

## 放射性元素による汚染浄化に応用可能な 長期固定機構の発見

鈴木 庸平  
Suzuki Yohey

### 1. はじめに

世界各地の核関連施設や鉱山の周辺では、放射性元素による地下水汚染が環境問題となっている。日本でも福島第一原発事故で発生した汚染水の地下水への漏洩や高レベル放射性廃棄物の地層処分の問題を抱えている。地下水を汚染した放射性元素の回収・除去に莫大な費用が必要なため、汚染をその場で浄化する技術が求められている。地下水中の微生物の働きを利用して放射性元素を固定する技術が、安価な原位置浄化法として実用に向けた研究開発が行われてきた。微生物は酸素の代わりにウランで呼吸して増殖する種類が知られており、呼吸により水に溶け易い6価のウランから水に溶け難い4価に変換し、4価ウランを含む鉱物が沈殿する。ウラン鉱山で実際にウランに汚染された地下水に酢酸を井戸から地層中に注入し、微生物のウラン呼吸を活発にすることで、地下水中のウラン濃度を環境基準値未満に低減することに成功している<sup>1,2)</sup>。

筆者は1990年代後半から、環境中での微生物によるウランの固定化機構の研究を行っており、ウラン呼吸により形成する4価ウランを含む鉱物は、1 cmの1000万分の1程度の大きさの1 nmの粒子であることを発見した<sup>3)</sup>。前述のウラン鉱山の汚染地下水から沈殿したウランの固体も同様のナノ粒子であり、比表面積の大きさから環境の変化に敏感に応答し、地下水に再溶出する危険性が指摘される<sup>4)</sup>。この問題を解決するには、微生物が沈殿したナノ粒子を長期間安定な状態で地中に隔離する技術がさらに必要であり、自然界にその答えを求めて研究を行ってきた。そこで着目したのが、日本最大のウラン鉱床として知られる岐阜県の東濃ウラン鉱山で、その中でも月吉鉱床は日本のウラン埋蔵量の40%近くが10 km<sup>2</sup>程度の領域に異常濃集している。その月吉鉱床の東端に建設された瑞浪超深地層

研究所で、微生物呼吸によりウランのナノ粒子が形成しているか調査を行った。

### 2. 地下坑道からの掘削による調査

瑞浪超深地層研究所は、高レベル放射性廃棄物の地層処分に関わる基盤技術として、岩盤や地下水を調査する技術や解析法、地下深部で必要となる工学技術の向上を目指している。そのため、御影石として知られる花崗岩を主な対象として、実際に地下に立坑及び水平坑道を設置し、岩盤の強さ、地下水の流れ、水質などの包括的な科学研究が行われている(図1a)。現在、深度500 mまで坑道が建設されており、人が直接アクセスして調査することが可能である。花崗岩はマグマが地下の深いところで、ゆっくり冷え固まって形成する火成岩の一種で、炭水化物やタンパク質などの有機物が元々は一切含まれない、生命にとっては過酷な環境である。深度200~400 mの地下坑道から水平方向に掘削した、全長約100 mのボーリング孔から地下水を採取し、20種類を越える化学成分の濃度と安定同位体組成を6年間に亘り継続測定した。その結果、地底深部において微生物が硫酸呼吸の過程で硫化水素を生成することにより、放射性元素の移動を抑制する地下水水質が形成されていることを明らかにした<sup>5)</sup>。また、地下水中に生息する微生物の種類を、リボソームRNA遺伝子の塩基配列に基づいて調べると、ウラン呼吸でナノ粒子を沈殿することが知られる硫酸還元菌が生息することが明らかとなった<sup>6)</sup>。しかし、現在の花崗岩を流れる地下水はウラン濃度が低く、微生物のウラン呼吸によりナノ粒子が形成するか解明できなかった。

ウランの異常濃集が起きた過去の地下水中のウラン濃度は高かったはずであり、地質学的過去に微生物がウランのナノ粒子を沈殿させた痕跡を探ること

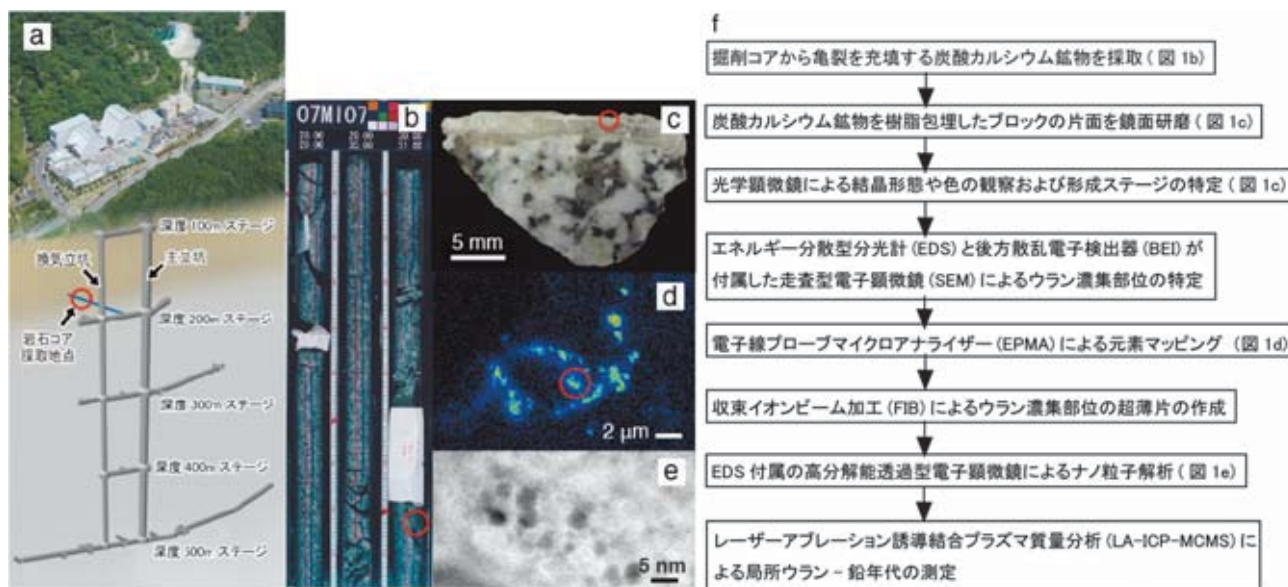


図 1 a. 瑞浪超深地層研究所用地内に建設された大型地下研究施設坑道と炭酸カルシウム鉱物中にウランのナノ粒子が発見されたボーリング孔のレイアウト図  
 b. 長さ 1 m の岩石コア写真  
 c. 亀裂を充填する炭酸カルシウム鉱物を伴う花崗岩  
 d. ウランの分布を示すマッピング像  
 e. ウランのナノ粒子 (黒いコントラスト) の高分解能透過型電子顕微鏡像  
 f. 固体分析のフローチャート

図内の丸 (4 か所) は炭酸カルシウム鉱物中にウランのナノ粒子が発見された試料の採取地点または分析地点を示す

にした。そこで着目したのが、花崗岩の亀裂中で普遍的に沈殿する炭酸カルシウム鉱物である。炭酸カルシウム鉱物は洞窟の天井から氷柱のように伸びて成長する鐘乳石を構成する鉱物で、形成時の過去の気温や降水量を記録していることが知られる。まずは花崗岩の亀裂中に沈殿した炭酸カルシウム鉱物中に、過去のウラン濃度が上昇した際の記録が残されているかを探ることにした。そのため、瑞浪超深地層研究所の地下施設から掘削した際に得られた花崗岩コアから、亀裂を充填する炭酸カルシウム脈の採取して炭酸カルシウム脈中でのウランの濃集の有無について調べた (図 1 b~f)。

### 3. 最先端の固相分析手法による解明

瑞浪超深地層研究所の深度 200~400 m のステージから、水平掘削により採取された花崗岩コアを、図 1 f のフローチャートに示した手順で分析した。まず、コアを肉眼で観察し、亀裂を充填する炭酸カルシウム脈を取り出し樹脂に包埋した。ブロック状に成型した試料の片面を研磨し、光学顕微鏡による結晶形態や色に基づく形成ステージの特定を行

った (図 1 c)。次にエネルギー分散型分光計 (EDS) と後方散乱電子検出器 (BEI) が付属した走査型電子顕微鏡 (SEM) により、ウラン濃集部位の有無を調べた。20 以上の様々な深度の試料を解析した結果、深度 200 m の坑道から掘削したコア試料中に、ウランが濃集している部位を発見した (図 1 a~e)。その部位を空間分解能に優れた電界放射型電子線プローブマイクロアナライザー (FE-EPMA) による詳細な元素マッピングを行った。その結果 (図 1 d)、ウラン濃集部位は 1  $\mu\text{m}$  より小さい粒子の集合体であると判明した。1  $\mu\text{m}$  より小さい粒子を 100 万倍の倍率で高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) により観察するために、収束イオンビーム加工 (FIB) によるウラン濃集部位の超薄片 (厚さ 100 nm 未満) を作成した (図 1 e)。HR-TEM によるナノ粒子解析の結果、FE-EPMA で確認された小さい粒子は、粒径が 5 nm のコフィン石 (4 価ウランとケイ酸から構成される鉱物) の凝集体であることが明らかになった。この結果は、過去にウラン濃度が上昇した地下水で微生物のウラン呼吸により、粒径 5 nm のナノ粒子が形成したことを物語っており、安定性

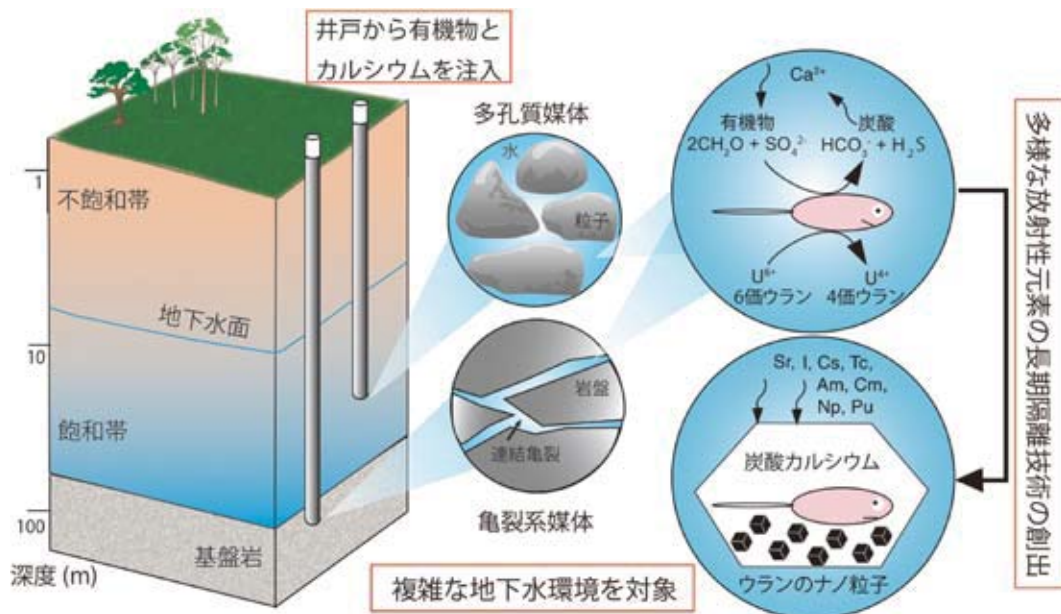


図2 本研究から得られた科学的知見により創出が期待される多様な放射性元素の長期固定技術の概念図

を懸念されたナノ粒子が炭酸カルシウム鉱物内に取り込まれることにより、長期間固定されたと考えられる。

放射性元素の毒性は放射壊変により低減されるため、例えばウランが主体の使用済み燃料は100万年経過することにより、ウラン鉱石と同等の放射線量まで低下することが知られる。もし、炭酸カルシウム鉱物中に放射性元素が100万年近く固定されていれば、自然界の放射性元素を無毒化するプロセスであり、そのプロセスを人類が利用できれば放射性廃棄物を安全に処分する技術に繋がると期待される。そのため、ウランが炭酸カルシウム鉱物中で安定に固定されている期間を明らかにするため、ウランの二つの同位体である $^{238}\text{U}$ と $^{235}\text{U}$ が、それぞれ鉛の同位体 $^{206}\text{Pb}$ と $^{207}\text{Pb}$ に壊変する現象を利用して年代を決定する方法（ウラン—鉛同位体年代法）を、炭酸カルシウム鉱物中のウランのナノ粒子に適用した。しかし、炭酸塩鉱物中に方鉛鉱（鉛を含む硫化物鉱物）が沈殿しているため、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析（LA-ICP-MC/MS）を用いて、直径 $2\ \mu\text{m}$ のレーザーをウラン濃集部位にのみ照射して微粒子化し、生成した微粒子を超高温プラズマによりイオン化することで試料に含まれるウランと鉛の同位体を分析した。その結果、炭酸カルシウム鉱物中のウランのナノ粒子の形成年代が

90万年以上前で、形成してから現在まで炭酸カルシウム鉱物中に取り込まれていたことが明らかになった<sup>7)</sup>。

#### 4. 本発見の意義と今後の展開

本研究が、炭酸カルシウム鉱物中にウランのナノ粒子が取り込まれることを示した初めてのケースであり、ウラン汚染地下水を微生物の呼吸を利用して浄化する原位置手法の問題を解決する糸口になると期待される。微生物の有機物代謝（炭酸が産物）を利用して、ウランのナノ粒子と同様に地下水中で炭酸カルシウム鉱物を沈殿させることが容易である。カルシウムとストロンチウムのイオンは、電荷が等しくイオン半径も近いいため、炭酸カルシウム鉱物が生成される際に、ストロンチウムが結晶に取り込まれやすい。この化学的性質を利用して、地下水を汚染した放射性ストロンチウムを、微生物が沈殿した炭酸カルシウム鉱物に取り込ませて浄化する原位置手法は実証試験が既に行われている<sup>8,9)</sup>。前述のウラン呼吸による原位置浄化手法で活動する微生物は、炭酸カルシウム鉱物も沈殿することが知られているため、カルシウムと有機物を井戸からウランにより汚染された帯水層に注入すれば、ウランのナノ粒子と炭酸カルシウム鉱物が微生物作用で共沈し、ウランを長期間固定できると考えられる。その後の

研究で、ウランのナノ粒子を90万年間隔離していた炭酸カルシウム鉱物内に、セシウムを吸着した粘土鉱物も取り込まれており、福島第一原発周辺で深刻な汚染土の除染についても、微生物による炭酸カルシウム鉱物の形成により、土壤中の粘土鉱物に吸着した放射性セシウムが、植物や人体への吸収が不可能な化学形態に変換して、除染の必要範囲を狭めることができなから研究を進める予定である。また、セシウム同様に粘土鉱物に強く吸着するアメリカシウムとキュリウム、ウランと同様に価数の変化で溶解度が減少するテクネシウム、ネプツニウム、プルトニウム等の放射性元素の長期固定する技術の創出に繋がる可能性を秘めており、まずは地下水中のウランを対象にした原位置浄化技術の確立から目指す。

#### 参考文献

- 1) R. T. Anderson *et al.* *Appl. Environ. Microbiol.* **69**, 5884–5891 (2003)
- 2) J. Istok *et al.* *Environ. Sci. Technol.* **38**, 468–475 (2004)
- 3) Y. Suzuki *et al.* *Nature* **419**, 134 (2002)
- 4) J.R. Bargar *et al.* *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **110**, 4506–4511 (2013)
- 5) Y. Suzuki *et al.* *PloS one* **9**, e113063 (2014)
- 6) K. Ino *et al.* *Environ. Microbiol. Rep.*, doi: 10.1111/1758-2229.12379 (2016)
- 7) Y. Suzuki *et al.*, *Sci. Rep.*, doi:10.1038/srep22701 (2016)
- 8) Y. Fujita *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **42**, 3025–3032 (2008)
- 9) E.G. Lauchnor *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **47**, 1557–1564 (2013)

(東京大学大学院理学系研究科)