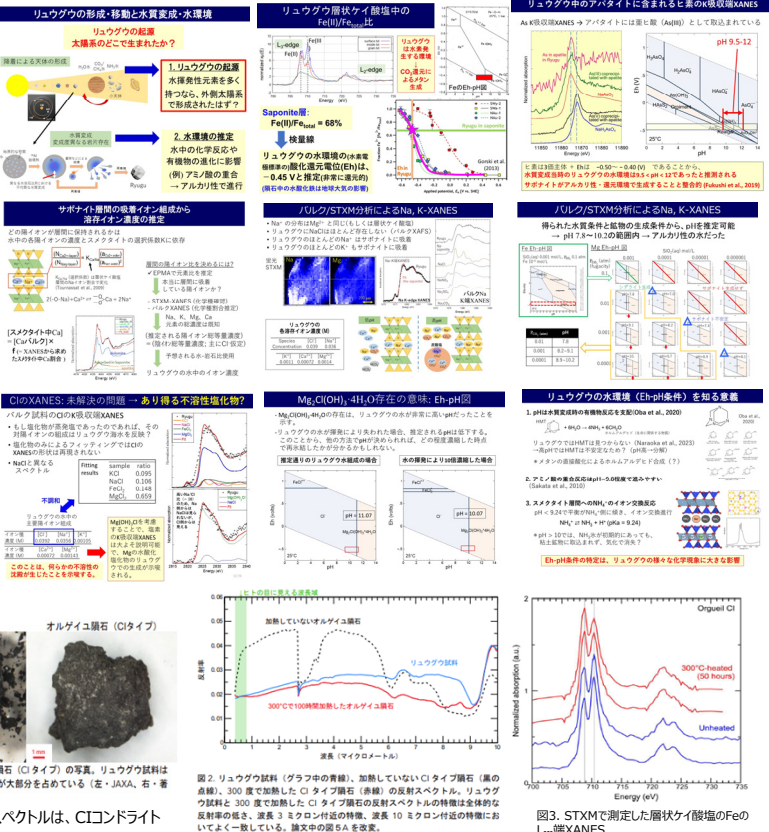
リュウグウ試料については、公募で獲得した試料について多彩な分析を行っており、多くの成果が得られつつある。その際BL-19Bの軟X線領域のバルクのXANES分析も有効に活用し、新たな知見が得られている。特に重要な成果として、以下の2つを挙げる。

【成果1】(1) リュウグウ母天体の水質変成時のEh-pH条件の推定

小型小惑星リュウグウの母天体は揮発性元素に富み、液体の水が豊富に存在したと考えられており、地球上の水や有機物の起源を考える上で重要な研究対象である。水は周囲の鉱物にさまざまな変質を引き起こし、その結果、スメクタイト(サポナイト)や蛇紋岩などの層状ケイ酸塩がリュウグウの主な構成鉱物となった(Namamuro et al., 2023)。この過程で、リュウグウ母天体の有機物も化学反応を起こし、多種多様な有機物が合成された(Naraoka et al., 2023)。特に、水中での有機物の化学反応生成物、水のpHや酸化還元電位(Eh)に依存するため、水質変質時の水環境の情報を得ることは重要である。本研究では、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、炭素(C)を含む様々な元素の化学種を、走査型透過X線顕微鏡(STXM; BL-19Aで実施)と、リュウグウ母天体内の水環境に関する軟X線領域のバルク線吸収近傍構造(XANES; BL-19Bで実施)分析を用いて調べた。STXMの検出限界以下の元素については、Spring-8とPFで新たに開発された走査型蛍光X線顕微鏡(SFXM)を用いた。サポナイト中の鉄酸化状態やサポナイト層間の化学組成は、リュウグウの水質変成を決定するため、これらの元素の定量は特に重要である。そこで、サポナイトの八面体構造中のFe(II)/Fe(III)比をSTXMで測定した。実験室での実験に基づくと、pH=7でEhが-0.47から-0.66(V)の範囲に対応する天然のFe-bearingサポナイトのジチオニド還元は、Fe(II)/Fe<sub>total</sub>比が0.55付近を示した。ジチオニドによる不完全還元は、Fe(II)-bearingサポナイトが強い還元剤であることを明らかにした。Gorski (2013)のノントナイトのFe(II)/Fe<sub>total</sub>比とEhの関係を用いて、STXMで測定されたFe(II)/Fe<sub>total</sub>比が0.68より大きいことは、Ehが-0.45(V)以上であることを示している。一方、サポナイトの層構造は負電荷を帯びているため、水質変質時の水環境の陽イオンがサポナイト層間に吸着する。この場合、どの陽イオンが層間に保持されるかは、共存する水相中の各種陽イオンの濃度と選択係数に依存する。したがって、水質変質時の水層中の陽イオン組成は、各種分析法で求めた層間陽イオン比から推定することができる。このプロセスでは、Na、K、Caのスペーシングを濃縮し、層間に保持されるフラスクを求めた。サポナイト中のAl含有量を比較することにより、層間中のMg含有量を推定することができる。これらの陽イオンの含有量と共存シリカなどを仮定して、MgのEh-pHダイアグラムを作成した。リュウグウ粒子の層間領域に広く分布するサポナイトとドロイトの存在を説明できるpH範囲を推定した。この方法で推定されたpH範囲はpH7.8から10であった。この範囲はやや広いが、Nakamura et al. (2022)で示唆された結果と一致している。Ehが-0.45(V)前後であること、上記で推定したpHがアルカリ域であることの組み合わせから、リュウグウの水質還元性が高いことがわかり、平衡状態を仮定すればH<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>が存在したと推定された。このようなアルカリ性条件は、アミノ酸の重合や核酸塩基の生成に有利である(Kitadai and Maruyama, 2018)。

【成果2】(2) RyuguおよびCコンドライトの黒色の考察

はやぶさ2探査機によって、炭素質小惑星リュウグウ(図1)の研究が進められ、含水小惑星の物理化学的環境が明らかになった。これらの分析手法の1つとして、PFのBL-19Aと共に鉄(Fe)の価数分析のために用いた。これまでの分析から、リュウグウ試料は加熱した炭素質コンドライト(CI)に類似していることが判明したが、「リュウグウ」の試料と炭素質コンドライトの反射スペクトルは一致しなかった(図2)。ここでは、Orgueil隕石(Cコンドライト)を300°Cでの還元条件下で加熱することにより、地上風化生成物の脱水とFeの還元が起る(図3)。Ryuguサンプルの反射スペクトルが再現されると考えられた。CIの地球落下後の酸化環境での風化は、リュウグウ試料とCIの間のスペクトルの違いを説明するものであり、小惑星リュウグウと収集されたCコンドライト隕石試料の間の違いを説明すると思われる宇宙風化よりも影響がはるかに大きい。この研究では、太陽系中最も原始的な天体であるCコンドライト母天体の実際のスペクトルは、Cコンドライト母天体のスペクトルよりもはるかに暗く、紫外可視の波長領域で平坦な特徴を持つスペクトルであることが示された。

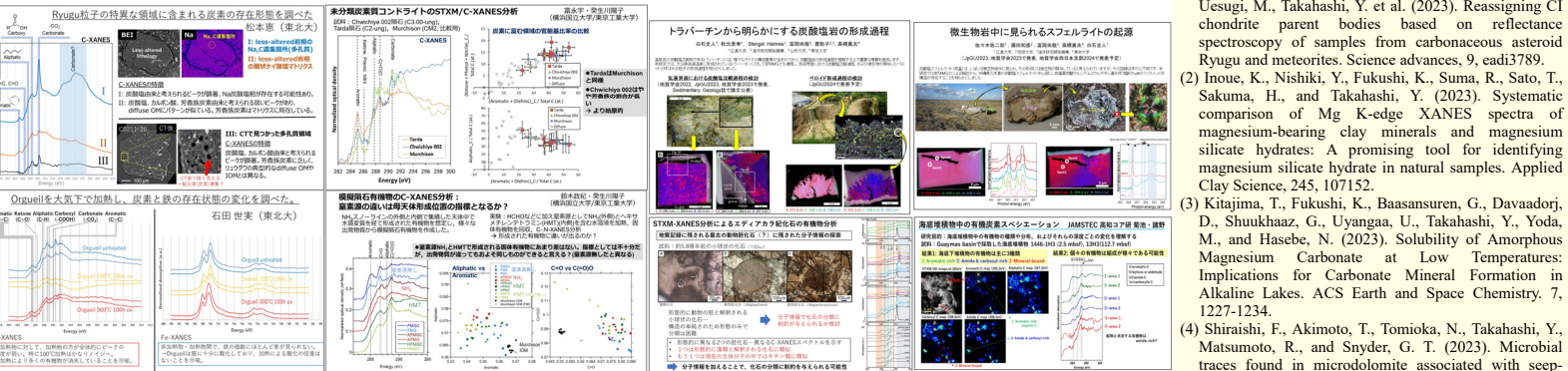


研究の進捗状況 2 (隕石化学・地球史・地球微生物学)

本研究では、「はやぶさ2」プロジェクトで得られた小惑星リュウグウ帰還試料の分析をさらに進めると共に、惑星表面や地球史において重要な様々な水-鉱物-有機物-生命相互作用に焦点を当て、STXMなどを用いた素過程解明に基づく地球惑星科学を展開することを旨としており、以下に示すような隕石化学・地球史・地球微生物学に関する多様な研究を展開している。

<本課題の発表論文>

(1) Amano, K., Matsuoka, M., Nakamura, T., Kagawa, E., Fujioka, Y., Potin, S. M., Hiroi, T., Tatsumi, E., Milliken, R. E., Quirico, E., Beck, P., Brunetto, R., Usugi, M., Takahashi, Y. et al. (2023). Reassigning CI chondrite parent bodies based on reflectance spectroscopy of samples from carbonaceous asteroid Ryugu and meteorites. Science advances, 9, eadi3789. (2) Inoue, K., Nishiki, Y., Fukushi, K., Suma, R., Sato, T., Sakuma, H., and Takahashi, Y. (2023). Systematic comparison of Mg K-edge XANES spectra of magnesium-bearing clay minerals and magnesium silicate hydrates: A promising tool for identifying magnesium silicate hydrate in natural samples. Applied Clay Science, 245, 107152. (3) Kitajima, T., Fukushi, K., Baasansuren, G., Davadorj, D., Shuukhaaz, G., Uyangaa, U., Takahashi, Y., Yoda, M., and Hasebe, N. (2023). Solubility of Amorphous Magnesium Carbonate at Low Temperatures: Implications for Carbonate Mineral Formation in Alkaline Lakes. ACS Earth and Space Chemistry, 7, 1227-1234. (4) Shiraishi, F., Akimoto, T., Tomioka, N., Takahashi, Y., Matsumoto, R., and Snyder, G. T. (2023). Microbial traces found in microdolomite associated with seep-related shallow gas hydrate. Frontiers in Earth Science, 11, 1188142. (5) Shiraishi, F., Akimoto, T., Tomioka, N., Motai, S., and Takahashi, Y. (2023). Formation processes of paper-thin raft and coated bubble: Calcium carbonate deposition at gas-water interface. Sedimentary Geology, 456, 106514. (6) Kebukawa, Y., J. Mathurin, E. Dartois, A. Dazzi, A. Deniset-Besseau, J. Duprat, L. Remusat, T. Noguchi, A. Miyake, Y. Igami, M. V. Paolletti, M. E. Zolensky, C. Eyraud, C. Sandt, F. Borondics, S. Yamashita, D. Wakabayashi, Y. Takeichi and Y. Takahashi. Complex mixture of organic matter in a xenolithic clast from the Zag meteorite revealed by coordinated analyses using AFM-IR, NanoSIMS and STXM/XANES. Icarus, 400, 115582 (2023).



蛍光法・電子収量法によるSTXMの高度化

これまでBL-19Aで展開してきたSTXMは、集光ビームに対して主に透過法により測定を行っていた。このような場合、試料の厚さ方向の積分値のシグナルが得られることになり、これは表面の変質の影響を受けず、バルク情報を得るといって大きな利点を持つが、(cf. PEEMでは変質の影響を受け易い)、表面で起きる反応やより微量な元素を見る場合には、電子収量法や蛍光法による検出法が有効と考えられ、今後これらの応用を進めたい。これらの方法では、FIBによる試料の加工も不要になるため、試料ダメージが低減した分析が可能になるというメリットもある。これらを本研究で扱う様々な試料に今後適用したい。

