

小惑星リュウグウ試料の分析

—XRFとTG-MSによる地球外物質の評価—

本間 寿*・本村 和子**

小惑星探査機「はやぶさ2」は小惑星リュウグウへのタッチダウンを行い表面試料の採取に成功した。試料を格納した回収カプセルは2020年12月6日地球に帰還し、5.4 gの試料が回収された。

回収されたリュウグウ試料の一部を用い、波長分散型蛍光X線分析装置ZSX Primus IVおよび示差熱天秤-ガスクロマトグラフィー質量分析同時測定システムThermo plus EVO2 TG-DTA8122/GC-MS (TG-MS)による分析を行った。

蛍光X線分析には試料番号C0108を用いた。少量試料(24 mg)かつ粉末のまま測定するという制約条件を解決するため新たに真空システムを開発し、リュウグウ試料分析用として装置に搭載した。分析法はファンダメンタルパラメータ(FP)法を用い、トータル酸素量を定量することで試料中に含まれる水分量の影響を考慮したアプリケーションとし、効果を確認した。23元素の定量分析を行い、ICP-MSともよく一致する結果が得られた。リュウグウ試料の元素組成は、炭素質コンドライト隕石と類似の組成であることが明らかになった。

熱分析は約1 mgのリュウグウ試料(A0040)を用いた。リュウグウ試料のトータルH₂O量、CO₂量はそれぞれ6.8 mass%と5.5 mass%であった。比較として測定した炭素質コンドライト隕石(Ivuna隕石:CIコンドライト隕石)よりもリュウグウ試料はH₂Oのトータル含有量が小さい。これは300°C以下の低温領域で発生するH₂O量が両者で大きく異なるためであることがわかった。

1. はじめに

2014年に打ち上げられた小惑星探査機「はやぶさ2」は、2019年に小惑星リュウグウ表面へのタッチダウンを2度行い、試料の採取に成功した。採取試料を格納した回収カプセルは2020年12月6日に地球に帰還した。回収された試料の総量は5.4 gであった。

リュウグウ試料は、宇宙空間で直接採取された地球外物質であり、地球環境の影響を受けることなく地表に持ち込まれたという点で同じ地球外に起源をもちながら地球上で採取される隕石試料とは物質科学的な位置づけが異なる。このような試料に対して最新の手法による分析を行って得られる情報は、太陽系科学に新たな知見を与えることが期待される。

回収されたリュウグウ試料は半年間の初期記載作業を経て2021年6月から翌年5月まで初期分析が行われた。リガクは6つある初期分析チームのうち化学分析チームの蛍光X線分析グループに共同研究者として参加し、WDXRFによる元素分析を行った。

化学分析チームにおける蛍光X線分析の役割は、非破壊元素分析の特長を活かし他の分析に先行してリュウグウ試料の全岩組成を把握し、データと試料を後続

の分析に引き渡すことにある。蛍光X線分析は波長分散型XRF(WDXRF)、エネルギー分散型XRF(EDXRF)、放射光XRF(SRXRF)の各手法を用いて行われた⁽¹⁾。分析能力の点からWDXRFは炭素を含む全岩組成分析を担当した。さらに、蛍光X線分析とは異なる分析手法による炭素量、H₂O量把握の必要性から別途配布された試料を用いてTG-MSによる熱分析も実施した。

2. 蛍光X線分析

2.1. 測定装置

測定試料は蛍光X線による分析後に全量を回収し他の分析に用いられるため、粉末のまま測定することが指定された。一方、測定成分に炭素を含むため試料飛散防止として樹脂フィルムを用いて試料をカバーすることはできない。そのため、炭素の測定が可能で粉末のまま測定を行っても試料落下の危険がない上面照射型のZSX Primus IV(図1)を測定に用いた。測定時は加圧成形していない粉末試料を真空雰囲気装置内部に導入する必要があるため、予備真空室の真空引き・リーク時に試料が飛散しないよう真空システムを新たに開発し、リュウグウ試料分析用として装置に適用した。併せて搬送時に粒子が移動しないよう搬送系の動作条件も最適化した。真空ポンプはスクロールポンプに換

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX 大阪分析センター

**株式会社リガク熱分析機器事業部 SBU 熱分析 熱応用技術課



図1. 蛍光X線分析装置ZSX Primus IV.

装している。リュウグウ試料の測定は装置をクリーンルーム内に設置して行われた。

2.2. 分析方法

小惑星リュウグウは、分光スペクトルの観測から含水鉱物と炭素を含むC型小惑星に分類される。同小惑星は珪酸塩鉱物を主体とし、全岩組成は炭素質コンドライト隕石、特にIvuna型と呼ばれるCIコンドライト隕石に類似すると推定されている⁽²⁾。炭素質コンドライト組成(例えば文献⁽³⁾)は市販の地球化学系標準物質に類似の物質がなく分析範囲を拡張するためにマトリクスの異なる物質を加える必要がある。そのため分析方法は類似マトリクスの標準物質を前提とした検量線法ではなくファンダメンタルパラメータ(FP)法を選択した。

測定元素は主成分から微量成分までの23元素(C, O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Rb, Zr)とした。小惑星リュウグウは水分を含むことがわかっており⁽²⁾、測定試料には最大で20 mass%程度⁽⁴⁾含まれる可能性がある。FP法による定量計算にあたり、この水分量を考慮する必要があるためトータル酸素量を定量することで、水分(正確には水分中の酸素)の影響を反映させることを検討した。

FP感度校正曲線は市販の珪酸塩標準物質を中心に鉱石標準物質などを加えた50点の標準物質を用いて作成した。炭素のFP感度校正曲線の作成にはフェロアロイ中の炭素、酸素のFP感度校正曲線には市販酸化物純試薬を用いた。

2.3. 試料および試料調製

リュウグウ試料の測定はJAXAより配布された試料番号C0108を用いた。試料は石英ガラス製のバイアルと乳棒を用いて慎重に粉碎し、内径6 mm、深さ0.6 mmの試料セル^{(1),(5)}に入れた。さらにアクリル製プレートで上から軽く押さえ測定面を平坦にした。試料セルにセットした試料量は24 mgであった。試料セルは10 mm径のマスクをとりつけた試料ホルダーにセットし、測定に供した(図2)。

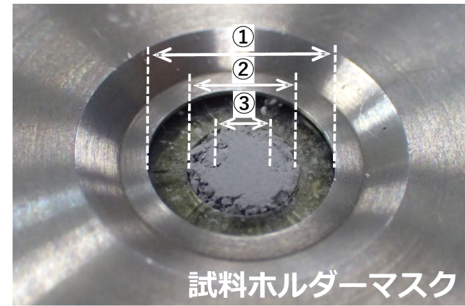


図2. 測定試料サイズ。

①：試料ホルダーマスク径(10 mm)、②：試料セル内径(6 mm)、③：測定径(3 mm)。
写真の試料はテスト用のもの。

各標準物質粉末は、約30 mgを上記セルにセットし測定した。

2.4. 測定条件

測定は3 kWのX線管出力とし、測定線ごとに電流-電圧を最適化した。試料へのダメージを低減するためにすべての測定条件に1次X線フィルターを適用している。測定径は3 mmとした。炭素を定量分析するためAuto Pressure Control (APC)を適用し、13 Paの一定真空度で測定した。各測定線の測定条件を表1に示す。

2.5. 分析結果

2.5.1 定量方法の評価

FP法を用いた定量方法に対する評価を行うため組成既知の評価用試料を準備し分析を行った。試料は炭素質コンドライト隕石(マーチソン隕石2点)、蛇紋岩、土壌、ラテライト、ボーキサイトの5品種とした。それぞれ珪酸塩鉱物を主成分とし、水分ないし水分と炭素を含む。マーチソン隕石は酸素の含有量も得られている。

表2に分析結果を示す。炭素を含む各成分の分析結果は化学分析値とよく一致する。各試料の水分量には幅があるにも関わらず分析値がよく一致していることから、酸素を定量することで試料中の水分量をあらかじめ決定しておかなくても水分の影響を反映した分析が行えることが確認できた。

2.5.2 リュウグウ試料の分析結果

測定時のリュウグウ試料を図3に示す。分析結果は表3に示した。WDXRFによる分析値はICP-MSの分析値⁽¹⁾とよく一致する(図4)。炭素量はEMIA-stepおよびTG-MSによる分析値(4.63–3.8 mass%)⁽¹⁾と一致している。

次にリュウグウ試料の分析値と炭素質コンドライト隕石の中でも最も始原的とされるCIコンドライト隕石の組成⁽³⁾を比較した(図5)。両者の化学組成は軽元素から重元素までよく似ていると判断できる。酸素量についてはCIコンドライト代表値(46 mass%)⁽³⁾に対してWDXRFは低い定量値(39.9 mass%)を示す。この

表1. 測定条件.

成分	測定線	kV-mA	一次X線 フィルター	スリット	分光結晶	検出器	測定時間(秒)		
							ピーク	バック グラウンド1	バック グラウンド2
C	C-KA	30-100	Be	S8	RX61	PC	100	50	50
O	O-KA	30-100	Be	S4	RX35	PC	40	10	10
Na	Na-KA	30-100	Be	S4	RX35	PC	40	10	
Mg	Mg-KA	30-100	Be	S4	RX35	PC	20	5	
Al	Al-KA	30-100	Be	S4	PETH	PC	20	5	
Si	Si-KA	30-100	Be	S4	RX4	PC	20	5	
P	P-KA	30-100	Be	S4	RX9	PC	40	10	
S	S-KA	30-100	Be	S4	RX9	PC	20	5	
Cl	Cl-KA	30-100	Be	S2	RX9	PC	40	10	
K	K-KA	40-75	Al	S4	LiF(200)	PC	40	10	
Ca	Ca-KA	40-75	Al	S4	LiF(200)	PC	20	5	
Ti	Ti-KA	40-75	Al	S2	LiF(200)	SC	40	10	
V	V-KA	50-60	Al	S2	LiF(200)	SC	40	10	
Cr	Cr-KA	50-60	Al	S2	LiF(200)	SC	20	5	
Mn	Mn-KA	50-60	Al	S2	LiF(200)	SC	20	5	
Fe	Fe-KA	60-50	Al	S2	LiF(200)	SC	20	5	
Co	Co-KA	60-50	Al	S2	LiF(200)	SC	40	10	10
Ni	Ni-KA	60-50	Al	S2	LiF(200)	SC	20	5	
Cu	Cu-KA	60-50	Al	S4	LiF(200)	SC	40	10	
Zn	Zn-KA	60-50	Al	S4	LiF(200)	SC	40	10	
Rb	Rb-KA	60-50	Ni	S4	LiF(200)	SC	40	10	10
Sr	Sr-KA	60-50	Ni	S4	LiF(200)	SC	40	10	10
Zr	Zr-KA	60-50	Ni	S2	LiF(200)	SC	40	10	10

低い酸素含有量は、リュウグウ試料のO/Si比がCIコンドライトより低いという負ミュオンビームを用いた分析結果⁽⁷⁾と整合的である。

3. 熱分析

3.1. 測定装置

リュウグウ試料の測定において、熱分析における目的は試料中のH₂Oの発生挙動の把握であるが、同時にその他の微量ガスの発生を確認することが可能であることから示差熱天秤—ガスクロマトグラフィー—質量分析同時測定システム(TG-DTA/GC-MS：以下TG-MS)を測定装置に選択した。本システムの利点は加熱により発生した微量ガスの定性だけではなく、何°Cでどのようなガスがどのくらい発生するかという情報が得られる点にある。

装置外観を図6に示す。(株)リガク Thermo plus EVO2 TG-DTA8122と日本電子(株)JMS-Q1500GCを1chインターフェースで接続した複合システムにて測定を行った。

3.2. 試料

熱分析用に提供されたリュウグウ試料(A0040)と比較用であるCIコンドライト隕石試料(Ivuna隕石)のそれぞれを白金パンにとり秤量したところいずれも約1mgであった。測定には全量を用いた。

測定前の試料観察像を図7に示す。

3.3. 測定条件

雰囲気ガスはHe、室温～1,000°Cまで昇温速度20°C/minにて昇温した。またMS条件としては、イオン化法はEI法、スキャン範囲はm/z10-300とし、インターフェース温度は350°Cとした。

3.4. 分析結果

図8にTGとMSイオンサーモグラムを示す。室温～1,000°Cでリュウグウ試料は約15%、CIコンドライト隕石試料は約22%の減量が確認できた。H₂Oは両方の試料で検出しており、発生温度と発生量に違いがみられた。特に室温～300°CではCIコンドライト隕石試料では減量率約7%でH₂Oの明瞭な発生ピークが確認できたのに対し、リュウグウ試料では減量率1%以下、H₂Oもごくわずかに発生しているのみと両試料で明確な違いが確認できた。

また、その他の発生ガスとしてCO₂とSO₂の発生も確認できた。

H₂OとCO₂についてはシュウ酸カルシウム1水和物を標準として簡易定量を行った。定量結果を表4に示す。

4. 議論

蛍光X線分析の結果、リュウグウ試料の化学組成

表2. 定量分析方法評価用試料分析結果.

(mass%)

成分	炭素質コンドライト隕石 : Murchison 隕石					蛇紋岩 : SARM47			土壌 : JSO-1		
	化学 分析値 ⁽⁶⁾	XRF 分析値	標準偏差	XRF 分析値	標準偏差	化学 分析値	XRF 分析値	標準偏差	化学 分析値	XRF 分析値	標準偏差
C	2.2	2.0	0.0499	1.7	0.0536		0.1	0.0278	8.91	8.6	0.0991
O	43.05	43.5	0.2905	43.1	0.2907		53.0	0.1994		50.8	0.2540
Na	0.39	0.242	0.0102	0.226	0.0103	0.037	0.0151	0.0062	0.497	0.292	0.0093
Mg	11.5	12.1	0.0681	12.4	0.0683	25.38	25.8	0.1071	1.27	0.914	0.0125
Al	1.13	1.22	0.0139	1.14	0.0146	0.577	0.589	0.0090	9.56	9.94	0.0588
Si	12.7	12.5	0.0737	12.9	0.0724	16.96	17.1	0.1022	17.9	17.9	0.0958
P	0.103	0.0904	0.0012	0.0832	0.0013	0.009	0.0034	0.0002	0.209	0.210	0.0023
S	2.7	2.66	0.0186	2.38	0.0204	0.02	0.0410	0.0012	0.2	0.172	0.0028
Cl	0.043	0.0256	0.0015	0.0333	0.0014		0.0101	0.0011		0.0170	0.0013
K	0.037	0.0339	0.0017	0.0366	0.0019	0.017	0.0091	0.0008	0.282	0.263	0.0053
Ca	1.29	1.36	0.0179	1.32	0.018	0.07	0.0600	0.0028	1.82	1.92	0.0239
Ti	0.055	0.0669	0.0042	0.0683	0.0042	0.006	0.0065	0.0028	0.737	0.797	0.0149
V	0.0075	0.0063	0.0016	0.0059	0.0015				0.0300	0.0397	0.0024
Cr	0.305	0.400	0.0076	0.377	0.0079	0.2	0.232	0.0057	0.0071	0.0100	0.0019
Mn	0.165	0.196	0.0043	0.196	0.0045	0.046	0.0440	0.0018	0.160	0.158	0.0040
Fe	21.3	22.2	0.1652	22.7	0.1632	2.9	2.81	0.0261	7.96	7.93	0.0725
Co	0.056	0.0640	0.0019	0.0663	0.0019	0.0079	0.0083	0.0006	0.0032	0.0046	0.0008
Ni	1.23	1.27	0.0066	1.28	0.0063	0.2221	0.215	0.0032	0.0039	0.0010	0.0009
Cu	0.013	0.0145	0.0007	0.0145	0.0006	0.0005	0.0007	0.0003	0.0169	0.0166	0.0006
Zn	0.018	0.0191	0.0006	0.0202	0.0006	0.0045	0.0047	0.0003	0.0105	0.0109	0.0005
Rb	0.00016	0.0002	0.0002		0.0002				0.0015	0.0020	0.0002
Sr	0.001	0.0015	0.0002	0.001	0.0002	0.0003	0.0002	0.0001	0.0196	0.0179	0.0004
Zr	0.0007	0.0001	0.0002		0.0002				0.0096	0.0085	0.0003
H ₂ O							12.5		7.88		

成分	ラテライト : ITAK212			ポーキサイト : BCS395		
	化学 分析値	XRF 分析値	標準偏差	化学 分析値	XRF 分析値	標準偏差
C		0.7	0.0323			
O		43.7	0.2726		60.4	0.1970
Na					0.0330	0.0054
Mg	0.778	0.614	0.01084	0.01	0.200	0.0060
Al	4.64	4.01	0.03017	27.7	27.0	0.1248
Si	8.01	7.00	0.04182	0.579	0.523	0.0093
P	0.0061	0.0055	0.00027		0.0499	0.0008
S		0.0450	0.00116		0.0490	0.0012
Cl		0.0050	0.0010		0.0049	0.0009
K		0.0081	0.00115		0.0139	0.0011
Ca	0.0197	0.0200	0.00177	0.036	0.0300	0.0025
Ti	0.135	0.137	0.00482	1.16	1.17	0.0163
V		0.0437	0.00223		0.0331	0.0019
Cr	3.08	2.69	0.0263	0.0453	0.0488	0.0027
Mn	0.738	0.906	0.0118	0.0042	0.0070	0.0011
Fe	40.02	39.3	0.21173	11.4	10.4	0.0824
Co	0.1333	0.122	0.00274		0.0008	0.0007
Ni	0.697	0.665	0.00622	0.0034	0.0025	0.0007
Cu	0.1387	0.123	0.00145	0.0021	0.0018	0.0004
Zn		0.0273	0.00085	0.0043	0.0038	0.0004
Rb		0.0002	0.00027		0.0001	0.0001
Sr		0.0001	0.00024	0.0023	0.0025	0.0002
Zr		0.0004	0.00028		0.0385	0.0006
H ₂ O		6			28	

H₂O量はTG-MSで測定(土壌を除く)

斜体数字は参考値

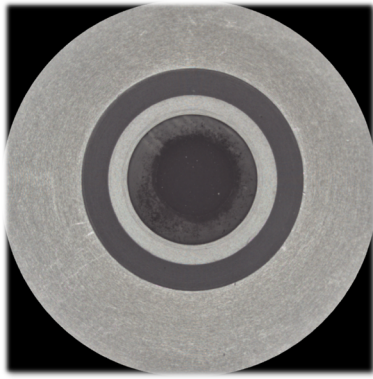


図3. 測定時のリュウグウ試料.
真空引き後に装置内部で撮影.

表3. リュウグウ試料分析結果.

成分	リュウグウ試料	
	XRF分析値	標準偏差
C	4.6	0.0750
O	39.9	0.2871
Na	0.799	0.0150
Mg	12.9	0.0661
Al	1.04	0.0123
Si	13.1	0.0703
P	0.106	0.0014
S	5.03	0.0323
Cl	0.0784	0.0021
K	0.0584	0.0023
Ca	1.46	0.0187
Ti	0.0502	0.0035
V	0.0064	0.0013
Cr	0.348	0.0071
Mn	0.259	0.0051
Fe	18.9	0.1384
Co	0.0605	0.0017
Ni	1.16	0.0057
Cu	0.0112	0.0005
Zn	0.0346	0.0006
Rb	0.0004	0.0002
Sr	0.0012	0.0002
Zr	0.0003	0.0002

はほぼCIコンドライト隕石に一致することが明らかになった。これはリュウグウ試料が太陽系組成に類似した始原的な組成を保持していることを意味する。一方、TG-MSによるリュウグウ試料のH₂O量は6.8 mass%でCIコンドライト隕石のIvuna (12.7 mass%)やCIコンドライト隕石の代表値 (20 mass%⁽⁴⁾)より小さい。別試料(試料A0219)を用いた分析ではトータルH₂O量7.6 mass%が報告されており⁽⁸⁾、この違いは測定試料の個体差に起因するものではなくリュウグウ試

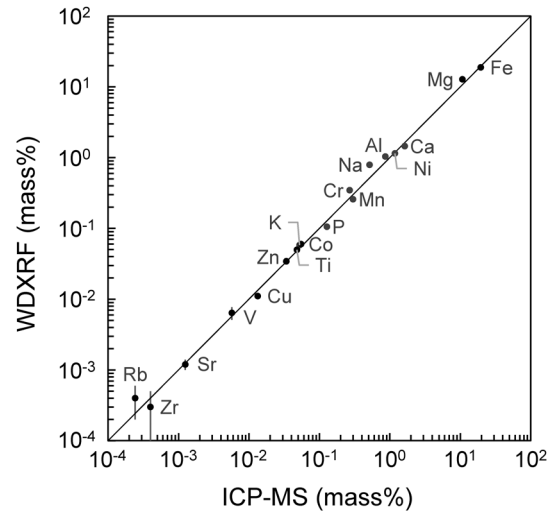


図4. ICP-MS分析値⁽¹⁾との比較.
エラーバー: 1σ.

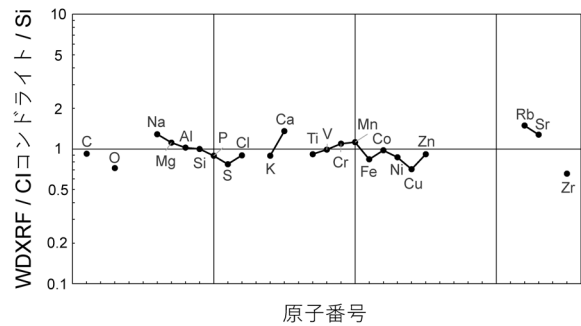


図5. CIコンドライト隕石⁽³⁾との組成比較.
CIコンドライト組成との比をSiで規格化.

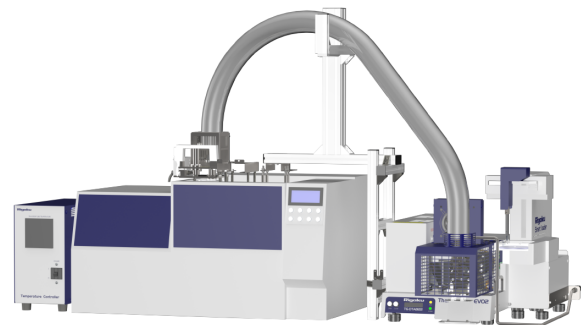


図6. TG-DTA/GC-MSの外観.

料が本質的にH₂O量に乏しいことを示すと考えられる。小惑星リュウグウは近赤外計による観測から水酸基に起因する2.72 μmの吸収(O-H振動)が存在し、水分の存在が推定されている。しかし、炭素質コンドライト隕石より吸収が小さいことから水分量が少ないか含水鉱物が少ないことが指摘されている⁽²⁾。リュウグウ試料中のトータルH₂O量がCIコンドライト隕石より乏しいことは、小惑星リュウグウの観測事実と整合的である。

また、H₂O量が少ないことは蛍光X線分析による酸素量の結果も説明できる。CIコンドライト隕石のH₂O

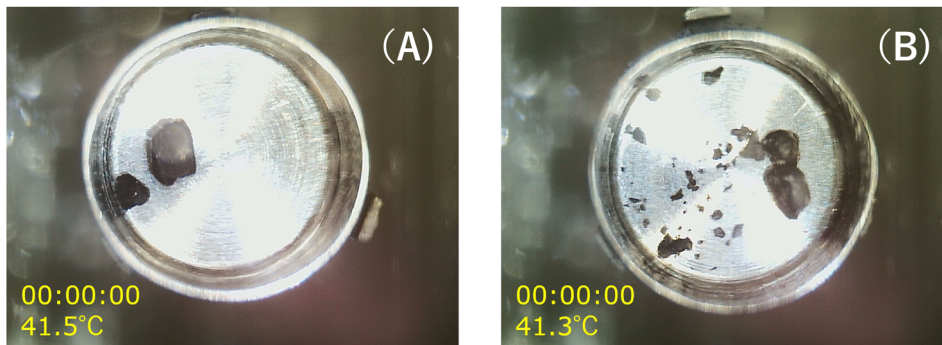


図7. 測定開始時の試料観察像。
(A)リュウグウ, (B)CIコンドライト隕石(Ivuna隕石).

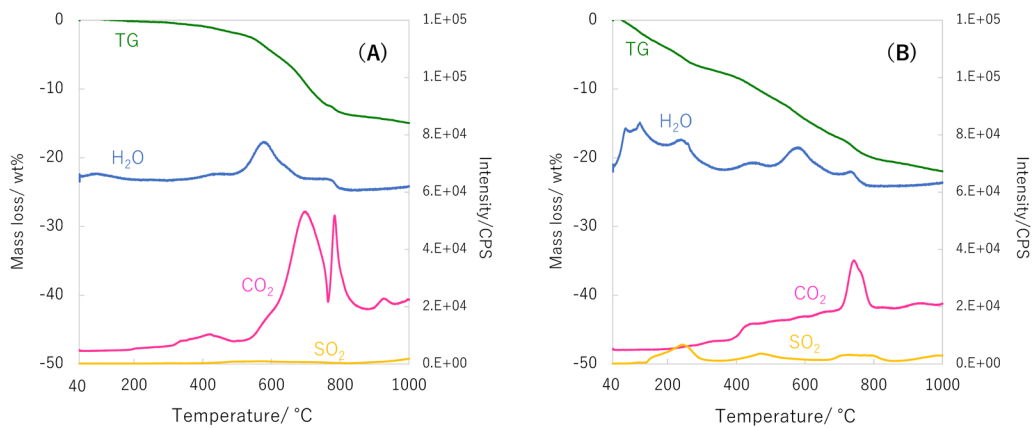


図8. TGカーブとMSイオンサーモグラム。
H₂O: m/z 18, CO₂: m/z 44, SO₂: m/z 64.
(A)リュウグウ, (B)CIコンドライト隕石(Ivuna隕石).

表4. H₂O, CO₂ 定量結果.

Sample	試料量 (mg)	Mass loss (mass%)	H ₂ O 発生量 (mass%)	CO ₂ 発生量 (mass%)
リュウグウ	0.977	15.4	6.8	5.5
CIコンドライト隕石(Ivuna)	0.912	22.4	12.7	1.2

量が20 mass%から7 mass%に減少したとするとトータル酸素量は46 mass%から39 mass%へ変化し、分析値とよく一致する。よってリュウグウ試料中の酸素分析値が小さいことはH₂O量が少ないことに起因すると考えられる。

リュウグウ試料のH₂O発生プロファイルがCIコンドライト隕石のように低温領域に明瞭なピークを持つプロファイルと異なることはVerchovskyほかによるQEGA (Quantitative Evolved Gas Analysis) の実験(試料A0219使用)結果⁽⁸⁾と整合的である。しかしVerchovskyほかの実験では低温でのH₂Oの発生は観測されていない。これは測定試料間のバラつきないし試料A0040が測定までの間にわずかに吸湿した可能性を示す。

5. まとめ

小惑星リュウグウから回収された試料について蛍光X線分析および熱分析を行った。蛍光X線分析はZSX Primus IVを用いて炭素を含む23元素の定量分析を行った。微量かつ粉末のまま測定するという条件下で分析を行い、他の分析手法ともよく一致する結果が得られた。トータル酸素を定量することで別途水分量を把握することなしに試料に含まれる水の影響を考慮した定量分析が行えることがわかった。

分析結果からリュウグウ試料の化学組成は始原的なCIコンドライト隕石とよく似ていることが示された。

熱分析はThermo plus EVO2 TG-DTA8122/GC-MSを用いて0.977 mgのリュウグウ試料(A0040)を分析した。リュウグウ試料はトータルH₂O量がCIコンドライト隕石より少なく、特に両者は室温~300°Cの低温

領域で発生するH₂O量が大きく異なることが明らかになった⁽¹⁾.

謝辞

本研究(蛍光X線分析)は、科研費基盤研究B20H02773(代表：中井 泉)の助成を受けた。本研究を進めるにあたり有益なご助言をいただきました皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- (1) T. Yokoyama, et al.: *Science*, DOI: 10.1126/science.abn7850 (2022)
- (2) K. Kitazato, et al.: *Science*, **364** (2019), 272–275.
- (3) K. Lodders: *Space Sci. Rev.*, **217** (2021), article44
- (4) H. Palme and J. Zipfel: *Meteoritics & Planetary Science*, **57** (2022), 317–333.
- (5) 森田ほか：第51回X線分析討論会予稿集(2022), 34–35.
- (6) P. G. Brown, et al.: *Science*, **290** (2000), 320–325.
- (7) T. Nakamura, et al.: *Science*, DOI: 10.1126/science.abn8671 (2022)
- (8) A. B. Verchovsky, et al.: Hayabusa Symposium 2022 abstract (2022), 50–51.