

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15486

研究課題名(和文) 32億年前に縞状鉄鉱層を形成した微生物生態系の解明

研究課題名(英文) Microbial ecosystem involved in the genesis of banded iron formation at ca. 3.2 Ga

研究代表者

大友 陽子 (Ohtomo, Yoko)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：80612902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は32億年前BIFに含まれる有機炭素の微細構造観察、顕微分光・同位体分析から、大酸化イベント以前の鉄酸化に関与した微生物とその共生微生物を同定することである。マイクロサンプリング及び酸処理によりBIFから抽出された炭素質物質の形態観察から、約24億年前の大酸化イベント以前に複数の微生物種が繁茂しており、各微生物群集は鉄鉱層の形成環境の変化とともに変動していたことが示唆された。また炭素質物質の内部は微化石様組織を残しておらず、微粒子を薄膜で包有した特異な微細組織とグラフェン構造を持つことが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般に太古代炭素質物質は変質を受けており、形態から起源を同定することは難しい。本研究では炭素質物質の形態観察と岩石タイプの相関から、微生物種の変動を示唆する情報を得ることに成功した。また本研究の炭素質物質はグラフェン構造を含んでいた。グラフェンは工業的には化学気相成長か全合成により生成されており、天然の岩石からの発見例はない。本研究の炭素質物質の変成温度は300度程度で既存の工業的生成条件とは異なる。続成・変成の過程で特殊な有機分子溶存流体からグラフェンが生成するという現象は太古代特有の地球表面炭素循環を理解する手がかりとなるほか、工業的なグラフェン製造法に示唆を与える可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Microorganisms involved in the iron oxidation of Banded Iron Formation before ca. 2.4 Ga Great Oxidation Event (GOE) has been actively discussed in Early Earth Science.

The objective of this study is to give constraints on the microbial species by micro to nano morphological/structural observations, micro-spectrometry, carbon and nitrogen stable isotope analyses of carbonaceous materials in the 3.2 Ga BIF, Moodies Group, Barberton Greenstone Belt, South Africa with petrological data.

Morphological observations of carbonaceous materials extracted by micro-sampling and acid-treatment suggest that multiple microbial species flourished before the GOE and each microbial community fluctuated with the transition of the iron oxidation conditions of the BIF. The interiors of the carbonaceous materials are not like microfossil-like structures but showed aggregates of micro-grains covered by thin films, containing graphene structures.

研究分野：地球化学, 地質学, 岩石鉱物学

キーワード：Banded Iron Formation Great Oxidation Event Cyanobacteria Iron-oxidizing Bacteria Graphene

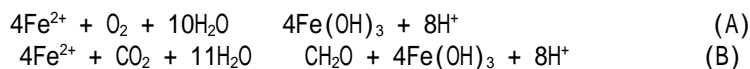
様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

縞状鉄鉱層 (Banded Iron Formation: BIF) は鉄鉱石供給の 90% 以上を占める世界最大の鉄鉱床であり、埋蔵量 100,000Gt を超える大規模鉄床が世界各地に分布している。BIF が大規模に形成された約 24 億年前は大気中の酸素濃度が上昇した時期 (大酸化イベント, Farquhar et al., *Science*, 2000) と重なっていることから、海洋中の二価鉄が酸化・沈殿してできたと考えられている。しかしながら大酸化イベントより前の時代にも BIF の形成がみられることから、地球規模の大気酸素濃度上昇が起こる以前にどうやって鉄が酸化・沈殿したのか、盛んに議論されている。無機化学反応による鉄沈殿速度は非常に遅く埋蔵量を説明できないため、BIF 中の鉄沈殿には微生物の関与があったと考えられている (Konhauser et al., 2007)。大酸化イベントは酸素発生型光合成細菌 (シアノバクテリア) の活動による酸素発生が原因とされているが、それ以前にも既にシアノバクテリアが鉄を酸化していたとする一方、鉄酸化細菌が鉄を酸化していた (Kappler et al., *Geology*, 2005) とする説があり、未だ決着がつかない。以上のことから「大酸化イベント以前に BIF 中の鉄酸化物を形成した微生物はなんであったか?」が、本研究課題の核心をなす学問的問いとした。

この問いに関連して、「大酸化イベント以前の地球表層にはどんな微生物生態系が広がっていたのか?」という疑問が次に生じる。当時、シアノバクテリアは浅海のごく限られた部分だけで繁茂していたとする説がこれまで主流であった。しかしながら近年、海洋浅部が既に酸化的であったことを示唆する報告が相次いでいる (例えば Riding et al., 2014; Satkoski et al., 2015)。一方で鉄酸化細菌による鉄酸化を示す同位体の証拠も報告されており、大気中の酸素濃度が増加する前には鉄酸化細菌とシアノバクテリアが競合する時期があったと推測される。興味深いことに、この時期の岩石からは様々な微化石やバクテリアマットの痕跡が報告されており (Noffke et al., 2006; Sugitani et al., 2007; Javaux et al., *Nature*, 2010) 当時の微生物群集にはかなりの多様性があったことを示唆している。Javaux ら、杉谷らは発見した巨大微化石状物質について、これらが真核生物であった可能性すら論じている。もし真核生物の微化石だとすれば、生命進化は従来の想定よりも遥かに早かったことになる。以上の報告から考えると、大酸化イベント以前の BIF は鉄沈殿に関与した一次生産を担う微生物だけでなく、それらと共生していた微生物の痕跡も保存している可能性がある。しかしながら BIF 中の有機物の研究例は極めて限定的である。これは有機物が続成・変成作用の過程で酸化鉄に酸化されて減少すると考えられていることに加え (Beukes et al., 1990)、鉄品位の高い深海性 BIF に研究が集中しているからである。

上記の問いに答えるため、本研究では大酸化イベント以前に堆積した BIF を研究対象とした。先述のように鉄含有量の高い BIF は有機含有量が低く、微生物の痕跡が見つかる可能性は低い。鉄含有量の比較的低い浅海で堆積した BIF を狙った。南アフリカ・バーバトン緑色岩帯ムーディーズ層群には約 32 億年前に堆積した浅海性 BIF が保存されており、申請者らの先行研究で、同層群シェバ金鉱山の BIF 試料に有機炭素が含まれていることがわかっている (~0.2wt%)。有機物の炭素安定同位体組成 (-28~-25‰) から、有機炭素は生物由来であることが示された。また、BIF 中の鉄と有機炭素含有量は弱い負の相関を示すこと、鉄のホスト鉱物が炭酸塩鉱物の BIF は有機炭素含有量が高く鉄に乏しく、マグネタイトの BIF は有機炭素含有量が低く鉄に富むことがわかった。申請者らはこの相関を以下のように解釈した。シアノバクテリアの酸素発生による鉄酸化、及び鉄酸化細菌による鉄酸化反応は以下の式で表される。



シアノバクテリアによる反応 (A) は代謝の副次反応であるのに対して、鉄酸化細菌の反応 (B) は代謝に関与して有機炭素と鉄の量比が決まるため、岩石中の有機炭素/鉄量比はシアノバクテリアが高く、鉄酸化細菌は低くなると考えられている (Kohler et al., 2013)。この仮説に基づくと、炭酸塩 BIF はシアノバクテリアが支配的な環境で、マグネタイト BIF は鉄酸化細菌が支配的な環境で堆積したと解釈できる。だとすると、炭酸塩 BIF とマグネタイト BIF では含まれる有機炭素の形態、組成や構造に違いがあるはずである。

2. 研究の目的

本研究の目的は 32 億年前 BIF に含まれる有機炭素の微細構造観察、顕微分光・同位体分析から、大酸化イベント以前の鉄酸化に関与した微生物とその共生微生物を同定することである。本研究では中期太古代において鉄酸化に関与した微生物や他の共生微生物種の直接証拠を世界で初めて捉えることができる。また検証の過程で真核生物の微化石が見つければ、真核生物の発生は先行研究よりも 10 億年以上遡り、従来の生命進化史を大きく変えることになる。

3. 研究の方法

(1) マイクロマニピュレーターによる炭素質物質の抽出

有機炭素の抽出に使われる酸処理や岩片のエッチングなどの従来法では、微生物の同定に重要な微細構造を乱す恐れがある。そこでマイクロマニピュレーターを用いて炭素質物質を研磨片から直接採取し、事前観察を行ったところ、フィラメント状組織や炭素質物質表層の規則配列した鱗状構造など、これまで報告のない微細構造が多数観察された。本研究ではマイクロマニピュレーターで抽出された炭素質物質を電解放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM) で観察してその形状、サイズ、組成、構造のバリエーションを明らかにする。真核生物の条件として、細胞膜や外皮表面の幾何学的網状模様、突起物を持つといった特徴が挙げられるが (Javaux et al., 2003; Knoll et al., 2006)、本申請で提示する新しい観察方法はこのようなミクロン-ナノスケールの構造観察に最適である。採取した炭素質物質は酸性溶液 (塩酸/フッ酸) に一定時間浸漬させた後に再観察して、形状ごとに酸耐性がどの程度異なるか、強固な細胞壁があるかどうかを検証する。

(2) 分光分析

抽出された炭素質物質のフーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 及び顕微ラマン分光分析により、炭素質物質に含まれる官能基の同定を行う。炭素質物質の起源となる微生物が異なれば、細胞壁や細胞膜の組成の違いから得られる結合のスペクトルも異なることが期待される。本研究では C-H_n、C-N、N-H、C=O 結合など、先行研究で生物由来炭素質物質からの検出が確認されている結合ピーク (例えば Igisu et al., 2009, 2014) の解析を行い、起源となった微生物を推定する。また顕微ラマン分光分析では炭素結合に起因するピークの強度及び面積から変成温度を見積もり (計算方法は Beyssac et al., 2002 を参照)、炭素質物質の変成温度がバーバトン緑色岩帯の変成温度 (緑色片岩相、300~500) と一致しているかどうかを検討する。これは太古代微化石の同定の際に必ず行われる方法であり、岩石中の炭素質物質がコンタミネーションではないことを証明するために必要不可欠である。

(3) 二次イオン質量分析

事前の元素マッピング分析からシェバ BIF 中の炭素質物質は炭素の他に窒素を含むことがわかっていて、海洋表層にシアノバクテリアが繁茂していた場合、シアノバクテリアが大気窒素からの窒素固定を担い、その他の微生物はシアノバクテリアが固定した窒化物を利用すると考えられている (例えば Garvin et al., Science, 2009)。海洋表層がシアノバクテリアの活動で酸化されていれば、海洋中の窒化物は二酸化窒素及び三酸化窒素イオンとなり大きい同位体分別を起こす (+20~+30‰) ことが知られている。言い換えると、炭素質物質の窒素安定同位体組成はシアノバクテリアの窒素固定を起点とする窒素のサイクルや、浅海における硝化/脱硝化作用があったかどうかを示す。しかしながら中期太古代の微化石様構造を示す炭素質物質の窒素同位体を直接分析した例はほとんどない。そこで二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) により炭素質物質の窒素の同位体マッピングや高感度同位体分析を行い、炭素質物質の窒素同位体が形状によって異なるかどうか、炭素質物質でどのような分布を示すかを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 炭素質物質の形態学的特徴

対象 BIF 試料を構成鉱物によりマグネタイト (Magnetite, Mgt)、炭酸塩 (Carbonate, Carb)、砂質 (Sandy) タイプの 3 つに分類した。これらの試料からマイクロマニピュレーターを用いて炭素質物質を採取した (Mgt タイプ: 52 粒子、Carb タイプ: 26 粒子、Sandy タイプ: 28 粒子)。炭素質物質は約 30 μm 径のフレーク状、約 100 μm のフィラメント状、約 50 μm 径のシート状の形態を示した。フレーク状の炭素質物質は約 1 μm 径の鱗状組織で覆われており、突起が変形して形成された形跡を残していた。またどの形態の炭素質物質も表面にナノサイズの自形鉱物粒子をしばしば付着させていた。透過型電子顕微鏡による元素マッピングではこれら鉱物粒子に少なくとも Si に富む粒子、Ti に富む粒子、Cr に富む粒子の 3 種類が存在することがわかった。

一方、酸処理による炭素質物質の抽出・形態観察も行った。炭素質物質の形態はフレーク状、フィラメント状、不定形状に分類された。フレーク状、フィラメント状はマイクロサンプリングでも観察されており、同様のものであると考えられる。しかしながらフレーク状炭素質物質の表面にはマイクロサンプリング試料で見られた鱗状組織は観察されず、滑らかな状態であった。またシート状の炭素質物質も見つからず、かわりに不定形状の炭素質物質が観察された。このことは酸抽出処理の過程で表面の組織が失われる、一部の炭素質物質が凝集・変形してしまう可能性を示唆している。酸抽出においては Mgt タイプから 52 粒子、Carb タイプから 80 粒子、Sandy タイプから 47 粒子の炭素質物質を抽出した。Mgt タイプからはフレーク状粒子が 62%、フィラメント状粒子が 15%、不定形粒子が 23% 観察された。Carb タイプからはフレーク状粒子が 32.5%、フィラメント状粒子が 32.5%、不定形粒子が 35% 観察された。Sandy タイプからはフレーク状粒子が 57%、フィラメント状粒子が 26%、不定形粒子が 17% 観察された。

当初の研究計画にはなかったが、内部構造の詳細観察のため収束イオンビーム装置でフレーク状炭素質物質を切断して薄膜を作成した。炭素質物質内部は数 μm の粒子が空隙の多い凝集体

を形成しており、その全体が極めて薄い膜に覆われているという予想外の構造を示した。作成した薄膜に対して走査型透過 X 線顕微鏡観察を行った結果、C-C の結合、結合に由来するピークが検出された。また透過型電子顕微鏡で撮影した回折パターンはグラフェン構造に由来するハローリングを示した。これらの特徴は微化石とはかけ離れており、続成・変成作用の過程で生物由来有機分子の溶解再沈殿が起こり、低温（～300 度）でのグラフェン生成を可能にする特異な流体を形成していた可能性を示している。

(2) 分光分析及び二次イオン質量分析法による窒素・炭素同位体分析

顕微ラマン分光分析の結果、炭素質物質はバーバトン緑色岩帯の変成温度と同程度の変成を受けていたことが示された。FT-IR 分析からは炭素質物質が C-N、C-H、N-H、O-H、CH₂、CH₃ の結合を持つことが判明した。また、岩石薄片上に露出した炭素質物質に対して二次イオン質量分析法により窒素・炭素の安定同位体分析を試みたが、炭素質物質に含まれるホウ素の影響で正確な同位体測定ができないことがわかったため、段階燃焼による窒素同位体分析に手法を切り替えた。段階燃焼分析の結果、炭素質物質の窒素安定同位体比 15N(‰)は+6‰を示した。この値は Homann et al. (2018) の浅海～陸生有機物と同様の値であり、窒素の直接固定を担った微生物の存在を示唆する。

(3) 微生物相と堆積場モデル

先行分析における岩石試料のモード比組成分析から、Carb、Mgt タイプの BIF は同じ深度で堆積したと推定されている。堆積深度が同じであるにも関わらず鉄のホスト鉱物が異なることから、シアノバクテリアが卓越する環境では有機物の酸化分解が進んで海水中の炭酸水素濃度が上昇し、炭酸塩を沈殿させる一方、鉄酸化細菌が卓越する環境では有機物が酸化されず、鉄は水酸化物として沈殿した後マグネタイトになったと解釈できる。本研究の酸抽出による炭素質物質の形態観察においては、Carb タイプがフィラメント状、不定形状炭素質物質に富む一方、Mgt、Sandy タイプはフレーク状炭素質物質に富むことがわかった。炭素質物質の形態が起源となる微生物種を反映しているとする、約 24 億年前の大酸化イベント以前には複数の微生物種が繁茂しており、各微生物群集は鉄鉱層の形成環境の変化とともに変動していたと考えられる。

一方でマイクロサンプリング試料の詳細観察は炭素質物質の内部組織がおそらく続成・変成の過程で強い変質を受けていること、同時にグラフェン構造が形成され、様々なナノサイズの自形鉱物粒子を包有したことを示しており、太古代の炭素質物質の組成・形態を解釈するためには当時の特異な地球表層炭素循環を含めたさらなる研究が必要であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 大竹 翼、大友 陽子	4. 巻 71
2. 論文標題 地球表層環境における鉄の濃集と鉄鉱床の形成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 資源地質	6. 最初と最後の頁 57～73
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11456/shigenchishitsu.71.57	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山内 大蔵、大友 陽子、大竹 翼、佐藤 努
2. 発表標題 南アフリカ・ムーディーズ層群中縞状鉄鉱層形成時の堆積環境
3. 学会等名 資源地質学会第69回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉浦 遼平、大竹 翼、山内 大蔵、大友 陽子、佐藤 努
2. 発表標題 32億年前に形成した縞状鉄鉱層中の鉄同位体比に記録された太古代浅海域における鉄の酸化沈殿プロセス
3. 学会等名 第10回同位体環境学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉浦 遼平、大竹 翼、山内 大蔵、大友 陽子、佐藤 努
2. 発表標題 32億年前に形成した南アフリカ・バーバトン緑色片岩帯ムーディーズ縞状鉄鉱層における鉄同位体分別
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020: Virtual
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 R. Sugiura, T. Otake, Y. Ohtomo, T. Sato and T. Kakegawa
2. 発表標題 Fe isotope signatures for oxidative precipitation of ferrous iron in ~3.2 Ga shallow ocean from the Moodies Group, Barberton Greenstone Belt, South Africa
3. 学会等名 Goldschmidt 2021 (online) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松川 春樹, 大友陽子, 大竹 翼 , 昆 慶明, 佐藤 努 , 掛川 武
2. 発表標題 南アフリカ・ムーディーズ層群中の縞状鉄鉱層に産する磁鉄鉱の微量元素組成
3. 学会等名 第71回資源地質学会年会講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉浦 遼平, 大竹 翼, 大友 陽子, 佐藤 努, SHIN Ki-Cheol
2. 発表標題 南アフリカ・バーバトン緑色岩帯ムーディーズ縞状鉄鉱層における鉄とマグネシウムの地球化学的挙動
3. 学会等名 JpGU 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大友陽子、山内大蔵、大竹翼、佐藤努
2. 発表標題 バーバトン緑色岩帯32億年前ムーディーズ層群縞状鉄鉱層中のクロム濃集度から見る堆積場及び生物活動
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大友陽子
2. 発表標題 32億年前縞状鉄鉱層中有機物の微細構造観察及び微小領域分析
3. 学会等名 ナノマイクロマテリアルラボ・ユーズーズミーティング, 北海道大学, 札幌. (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関