

平成22年 5月10日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19340168
 研究課題名（和文）バクテリア活動の指標としての希土類元素パターン：
 原子レベルから古環境解析まで
 研究課題名（英文）REE pattern as a signature of bacterial activities
 研究代表者
 高橋 嘉夫（TAKAHASHI YOSHIO）
 広島大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：10304396

研究成果の概要（和文）： 様々なバクテリア細胞表面への吸着の REE 分配パターンには特異な重希土類（HREE）の濃集がみられ、これは EXAFS 法によりは多座のリン酸サイトとの錯生成によることが明らかになった。また（リン酸サイト）/（カルボキシル基）比は pH と共に減少し、[REE]/[バクテリア]比の増大と共にカルボキシル基の寄与が増加した。HREE の濃集は天然のバイオフィルムやバクテリア由来の水酸化鉄にも見られると共に、同様の特徴が先カンブリア時代の縞状鉄鉱床（BIF）にも見られ、REE パターンがバクテリア活動の指標となることが分かった。

研究成果の概要（英文）： We found that anomalous enrichment of heavy rare earth elements (REE) was observed in REE distribution patterns on various bacterial species. The enrichment is caused by complexation with multiple phosphate complexes, the contribution of which decreased with the increase in pH due to the larger contribution of carboxylate site. Similar HREE enrichment characteristic was found for REE pattern of biofilm and biogenic iron oxides formed in natural waters and also in Precambrian banded iron oxide formation (BIF). These results showed that HREE enrichment in REE pattern can be a signature of bacterial activities in natural systems and in sedimentary records.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	12,300,000	3,690,000	15,990,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：地球化学、環境化学、分子地球化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：(1)バクテリア (2)希土類元素 (3)吸着 (4)細胞壁 (5)バイオフィルム (6)リン酸基 (7)カルボキシル基 (8)広域 X 線吸収微細構造

1. 研究開始当初の背景

天然での鉱物生成への微生物の関与を示す証拠として、微化石の観察や同位体比の利用などがあるが、続成作用や変質などの影響を考えれば、さらに多面的な微生物の寄与の解析が必要である。本研究ではその一つのツールとして、希土類元素パターンを提案する。水圏地球化学において REE パターンは、Ce 異

常を通じた酸化還元環境の研究、水圏での REE の化学反応の記述、地下水の水文学的トレーサー、などの地球化学的ツールとなっているが、これまでバクテリアなどの微生物への REE の分配パターンを調べた研究はなかった。そこで、本研究で申請者は REE とバクテリアの相互作用を調べることにした。

2. 研究の目的

これまで微生物と水の間での REE の分配パターンについて、基本的にバクテリア細胞表面への可逆な吸着反応であり、生物代謝の影響はあまりみられないこと、REE のうち Tm、Yb、Lu などの重希土類 (HREE) がバクテリアに異常に濃縮されることを見出した。このパターンは、粘土鉱物、水酸化鉄、腐植物質など、水圏での REE のキャリアとなる他の物質への REE 分配パターンと比べても極めて特異なパターンである。そこで本研究ではこの特異な分配パターンに着目し、以下の研究を行った。

(1) この特異な分配パターンが得られる原因を、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS 法) を用いた原子レベルでの結合サイトの解析と表面錯体モデルにより物理化学的に解釈する。

(2) 天然に存在するバクテリア相、バクテリアが生成した鉱物などの現世のバクテリア関連試料において HREE が濃縮した REE 分配パターンが見られるかを検証する。

(3) 温泉沈殿物や地質学的試料 (BIF・ストロマトライトなど) において、HREE が濃縮した REE 分配パターンの有無を詳細に調べ、過去の鉱物生成に及ぼす微生物の影響の指標としての REE パターンの有効性を調べる。さらに、REE パターンに基づいた微生物の影響に関する知見を得る。

3. 研究の方法

(1) バクテリアへの吸着実験：バクテリアへの吸着実験は、さまざまな濃度のバクテリアの懸濁液に 10 ppm の REE 混合溶液 (Pm を除く) を加え、 $[\text{REE}] / [\text{結合サイト}]$ 比を変化させた。まず、培養したバクテリアの懸濁液に、MQ 水とイオン強度を 0.010 M に合わせるため NaCl を加えて、バクテリアの濃度の異なる懸濁液を作った。そして各 REE の初期濃度が 100 ppb になるように 10 ppm の REE 混合溶液を加え、極少量の HCl 溶液や NaOH 溶液を用いて pH を調整した。各サンプルは 1 時間振とうした。その後、PTFE フィルター (0.45 μm ; ADVANTEC) でろ過し、バクテリアと水相を分離した。各ろ液に最終的に 2% になるように HNO_3 を加え、内標準元素 (In, Bi) も加えて、ICP-MS で REE を測定し、分配係数 $K_d = ([\text{REE}]_t - [\text{REE}]_{\text{aq}}) / ([\text{REE}]_{\text{t,c}})$ を得た。ここで、 $[\text{REE}]_t$ は添加した各 REE の総濃度、 $[\text{REE}]_{\text{aq}}$ は液相中に残存した各 REE の濃度、 c は固液比 (g/mL) である。またバクテリアと比較する目的で、類似の結合サイトを持つ人工高分子化合物に吸着された REE についても実験を行った。バクテリア細胞壁表面のモデル物質として用いた物質は、Carboxymethyl Cellulose (CMC)、Cellulose Phosphate (CP)、Ln resin である。

(2) EXAFS 実験：REE を吸着させたバクテリア試料を MQ 水で十分に洗浄した後、バクテリアをポリエチレンの袋に封入して、EXAFS 測定に供した。本研究では、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の BL9A あるいは BL12C において蛍光法により希土類元素の L_{III} 吸収端 EXAFS を得た。測定には、グラム陽性菌として *B. subtilis* を、グラム陰性菌として *E. coli* を用いた。

(3) バイオフィームおよび BIOS への希土類元素の吸着：広島県東広島市の広島大学東広島キャンパスにはぶどう池と呼ばれる池がある。この池の地下水が流出している場所には数箇所におわりバイオフィームが存在する。このバイオフィームは完全に水面に浮いており、その下に沈殿する水酸化鉄とは分離して採取することができる。このバイオフィームをテフロンメッシュですくいとった。ぶどう池のバイオフィームの DNA 解析を NCIMB Japan に依頼した。また、このバイオフィームを Scanning electron microscopy (SEM) 観察した。さらにぶどう池のバイオフィームの下に沈殿する水酸化鉄 (BIOS) も調べた。また、池に流れ込んでくる水からバクテリアを取り除き、バクテリアの関与を受けない状態で水酸化鉄を沈殿させ、無機的に生成した水酸化鉄についても実験を行った。

4. 研究成果

(1) 希土類元素分配パターン

希土類元素の *Bacillus subtilis* への吸着分配パターン (REE パターン) の時間変化から、吸着を始めてからほぼ 10 分後には平衡に達したと考えられ、ここで行った実験の時間スケールでは、希土類元素と *Bacillus subtilis* の相互作用は細胞表面への吸着が主であると考えられる。このパターンの中で特筆すべきことは、顕著な重希土類上がりの特徴である。このようなパターンは、粘土鉱物や水酸化鉄への分配パターンでは見られず、バクテリアに特異的なものと考えられる。特に重要なことは、バクテリアと希土類元素の濃度比を変化させた場合に、希土類元素パターンの形状が変化し、バクテリアの濃度が高くなった場合により重希土類上がりの特徴が顕著になることである。このことは、少なくとも 2 種類の結合サイトがバクテリア表面に存在することを意味する。

バクテリア表面の結合サイトとしては、これまで主にリン酸基とカルボキシル基が考えられている。希土類元素-リン酸錯体の錯生成定数は重希土類に向かって単調に増加する。一方、カルボン酸の錯生成定数は、Sm、Eu 付近に極大を持ち、Tm、Yb、Lu でやや増加する傾向を持つ。これらのことから、得られたバクテリアへの希土類元素の分配パターンは、リン酸基とカルボキシル基の 2 つの

結合サイトを仮定することで合理的に説明できる。またリン酸基とカルボキシル基の錯生成定数の希土類元素パターンの形状から、特に重希土類はリン酸基を好むことが予想される。更に、バクテリアの相対濃度が増大するにつれて重希土上がりの傾向が増すことは、この pH 範囲ではリン酸基が吸着サイトとしてより安定であることを示唆する。これらのパターンの特徴は、本研究で用いた模擬物質へのパターンでも同様にみられた。さらに、*Escherichia coli*、*Alcaligenes faecalis*、*Shewanella putrefaciens*、*Pseudomonas fluorescens*、*Curvibacter delicatus* などのバクテリアに対するいずれの分配パターンも中希土類元素 (MREE) 付近に極大を持ち、重希土類元素 (HREE) で増加する傾向がみられ、各バクテリアとも類似の傾向を示した。また希土類元素とバクテリアの濃度比を変化させた場合にも、程度の差はあるものの、いずれのバクテリアでも $[REE]/[バクテリア]$ 比が小さい場合に重希土でより高い分配係数を示した。以上で見たように、今回調べた 6 種のバクテリアに対する希土類元素の分配パターンが同様の特徴を示したことは、細胞壁構造の異なるグラム陰性菌、グラム陽性菌を含め天然に存在する多くのバクテリアで、同じような結合サイトとの錯生成によりバクテリアへの吸着が起きている可能性が高いことを示唆している。

(2) EXAFS による結合サイトの特定

各試料の EXAFS スペクトル (k 空間) と EXAFS スペクトルをフーリエ変換して得られた動径構造関数 (RSF) を得た。このうち RSF では、横軸は中心原子 (本実験では各 REE) からの距離、縦軸はフーリエ変換の強度がプロットされ、対象元素に近接する原子の構造を知ることができる。また、FEFF7.0 により得られたパラメータでフィッティングし求めた REE-O 結合距離および関連するパラメータを様々な希土類元素について比較することで、バクテリアに吸着する重希土類元素 (HREE) の特徴を明らかにした。その際、バクテリアへの REE の分配における $[REE]/[結合サイト]$ 比の影響を詳細に調べた。

まず中希土類元素 (MREE) を代表して Sm の EXAFS を測定した。Sm では、 $[REE]/[結合サイト]$ 比が変化しても EXAFS スペクトルにも動径構造関数にもほとんど違いが見られなかった。フィッティングにより求めた REE-O 結合距離にも大きな違いはなく、 $[REE]/[結合サイト]$ 比が 0.28% のとき 2.42 Å、0.56% のとき 2.41 Å、1.7% のとき 2.42 Å、5.6% のとき 2.42 Å であった。また、バクテリアと類似物質のスペクトルを比較すると、Sm のバクテリア細胞壁上での結合は、CMC (カルボキシル基) もしくは CP (リン酸基) との結

合と類似していることが分かった。REE-O 結合距離を見てみると、CMC は 2.44 Å、CP は 2.43 Å であり、CMC と CP のスペクトルは非常によく似ており、隣接する酸素との結合距離などの情報から、いずれの結合サイトに Sm が吸着しているかを判断することは難しい。そこで、Sm についての結合サイトをさらに詳細に検討するために、第 2 近接原子の解析を行った。この場合、 $R+\Delta R = 3.3$ Å 付近にピークが見られ、これは FEFF によるシミュレーションで P を仮定した場合、3.86-3.87 Å 程度の Sm-P の距離に対応することが分かった。同様の結合距離は、CP に吸着された Sm でも確認することができた。Sm-O 及び Sm-P の結果から、Sm は主にバクテリア中の CP に類似したリン酸サイトに吸着していると考えられる。なお、Sm と CP および Ln resin への吸着種を比べた場合、Sm-P の配位数は前者では 2.4 程度で、後者では 3.9 程度であった。これは CP への Sm の吸着は、2 つ程度のリン酸サイトとの結合によるものであるのに比べて、Ln resin への吸着は 3-4 個のリン酸サイトと Sm が近接していること示している。

これらの結果を念頭において、さらに k 空間の EXAFS スペクトルを見てみると、いずれのスペクトルも CP および CMC のスペクトルと類似しており、 R 空間でこれらを区別しづらいたことがここからも分かる。ただし、CP では、 $k = 6.8$ (Å⁻¹) 付近に小さなピークが見られるが、CMC では滑らかになっている。従って、この部分で CP と CMC の区別が可能であることが分かる。そこで改めて $[REE]/[結合サイト]$ 比を変化させた場合のスペクトルの変化をみると、ややノイズが大きい、 $[REE]/[結合サイト]$ 比が小さな時には CP に特徴的なピークが $k = 6.8$ (Å⁻¹) 付近に見られるが、 $[REE]/[結合サイト]$ 比が大きくなるにつれて、CMC に近い構造を示していることが分かる。このような場合、端成分の線形結合で試料のスペクトルをフィッティングすることで、各成分の寄与を得ることができ、その結果、 $[REE]/[結合サイト]$ 比が 0.28% および 0.56% のときには、CP に類似のサイトに結合した Sm が 100% であるが、 $[REE]/[結合サイト]$ 比が 1.7% および 5.6% に増加したときには、CMC の割合が 17% 程度まで増加することが分かった。

以上のことから、バクテリア細胞表面への Sm の結合サイトとしては、CP に類似の比較的配位数の小さなリン酸サイトとの結合が優勢であるが、そのサイトが Sm で飽和するにつれて、CMC に類似のカルボキシル基との結合サイトへの吸着種が増加していくことが示された。

次に HREE を代表して Lu の測定を行った。Sm と同様に、バクテリアへの REE の分配における $[REE]/[結合サイト]$ 比の影響を調べた。

Lu では、MREE である Sm とは異なり、バクテリアサンプルの [REE]/[結合サイト] 比が大きくなると EXAFS スペクトルにも動径構造関数にも顕著な違いが見られた。フィッティングにより求めた REE-O 結合距離でも、[REE]/[結合距離] 比が 0.29% から 1.8% のとき 2.20-2.21 Å だが、5.9% になると 2.28 Å となった。そして、各スペクトル及び結合距離を比較したところ、[REE]/[結合サイト] 比が小さいときは結合距離が 2.18 Å の Ln resin (多座のリン酸基) と、大きいときは 2.28 Å の CP (リン酸基) あるいは 2.30 Å の CMC との結合に類似していることがわかった。第 2 近接原子として P が存在した場合、大きなピークを $R + \Delta R = 3.3$ (Å) 付近に与えることが Ln resin のスペクトルから分かる。一方で、カルボキシル基の炭素が存在しても、原子番号が小さく電子数が少ないため、光電子の後方散乱が弱く、明瞭なピークを動径構造関数に与えないことが CMC のスペクトルから分かる。[REE]/[結合サイト] 比が 0.29% から 1.8% の場合には、第二近接原子として P のピークが明瞭で、またフィッティングから得られた Lu-P の結合距離も 3.76-3.79 Å 程度で、Ln resin に吸着された場合と比較的よく一致した。ただし、これらのパラメータは、CP に吸着された場合とも近い値を示していた。これらを区別するために、k 空間での EXAFS スペクトルを比較した。その結果、試料のスペクトルは、Ln resin に吸着されたスペクトルとよく類似し、CP のスペクトルとは $k = 7.0$ および 8.8 (\AA^{-1}) などに見られる鋭いピークが明らかに異なっていることが分かった。従って、[REE]/[結合サイト] 比が小さい場合の結合サイトは、Ln resin に類似の結合サイトに Lu は吸着されるということが分かる。なお、配位数は、Sm と同様に Ln resin では CP よりも大きな値をとるため、やはり Ln resin の吸着サイトは、配位数の大きなリン酸サイトであるといえる。

一方、第一近接の酸素との結合の解析からは、[REE]/[結合サイト] 比が 5.9% の場合の結合サイトが、CMC と CP のいずれに類似したサイトであるかが不明瞭であった。そこで第二近接原子の情報からこの点を明確にする。上で述べたように、[REE]/[結合サイト] 比が小さい場合の試料の結果は、Ln resin と CP の中間に近いスペクトルであったが、一方、[REE]/[結合サイト] 比が 5.9% の場合、P に由来するピークが弱まっていることが分かる。そこで再び、k 空間のスペクトルの比較を行った。Lu では、[REE]/[結合サイト] 比が小さな場合、スペクトルの類似性から、Lu の結合サイトは明らかに Ln resin 類似のサイトであることが分かったので、[REE]/[結合サイト] 比が 5.9% の場合のスペクトルが 2 成分の混合であったとすると、その端成分の 1 つは

Ln resin 類似の結合サイトである。そして、もう 1 つの端成分としては、CMC 類似の結合サイトを考えるのが妥当であることが分かった。

以上のことから、[REE]/[結合サイト] 比が大きな場合の結合サイトとして、Ln resin および CMC に類似の結合サイトを考えるのが妥当であり、バクテリアに対する Lu の結合サイトとして、Ln resin に類似の結合サイトが安定な結合サイトであるが、そのサイトが飽和した場合に、カルボキシル基が重要になることが分かった。

以上の結果と希土類元素パターンの変動を議論すると以下のようなになる。既に述べた通り、バクテリアへの REE 分配パターンは、[REE]/[結合サイト] 比が小さな場合には、より HREE の濃縮が顕著であるが、[REE]/[結合サイト] 比が大きくなるにつれ、その濃縮が小さくなる。一方、模擬物質である Ln resin は顕著な HREE の濃縮を見せ、一方 CP および CMC では MREE の分配係数が相対的にやや高い。このこととバクテリアへの REE 分配パターンの [REE]/[結合サイト] 比が小さい時に HREE の濃縮が顕著になることから、[REE]/[結合サイト] 比が小さな時にはリン酸サイトが優勢であるが、[REE]/[結合サイト] 比が大きくなるとカルボキシル基サイトに結合するようになる、という結論が導かれる。

このことは、EXAFS 解析の結果と非常によく整合する。EXAFS 解析から、[REE]/[結合サイト] 比が小さな場合に、Lu と Sm のいずれもリン酸サイトと結合し、特に Lu で HREE への安定度が大きな多座のリン酸サイトに結合することが分かった。しかし、[REE]/[結合サイト] 比が大きくなるにつれて、リン酸サイトが REE で飽和した結果、REE はカルボキシル基と結合することも示された。これらの結果は、REE パターンの形状変化と非常によく一致している。

これまで、表面錯体モデルや EXAFS 解析から、バクテリア細胞表面の金属イオンの吸着サイトに関して、様々な研究結果が出されてきた。しかし、今回提示した結果は、EXAFS 解析と REE 分配パターンの形状という 2 つの異なる手法から、結合サイトの特定に関して非常に整合性のよい結果が得られており、信頼性の高い結果であるといえる。

(3) バイオフィルムの希土類元素パターン
バイオフィルムの DNA 解析において、16S rDNA 配列を PCR により増幅させ、その PCR 増幅産物を用い、DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis: 変性剤濃度勾配ゲル電気泳動) 法により得られた電気泳動像に現れた c, d, f, h のバンドを解析したところ、c に該当するのは *Lactobacillus* 種、d に該当するのは *Streptococcus* 種、f に該当する

のは *Leptothrix* 種、h に該当するのは *Propionibacterium* 種であることがわかった。これにより、様々な細菌が存在する天然の細菌相だということが確認された。また、バンド f に示された *Leptothrix* は、鉄を酸化することでエネルギーを得ている鉄酸化細菌である。この細菌が含まれていたことより、バイオフィームの下に沈殿している水酸化鉄の中には、細菌の関与により生成したものも含まれている可能性が高まった。

また、このバイオフィームの SEM 像から、DNA 解析で確認された鉄酸化細菌の *Leptothrix* の分泌物として知られている sheath が見つかった。さらに、同じく鉄酸化細菌として知られる *Gallionella* の分泌物である stalk も見つかった。この stalk を面分析し Fe の分布を調べたところ、この stalk 上に付着しているものが Fe であるということが確認された。以上より、このバイオフィームは鉄酸化細菌を含む様々な細菌の集合体であることが確認された。

このバイオフィームを共存する水で規格化した REE パターンを調べた。得られた REE パターンは、HREE での増加傾向を示す特徴的なパターンとなった。つまり、培養した細菌相だけでなく天然に存在する細菌相でも類似の特徴を示す REE パターンが得られたことになる。以上の結果は、REE の分配パターンが天然細菌相の指標として利用できることを示唆している。

さらに、ぶどう池から採取しろ過していない水から沈殿した水酸化鉄 (BIOS) とろ過した水から沈殿した水酸化鉄 (細菌の関与なし) の形状、および池から直接採取した BIOS と無機的に生成した水酸化鉄の SEM 像を比べた。細菌がいない状態で沈殿した水酸化鉄にくらべ、細菌がいる状態で沈殿した水酸化鉄はその形状が大きく異なった。また元素分析の結果、細菌がいる状態で生成した水酸化鉄は、C/Fe 比が 5.33% であるのに対し、無機的に生成した水酸化鉄では 2.60% であり、Fe に対して C が少ない結果となった。また、SEM 像では、ぶどう池から採取した水酸化鉄にはバイオフィーム同様 *Leptothrix* の sheath や、*Gallionella* の stalk がみつかった。逆に無機的に生成した水酸化鉄からはほとんど見つからなかった。以上より、ぶどう池の水酸化鉄にはこのような細菌由来の有機物が多量に含まれていること、および、池の水をろ過して沈殿させた水酸化鉄は細菌の影響を受けずに生成したことが確認された。

ぶどう池から採取した水酸化鉄と共存水の間での REE の分配パターンを調べた。得られた分配パターンからは、吸着実験やバイオ

フィルムで見られた特徴が見られなかった。この水酸化鉄は先に述べたように細菌由来の有機物を含むが、酸化的環境下で酸化され沈殿した水酸化鉄も多量に含まれている。そのため、この分配パターンは無機的に生成した水酸化鉄への REE の分配比の影響を強く受けているため微生物由来の特徴がみえにくいと考えられる。

そこで、無機的に生成した水酸化鉄とその共存水の間での REE の分配パターンも調べた。この無機的に生成した水酸化鉄の分配パターンと、ぶどう池の水酸化鉄の分配パターンの比をとり、有機物を含む水酸化鉄から無機的に生成した水酸化鉄の影響を除去した結果、吸着実験やバイオフィームにおける細菌の分配パターンの特徴を再現した分配パターンが得られた。

以上のことから、細菌が関与した物質では、実験室系で見られた細菌への吸着にみられた重希土類の濃集が天然のバイオフィームおよび BIOS でも観察されることが分かった。このことから、天然における細菌の活動を調べる上で、希土類元素パターンが有効であることが示唆された。

(4) 天然の BIF にみられる REE パターン

REE パターンが、現在細菌の関与がある鉱物相 (水酸化鉄) でも特徴的なパターンを保持していたことから、過去に細菌が関与し堆積した可能性がある相の REE パターンも調査した。今回対象として利用したのは、西オーストラリア、Hamersley 地域におよそ 25 億年前に堆積した Dales Gorge and Joffre banded iron-formation である。この BIF の REE 濃度は Alibert and McCulloch (1993) より引用した。また、この BIF は Konhauser et al., (2002) により細菌の微化石等により細菌の関与が示唆されている。

各バンドでの REE 濃度をコンドライトで規格化した REE パターンの中には、HREE での増加傾向という特徴的なパターンを持つサンプルがいくつか含まれていることが分かった。本研究では、固相と液相と間の REE 分配パターンを調べているが、この BIF が形成した 25 億年前の海水の情報は得られない。そこで、HREE 増加傾向を示さず細菌の関与がなさそうなサンプルを、ほぼ同じ海水条件で形成したであろうと仮定し、そのサンプルのパターンからの相対的な違いを表すために、HREE が固相に濃縮していないサンプルと HREE が固相に濃縮しているサンプルの比をとった。その結果、MREE での極大及び HREE での増加傾向という本研究でこれまでに得られてきた特徴的な REE パターンが得られた。つまり、この BIF の中でも HREE 増加傾向をもつ REE パターンを示す相では、その

形成にバクテリアが関与している可能性が考えられる。しかし、この REE パターンを調べた Alibert and McCulloch (1993) はこのような HREE の増加傾向を堆積当時の海水中の炭酸錯体の影響だろうとしている。確かに REE は炭酸と錯体を形成しその影響は HREE ほど大きくなるので、このことが原因である可能性もある。そこで、上述のように比をとり相対的な違いを示したサンプルにおいて、それぞれが堆積した時に炭酸錯体の濃度が変化していたと仮定した場合の REE パターンについても検討した。詳細な解析方法は省略するが、現在の海水中の炭酸濃度はおよそ $10^{-3.7}$ M とされているため、2つの堆積物の堆積当時の炭酸濃度が 10^{-3} M から 10^{-4} M へ、もしくは 10^{-3} M から 10^{-5} M へ変化した場合の REE の分配パターンの変化を調べた。その結果、炭酸濃度が変化した場合の REE パターンは HREE 上がりになるが、そのパターンの形状はバクテリアの影響による変化とは大きく異なった。そのため BIF 中の REE の相対的な変化は、炭酸錯体の影響だけでは説明することが難しく、本研究の結果と照らし合わせると微生物活動の影響によるものである可能性が考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件) (全て査読有り)

1. S. Mitsunobu, Y. Takahashi, and Y. Terada, μ -XANES evidence for reduction of Sb(V) to Sb(III) in soil formed in Sb mine tailing, *Environ. Sci. Technol.*, 2010 in press.
2. Y. Takahashi, M. Yamamoto, Y. Yamamoto, and K. Tanaka, EXAFS study on the cause of enrichment of heavy REEs on bacterial cell surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010 in press.
3. Y. Yamamoto, Y. Takahashi, and H. Shimizu, Systematic change in relative stabilities of REE-humic complexes at various metal loading levels, *Geochem. J.* 44 (2010) 39-63.
4. S. Mitsunobu, Y. Takahashi, Y. Sakai, and K. Inumaru, Interaction of synthetic sulphate green rust with antimony(V), *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 318-323.
5. S. Langley, A. G. Gault, A. Ibrahim, Y. Takahashi, R. Renau, D. Fortin, I. D. Clark, and F. G. Ferris, Sorption of strontium onto bacteriogenic iron oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 1008-1014.
6. S. Langley, A. G. Gault, A. Ibrahim, Y. Takahashi, R. Renau, D. Fortin, I. D. Clark, and F. G. Ferris, Strontium desorption from bacteriogenic iron oxides (BIOS) subjected to microbial Fe(III) reduction, *Chem. Geol.*, 262 (2009) 217-228.
7. Y. Yamamoto, Y. Takahashi, and H. Shimizu, Speciation of iron in humic substances by X-ray absorption fine structure and its effect on the complexation between humic substances and trace metal ions, *Chemistry Letters*, 38 (2009) 278-279.
8. T. Harada and Y. Takahashi, Origin of the difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil-water system, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72 (2008) 1281-1294.
9. Y. Takahashi, K. Sakuma, T. Itai, G. Zheng, and S. Mitsunobu, Speciation of antimony in PET bottles produced in Japan and China by X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008) 9045-9050.
10. Y. Takahashi, T. Hirata, T. Ozaki, H. Shimizu, and D. Fortin, A rare earth element signature of bacteria in natural waters? *Chemical Geology*, 244 (2007) 569-583.
11. K. Furukawa, Y. Takahashi, and H. Sato, Effect of the formation of EDTA complex on the diffusion of metal ions in water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71 (2007) 4416-4426.

〔学会発表〕(計 22 件)

1. Y. Takahashi (2010) Rare Earth element patterns as biomineralization probes, Goldschmidt Conference 2010 (2010.6.14, Noxville, USA, 招待講演)
2. Y. Takahashi, M. Yamamoto, and T. Hirata (2008) Binding sites of metal ions at bacterial cell surfaces studied by distribution patterns of rare earth elements and EXAFS. 7th International Symposium for Subsurface Microbiology (2008.11.18, 静岡).

〔図書〕(計 2 件)

1. 高橋嘉夫、地球化学実験法、地球化学講座 8、培風館 (2010) 掲載決定 (分担執筆)。
2. 高橋嘉夫、環境中の腐植物質、三共出版 (2008) 292 頁 (分担執筆)

〔その他〕

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/ytakaha/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 嘉夫 (TAKAHASHI YOSHIO)
 広島大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：10304396

(2) 研究分担者

狩野 彰弘 (KANO AKIHIRO)
 九州大学・大学院比較社会文化研究院・教授
 研究者番号：60231263
 (H20→H21：連携研究者)

(3) 連携研究者

()

研究者番号：