

令和 4 年 6 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05040

研究課題名(和文) バクテリアによるウラン同位体分別の理論的解明

研究課題名(英文) Theoretical elucidation of uranium isotope fractionation by bacteria

研究代表者

阿部 穰里 (Abe, Minori)

広島大学・先進理工系科学研究科(理)・准教授

研究者番号：60534485

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ウラン同位体比の変動は地球化学分野において多く議論される。バクテリアによる生物性還元と無機物触媒による非生物性還元では、6価-4価ウラン還元反応における同位体分別の傾向が異なっていたが、その理由は不明であった。そこで両者の反応メカニズムを解明するため、相対論的量子化学計算を行った。生物性反応における平衡同位体分別係数を求めたところ、実験値を3倍程度過大評価した。また非生物性反応においても、生物性反応と同程度の同位体分別係数が得られた。したがって非平衡の同位体効果がより重要であるとわかった。非平衡性を考慮するため多段階反応における定常状態近似を導入し、生物性反応に対して適応し議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

軽元素における非平衡の同位体効果は、質量が異なることによる速度論的效果としてよく議論される。しかし本研究では、重元素であるウランを扱うため、相対論の影響を強く受けた核体積効果(電子エネルギーに起因する項)が同位体分別の駆動力になり、軽元素とは異なるメカニズムを考える必要があった。本研究では、相対論的量子化学計算を行い、実験的には求められない、素反応ごとの平衡同位体分別係数を算出した。またこの値は、非平衡多段階反応を考える上で導入された、定常状態モデルの式にも表れるため重要である。定常状態モデルの妥当性は今後も検証が必要であるが、ウラン同位体分別反応メカニズムにおいて新たな可能性を示せた。

研究成果の概要(英文)：Variations in uranium isotope ratios are often discussed in geochemistry. The biotic reduction by bacteria and the abiotic reduction by inorganic catalysts showed different trends in isotope fractionation in the reduction of hexa valent and tetra valent uranium, but the reason was unclear. To clarify the reaction mechanism of both, relativistic quantum chemical calculation was carried out. Equilibrium isotope fractionation coefficients for biological reactions were computed, which overestimates the experimental value by a factor of 3. Isotope fractionation coefficients for abiotic reactions shows similar trend to those for biological reactions. Therefore, the nonequilibrium isotope effect was found to be more important. The steady-state approximation in the multistep reaction was introduced for the nonequilibrium reaction and applied to the isotope fractionation in the discussion of biological uranium reduction.

研究分野：理論化学

キーワード：相対論的量子化学 同位体分別 微生物 ウラン 核体積効果

1. 研究開始当初の背景

ウランは天然に多く存在する元素の中で最も重い元素であり、放射性同位体ではあるものの、99%の存在量を占める²³⁸Uの半減期は約44億6800万年と非常に長い。そのためウランは太古の地球から安定して存在していたと考えられており、年代測定など地球化学の分野で多く利用されている。またウランのような放射性廃棄物の地下水を介した土壌汚染は、原子力分野でも解決すべき課題である。これに対しては、バクテリアを用いたウランの還元反応を行い、水に溶けにくい4価状態のウランを形成し固定化する試み(バイオレメディエーション)が多く研究されている。

一方で、2015年にStyloらによって、バクテリアによるウランの還元反応においては、重い同位体が4価ウランに、軽い同位体が6価ウランに濃縮する傾向があることが示された[1]。対照的に、無機物を触媒とした一般的な非生物のウラン還元反応では、このような同位体分別の特徴がみられていない。これが普遍的な事実であれば、太古に堆積した試料におけるウランの同位体比を測ることで、生物起源によるウラン還元がその時代に生じていたかどうかを判定することが可能となる。すなわち、どの時代から、どのタイプの生物が生息していたか(嫌氣的生物、好氣的生物等)を推測する手掛かりとなる。

[1] Stylo et al. PNAS, 112, 5619–5624, 2015.

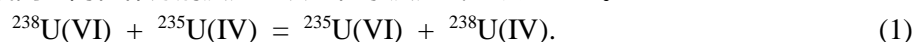
2. 研究の目的

ウランの同位体分別を微生物の活動のプロキシとしてとらえることができれば、古生物学的にも非常に重要な情報が得られる。しかしながら、バクテリアを触媒としたときに、なぜ重いウラン同位体が4価の還元状態を好むのかという原因については、全く理解されていない。そこで本研究では、生物的還元と非生物的還元の違いについて、化学反応のメカニズムを相対論的な量子化学計算を用いて解明し、上記の古地球における生物活動に関する議論に確証を与える。

3. 研究の方法

(1) 理論

ウラン6価 - 4価間の同位体分別反応は次の化学反応式で表される。



同位体分別因子は同位体比の比として以下のように表され、

$$\left\{ \frac{[^{235}\text{U(VI)}]/[^{238}\text{U(VI)}]}{[^{235}\text{U(IV)}]/[^{238}\text{U(IV)}]} \right\}. \quad (2)$$

この反応の平衡定数と等価となるが、化学式の左辺と右辺の状態が類似していることから、多くの場合においてほぼ1となる。したがって、同位体分別因子から1を引いた値を同位体分別係数 ε として表し、実験的にもこの値が議論される。理論的には ε は、振動状態の分配関数で記述される核の質量項($\ln K_{nm}$)と、電子状態の分配関数で記述される核の体積項($\ln K_{nv}$)の和として近似できる。 $(\varepsilon \approx \ln K_{nm} + \ln K_{nv})$ 核の体積項は1996年にウランの同位体分別の実験結果を基に提唱された[2,3]。また2008年に相対論的量子化学の第一原理計算が、研究代表者らによって行われ、理論計算が実験値を良く再現することが明らかになった[4]。ウランのような重原子系では核体積効果が振動効果を上回ることが知られている。したがって本研究では、高精度な相対論的量子化学理論を用いた核体積効果の計算と、調和振動数を求めることで得られる核の質量項の計算を、バクテリアおよび無機物を触媒としたウラン還元反応経路に沿って行ってゆく。

[2] M. Nomura et al. J. Am. Chem. Soc. 118, 9127, 1996.

[3] J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc. 118, 3676, 1996.

[4] M. Abe et al. J. Chem. Phys. 128, 144309, 2008.

(2) 計算方法

ウランの6価 - 4価の還元反応に関するいくつかの反応経路をターゲットとし、DIRACプログラムを用いて厳密2成分相対論法に基づく電子状態計算を行うことで、同位体分別係数における核の体積項を求める。またGaussianプログラムを用いて分子の調和振動数を求め、核の振動項を求める。二つの効果を合わせることで、実験で得られている同位体分別係数 ε と比較が可能となる。また生成物が固体となる状態に関しては、結晶構造から分子構造を切り取ったクラスターモデルを用いた体積項の計算と、SIESTA, Quantum Espresso等の周期境界系プログラムによる振動項の計算を行う。

(3) 明らかにしたいこと

微生物の同位体分別は、過去に観測されているウラン6価 - 4価の同位体平衡における同位体分別と同じ傾向を示していることから、平衡状態に近い状態が実現されている可能性がある。一方非生物触媒(Fe担持、S担持)系では、生物性触媒とは逆の同位体分別、もしくは同位体分別自体が見られていない。したがって微生物と非生物の触媒の違いによって、同位体分別の反応機構

が異なるためには、非生物性触媒において平衡状態に近いかどうかという 2 パターンが考えられる。そこでそれぞれの可能性について議論する。

微生物・生物反応とも化学平衡状態に近い場合

この場合、反応物と生成物の電子状態と振動状態で、同位体分別係数が決定されるはずである。反応物は微生物・非生物ともに 6 価ウランの炭酸塩と考えられる。また生成物に関しては、文献 [1] の EXAFS 測定によると、無機物触媒において閃ウラン鉱 (UO_2 結晶) 非生物性触媒に関しては非結晶の 4 価ウラン (おそらくはリン酸塩) と考えられている。したがってこのモデルを用いて理論計算を行い、生成物の違いによって同位体分別係数に大きな差が生まれなかった場合、前提を否定することができる。

非生物反応だけが速度論的同位体効果を示している場合

が成り立たない場合、非生物触媒において、速度論的同位体効果が見られている可能性がある。この場合、反応経路中の律速状態に相当する遷移状態の構造を調べる必要がある。6 価 4 価の還元反応の途中においては、ウランの 2 核錯体が形成され、5 価 5 価の状態を経てから 6 価 4 価状態に不均化反応を起こす可能性が示唆されている [5,6]。この反応過程におけるエネルギープロファイルを求め、さらに律速段階になりそうな遷移状態を考察する。さらに遷移状態における核の体積効果と振動効果を求めることで、速度論的同位体効果について考察する。

[5] H. Steele and R. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **46**, 6311–6318, 2007.

[6] M. Sundararajan et al. *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4451–4457, 2008.

4. 研究成果

(1) 平衡を仮定した生物性還元反応の同位体効果

図 1 に示す Sundararajan らの理論計算によって提案された還元経路 [6] を用い、生物性ウラン還元反応を議論した。この反応では、酵素残基に結合したウランが U(VI) U(VI) の価数をもつ二核錯体を形成し、酵素からの電子移動や不均化を経て U(IV) へと還元される。二核錯体中の U 原子のうち図 1 において右側の原子が U(IV) へと還元され、系外に放出されたのち、リン酸を含むアモルファス状の最終生成物が生じる。各素反応における ϵ の計算結果を図 1 内に示す。ウランの価数が変化する素反応における ϵ が大きいことが分かる。また各素反応の ϵ を全て足し合わせて全過程における ϵ を求めると 2.71‰ となる。これは実験値 (0.88‰) [1] と同符号だが、約 3 倍の過大評価となっている。このことから、平衡状態からはかなり外れた素反応が存在すると考えられ、非平衡の同位体効果について、生物性還元反応においても議論すべきであることが示唆された [7]。

[7] A. Sato et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **307**, 212–227, 2021.

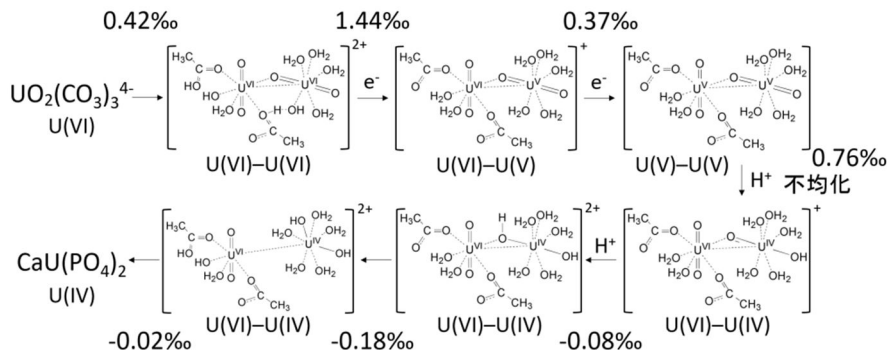


図 1 . モデルとした反応経路と計算で得られた各素反応の ϵ の値

(2) 平衡を仮定した非生物性還元反応の同位体効果

非生物性還元に焦点を当て、反応物の $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ と生成物の UO_2 結晶間での平衡を仮定して同位体分別係数 ϵ を計算し、分別機構を議論した。 ϵ は核体積項 $\ln K_{\text{nv}}$ と核質量項 $\ln K_{\text{nm}}$ の和として近似でき、 ϵ が正の値をもつ時 ^{238}U が U(IV) に分別されることを意味する。 $\ln K_{\text{nm}}$ は、周期境界系を扱うため、 VASP5.4.1 を用いて調和振動数を求めて計算した。一方、 $\ln K_{\text{nv}}$ の計算では原子核近傍の電子状態が重要となるため、相対論効果が顕著となる。しかし、現状では高精度に相対論効果を取り込んだ周期境界系の計算手法は実用レベルでは確立されていない。そこで、先行研究で提案された、周期境界計算および相対論計算により求めた原子核上の電子密度 $\rho(0)$ の相関関係から $\ln K_{\text{nv}}$ を算出する方法を採用した [8]。なお、本研究における $\ln K_{\text{nv}}$ の計算では、周期境界計算は ABINIT8.8.3、相対論計算は DIRAC16 を用いて行った。

$\rho(0)$ の相関関係を得るために、 19 種のウラン分子に対して $\rho(0)$ を計算した。得られた相関関係およびフィッティングに用いた分子種を図 2 に示す。 ABINIT8.8.3 と DIRAC16 で求めた $\rho(0)$ 間の相関係数は 0.94 であった。この相関を用いて、 ABINIT8.8.3 で求めた UO_2 結晶の $\rho(0)$ を $\ln K_{\text{nv}}$ に換算すると、 3.31‰ と求まった。一方、調和振動数をもとに $\ln K_{\text{nm}}$ を計算すると、 -1.08‰

と求まった。得られた $\ln K_{uv}$ と $\ln K_{um}$ の和として ε を計算すると、2.24‰と求まった。これは生成物を非晶質 **U(IV)** として計算した生物性還元における ε の計算値 ($\varepsilon = 2.71\%$) と同程度である。したがって、生物性と非生物性還元の同位体分別の機構の違いは、平衡を仮定した生成物の電子状態の違いには起因していないことが示唆された。

[8] E. A. Schauble, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 110, 17714 (2013).

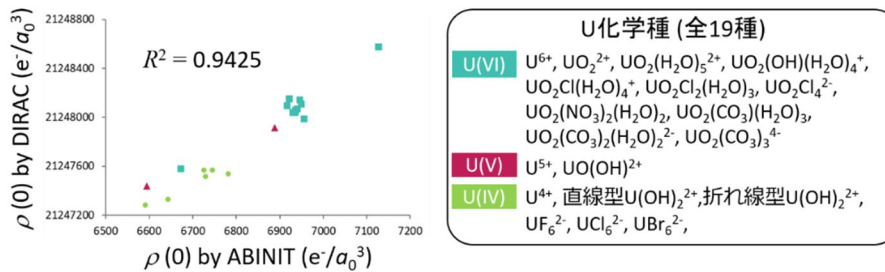


図 2. DIRAC と ABINIT で得られる $\rho(0)$ の相関関係

(3) 非平衡状態の生物的還元の同位体効果：定常状態近似モデルの導入

(1)の結果より、生物性還元でも平衡に近い状態を仮定すると、計算結果が実験値を過大評価することが分かった。実験ではレイリーモデルを用いて、同位体分別係数を求めているため、レイリーモデルが成り立つ条件を踏まえた上で、多段反応における非平衡な同位体効果について理論を再考した。その結果、Rees によって提案された、定常近似モデルに基づく硫酸還元バクテリアによる同位体効果の議論[9]が、ウラン還元においても有効であると考えた。

例として4つの多段反応 “ $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons D \rightleftharpoons E$ ” を考えると、定常状態近似のもとで、全過程の非平衡論的同位体分別 Δ_{tot} は次式で表される[9]。

$$\Delta_{tot} = (\varepsilon_{ab} + \alpha_{ba} \tilde{X}_b) + (\varepsilon_{bc} + \alpha_{cb} \tilde{X}_c) X_b + (\varepsilon_{cd} + \alpha_{dc} \tilde{X}_d) X_b X_c + \alpha_{de} X_b X_c X_d \quad (3)$$

ε および α は各素反応における平衡成立時の分別係数および速度論的同位体分別係数、 X は素反応における逆反応と順反応の流束 (N) の比 (例: $X_b = N_{ba} / N_{ab}$)、 \tilde{X} は $1 - X$ を表す。このうち各素反応における平衡時の分別係数 ε は、図1に記載された計算値の結果に対応する。式(3)の各項は類似した構造を持っており、任意の素反応数の多段反応へ容易に拡張可能である。

生物性還元中の2段目の素反応である、6価-5価還元の ε (式(3)中の ε_{bc} に相当) は、理論計算から 1.44‰ (図1) と求まっており、これは実験値 (0.88‰) [1] より大きい。したがって、 Δ_{tot} が実験値を再現するためには第2項の寄与を減らす必要があり、 $X_b < 1$ (酵素への吸着反応が非平衡) あるいは $\alpha_{cb} < 0$ (6価-5価還元の逆反応の速度論的同位体効果が負) となる必要があることが示唆された。

また、2018年にBrownらによって、非生物性還元であっても、遅い反応が実現できれば、生物性還元と同じ同位体分別の傾向を示すことが新たに示された[10]。そこで、非生物還元においても、定常状態モデルを用いた議論が可能であるか検討した。実験では、6価ウラン中の中性分子種の割合と同位体効果との間に線形性が見られたが、定常状態モデルを用いても線形性を説明することが可能であった [7]。

同位体分別における定常状態モデルの妥当性を更に検証するためには、速度論的同位体分別係数 α の計算や、還流比 X との関係性が重要となる。 α については、遷移状態理論を用いて求めようとしていたが、TSの電子状態を相対論計算で収束させることが難しく、本申請課題遂行の間には解決できなかった。電子移動を伴う反応であることからマーカス理論を用いることも今後検討していく。還流比 X の依存性については、実験環境を変えながら全過程の非平衡論的同位体分別 Δ_{tot} がどう変化するかを調べることで、定常状態モデルの妥当性を評価できると考えられる。

[9] C. E. Rees, GCA, 37, 1141 (1973).

[10] S. T. Brown et al. PNAS, 115, 8868 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計22件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 20件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Yoshida Akira, Abe Minori, Hada Masahiko	4. 巻 125
2. 論文標題 Density Functional Study on Compounds to Accelerate the Electron Capture Decay of ⁷ Be	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 6356 ~ 6361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c01491	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Sato Ataru, Bernier-Latmani Rizlan, Hada Masahiko, Abe Minori	4. 巻 307
2. 論文標題 Ab initio and steady-state models for uranium isotope fractionation in multi-step biotic and abiotic reduction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 212 ~ 227
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2021.05.044	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 -
1. 著者名 Salmahaminati, Abe Minori, Purnama Indra, Mulyana Jacob Yan, Hada Masahiko	4. 巻 6
2. 論文標題 Density Functional Study of Metal-to-Ligand Charge Transfer and Hole-Hopping in Ruthenium(II) Complexes with Alkyl-Substituted Bipyridine Ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 55 ~ 64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c01199	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 該当する
1. 著者名 Abe Minori, Tsutsui Takashi, Ekman Jorgen, Hada Masahiko, Das Bhanu	4. 巻 118
2. 論文標題 Accurate determination of the enhancement factor X for the nuclear Schiff moment in ²⁰⁵ TlF molecule based on the four-component relativistic coupled-cluster theory	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecular Physics	6. 最初と最後の頁 e1767814
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00268976.2020.1767814	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 該当する

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 阿部 穰里、佐藤 有汰留、波田 雅彦
2. 発表標題 微生物によるウラン還元同位体効果の理論的考察
3. 学会等名 2020年度日本地球化学会年会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 有汰留、市川 絵理、阿部 穰里、波田 雅彦
2. 発表標題 閃ウラン鉱における同位体効果の理論的研究
3. 学会等名 熊取研究会「アクチノイド物性化学とその応用」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阿部 穰里、佐藤 有汰留、波田 雅彦
2. 発表標題 化学反応経路中のウラン同位体効果に関する理論的研究
3. 学会等名 第18回同位体科学研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ataru Sato, Minoru Abe, Masahiko Hada
2. 発表標題 Theoretical study on isotope fractionation in biotic uranium multistep reduction reaction
3. 学会等名 日本化学会第18回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 市川 絵里、佐藤 有汰留、阿部 穰里、波田 雅彦
2. 発表標題 非生物性還元で生成するウラン結晶の同位体分別に関する理論的研究
3. 学会等名 日本化学会第18回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ataru Sato, Minori Abe and Masahiko Hada
2. 発表標題 Theoretical study of uranium isotope fractionation by bacteria
3. 学会等名 Asia Pacific Association of Theoretical and Computational Chemists (APATCC 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ataru Sato, Minori Abe, and Masahiko Hada
2. 発表標題 Relativistic Quantum-Chemical Calculation on Uranium Isotope Fractionation in Biotic Reduction
3. 学会等名 Pure And Applied Chemistry International Conference 2020 (PACCON 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部穰里、佐藤有汰留、波田雅彦
2. 発表標題 化学反応経路中のウラン同位体効果
3. 学会等名 量子化学探索研究所シンポジウム「化学反応経路探索のニューフロンティア2019」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤有汰留、阿部穰里、波田雅彦
2. 発表標題 生物性・非生物性U(VI)-U(IV)還元におけるウラン同位体分別の機構解明
3. 学会等名 日本地球化学会第66回年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤有汰留、阿部穰里、波田雅彦
2. 発表標題 相対論的量子化学計算を用いた生物性ウラン還元に伴う同位体分別の機構解明
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Abe
2. 発表標題 Relativistic ab initio calculations of uranium isotope fractionations
3. 学会等名 International Conference Uranium Biogeochemistry Transformations, isotopes, and applications (Uranium-Biogeo Conference 2018), Congressi Stefano Franscini, Monte Verita, Ascona, Switzerland. (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿部穰里
2. 発表標題 Relativistic quantum chemical calculations for uranium isotope fractionations caused by biological events
3. 学会等名 ナノ構造・物性 ナノ機能・応用部会合同シンポジウム、金沢勤労者プラザ(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤有汰留、阿部穰里、波田雅彦
2. 発表標題 Ab-initio計算による生物性ウラン還元に伴う同位体分別のメカニズム解明
3. 学会等名 第17回同位体科学研究会、首都大学東京 国際交流会館
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A.Sato, M. Abe, M. Hada
2. 発表標題 Theoretical study of isotope fractionation in uranium reduction
3. 学会等名 International Conference Uranium Biogeochemistry Transformations, isotopes, and applications (Uranium-Biogeo Conference 2018), Congressi Stefano Franscini, Monte Verita, Ascona, Switzerland (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤有汰留、阿部穰里、波田雅彦
2. 発表標題 ウラン還元における同位体分別の理論的研究
3. 学会等名 日本地球化学会第65回年会、琉球大学 千原キャンパス
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤有汰留、阿部穰里、波田雅彦
2. 発表標題 バクテリアによるウラン同位体分別の理論的研究
3. 学会等名 第21回理論化学討論会、岡崎コンファレンスセンター
4. 発表年 2018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
研究協力者	佐藤 有汰留 (Sato Ataru)	東京都立大学・理学部化学科・博士後期課程学生 (22604)	

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			
スイス	スイス連邦工科大学ローザンヌ校			
ドイツ	ハノーバー大学			