

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当	氏名	菅 大暉
論文題目			
<p>Geochemical study of organic matter in terrestrial/extraterrestrial samples using multi-probe microscopic observation based on scanning transmission X-ray microscopy</p> <p>(走査型透過 X 線顕微分光を主軸とした複合顕微分析に基づく地球内外有機物試料の地球化学的研究)</p>			
論文審査担当者			
	主 査	准教授	宮原 正明
	審査委員	教 授	柴田 知之
	審査委員	教 授	須田 直樹
	審査委員	教 授	安東 淳一
	審査委員	教 授	井上 徹
	審査委員	教 授	片山 郁夫
	審査委員	教 授	高橋 嘉男 (東京大学)
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は 1) 軟 X 線を用いた走査型透過顕微鏡装置 (STXM) の作製・調整・運用への貢献, 2) STXM の地球環境試料への応用, 3) STXM を主軸としたマルチプローブ顕微鏡分析法の構築と地球外試料への応用から構成されている。</p> <p>1) 軟 X 線を用いた走査型透過顕微鏡装置 (STXM) の作製・調整・運用への貢献</p> <p>STXM は官能基分析, 化学種分析, 元素の結合状態分析, それらの二次元マッピングが行え, 特に軽元素の検出に優れる。世界的には既に生物学, 化学, 薬学等の分野で広く使われているが, 我が国ではその導入が遅れていた。菅大暉君は PF の共同研究者らと共に, 我が国独自の STXM の作製・調整に貢献した。共同利用開始後は, 菅大暉君は利用者支援を続け, その支援を受けて多くの利用者が国際論文でその研究成果を公開している (参考論文[1]~[10])。</p> <p>2) STXM の地球環境試料への応用</p> <p>STXM の供用開始後, 菅大暉君は独自の研究 i) 放射性セシウムの粘土鉱物への吸着特性に有機物が及ぼす効果の評価 (公開論文[1]), ii) 微生物がその活動に伴って作り出す物質の可視化 (公開論文[2]) に着手している。i)はチェルノブイリ原発と福島原発事故地域の河川で回収された河川水の有機物と粘土鉱物の相互作用を STXM で調査している。チェルノブイリ原発地域の河川水の有機物濃度は高く, 粘土鉱物の周囲を有機物が覆っており, セシウムが粘土鉱物の層間や周囲に吸着することが出来ない。一方, 福島原発地域の河川水の有機物濃度は低く, セシウムが粘土鉱物に吸着されていた。官能基分析の結果, 有機物の種類には違いがなく, 粘土鉱物のセシウム吸着特性は有機物の濃度に依存することが判明した。ii)は広島大学のブドウ池から回収されたバイオマットを STXM で調べ, 微生物活動に伴い生成される様々な物質 (Protein, Shell, EPS 等) をマイクロメートルスケールで</p>			

可視化，二次元分布の把握をすることに成功している。この研究成果は，微生物の代謝等の働きを解き明かす上で強力なツールとなる。

3) STXM を主軸としたマルチプローブ顕微鏡分析法の構築と地球外試料への応用

菅大暉君は STXM，走査型電子顕微鏡，ラマン分光装置，集束イオンビーム加工装置 (FIB)，透過型電子顕微鏡，超高感度質量分析装置を組み合わせたマルチプローブ顕微鏡分析法を構築し，i) 炭素質コンドライトに含まれる有機物，ii) 火星起源隕石に含まれる有機物のキャラクタリゼーションに取り組んだ。i) は CV タイプ炭素質コンドライト “アエンデ隕石” のマトリクスを FIB で切り出し，有機物の分布様式，官能基及びそれらの同位体情報を測定した。有機物の産状，官能基や同位体情報を考慮すると，アエンデ隕石の有機物は太陽系形成初期に生成し，同時期に生成したケイ酸鉱物微粒子が微惑星へ成長する際に重要な役割を果たして物質であることが明らかになった。また，有機物の中には，衝撃変成に伴って生成されたと考えられる生命起源物質の 1 つも見出されている。この研究成果は現在論文執筆中である。ii) は火星表層の角礫岩に由来する火星起源隕石 (NWA 7034) に含まれる有機物を調査している。有機物は小さな塊状で存在し，その内部には粘土鉱物や岩塩状のものが含まれていた。同位体分析の結果，その有機物には火星の表層水が保持されている可能性が明らかになった。

菅大暉君が PF の共同研究者と共に行った STXM の作製・調整・運用，利用者支援活動は，地球科学だけでなく，生物学，化学，材料科学コミュニティへも大きな貢献をしている。菅大暉君が 3) で取り組む過程で確立した試料準備，調整技術，測定プロトコル，マルチプローブ顕微鏡分析法は，今後地球外天体から持ち替えられる試料の解析にも貢献するものである。菅大暉君は研究成果の一部を既に 2 報の国際学術雑誌で公刊しており，研究成果は国際的な評価を得ている。また，未発表の成果については国際雑誌への投稿の準備も積極的に進めている。菅大暉君の研究遂行能力及び情報発信能力は博士として十分値するものである。

以上，審査の結果，本論文の著者（菅大暉）は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める

公表論文

1. **H. Suga**, S. Kikuchi, Y. Takeichi, C. Miyamoto, M. Miyahara, S. Mitsunobu, T. Ohigashi, K. Mase, K. Ono and Y. Takahashi. Spatially resolved distribution of iron species around microbe at submicron scale in the natural bacteriogenic iron oxides. *Microbes and Environments* 32, 283–287, 2017.
2. **H. Suga**, Q. H. Fan, Y. Takeichi, K. Tanaka, H. Kondo, V. V. Kanivets, A. Sakaguchi, K. Kato, N. Inami, K. Mase, K. Ono and Y. Takahashi. Characterization of particulate matters in the pripyat river in chernobyl related to its adsorption of radiocesium with inhibition effect by natural organic matter. *Chemistry Letters* 43, 1128–1130, 2014.

参考論文

1. Q. H. S. Chan, M. E. Zolensky, Y. Kebukawa, M. Fries, M. Ito, A. Steele, Z. Rahman, A. Nakato, A. L. D. Kilcoyne, **H. Suga**, Y. Takahashi, Y. Takeichi and K. Mase. Organic matter in extraterrestrial water-bearing salt crystals. *Science Advances* 4, eaao3521, 2018.
2. Y. Takahashi, Q. H. Fan, **H. Suga**, K. Tanaka, A. Sakaguchi, Y. Takeichi, K. Ono, K. Mase, K. Kato and V. V. Kanivets. Comparison of Solid-Water Partitions of Radiocesium in River Waters in Fukushima and Chernobyl Areas. *Scientific Reports* 7, 12407, 2017.
3. F. Shiraishi, Y. Hanzawa, T. Okumura, N. Tomioka, Y. Kodama, **H. Suga**, Y. Takahashi and A. Kano. Cyanobacterial exopolymer properties differentiate microbial carbonate fabrics. *Scientific Reports* 7, 11805, 2017.
4. Y. Takeichi, N. Inami, **H. Suga**, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono. Design and performance of a compact scanning transmission X-ray microscope (STXM) at the Photon Factory. *Review of Scientific Instruments* 87, 013704, 2016.
5. S. Mitsunobu, M. Zhu, Y. Takeichi, T. Ohigashi, **H. Suga**, M. Jinno, H. Makita, M. Sakata, K. Ono, K. Mase and Y. Takahashi. Direct detection of Fe (II) in extracellular polymeric substances (EPS) at the mineral-microbe interface in bacterial pyrite leaching. *Microbes and Environments* 31, 63–69 2016.
6. Y. Moritomo, K. Yonezawa, T. Sakurai, T. Yasuda, Y. Takeichi, H. Kamioka, **H. Suga**, Y. Takahashi, Y. Yoshida, N. Inami, K. Mase and K. Ono. Morphology of F8T2/PC71BM blend film as investigated by scanning transmission X-ray microscope (STXM). *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 620, 32–37. 2015.
7. Y. Moritomo, T. Yasuda, K. Yonezawa, T. Sakurai, Y. Takeichi, **H. Suga**, Y. Takahashi, N. Inami, K. Mase and K. Ono. Fullerene mixing effect on carrier formation in bulk-hetero organic solar cell. *Scientific Reports* 5, 9483 2015.
8. S. Mitsunobu, M. Zhu, Y. Takeichi, T. Ohigashi, **H. Suga**, H. Makita, M. Sakata, K. Ono, K. Mase and Y. Takahashi. Nano-scale identification of extracellular organic substances at microbe-mineral interface by scanning transmission X-ray microscopy (STXM). *Chemistry Letters* 44, 91–93, 2015.
9. Y. Takeichi, N. Inami, **H. Suga**, K. Ono, and Y. Takahashi. Development of a compact scanning transmission X-ray microscope (STXM) at the Photon Factory. *Chemistry Letters* 43, 373–375, 2014.
10. Y. Moritomo, T. Sakurai, T. Yasuda, Y. Takeichi, K. Yonezawa, H. Kamioka, **H. Suga**, Y. Takahashi, Y. Yoshida, N. Inami, K. Mase and K. Ono. Molecular mixing in donor and acceptor domains as investigated by scanning transmission X-ray microscopy. *Applied Physics Express* 7, 052302, 2014.