

小惑星「リュウグウ」試料の 化学組成・同位体分析

横山 哲也
Yokoyama Tetsuya

1. はやぶさ 2 と小惑星リュウグウ

地球や生命がどのように誕生し、進化してきたのか。これは多くの人々が抱く普遍的疑問である。隕石等の地球外物質は、この謎の解明に欠かせない重要な試料であるが、隕石は発生源の天体が必ずしも分かっておらず、しかも地球落下時に落下地点の物質が付着したり、風化等の影響を受けてしまう。一方、地球外の天体から試料を直接持ち帰るサンプルリターンでは、明確な目標天体から最小限の汚染で試料を採取し、地球上の研究施設で詳細な分析ができるという利点がある。しかし、コスト面や技術的困難さから、これまで成功したサンプルリターンは、月試料を採取したアポロ計画とルナ計画、彗星から噴出した微粒子を採取したスターダスト計画等、わずか数例である。2003年に打ち上げられたJAXAの探査機「はやぶさ」は、世界初の小惑星サンプルリターン計画として注目されたが、試料採取装置が予定された動作を行わなかったため、回収された試料のほとんどが粒径100 μm 以下の微粒子で、その総重量は0.01 mg以下であった¹⁾。

はやぶさの後継機である「はやぶさ2」は、水と有機物を含むC型小惑星「リュウグウ」に着陸・試料採取することを目的とし、2014年12月3日に種子島宇宙センターから打ち上げられた。特に、初代はやぶさでは実現できなかった、一定の大きさを持つ岩片試料を採取することが大きな目標であった。2018年6月、リュウグウに到達したはやぶさ2は約8か月の近接運用を行った後、2019年2月に1回目の着陸と表面試料の採取を行った。ここで採

取された試料はサンプルキャッチャーのA室に格納された。同年7月には、インパクターを衝突させて作った人工クレーター付近から2回目の試料採取を行い、試料をサンプルキャッチャーC室に格納した。このC室試料はリュウグウ内部物質を含むことが期待されている。2019年末にリュウグウを離れたはやぶさ2は、約1年後の2020年12月に地球に到達し、リュウグウ試料の入ったカプセルを分離した。日本から派遣されたJAXAカプセル回収チームは、12月6日、オーストラリアのウーメラ砂漠でカプセルを発見・回収することに成功した。現地施設においてガス成分の採取・分析を行った後²⁾、カプセルは特別機で日本に空輸され、2日後の12月8日にはサンプルが保管されるJAXA相模原キャンパスの地球外試料キュレーションセンターに到着した。施設内に設置されたリュウグウ試料専用のクリーンチャンバーでサンプルコンテナを開封したところ、想定を大きく上回る5.4 gもの物質が確認された。このように、C型小惑星の試料を地球に持ち帰るといふはやぶさ2のミッションは大成功に終わったが、それは同時に、リュウグウ試料を詳細に分析するという次の大きなタスクが始まった瞬間でもあった。

2. リュウグウ試料の初期分析

リュウグウ試料の分析は、その役割や目的に応じていくつもの段階に分かれている。その第一段階として、試料到着後の半年間、JAXAでPhase-1キュレーションが行われた。キュレーションとは、試料

をデータベース化し保管する作業であるが、保管試料の一部を研究者に供給する作業も含まれる。Phase-1 キュレーションでは、非破壊的分析によりリュウグウ試料の大まかな物理的・化学的特徴が明らかにされ³⁾、サイズの大きな粒子を中心にカタログ作りが行われた⁴⁾。その後、2021年6月から6チームによる1年間の初期分析が始まり、筆者はChemistry Teamの副リーダーとして初期分析に参加した。本稿では筆者が統括したリュウグウ全岩試料の化学組成・同位体組成分析について紹介する。

2021年6月上旬、2つのリュウグウ試料が筆者の所属する東京工業大学に到着した。これらは直径1 mm以下の小片からなる「集合体試料」であり、キャッチャーA室に回収されたリュウグウ表面試料A0107 (31 mg)、及び人工クレーター付近から回収されたC室の試料C0108 (33 mg)の2種類である。分析の大まかな流れを図1に示す。まず、A0107から小片10粒を選別し、1粒ずつフィルムに封入した。これらの粒子は(株)堀場製作所におけるラマン分光分析、微細部X線分析、大型放射光施設SPring-8における高エネルギー蛍光X線分析等を経て、最終的にUCLAにおいて酸素同位体分析が行われた。残りのA0107試料(27 mg)に別の初期分析チームから提供された集合体試料A0106(1.6 mg)を混合して粉末化し、以下に示す湿式化学分析を実施した。一方、C0108試料はすべて粉末化され、そのうち24 mgを専用のホルダーに封入した。この試料を用いて堀場製作所、(株)リガク、及びSPring-8において蛍光X線分析を行い、全岩化学組成(元素存

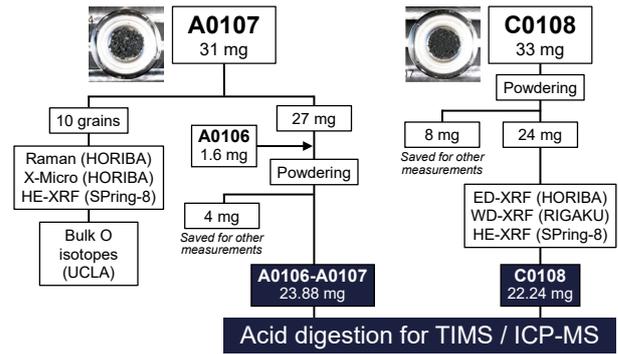


図1 Chemistry Teamで実施した分析のフローチャート

Raman, X-Micro, HE-XRF, ED-XRF, WD-XRFはそれぞれラマン分光分析、微細部X線分析、高エネルギー蛍光X線分析、エネルギー分散蛍光X線分析、波長分散蛍光X線分析。リュウグウ試料の写真は文献4)より

在度)を決定した。分析後、試料はホルダーから回収され、湿式化学分析に用いられた。

湿式化学分析では、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)による元素存在度測定、並びに表面電離型質量分析計(TIMs)及びマルチコレクター型ICP-MSを用いた同位体比測定が行われた。これらの機器分析に先立ち、東工大に設置された地球外試料分析用クリーンルームで試料の前処理を行った。まず粉末試料にフッ化水素酸、硝酸等を加えてホットプレートで加熱することで試料を分解し、均質溶液を作成した。この溶液の一部を東工大に設置された四重極型ICP-MSに導入してリュウグウ試料の元素存在度を測定した。次に、残った試料溶液をイオン交換樹脂及び抽出クロマトグラフィ樹脂に通し、同位体分析のための元素分離を行った。貴重なリュウグウ試料から可能な限り多くの情報を取り出すため、ここでは図2に示す5段階の多元素分離プロセ

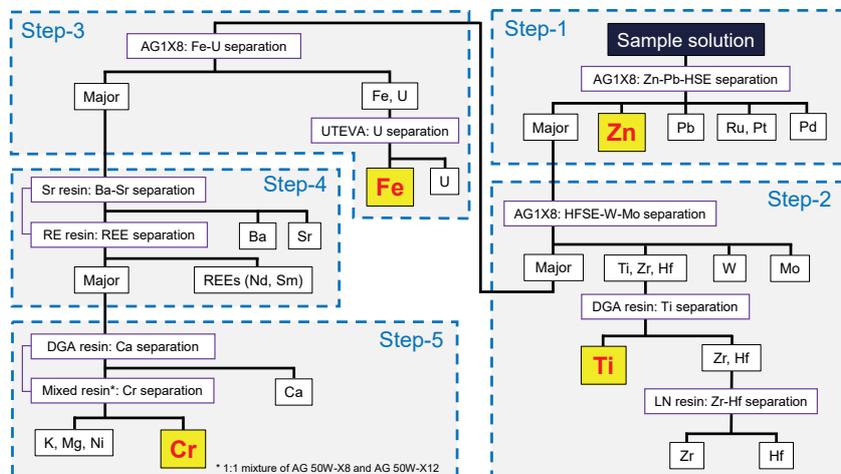


図2 5段階の多元素化学分離プロセス

太字は本稿で同位体組成を報告する元素

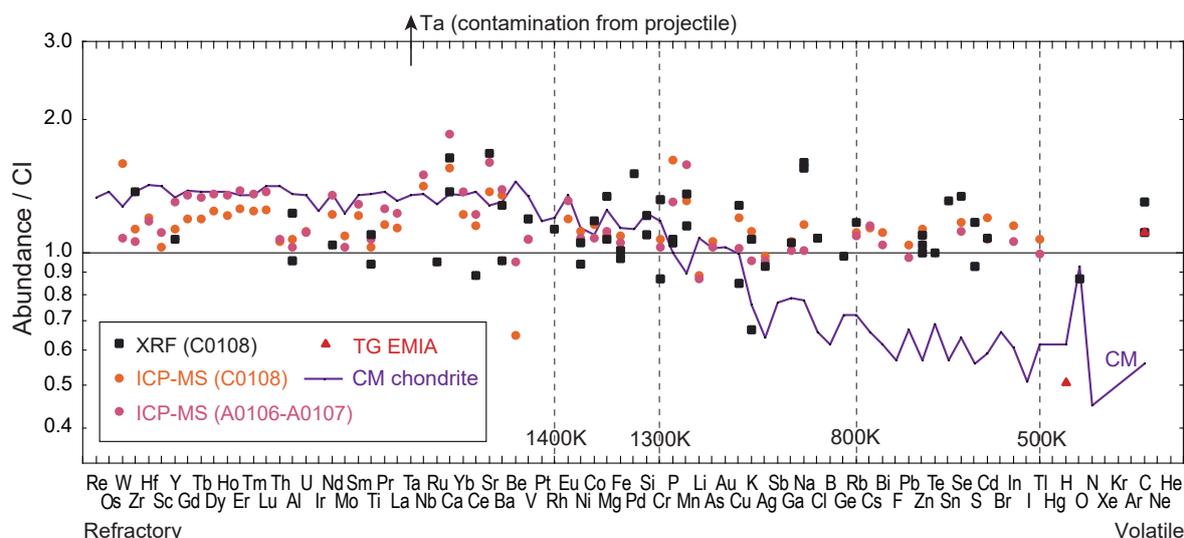


図3 CIコンドライトに規格化したリュウグウ全岩の元素存在度（文献5）を改変

TG EMIAは熱重量分析及び燃焼質量分析により求めた水素及び炭素存在度。なお、Taはリュウグウにおける試料採取時に発射された弾丸からの汚染があったため、図の範囲を超えて高い存在度を示した

スを立ち上げ、15種類を超える元素を試料溶液から単離した。化学分離された元素のうち、Cr, Sr, Pbについては東工大のTIMSを用いて同位体分析を行った。その他の元素に関しては、Chemistry Teamに所属する国内外の共同研究者が分析を担当した。例えばTiは東京大学のMC-ICP-MS, Baは国立科学博物館のTIMS, Feはシカゴ大学のMC-ICP-MS, Niはミュンスター大学のMC-ICP-MS, Ca・Cu・Znはパリ・シテ大学のMC-ICP-MS, Moはメリーランド大学のMC-ICP-MS, Nd・Smはカーネギー研究所のTIMS, 等である。この他、コペンハーゲン大学, アリゾナ州立大学, チューリッヒ工科大学, カリフォルニア大学デービス校の研究者が同位体分析に携わっている。

3. リュウグウ試料の元素存在度

リュウグウ試料の全岩元素存在度分析の結果を図3に示す⁵⁾。この図の縦軸はリュウグウの元素存在度をCIコンドライトの元素存在度⁶⁾で規格化した値を示している。一方、横軸は元素を凝縮温度の順に並べたものであり、左の元素ほど凝縮しやすく（難揮発性）、右の元素ほど蒸発しやすい（揮発性）という特徴を持つ。一部の例外や多少のばらつきはあるが、リュウグウ全岩試料は難揮発性元素から揮発性元素まで、CIコンドライトに似た元素存在度を

持つことが見て取れる。CIコンドライトとはイヴナ隕石に代表される炭素質隕石グループを指し、これまで9個見つかっている。CIコンドライトはC・N・希ガス・Li等の一部元素を除き、太陽光球と同じ元素存在度を示すが、このような特徴を持つ隕石は地球に約70000個存在する全隕石の中で、CIコンドライトだけである。図3にはイヴナ型とは別の炭素質隕石グループであるCMコンドライトの値もプロットされているが、リュウグウとは異なり、凝縮温度が1300K以下になると元素存在度が急激に減少し、CIコンドライトと比較して（すなわち、太陽光球と比較して）揮発性元素の損失が起きている。このような揮発性元素の損失はCM以外の炭素質隕石でも共通しており、CIコンドライトよりも揮発性元素に富む隕石は基本的に存在しない。

太陽は太陽系全質量の99%以上を占めているため、第一次近似的には、太陽光球の元素存在度は太陽系の平均化学組成を表していると考えて良い。隕石は太陽系の極めて初期段階において形成した様々な小天体のかけらである。したがって、CIコンドライトを除くほとんどの隕石が太陽光球と異なる元素存在度を持つということは、小天体の形成段階で何らかの元素分別が生じたことを意味している。特に、多くの隕石に見られる揮発性元素の欠乏は、熱的プロセス（例えば太陽による加熱）により、小天体の原材料物質から揮発性元素が蒸発したことを示

峻する。一方で、揮発性物質の損失が起きていない CI コンドライトやリュウグウは、そのような熱プロセスを経験しなかったと考えられる。この観察事実は、CI コンドライトやリュウグウの元となる小天体が、太陽による加熱を受けない太陽系の外縁部において形成したことを意味している。揮発性元素の損失を受けておらず、なおかつ地球物質の汚染をほとんど受けていないリュウグウ試料は、人類が手にした地球外物質の中で最も始原的であると言える。

リュウグウ試料は CI コンドライトに似た元素存在度パターンを持つが、実際には多くの元素に関し、CI コンドライトより約 10% 高い存在度を持つ (図 3)。その一方で、リュウグウは CI コンドライトと比較して O が約 10%、H が約 50%、欠乏している。Chemistry Team がリュウグウ及び CI コンドライト (イヴナ隕石) の岩片を用いて熱重量分析したところ、両者の有機物水素及び含水鉱物の構造水については存在度に大きな違いはなかったが、含水鉱物の層間水存在度に大きな違いがあることが分かった (リュウグウ: 0.30 wt%, イヴナ隕石: 6.58 wt%)⁵⁾。すなわち、リュウグウに見られる O 及び H の欠乏は層間水の欠乏が原因であり、このことが O・H 以外の元素存在度が CI コンドライトより富む結果を導いたと考えられる。では、なぜ CI コンドライトには層間水が存在するのだろうか。イヴナ隕石は地球に落下してから 80 年以上が経過しており、他の著名な CI コンドライトであるオルゲイユ隕石やアレー隕石が落下したのは 19 世紀のことである。これらの隕石は博物館で厳重に保管されてきたが、大気中の水蒸気が含水鉱物に吸着し、層間水となったのであろう。水蒸気の吸着は構成鉱物の二次的な反応を引き起こし、CI コンドライトが元々持っていた情報を上書きする可能性がある。その意味で、はやぶさ 2 が持ち帰ったリュウグウ物質は小惑星本来の姿をとどめる極めて貴重な試料であると言える。

4. リュウグウ試料の同位体組成

リュウグウと CI コンドライトの類似性は、同位体比の分析結果からも支持される⁵⁾。図 4a は種々の隕石とリュウグウの Ti 及び Cr の同位体比をプロットしたものである。この図における $\epsilon^{50}\text{Ti}$ 及び

$\epsilon^{54}\text{Cr}$ 値は、各試料の $^{50}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ 及び $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比について、標準試料からの偏差を 10000 分率 (‰) で表したものである。図 4a を見ると、 $\epsilon^{50}\text{Ti}$ 及び $\epsilon^{54}\text{Cr}$ が正の値を示す隕石群と、両者が負の値を示す隕石群の 2 つに大別されることが分かる。前者は主として炭素質コンドライトに代表される隕石群であり、CC (Carbonaceous Chondrite) グループと呼ばれている。後者は炭素質コンドライト以外の隕石が属しており、NC (Non-carbonaceous Chondrite) グループと呼ばれている。この図でリュウグウは CC グループの領域にプロットされ、CI コンドライトに類似した値を示しており、両者が近親関係にあることが支持される。このようなリュウグウと CI コンドライトの同位体的類似性は、O⁵⁾、Ca⁷⁾、Fe⁸⁾、Cu⁹⁾、Zn⁹⁾ でも確認された。

図 4a の CC と NC との間には隙間があるが、これは初期太陽系において両グループが生まれた領域を木星が空間的に分断したため、と考えられている¹⁰⁾。この説が正しければ、揮発性元素に富むリュウグウや CC 隕石は木星の外側で生まれ、一方、地球や

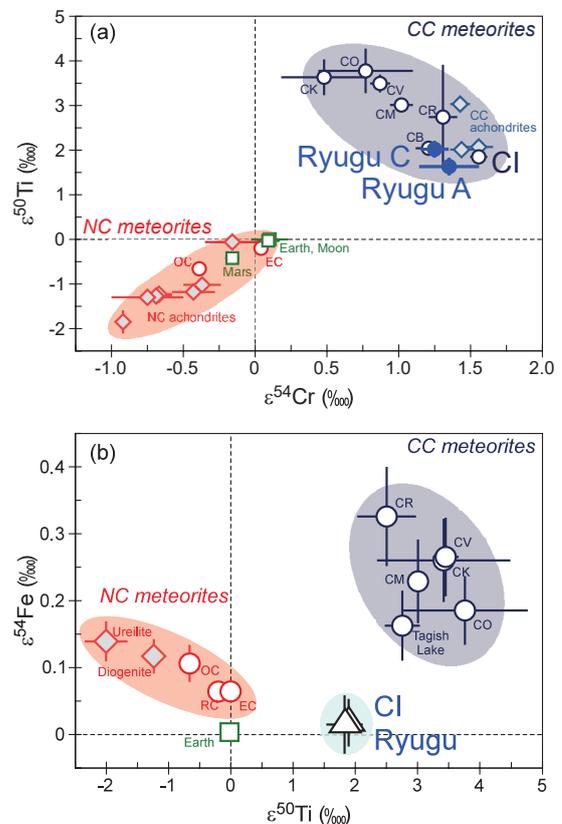


図 4 リュウグウ、隕石、及び地球物質の Ti, Cr, Fe 同位体比 (a) 文献 5) を改変, (b) 文献 8) を改変

NC 隕石は CC と同位体組成が異なる木星の内側で生まれたことになる。更に Fe 同位体比 ($\epsilon^{54}\text{Fe}$) と $\epsilon^{50}\text{Ti}$ をプロットすると、リュウグウ及び CI コンドライトと他の CC 隕石との間には新たな隙間が出現した (図 4b)。前述のように、リュウグウと CI コンドライトは他の隕石と比べ最も揮発性元素に富む物質である。したがって、新しい隙間の存在は、リュウグウや CI コンドライトの元となる小天体が木星より遠方の天王星・海王星領域で誕生し、その後、地球近傍まで移動してきたことを示唆する⁸⁾。小天体移動のメカニズムとして有力なのは、軌道共鳴である。これは、木星・天王星・海王星のような巨大惑星の大きな重力によって小天体の運動が不安定化し、元々の軌道から跳ね飛ばされる現象である。大部分の小天体は太陽系の外側へと跳ね飛ばされるが、一部は内側に飛ばされ、小惑星帯にまでたどり着いたのであろう。リュウグウのような Cb 型小惑星は、太陽系の果てからやってきた小天体が破壊された破片の 1 つであると、筆者らは考えている。

図 5 はリュウグウの Zn 同位体比 ($\epsilon^{66}\text{Zn}$) を隕石や地球の値と比較したものである⁹⁾。興味深いことに、リュウグウや CI コンドライトは正の $\epsilon^{66}\text{Zn}$ 値を持つ一方、NC 隕石は負の $\epsilon^{66}\text{Zn}$ 値を持つ。計算したところ、地球の $\epsilon^{66}\text{Zn}$ 値 (~ 0) を説明するには、リュウグウ的組成を持つ Zn が 30%、NC 的組成を持つ Zn が 70% 必要と推察された。すなわち、

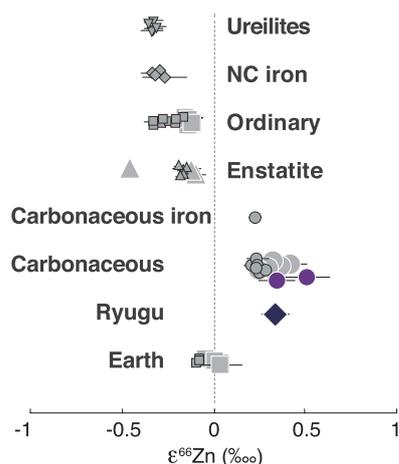


図 5 NC 的物質 (Ureilites, NC iron, Ordinary, Enstatite), CC 隕石 (Carbonaceous, Carbonaceous iron), リュウグウ, 及び地球物質の Zn 同位体比 (文献 9) より)

地球には太陽系内側に存在していた NC 的物質に加え、太陽系外縁部に由来するリュウグウ的物質も必要であることが示唆された。Zn は中程度の揮発性元素 (凝縮温度 726 K) であり、リュウグウ的物質には豊富に含まれている一方、太陽系内側の物質には欠乏している。このことを考慮すると、地球の形成に寄与したリュウグウ的物質は、地球質量の約 5% であることが予測される。ごくわずかとはいえ、太陽系の果てにあるリュウグウ的物質が地球にも存在しているという事実は、地球形成モデルの構築に重要な制約を与えるものである。

5. おわりに

リュウグウ試料の元素存在度及び同位体組成の精密測定により、リュウグウが CI コンドライトと類似した、非常に始原的な物質であることが明らかとなった。また、リュウグウの誕生地が太陽系の外縁部、天王星・海王星領域であったことや、リュウグウ的物質が地球形成にも寄与していることが推察された。地球に落下した隕石と異なり、厳密な汚染コントロールの下、最小限のコンタミネーションで採取・保管されているリュウグウ試料は、将来的に太陽系の化学組成を知るための新たなベンチマークとして極めて重要な役割を担う可能性を秘めており、今後の研究が期待される。

参考文献

- 1) 海老原 充, *Isotope News*, **716**, 50-57 (2013)
- 2) Okazaki, R., *et al.*, *Sci. Adv.*, **8**, eabo7239 (2022)
- 3) Yada, T., *et al.*, *Nature Astron.*, **6**, 214-220 (2022)
- 4) Yada, T., *et al.*, JAXA Special Publication JAXA-SP-21-006E, 1-397 (2022)
- 5) Yokoyama, T., *et al.*, *Science*, eabn7850 (2022)
- 6) Lodders, K., *Space Sci. Rev.*, **217**, 44 (2021)
- 7) Moynier, F., *et al.*, *Geochem. Persp. Lett.*, **24**, 1-6 (2022)
- 8) Hopp, T., *et al.*, *Sci. Adv.*, **8**, eadd8141 (2022)
- 9) Paquet, M., *et al.*, *Nature Astron.*, doi: 10.1038/s41550-022-01846-1 (2022)
- 10) Kleine, T., *et al.*, *Space Sci. Rev.*, **216**, 55 (2020)

(東京工業大学理学院地球惑星科学系)