

走査型透過 X 線顕微鏡を用いた宇宙物質科学と材料科学の連繋：「はやぶさ」のサンプルキャッチャーから回収された未知炭素微粒子の起源推定を例として

藪田ひかる

大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

■顕微鏡

「はやぶさ」のサンプルキャッチャーから回収された58個の未知の炭素粒子「カテゴリ 3」の起源を決定するため、宇宙研キュレーションと大学研究機関の専門家達が協力して様々な有機物分析を行った。著者は走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) を用いた X 線吸収端近傍構造 (XANES) 分光分析を担当した。調査した 2 つのカテゴリ 3 試料の C-XANES スペクトルは、芳香族炭素、芳香族ケトン、カルボニル基の 3 つのピークが検出された。このようなスペクトルパターンは、“見かけ上” 隕石中の不溶性有機物のものにも似ていたが、地球上のケロジェンや石炭にも似ており、いわゆる変質作用を経た不定形高分子に典型的な特徴を反映していた。2 試料共に、芳香族窒素化合物、ニトリル、イミン、アミド、ピロール、アミンなどの窒素含有官能基に富んでいた。さらに、同一試料の C-, N-XANES を TEM 観察前後に測ったところスペクトルに変化が見られたことから、電子線損傷を受けやすい組成であることが明らかとなった。また、2 試料のうち一方の Ca-XANES からバテライトかカルサイトと推測される炭酸カルシウム微粒子を同定した。本結果と他の分析法による測定結果を総合すると、カテゴリ 3 は地球起源である可能性が高い。例えば探査機に使用された合成高分子が 7 年間の深宇宙飛行の間に探査機材料が宇宙線照射や熱の影響を受けて変質したのではないかと考えられる。一方で今回分析したカテゴリ 3 の F-XANES スペクトルからは何も検出されなかったため、本研究で測定した試料についてはベクトランやバイトン手袋などのフッ素系ポリマーが起源とは考えにくい。

1. 序論

宇宙化学分野における走査型透過 X 線顕微鏡 (Scanning Transmission X-ray Microscope, STXM) を用いた X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) 分光法の適用は、ここ10年間の間に急速に普及した。たとえば、惑星間塵¹⁻³⁾、彗星塵⁴⁻⁶⁾、隕石⁷⁻¹⁰⁾、南極微隕石^{11,12)}などの種々の地球外物質に含まれる微小な有機物の化学組成分析に、空間分解能に優れた STXM はいまや必要不可欠な分析手法となっている。諸々の成果については、著者の総説も併せて参照されたい¹³⁻¹⁵⁾。2012年頃には日本国内初の STXM 専用ビームラインが幾つかの放射光実験施設に建設され^{16,17)}、地球外試料分析や装置開発に関わる若い世代の研究者も続々と増えてきた。有機物と水が多く含まれる炭素質小惑星サンプルリターンを目指す、我が国の「はやぶさ 2」や NASA の「OSIRIS-Rex」における地上分析においても、STXM が主要な一役割を担うことが期待されている。

主に有機高分子の組成分析に用いられる STXM は、「はやぶさ 2」の先代である「はやぶさ」が持ち帰った小惑星イトカワ微粒子には未だ適用されていない。というのは、イトカワの母天体は600~800°Cの熱史を経験した石

質の小惑星であるので¹⁸⁻²⁴⁾、有機物や水などの揮発性物質は乏しいと考えられるためである。実際、初期分析ではイトカワ由来の有機物は発見されなかった^{25,26)}。他方、宇宙航空研究開発機構 (JAXA)、宇宙科学研究所 (ISAS) の地球外試料キュレーションセンター (現：地球外物質研究グループ) による「はやぶさ」サンプルキャッチャー中の微粒子の回収・カタログ化研究では、イトカワ微粒子やサンプルキャッチャー由来の人工物微粒子 (アルミニウム、ステンレス、石英ガラス) とは異なる、起源不明の炭素質微粒子が複数個見つかると分類された²⁷⁾。果たして、カテゴリ 3 微粒子は地球外物質なのだろうか、それとも地球起源の汚染物質なのだろうか？ 結論がいずれであっても、この問題は、未知の地球外物質に対する解釈や対応から、キュレーション施設の汚染管理までに関わる、重要な取り組みである。そこで、カテゴリ 3 微粒子の起源推定を目的として、JAXA/ISAS と大学研究機関が協力しさまざまな分析手法を用いた調査研究を行った。本稿では、著者が担当した STXM 分析の結果と今後の課題を解説したい。

2. 実験

はやぶさサンプルキャッチャーから回収されたカテゴリ3微粒子58種のうち^{27,28)}, 2種 (RA-QD02-0120とRB-QD04-0047-02, 以降, それぞれ‘RA’, ‘RB’と呼ぶ) (Fig. 1) を測定に用いた。これらを金板に圧入後, 集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) で厚さ約100 nmの薄片が調製され, FIBリフトアウト透過電子顕微鏡

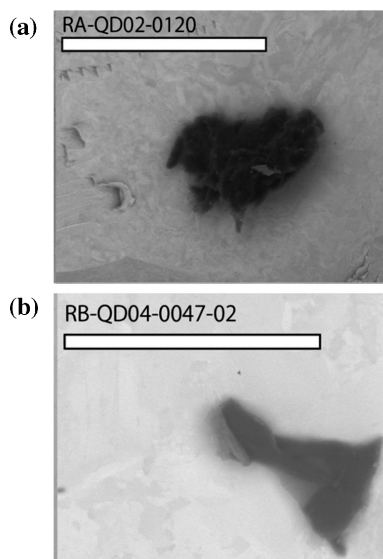


Fig. 1 Backscattered electron images of category 3 particles (a) RA-QD02-0120 and (b) RA-QD02-0120, acquired by FESEM-EDS. White bars show 50 μm . Accelerating voltage was 10 kV. Referred from Uesugi et al. (2014).

(Transmission Electron Microscope, TEM) グリッド (Omniprobe 社) に乗った状態で, STXM-XANES, TEM 分析用に配分された。このうち RA については, TEM 観察を行う前 (RA-TEM 前) と行った後 (RA-TEM 後) の試料薄片がそれぞれ作製された。STXM-XANES 分析を, ローレンス・バークレー国立研究所, Advanced Light Source (ALS) ビームライン 5.3.2.2²⁹⁾で行った。

3. カテゴリ 3 微粒子の XANES スペクトル

Fig. 2 に各試料の元素マップ (炭素の吸収端前後の X 線エネルギー (280, 290 eV) でそれぞれ取得した X 線透過画像の差分) を示す³⁰⁾。いずれのカテゴリ 3 微粒子についても炭素の分布はほぼ均一であることがわかる (Fig. 2)。また, RA-TEM 後のみ, カルシウムのスポットが 1カ所検出された (Fig. 2)。

カテゴリ 3 各試料の C-XANES スペクトルを Fig. 3 に示す³⁰⁾。RA-TEM 前, RB の C-XANES スペクトル (Fig. 3) からは共に芳香族炭素 C=C またはオレフィン (ピーク A, 285.1 eV), 芳香族ケトン C=C-C=O, 芳香族窒素化合物 C-N=C, またはニトリル C≡N (ピーク B, 286.7 eV), カルボニル基 C=O (OR) (ピーク C, 288.2 eV) の 3つのピークが検出された (Fig. 3)。RB については 2つの異なる領域 (R1, R2) で測定を行ったところ, 芳香族炭素の強度がやや異なるものの互いに類似のスペクトルが得られたため, ほぼ均一な組成であることを確認できた。

RA-QD02-0120-TEM前 RA-QD02-0120-TEM後 RB-QD04-0047-02-01

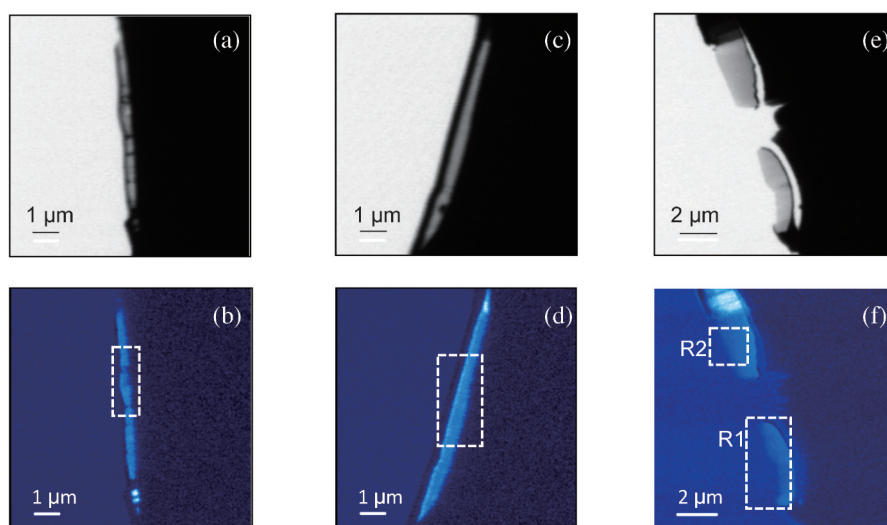


Fig. 2 (Color online) STXM images acquired at 350 eV (a,c,e) and carbon elemental maps (b,d,f). (a, b) RA-QD02-0120-beforeTEM (RA-beforeTEM), (c,d) RA-QD02-0120-afterTEM (RA-afterTEM), and (e, f) RB-QD04-0047-02 (RB) (Yabuta et al. 2014). The dashed squares of the samples were analyzed to acquire the XANES spectra.

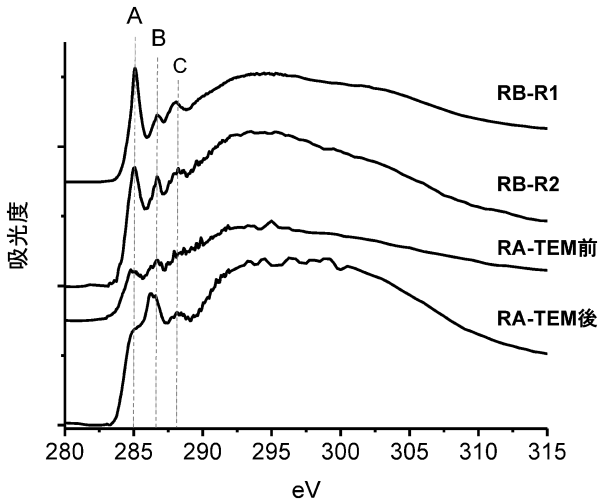


Fig. 3 Carbon K edge-XANES spectra of RA-QD02-0120 before and after TEM observations (RA-before and after TEM) and two different regions (R1 and R2 in Fig. 2) of RB-QD04-0047-02 (RB) (Yabuta et al. 2014). Peak A: $1s-\pi^*$ transition of aromatic/olefinic carbon at 285.1 eV, Peak B: $1s-\pi^*$ transition of vinyl-keto, nitrile and/or nitrogen heterocycles at 286.7 eV, Peak C: $1s-\pi^*$ transition of carboxyl carbon at 288.2 eV.

一方、RA-TEM 前と RA-TEM 後の C-XANES スペクトルを比べてみると、同じエネルギーに X 線吸収ピークがあるものの、その相対強度は大きく異なっていた。RA-TEM 後のスペクトルは RA-TEM 前よりも全体的にブロードで、中でもピーク B の強度が大きく、芳香族炭素はショルダーピークとなっていた (Fig. 3)。このような相違から、カテゴリ 3 微粒子は TEM による電子ビーム損傷を受けて変性やすい組成であることが示された。

次に、RA-TEM 後、RB の N-XANES スペクトルを Fig. 4 に示す³⁰⁾。RB のスペクトルからは芳香族窒素化合物 C-N=C またはニトリル C≡N のピーク E (399.7 eV) が最も主要で、そのほかイミン C=N (ピーク D, 398.9 eV)、アミド R-(C=O)NR'₂、ピロール、アミン C-NHx 等が混合していると考えられるピーク群 F (401-402.5 eV) を検出した。また、RA-TEM 後のスペクトルでは RB よりもピーク E がピーク D 側に約 0.3 eV ずれており、ピーク幅も広がっていることから (Fig. 4)、炭素官能基ほどではないがわずかに電子ビーム損傷の影響を受けていることが推測される。RB の O-XANES スペクトル (Fig. 5) からはカルボニル基 C=O (ピーク G, 531.0 eV) が検出され、C-XANES のピーク C と調和的であった。F-XANES (Fig. 5) (650~700 eV) では特徴的な X 線吸収がなかった。

また、RA-TEM 後の走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) 観察で、炭酸カルシウムの包有物 (サイズ 300 nm) が検出されていることから²⁹⁾、包有物のさらなる化学同定の試みを Ca-XANES を用いて行った。まず、RA-TEM 後のカルシウ

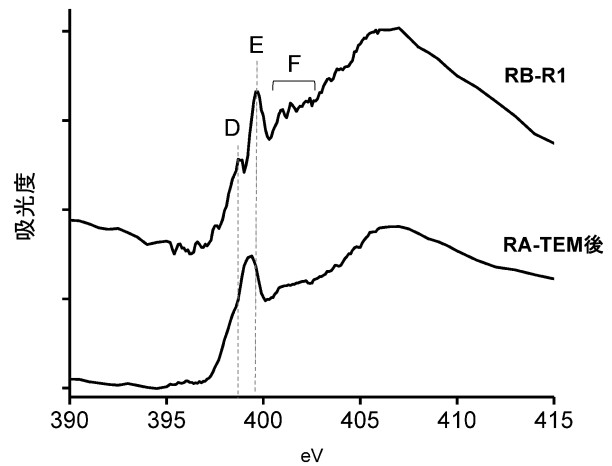


Fig. 4 Nitrogen K edge-XANES spectra of RA-QD02-0120-after-TEM (RA-afterTEM) and RB-QD04-0047-02 (RB) (Yabuta et al. 2014). Peak D: $1s-\pi^*$ transition of imine at 398.9 eV, Peak E: $1s-\pi^*$ transition of nitrogen heterocycles and/or nitrile at 399.7 eV, Peak F: an assembly of small peaks related to the $1s-\pi^*$ transition of amide and the $1s-3p/s^*$ transitions of pyrrolic and amine at 401 to 402.5 eV.

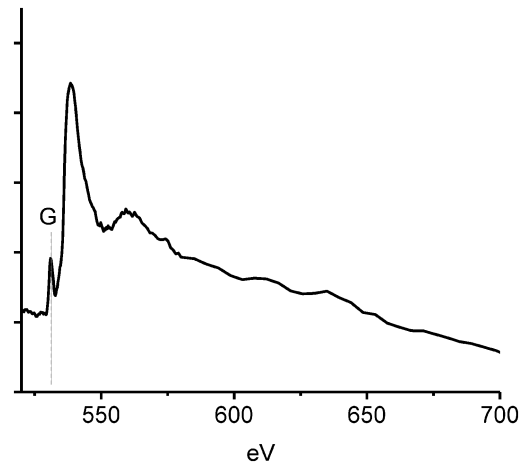


Fig. 5 The coordinated oxygen and fluorine K edge-XANES spectrum of RB-QD04-0047-02 (RB). Peak G at 531 eV corresponds to the ketone group (Yabuta et al. 2014). No fluorine-containing molecular species were detected in the range of 650 to 700 eV.

ムスポットにおける C-XANES スペクトルにおいて炭酸塩に由来する炭素の X 線吸収の鋭いピーク (290.5 eV) を確認した。同一領域での Ca-XANES スペクトルでは炭酸塩に典型的な 4 本のピークが 347.9, 349.2, 351.2, 352.5 eV に検出された (Fig. 6)。標準物質を測定した先行研究^{31,32)}との比較から、本研究で得られたスペクトルは、バテライトかカルサイトに類似することが判明した。

4. カテゴリ 3 微粒子の起源への制約

STXM 分析によって明らかになったカテゴリ 3 微粒子

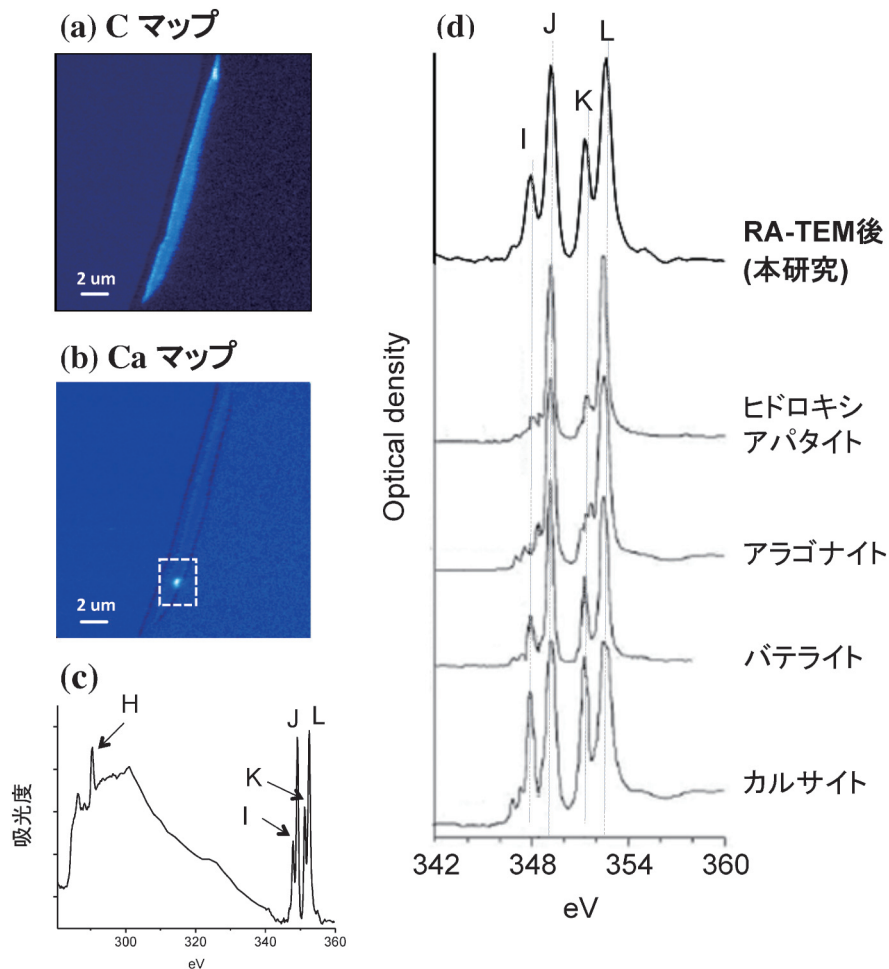


Fig. 6 (Color online) Elemental maps of (a) carbon and (b) calcium for RA-QD02-0120-afterTEM (RA-afterTEM) that identify calcium spot within the carbonaceous particle. (c) The coordinated carbon K edge- and calcium L2,3 edge-XANES spectra of RA-afterTEM support the presence of calcium carbonate. Peak H at 290.5 eV is assigned to the $1s-\pi^*$ transition of carbonate. Two peaks around 349.2 (J) and 352.5 eV (L) are assigned to the L3 and L2 edges of Ca, respectively. Two other smaller peaks (I and K) at 347.9 and 351.2 eV are the coordination peaks of peaks A and B. (d) Comparison of the enlarged spectrum of Ca-XANES for RA-afterTEM with those for hydroxyapatite, aragonite, vaterite, and calcite (Yabuta et al. 2014). ^{45}Ca -XANES spectra of carbonate standards (hydroxyapatite, aragonite, vaterite, and calcite) are derived from Benzerara et al. (2004).

2 種の特徴を次にまとめる。

- i) C-XANES スペクトルでは、芳香族炭素、芳香族ケトン、カルボニル基の 3 つの主要なピークが検出された。
- ii) N-XANES スペクトルでは、芳香族窒素化合物またはニトリルのピークが主成分であり、そのほかイミン、アミド、ピロール、アミンと考えられるピークも検出された。
- iii) フッ素系官能基は検出されなかった。
- iv) TEM による電子線損傷を受けやすい組成である。
- v) 試料の 1 つに炭酸塩の微粒子が含まれている。

i) の特徴は、隕石や惑星間塵に含まれる固体有機物のスペクトルとも類似する (Fig. 7a, b)³³⁾。だからといってカテゴリ 3 微粒子は地球外有機物であるかという点、必ずしもそうとは限らない。隕石有機物だけではなく、地球

上の石炭 (Fig. 7c)^{34,35)} や堆積岩中の高分子有機物ケロジェン³⁶⁾ にも、同様の C-XANES スペクトルパターンを示すものが実は多い。隕石中の固体有機物は、初期太陽系の初生の前駆物質が、母天体で水や熱によるプロセスを数百万年以上経験して変化したものである。石炭やケロジェンは、生物の遺骸が地中に埋没後、生体由来の有機分子が熱熟成作用を数億～数千万年間受けて形成されたものである。すなわち、両者の起源はまったく異なるけれども、これらの物質は、自然界における化学・物理作用を受けて変化、形成した、不均質な組成を持つ高分子 (巨大分子) であるという点で共通している。したがって、カテゴリ 3 微粒子も、自然界で何らかのプロセスを受けて変質した産物である可能性が高い。しかし、カテゴリ 3 微粒子が小惑星イトカワの母天体上で 600～800°C の熱プロセス²¹⁾ を経験した有機物であるならば、その C-XANES スペクト

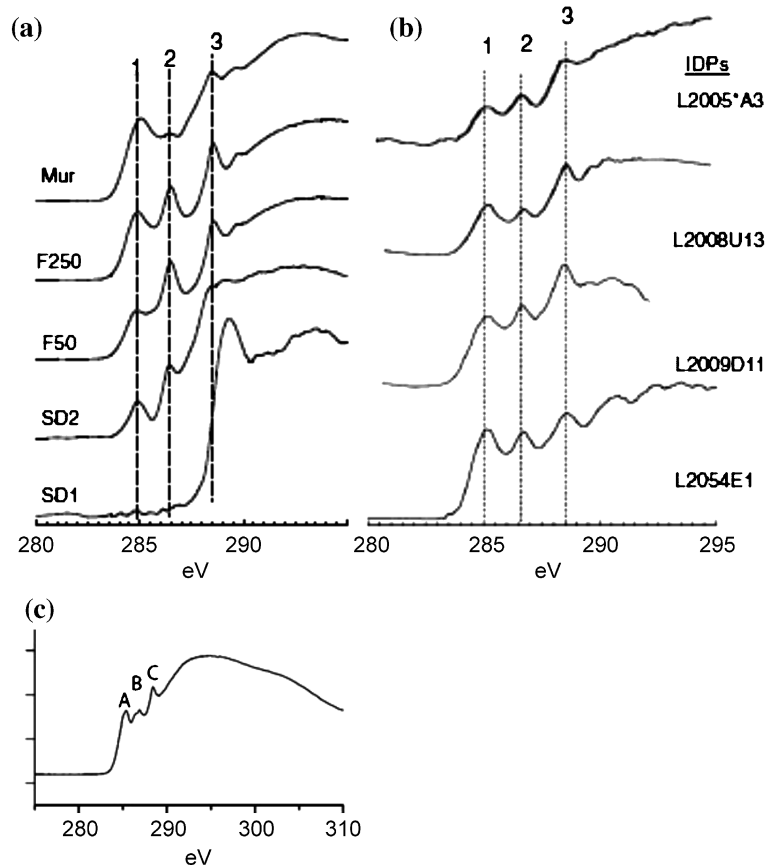


Fig. 7 C-XANES spectra of (a) insoluble organic matter from Murchison meteorite (Mur), organic solids synthesized by heating of aqueous solution of formaldehyde (F250, F50), comet Wild 2 dust particles (SD2, SD1) (Cody et al. 2011), (b) four kinds of interplanetary dust particles (IDPs) (Cody et al. 2011), (c) terrestrial coal (Bassim et al. 2012). These spectra are superficially similar each other, although the samples have different origins and formation mechanisms. With regards to the three coordination peaks of aromatic carbon, aromatic ketone, and carbonyl carbon (peaks 1, 2 and 3, or peaks A, B and C), These spectra are similar to those of the two category 3 particles (Fig. 3).

ルには熱変成の結果生じるグラフェン由来のピークが 291.6 eV に現れるはずであるが⁷⁾, そのようなピークは今回の試料からは検出されていないので, イトカワ由来であるとは考えにくい。

一方で, i) の特徴は, 樹脂などの合成高分子や^{37,38)}, 生体高分子³⁹⁾の C-XANES スペクトル (Fig. 8) とは異なる。このことから, カテゴリ 3 微粒子は特定の分子組成からなるものではない。ただし, 合成高分子や生体高分子が変質作用を受け規則的な組成が失われ, 組成の不均一な炭質物に変化したというシナリオは大いに考えられる。たとえば, 「はやぶさ」の探査機に使用されたポリマー材料は, 7 年間の深宇宙飛行の間に加熱や宇宙線照射などを受けて劣化したものもあるだろう。あるいは, 当時の実験室内の大気雰囲気下でももとの物質が酸化したものとも考えられる³⁾。その場合, RA (R1, R2) と RB (Fig. 3) に見られたスペクトル強度の違いは, ももとの起源物質のさまざまな変性度を反映しているのかもしれない。種々の合成高分子の C-XANES スペクトルは芳香族炭素のピーク

幅が狭く, その強度が高いのが特徴であることを考慮すると (Fig. 8)^{37,38)}, Fig. 3 に示したうちでは, RB-R1 が前駆物質の痕跡を最も良好に残していると推測できる。

ii) の窒素官能基組成は, 特徴的な N-XANES スペクトルを示さない隕石中の不溶性有機物とは異なり⁵⁾, “見かけ上は,” Wild 2 彗星塵のいくつかから見出された有機ナノグロビュールの組成に似ている⁴⁰⁾。しかし, 地球外物質中の有機ナノグロビュールの多くはそれらが極低温環境で形成された証拠である重水素と窒素 15 の同位体濃集を有する特徴を持つものに対して^{40,41)}, カテゴリ 3 微粒子を二次イオン質量分析計で測定したところ, そのような同位体濃集は検出されなかった⁴²⁾。

もし, これら 2 つのカテゴリ 3 微粒子が, 探査機に使われた合成高分子由来であると仮定すると, 今回 STXM で測定したカテゴリ 3 微粒子の候補物質になりそうなのは, ポリイミドなどの窒素を含む合成高分子である。本研究では RA-QD02-0120 と RB-QD04-0047-02 の他にも 2 種のカテゴリ微粒子を測定していて, アミド, 尿素, カル

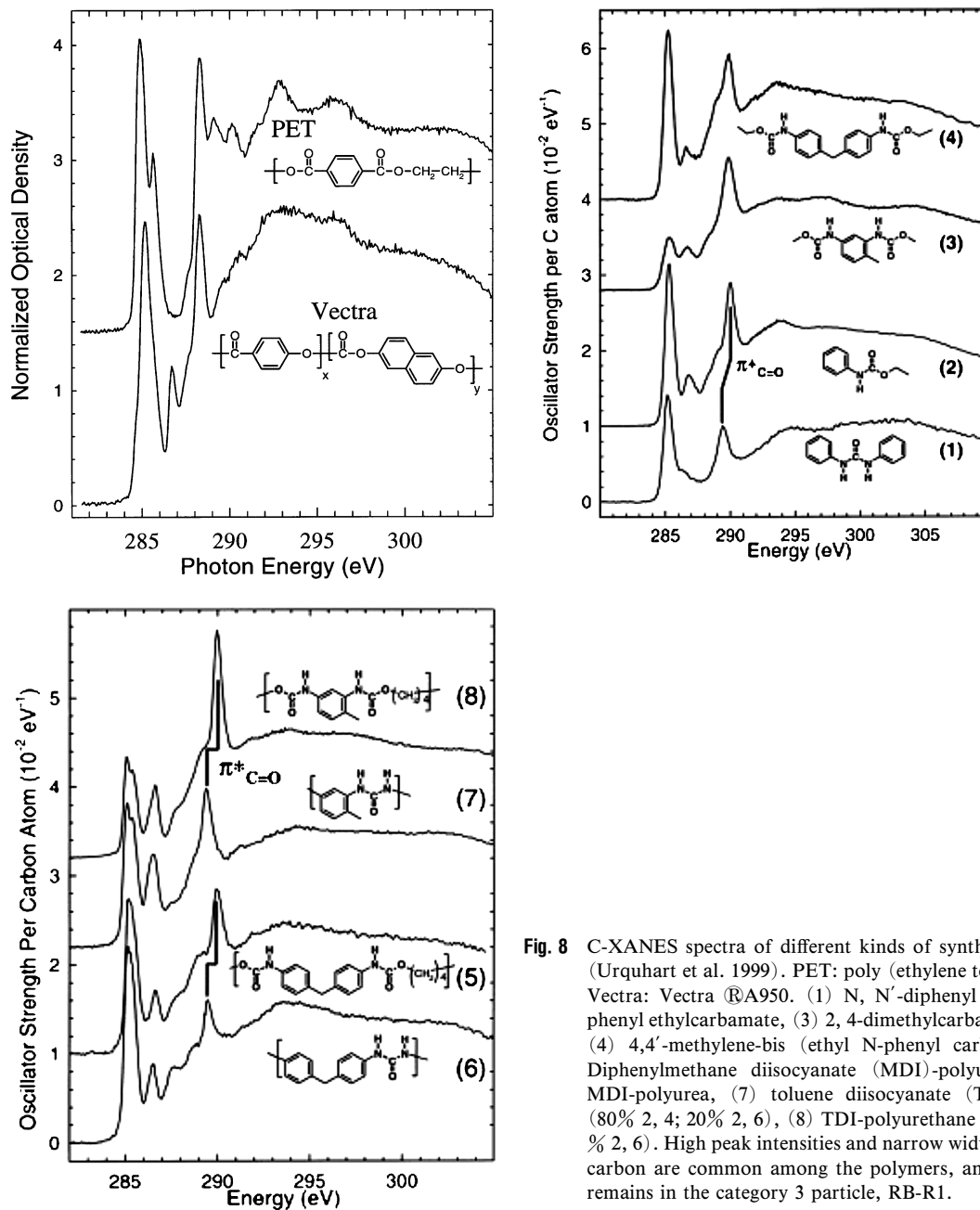


Fig. 8 C-XANES spectra of different kinds of synthetic polymers (Urquhart et al. 1999). PET: poly (ethylene terephthalate). Vectra: Vectra [®]A950. (1) N, N'-diphenyl urea, (2) N-phenyl ethylcarbamate, (3) 2, 4-dimethylcarbamate toluene, (4) 4,4'-methylene-bis (ethyl N-phenyl carbamate), (5) Diphenylmethane diisocyanate (MDI)-polyurethane, (6) MDI-polyurea, (7) toluene diisocyanate (TDI)-polyurea (80% 2, 4; 20% 2, 6), (8) TDI-polyurethane (80% 2, 4; 20% 2, 6). High peak intensities and narrow width of aromatic carbon are common among the polymers, and this feature remains in the category 3 particle, RB-R1.

バモイル基のピークが明らかに高いC-XANESスペクトルが得られた (Fig. 3, 4 よりも起源に制約を与えることができるデータであるが, 残念ながら未発表なので掲載しない)。この結果は, 顕微赤外分光分析による結果とも調和的であり⁴³⁾, カテゴリ3微粒子は探査機に使われたポリイミドフィルムが変性したのではないとも考えられる。

もう1つの可能性として, 窒素を含む高分子といえ, 生体有機物である。ISASのクリーンルームに長期間コンタミネーションクーパーを配置し, 回収した微粒子をSEM-EDS, TEM, STXMで測定したところ, 同様に窒素に富む組成を持つことが判明している (未発表)。この結果を踏まえると, カテゴリ3微粒子の正体は, クリー

ンルームで容易に混入しやすい人間由来の生体物質 (汗など) ではないとも議論されている。

一方, 探査機のサンプラーホーンやキュレーション施設のクリーンチャンバーに使われたベクトランやフッ素樹脂は窒素を含まないので候補物質から排除できる。iii) に関しては, C-XANESにおけるC-Fの1s→σ*遷移 (~292 eV)⁴⁴⁾がないことからフッ素樹脂でないことは裏づけられる。しかし, 別のカテゴリ微粒子をToF-SIMSで測定した結果ではFの分布が見られるものもあるため⁴⁵⁾, 起源は1種だけとは限らないといわれている。

iv) の, STXMによる電子線損傷性評価については, De Gregorio et al. (2010) がWild 2彗星塵中の有機ナノ

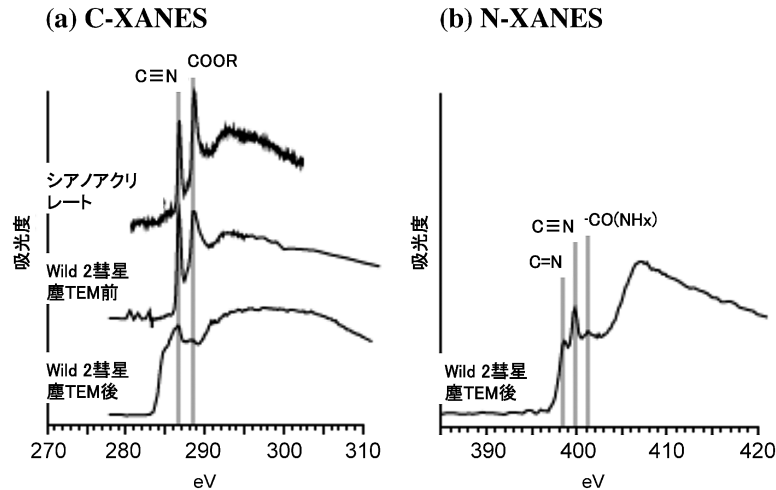


Fig. 9 (a) C-XANES spectra of comet wild 2 dust particles and cyanoacrylate before and after TEM observation. (b) N-XANES spectra of comet wild 2 dust particles after TEM observation. Referred from De Gregorio et al. (2010). Due to the spectral similarity between Wild 2 (before TEM) and cyanoacrylate, it is presumed that cyanoacrylate can be modified by electron beam in a similar way to the Wild 2. Applying this knowledge to the interpretation of the spectra obtained from category 3, it is likely that category 3 (RA-afterTEM) (Figs. 2 and 3) are derived from nitrogen-containing synthetic polymers.

グロビュールの TEM 観察前後の XANES スペクトルを分析し、TEM 後のスペクトルでは、TEM 前のスペクトルよりも、ニトリル基とカルボニル基のピークが減少して芳香族性が増していることを示している。RA-TEM 後の C-XANES スペクトルもこの傾向に似ている。また、彼らの試料を TEM で観察する前のスペクトルは接着剤の主成分であるシアノアクリレートに非常に似ていることから⁴⁰⁾ (Fig. 9), 地球物質・地球外物質を問わず、電子線損傷は窒素や酸素に富む有機高分子の性質であるといえる。

v) RA-TEM 後に含まれていた炭酸塩微粒子については解釈が難しいが、カルサイトやバテライト等の炭酸塩微粒子は樹脂の充填材等に用いられることや、本総説で紹介した試料とは別のカテゴリ 3 微粒子で TiO₂ や塩化物 (NaCl, KCl) 等の無機微粒子を包有するものが報告されていること^{27,28)}を考慮すると、探査機材料に由来する物質かもしれない。

5. まとめ

STXM を含む一連の調査研究ではカテゴリ 3 を数種測定したのみであるので、現段階でカテゴリ 3 微粒子が地球起源か地球外起源かを明確に識別することは困難である。少なくとも、一般的な隕石や宇宙塵の同位体的・鉱物学的特徴をもちあわせていないことから、本試料が地球外物質である可能性は低い。とはいえ、サンプルリターン探査では我々が目にしたことのない地球外物質を手にする可能性があるため、このような未知物質に対しては地球外起源であるケースを否定しない対処が要る。今回の調査研究はまた、「はやぶさ 2」の試料帰還時への有用な備えにも

なった。「はやぶさ 2」ではクリーンルーム内の気流を下降流にした条件でサンプラーホーン開発が行われたため⁴⁶⁾、仮にクリーンルーム中に汚染微粒子があったとしてもそれらはサンプラー内に混入拡散することはないであろうと考えられている。

STXM を用いた分析結果からは、カテゴリ 3 微粒子は、まっさらの (未変質の) 合成高分子や生物物質ではないと考察した。こういった議論は、これまでに蓄積された、STXM の種々のポリマーへの豊富なアプリケーションに負うところが大きい。その際、“スペクトル A とスペクトル B が似ているからといって、A と B は同じ出発物質から同じ反応経路で生じたもの”と安直に結論づけてしまわずに、異なる物質でも見かけ上類似したスペクトルが得られる場合がある分光法の性質 (ある意味、限界点) を正しく理解していることも重要である。今後、カテゴリ 3 微粒子の起源決定に向けて、候補物質の劣化実験、測定データベースの充実化、適用すべき分析手法の多様化に取り組むことが望まれる。そして、今回の研究が実証したように、放射光軟 X 線吸収分光法は将来的に、宇宙物質科学へは勿論のこと、宇宙用材料科学にもそのアプリケーションを広げていくにちがいない。

参考文献

- 1) GJ. Flynn, LP. Keller, M. Feser, S. Wirick and C. Jacobsen: *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**, 4791 (2003).
- 2) H. Busemann, AN. Nguyen, GD. Cody, P. Hoppe, ALD. Kilcoyne, RM. Stroud, TJ. Zega and LR. Nittler: *Earth Planet. Sci. Lett.* **288**, 44 (2009).
- 3) S. Wirick, GJ. Flynn, LP. Keller, K. Nakamura-Messenger, C. Peltzer, C. Jacobsen, S. Sandford and M. Zolensky:

- Meteor. Planet. Sci. **44**, 1611 (2009).
- 4) S. Sandford, J. Aléon, CMO'D. Alexander, T. Araki, S. Bajt, G.A. Baratta, J. Borg, JP. Bradley, DE. Brownlee, J R. Brucato, MJ. Burchell, H. Busemann, A. Butterworth, SJ. Clemett, GD. Cody, L. Colangeli, G. Cooper, L. D'Hendecourt, Z. Djouadi, JP. Dworkin, G. Ferrini, H. Fleckenstein, GJ. Flynn, IA. Franchi, M. Fries, MK. Gilles, DP. Glavin, M. Gounelle, F. Grossemy, C. Jacobsen, LP. Keller, ALD. Kilcoyne, J. Leitner, G. Matrajt, A. Meibom, V. Mennella, S. Mostefaoui, LR. Nittler, ME. Palumbo, DA. Papanastassiou, F. Robert, A. Rotundi, CJ. Snead, MK. Spencer, FJ. Stadermann, A. Steele, T. Stephan, P. Tsou, T. Tylliszczak, AJ. Westphal, S. Wirick, B. Wopenka, H. Yabuta, RN. Zare and M. Zolensky: *Science* **314**, 1720 (2006).
 - 5) GD. Cody, H. Ade, CMO'D. Alexander, T. Araki, A. Butterworth, H. Fleckenstein, G. Flynn, MK. Gilles, C. Jacobsen, ALD. Kilcoyne, K. Messenger, SA. Sandford, T. Tylliszczak, AJ. Westphal, S. Wirick and H. Yabuta: *Meteor Planet Sci* **43**, 353 (2008).
 - 6) BT. De Gregorio, RM. Stroud, GD. Cody, LR. Nittler, ALD. Kilcoyne and S. Wirick: *Meteor. Planet. Sci.* **46**, 1376 (2011).
 - 7) GD. Cody, CMO'D. Alexander, H. Yabuta, ALD. Kilcoyne, T. Araki, H. Ade, P. Dera, M. Fogel, B. Militzer and BO. Mysen: *Earth Planet. Sci. Lett.* **272**, 446 (2008).
 - 8) H. Yabuta, CMO'D. Alexander, ML. Fogel, ALD. Kilcoyne and GD. Cody: *Meteor. Planet. Sci.* **45**, 1446 (2010).
 - 9) BT. De Gregorio, RM. Stroud, LR. Nittler, CMO'D. Alexander, ND. Bassim, GD. Cody, ALD. Kilcoyne, SA. Sandford, SN. Milam, M. Nuevo and TJ. Zega: *Meteor. Planet. Sci.* **48**, 904 (2013).
 - 10) C. Le Guillou, S. Bernard, AJ. Brearley and L. Remusat: *Geochim. Cosmochim. Acta.* **131**, 368 (2014).
 - 11) H. Yabuta, T. Noguchi, S. Itoh, N. Sakamoto, M. Hashiguchi, K. Abe, S. Tsujimoto, ALD. Kilcoyne, A. Okubo, R. Okazaki, S. Tachibana, T. Nakamura, K. Terada, M. Ebihara and H. Nagahara: Evidence of minimum aqueous alteration in rock-ice body: Update of organic chemistry and mineralogy of ultracarbonaceous Antarctic micrometeorite. (abstract #2335). 44nd Lunar and Planetary Science Conference (2013).
 - 12) H. Yabuta, T. Noguchi, S. Itoh, T. Nakamura, T. Mitsunari, A. Okubo, R. Okazaki, S. Tachibana, T. Terada, M. Ebihara and H. Nagahara: Variations in organic functional groups between hydrous and anhydrous Antarctic micrometeorites. (abstract # 5301). 78th Annual meeting of the Meteoritical Society (2015).
 - 13) 藪田ひかる, G. D. Cody, C. M. O'D. Alexander, A. L. D. Kilcoyne, 荒木暢, S. Sandford : *地球化学* **43**, 155 (2009).
 - 14) 藪田ひかる : *ぶんせき* **10**, 570 (2012).
 - 15) 藪田ひかる : *X線分析の進歩* **45**, 47 (2014).
 - 16) T. Ohigashi, H. Arai, T. Araki, N. Kondo, E. Shigemasa, A. Ito, N. Kosugi and M. Katoh: *Journal of Physics: Conference Series* **463**, Article number 012006 (2013).
 - 17) Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono: *Rev. Sci. Instruments* **87**, 013704 (2016).
 - 18) M. Abe, Y. Takagi, K. Kitazato, S. Abe, T. Hiroi, F. Vilas, BE. Clark, PA. Abell, SM. Lederer, KS. Jarvis, T. Nimura, Y. Ueda and A. Fujiwara: *Science* **312**, 1334 (2006).
 - 19) M. Ebihara, S. Sekimoto, N. Shirai, Y. Hamajima, M. Yamamoto, K. Kumagai, Y. Oura, T R. Ireland, F. Kitajima, K. Nagao, T. Nakamura, H. Naraoka, T. Noguchi, R. Okazaki, A. Tsuchiyama, M. Uesugi, H. Yurimoto, M E. Zolensky, M. Abe, A. Fujimura, T. Mukai and Y. Yada: *Science* **333**, 1119 (2011).
 - 20) K. Nagao, R. Okazaki, T. Nakamura, Y N. Miura, T. Osawa, K. Bajo, S. Matsuda, M. Ebihara, T R. Ireland, F. Kitajima, H. Naraoka, T. Noguchi, A. Tsuchiyama, H. Yurimoto, M E. Zolensky, M. Uesugi, K. Shirai, M. Abe, T. Yada, Y. Ishibashi, A. Fujimura, T. Mukai, M. Ueno, T. Okada, M. Yoshikawa and J. Kawaguchi: *Science* **333**, 1128 (2011).
 - 21) T. Nakamura, T. Noguchi, M. Tanaka, M E. Zolensky, M. Kimura, A. Tsuchiyama, A. Nakato, T. Ogami, H. Ishida, M. Uesugi, T. Yada, K. Shirai, A. Fujimura, R. Okazaki, S A. Sandford, Y. Ishibashi, M. Abe, T. Okada, M. Ueno, T. Mukai, M. Yoshikawa and J. Kawaguchi: *Science* **333**, 1113 (2011).
 - 22) T. Noguchi, T. Nakamura, M. Kimura, M E. Zolensky, M. Tanaka, T. Hashimoto, M. Konno, A. Nakato, T. Ogami, A. Fujimura, M. Abe, T. Yada, T. Mukai, M. Ueno, T. Okada, K. Shirai, Y. Ishibashi and R. Okazaki: *Science* **333**, 1121 (2011).
 - 23) A. Tsuchiyama, M. Uesugi, T. Matsushima, T. Michikami, T. Kadono, T. Nakamura, K. Uesugi, T. Nakano, S A. Sandford, R. Noguchi, T. Matsumoto, J. Matsuno, T. Nagano, Y. Imai, A. Takeuchi, Y. Suzuki, T. Ogami, J. Katagiri, M. Ebihara, T R. Ireland, F. Kitajima, K. Nagao, H. Naraoka, T. Noguchi, R. Okazaki, H. Yurimoto, M E. Zolensky, T. Mukai, M. Abe, T. Yada, A. Fujimura, M. Yoshikawa and J. Kawaguchi: *Science* **333**, 1125 (2011).
 - 24) H. Yurimoto, K. Abe, M. Abe, M. Ebihara, A. Fujimura, M. Hashiguchi, K. Hashizume, T R. Ireland, S. Itoh, J. Katayama, C. Kato, J. Kawaguchi, N. Kawasaki, F. Kitajima, S. Kobayashi, T. Meike, T. Mukai, K. Nagao, T. Nakamura, H. Naraoka, T. Noguchi, R. Okazaki, C. Park, N. Sakamoto, Y. Seto, M. Takei, A. Tsuchiyama, M. Uesugi, S. Wakaki, T. Yada, K. Yamamoto, M. Yoshikawa and M E. Zolensky: *Science* **333**, 1116 (2011).
 - 25) F. Kitajima, M. Kotsugi, T. Ohkochi, H. Naraoka, Y. Ishibashi, M. Abe, A. Fujimura, R. Okazaki, T. Yada, T. Nakamura, T. Noguchi, K. Nagao, A. Tsuchiyama, T. Mukai, S A. Sandford, T. Okada, K. Shirai, M. Ueno, M. Yoshikawa and J. Kawaguchi: A micro-spectroscopic approach to the carbonaceous matter in the particles recovered by the HAYABUSA mission, (abstract #1855). 42nd Lunar and Planetary Science Conference (2011).
 - 26) H. Naraoka, H. Mita, K. Hamase, M. Mita, H. Yabuta, K. Saito, K. Fukushima, F. Kitajima, S A. Sandford, T. Nakamura, T. Noguchi, R. Okazaki, K. Nagao, M. Ebihara, H. Yurimoto, A. Tsuchiyama, M. Abe, K. Shirai, M. Ueno, T. Yada, Y. Ishibashi, T. Okada, A. Fujimura, T. Mukai, M. Yoshikawa and J. Kawaguchi: *Geochem. J.* **46**, 61 (2012).
 - 27) T. Yada, A. Fujimura, M. Abe, T. Nakamura, T. Noguchi, R. Okazaki, K. Nagao, Y. Ishibashi, K. Shirai, M E. Zolensky, S. Sandford, T. Okada, M. Uesugi, Y. Karouji, M. Ogawa, S. Yakame, M. Ueno, T. Mukai, M. Yoshikawa and J. Kawaguchi: *Meteorite. Planet. Sci.* **49**, 135 (2014).
 - 28) M. Uesugi, H. Naraoka, M. Ito, H. Yabuta, F. Kitajima, Y. Takano, H. Mita, I. Ohnishi, Y. Kebukawa, T. Yada, Y. Karouji, Y. Ishibashi, T. Okada and M. Abe: *Earth, Planets and Space* **66**, 102 (2014).
 - 29) ALD. Kilcoyne, T. Tylliszczak, WF. Steele, S. Fakra, P. Hitchcock, K. Franck, E. Anderson, B. Harteneck, EG. Rightor, GE. Mitchell, AP. Hitchcock, L. Yang, T. Warwick and H. Ade: *J Synchrotron Rad* **10**, 125 (2003).
 - 30) H. Yabuta, M. Uesugi, H. Naraoka, M. Ito, ALD. Kilcoyne, SA. Sandford, F. Kitajima, H. Mita, Y. Takano, T. Yada, Y. Karouji, Y. Ishibashi, T. Okada and M. Abe: *Earth, Planets*

- and Space **66**, 156 (2014).
- 31) K. Benzerara, TH. Yoon, T. Tyliczszak, B. Constantz, AM. Spormann and GE. Brown Jr: *Geobiology* **2**, 249 (2004).
- 32) S. Hanhan, AM. Smith, M. Obst and AP. Hitchcock: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **173**, 44 (2009).
- 33) GD. Cody, E. Heying, CMO'D. Alexander, LR. Nittler, ALD. Kilcoyne, SA. Sandford and RM. Stroud: *Proc Natl Acad Sci USA* **108**, 19171 (2011).
- 34) GD. Cody, H. Ade, S. Wirick, GD. Mitchell and A. Davis: *Org Geochem* **28**, 441 (1998).
- 35) ND. Bassim, BT. De Gregorio, ALD. Kilcoyne, K. Scott, T. Chou, S. Wirick, GD. Cody and RM. Stroud: *J. Microscopy* **245**, 288 (2012).
- 36) S. Bernard, B. Horsfield, HM. Schulz, R. Wirth, A. Schreiber and N. Sherwood: *Mar. Petrol. Geol.* **31**, 70 (2012).
- 37) H. Ade, X. Zhang, S. Cameron, C. Costello, J. Kirz and S. Williams: *Science* **258**, 972 (1992).
- 38) SG. Urquhart, AP. Hitchcock, AP. Smith, HW. Ade, W. Lidy, EG. Rightor and GE. Mitchell: *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* **100**, 119 (1999).
- 39) AP. Hitchcock, C. Morin, X. Zhang, T. Araki, J. Dynes, H. Stöver, J. Brash, JR. Lawrence and GG. Leppard: *J. Electron. Spectrosc. Relato. Phenom.* **144-147**, 259 (2005).
- 40) BT. De Gregorio, RM. Stroud, LR. Nittler, CMO'D. Alexander, ALD. Kilcoyne and TJ. Zega: *Geochim Cosmochim Acta* **74**, 4454 (2010).
- 41) K. Nakamura-Messenger, S. Messenger, LP. Keller, SJ. Clemett and ME. Zolensky: *Science* **314**, 1439 (2006).
- 42) M. Ito, M. Uesugi, H. Naraoka, H. Yabuta, F. Kitajima, H. Mita, Y. Takano, Y. Karouji, T. Yada, Y. Ishibashi, T. Okada and M. Abe: *Earth, Planets and Space* **66**, 91 (2014).
- 43) F. Kitajima, M. Uesugi, Y. Karouji, Y. Ishibashi, T. Yada, H. Naraoka, M. Abe, A. Fujimura, M. Ito, H. Yabuta, H. Mita, Y. Takano and T. Okada: *Earth, Planets and Space* **67**, 20 (2015).
- 44) K. Nagayama, R. Mitsumoto, T. Araki, Y. Ouchi and K. Seki: *Physica B* **208&209**, 419 (1995).
- 45) H. Naraoka, D. Aoki, K. Fukushima, M. Uesugi, M. Ito, F. Kitajima, H. Mita, H. Yabuta, Y. Takano, T. Yada, Y. Ishibashi, T. Okada and M. Abe: *Earth, Planets and Space* **67**, 67 (2015).
- 46) R. Okazaki, H. Sawada, S. Yamanouchi, S. Tachibana, YN. Miura, K. Sakamoto, Y. Takano, M. Abe, S. Itoh, K. Yamada, H. Yabuta, C. Okamoto, H. Yano, T. Noguchi, T. Nakamura, K. Nagao and The Hayabusa2 SMP Team: *Spac. Sci. Rev.* doi:10.1007/s11214-016-0289-5 (2016).

著者紹介



藪田ひかる

大阪大学理学研究科宇宙地球科学専攻 助教

E-mail: hyabuta@ess.sci.osaka-u.ac.jp

専門：宇宙地球化学，アストロバイオロジー

【略歴】

2002年3月筑波大学大学院博士課程化学研究科修了。理学博士。

Linkage between cosmochemistry and material science through a scanning transmission X-ray microscope: An attempt at characterization of the unknown carbonaceous particles collected from the Hayabusa spacecraft

Hikaru YABUTA Department of Earth and Space Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043 Japan

Abstract From the Hayabusa spacecraft sample catcher, 58 unknown carbonaceous particles were collected and termed category 3. In order to identify their origins, a variety of organic analyses of the particles were conducted by collaboration between the extraterrestrial sample curation center of Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA)/ Institute of Space and Astronautical Science (ISAS) and universities in Japan. A scanning transmission x-ray microscope (STXM) using X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy was applied for the molecular characterization of two kinds of category 3 particles. Carbon-XANES spectra of the category 3 particles displayed peaks corresponding to aromatic/olefinic carbon, heterocyclic nitrogen and/or nitrile, and carboxyl carbon were all detected. This spectral pattern was 'superficially' similar to those of insoluble organic solids in carbonaceous chondritic meteorites, terrestrial kerogens, and coals, and thus this is typical feature of heterogeneous organic macromolecules produced via alteration processes in natural environments. Nitrogen-XANES spectra of the particles showed the presence of N-functional groups such as imine, nitrile, aromatic nitrogen, amide, pyrrole, and amine. Differences in carbon- and nitrogen-XANES spectra of the category 3 particles before and after transmission electron microscopic (TEM) observations demonstrate that the carbonaceous materials are electron beam sensitive. Calcium-XANES spectroscopy and elemental contrast mapping identified a calcium carbonate grain, which is calcite or vaterite, from one of the category 3 particles. Judging from an integration of these results with those from other analyses, it is very likely that category 3 particles are terrestrial origin. The carbonaceous particles could have been formed through degradation of contaminant polymer materials or polymer materials used on the Hayabusa spacecraft during the 7 years of the deep space flight. On the other hand, no fluorine-containing molecular species were detected in fluorine-XANES spectra of the particles, and at least these two category 3 particles are unlikely derived from fluoropolymer, such as Vectran and Viton gloves.