

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2022

課題番号：18K13651

研究課題名(和文) 最古堆積岩中の炭質物に生体分子の痕跡を探索する：手法の確立と適用

研究課題名(英文) Searching remnants of biomolecules in carbonaceous matter in the oldest sedimentary rocks

研究代表者

伊規須 素子 (IGISU, Motoko)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(超先鋭研究開発プログラム)・特別研究員(RPD)

研究者番号：00518285

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：太古代堆積岩に含まれる炭質物は、初期地球における生物活動を理解する上で重要だが、その生物起源性は依然として議論されている。本研究では、約39.5億年前と約35億年前の炭質物をX線吸収端構造および顕微ラマン分光法で分析した。約39.5億年前の炭質物は高度にグラファイト化している。約35億年前の炭質物は、主に芳香族炭素からなり、微量のヘテロ原子(水素と酸素の可能性)を含むことが分かった。これらの特徴は、他の太古代堆積岩や非生物的に生成された炭質物と類似するが、FTT型合成で作られた炭質物とは異なる。しかし、分光学的特徴では生物的有機物の変成特徴と非生物学的有機物の変成特徴との区別はつかなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球上にはいつから生命が存在したのだろうか。この根源的な問題に実証的解答を与えるには、地質記録から生命の痕跡を探ることが最も直接的な手段となる。本研究では、生体分子に特徴的な化学結合に着目し、堆積岩中に保存される炭質物の起源生物を特定することを大目標とする。そのために、最新の局所分析を太古代初期の堆積岩中の炭質物に適用し、炭質物の化学結合状態を決定することを試みた。

研究成果の概要(英文)：Carbonaceous matter (CM) in Archean sedimentary rocks can provide important insights into understanding the biological activity on early Earth, although a biological origin for this material remains debated. Herein, CM from the ~3.95 billion-year-old (Ga) and the ~3.5 Ga sedimentary rocks, was analyzed using carbon X-ray absorption near edge structure (C-XANES) and micro-Raman spectroscopy. The ~3.95 Ga CM is highly graphitized. The ~3.5 Ga CM is mainly composed of disordered aromatic structures, potentially containing minor heteroatoms (hydrogen and possibly oxygen). These characteristics resemble those of some CM from Archean sedimentary rocks, and abiotically synthesized graphite, but differ from those of CM produced via Fischer-Tropsch-type synthesis. However, our observations indicate the observed C-XANES spectra can be explained by either biotically or abiotically produced organic matter at this stage.

研究分野：地質学、地球化学

キーワード：最古堆積岩 炭質物 STXM-XANES

1. 研究開始当初の背景

地球上にはいつから生命が存在したのだろうか。この根源的な問題に実証的解答を与えるには、地質記録から生命の痕跡を探ることが最も直接的な手段となる。地質記録から生命の痕跡を探索する強力な手段の一つは、堆積岩に保存された有機物の化学組成を読み取ることである。従来、太古代(25億年前以前)の堆積岩中有機物(炭素質物質:以下、炭質物と表記)から生命活動を認定する指標として安定炭素同位体組成が用いられてきた。それに基づくと、地球上で最古の生命記録はグリーンランド・イスア地域に産する約38億年前の堆積岩に残されるとされてきた(例えば Rosing, 1999; Ohtomo et al., 2014)。

しかし、2017年に東京大学らの研究グループが地球最古の生命の記録は、従来より約1.5億年さかのぼる可能性を示した(Tashiro et al., 2017)。同グループは、カナダ・ラブラドル地域から採取した約39.5億年前の堆積岩中に炭質物を発見し、炭質物の安定炭素同位体組成などから、当時の地球で生命活動が行われていたと推察した。

炭素の安定同位体組成は地質記録から生命活動を解読するための有力な指標であり、炭質物の起源生物が利用した代謝経路への知見を与えるが、生物種を特定するものではない。生息していた最古生命の生物種を解明するには、炭素の安定同位体組成に加えて、その化学構造や結晶構造を検討することが重要である。

これまで、地球史を通じた生物相の系統学的特徴と生理学的特徴の変遷は抽出有機物のバイオマーカー(生物種を特定するのに有用な有機化合物)によって議論されてきた(例えば Brocks et al., 1999)。しかし、抽出有機物の分析は後の時代の有機物混入の問題が常にある(例えば Rasumussen et al., 2008; French et al., 2015)。このような問題を解決するためには、炭質物と基質鉱物の組成および空間分布を同時に明らかにすることが可能な局所分析が必要である。

現在の微生物細胞を構成する細胞膜・細胞壁等は、脂質・多糖類といった生体分子によって特徴付けられる。近年、これら生体分子に特徴的な化学結合(例えば脂肪族 C-H 結合)に着目し、分光学的手法によって環境中の微生物種を識別・定量する試みがなされてきた(例えば Igisu et al., 2012; Probst et al., 2013)。本研究では、最古炭質物の起源生物を特定することを大目標として、炭質物の分子情報に着目し、化学結合の検出に優れた局所分析法を太古代堆積岩中の炭質物に適用する。

2. 研究の目的

本研究では、上述の目標を達成する第一歩として STXM-XANES 分光法による堆積岩薄片中の炭質物の測定法を確立し、炭質物の化学結合状態を決定することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、上述の目的を達成するため以下の2つの基本計画を遂行した。

(1) 集束イオンビーム(FIB)加工による堆積岩FIB切片作成のための確実かつ効率的試料準備法の確立

(2) STXM-XANES 分光法を用いた、太古代堆積岩中の炭質物が有する化学結合の解明

4. 研究成果

(1) FIB 加工による炭質物含有試料の切片化

両面研磨薄片を作成し、光学顕微鏡観察および顕微ラマン分光分析により、測定対象とする炭質物を選定した。顕微ラマン分光法により、岩石中に散在して分布する炭質物の位置を平面方向・深さ方向に確認した。試料は、約 39.5 億年前のカナダ・ラブラドル地域から産出した礫岩・泥質片岩と、約 35 億年前の西オーストラリア・ノースポール地域から産出した黒色チャート（海底下熱水活動でできた熱水沈殿物）を使用した。

測定対象とした炭質物の近傍の薄片表面に油性ペンで印をつけマーキングした。そして、選定した炭質物を含む切片（厚さ約 100-120nm）を FIB 加工により作成した。その結果、礫岩・泥質片岩薄片では、マークと試料表面の凹凸の特徴で加工位置を比較的容易に特定することができた。一方、表面に凹凸が殆どない黒色チャートでは、表面に油性ペンでマーキングするだけでは加工する領域を絞り込むのに不十分であることが分かった。このような試料について、FIB-SEM に付属するイメージングソフトウェアを使用することで、この問題を克服しようと試みた。そのソフトウェアは FIB-SEM で取得した広領域の高分解能画像を、それ以外の顕微鏡で取得した観察画像とリンクさせることができる。FIB 加工後に回収した岩石薄片を光学顕微鏡観察し、取得した画像を、加工前に取得した画像と比較した。その結果、加工対象とした炭質物を含む概ね 20 ミクロン四方の領域内から切片を抽出できたことを確認した。このことから、表面が滑らかで凹凸のほとんどない薄片試料など試料表面に特徴がない試料については、当該イメージングソフトウェアの利用が有効と考えられる。

(2) STXM-XANES 測定

STXM 観察を行った結果、約 39.5 億年前のカナダ・ラブラドル地域から産出した礫岩・泥質片岩中の炭質物から得られた C-XANES スペクトルはグラファイトに特徴的なピークを示した（図 1）。N-XANES スペクトルは有意なピークを示さなかった。また、各切片の基質鉱物からはグラファイトを含む有機物のピークが検出されなかったことから、(1) で加工位置の特定のために薄片表面にマジックでマーキングすることが有機物混入の一因になる可能性は低いことが分かった。

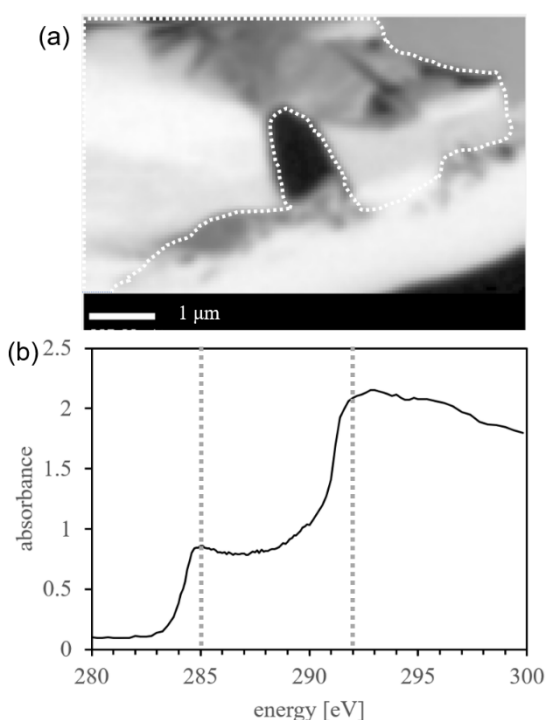


図 1. (a) カナダ・ラブラドル地域から産出した試料の STXM イメージの例 (285 eV) (礫岩 LAD849A)。白い点線で囲まれた領域がグラファイト。(b) C-XANES スペクトルの例。グラファイトの特徴である 2 つのピーク (~285eV: 芳香族炭素、~292eV: $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton ピーク) を破線で示す。

約 35 億年前の西オーストラリア・ノースポール地域から産出した黒色チャートの STXM-XANES 測定結果から、黒色チャートに含まれる炭質物の C-XANES スペクトルは、主に芳香族 C=C 結合ピークを示し、その他に脂肪族 C-H 結合やカルボキシル基における C=O 結合の可能性のある微小なピークも示した（図 2）。N-XAENS スペクトルでは、窒素に関する結合は観察されなかった。即ち、炭質物は炭素だけではなく、水素・酸素のヘテロな元素を含む可能性がある。これらの結果は、先行研究 (Alleon et al., 2019) においてほぼ同年代、他地域から採取された黒色チャート試料の分析結果と極めて類似する。本実験においては、分光学的特徴では生物有機物

の変成特徴と非生物学的有機物の変成特徴との区別はつかなかった。しかし、両論的な面を考慮するとヘテロ元素を含む大量の有機物を供給するメカニズムとしては、生物作用を考える方が合理的かもしれない。今後、非生物学的有機物の同位体や分子構造のデータが蓄積されることで、太古代炭質物の起源の理解がより深まることが期待される。

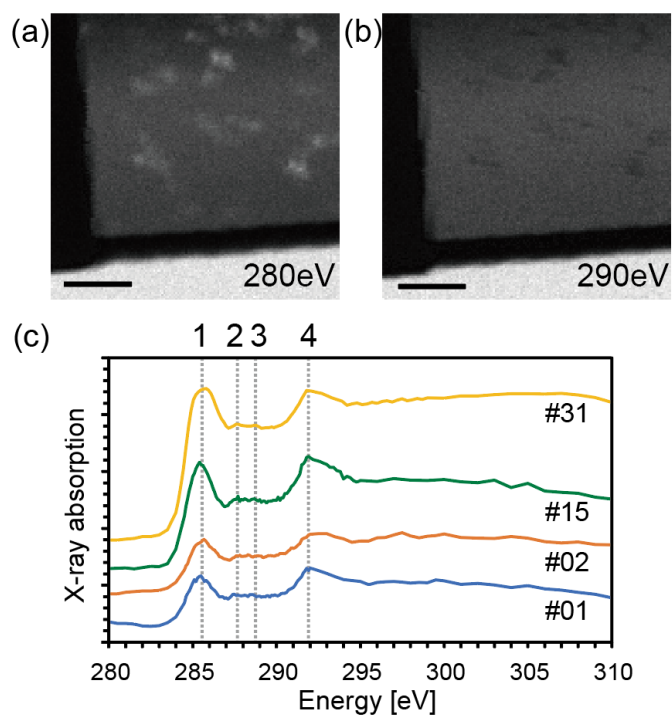


図2. 西オーストラリア・ノースポール地域から産出した黒色チャートのSTXMイメージの例 (a. 285 eV; b. 290 eV) (FIB 切片#01) と C-XANES スペクトル (c) (Igisu et al., 2022 を改編)。 (a, b) 白い領域に炭素が存在する。スケールバーは 2 μm を示す。 (c) C-XANES スペクトルのピーク帰属は次の通り。 1. ~285.5 eV: 芳香族炭素; 2. ~287.5 eV: 脂肪族炭素/ケトン/フェノール基? ; 3. ~288.6 eV: カルボキシル基? ; 4. 292.0 eV: $1s \rightarrow \sigma^*$ exciton ピーク。スペクトルの下に記された番号は試料加工位置 (FIB 切片) の番号を示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 2件）

1. 著者名 Igisu Motoko, Takahashi Yoshio, Uematsu Katsuyuki, Takeichi Yasuo, Ueno Yuichiro, Takai Ken	4. 巻 56
2. 論文標題 STXM-XANES analyses of carbonaceous matter in seafloor hydrothermal deposits from the ~3.5 Ga Dresser Formation in the North Pole area, Western Australia	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 GEOCHEMICAL JOURNAL	6. 最初と最後の頁 129 ~ 133
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2343/geochemj.GJ22010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Igisu Motoko, Ohigashi Takuji, Yuzawa Hayato, Komiya Tsuyoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 STXM-XANES analysis of carbonaceous matter in ~3.95 billion-year-old sedimentary rocks	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 UVSOR Activity Report 2018	6. 最初と最後の頁 169
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊規須素子, 小宮剛, 高井研
2. 発表標題 カナダ・ラブラドル地域から産出した初期太古代堆積岩中の炭質物の熟成度の再評価
3. 学会等名 日本地質学会第126年学術大会
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
---------	---------