

A study on the sorption mechanism of Au and Pt complex anions on δ -MnO₂: A geochemical model reaction to elucidate the concentration of Au and Pt into marine ferromanganese crust

前野, 真実子

<https://doi.org/10.15017/1441033>

出版情報 : 九州大学, 2013, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 : 全文ファイル公表済

A study on the sorption mechanism of Au and Pt complex anions on δ - MnO_2 : A geochemical model reaction to elucidate the concentration of Au and Pt into marine ferromanganese crust (δ - MnO_2 への Au と Pt 錯陰イオンの吸着機構に関する研究：海産鉄マンガクラストへの Au と Pt の濃縮機構を解明するための地球化学モデル実験)

氏 名 前野 真実子

論文内容の要旨

深海底に分布する鉄・マンガノジュールはその生成環境の違いからいくつかに分類されるが、主に鉄(Fe)とマンガノ(Mn)の酸化物で構成されている。鉄・マンガノジュールには多くの微量元素が濃縮されていることが知られており、地球表層における元素循環を研究する上で興味深い試料である。加えて、鉄・マンガノジュールと同じ物質であるが海山の山頂付近を被覆するように分布する鉄・マンガクラストにはコバルトに代表されるレアメタルが濃縮されており、資源的にも注目されている。これらの鉄・マンガクラストの生成と微量元素の取り込みに関しては、Koschinsky and Halbach (1995)による electrochemical model が有力で、銅やニッケルなどの陽イオンとして存在している元素は、海水中で表面が負に帯電している二酸化マンガノの沈降粒子に、オキソ酸イオンなどの陰イオンとして存在するものは、表面が正に帯電している水和鉄(III)酸化物の沈降粒子に吸着し、それらが海底に堆積することにより鉄・マンガクラストが形成されると考えられている。

しかしながら、この electrochemical model では微量元素の取り込み機構を説明できない例がある。例えば海水中で正方形平面 4 配位構造の Pt(II)錯陰イオンとして存在している白金(Pt)は、海水中で表面が正に帯電している水和鉄(III)酸化物に取り込まれると予想される。しかし、鉄・マンガクラストの分析値の統計解析により、Pt のホスト鉱物は水和鉄(III)酸化物ではなく vanadite(δ - MnO_2)であることが示唆されている(Terashima et al., 1989)。また、取り込まれた Pt の化学状態についても相反する仮説がある。 δ - MnO_2 に取り込まれた Pt については Pt(II) 錯陰イオンが δ - MnO_2 に吸着され、Pt(II)が Pt(0)に還元されて取り込まれるという説と、Pt(II)が Pt(IV)に酸化され、Mn(IV)と同型置換されて取り込まれるという説があるが、いずれも熱力学的な予測であって実験的な証明はなされていない。実際の鉄・マンガクラスト中の Pt の酸化状態はその含量が極端に少ないために現在の最新鋭の分析法を駆使しても、その状態分析は不可能である。

これらの背景を踏まえて本論文の第二章では、モデル実験として δ - MnO_2 への Pt(II)の吸着実験を行った。これより、溶液中で錯陰イオンとして存在している Pt が、表面が負に帯電している δ - MnO_2 (PZC: pH 4)に静電反発を乗り越え吸着することがわかった。この結果は、海水中においても Pt は同様に沈降する δ - MnO_2 粒子に吸着することを示唆している。加えて、 δ - MnO_2 に吸着した Pt(II)は Pt(IV)に酸化され、Pt(IV)として δ - MnO_2 の構造中に取り込まれることを EXAFS の構造解析により明らかにした。Pt(IV)のイオン半径は 0.62 \AA 、Mn(IV)のイオン半径は 0.53 \AA と比較的近く、Pt, Mn の酸化状態は IV 価で同じで、共に八面体 6 配位構造であることから、海産鉄・マンガクラスト中では Pt は Mn と同型置換していると予測される。これらの結果に基づき、本論文より溶

液中において、Pt(II)が $\delta\text{-MnO}_2$ へ特異的に吸着し、Mn-O-Pt 結合の生成を経て Pt(II)が酸化的同型置換により取り込まれる濃縮機構を、地球化学モデル実験により明らかにした。

一方、20 世紀の終わりまでに海産鉄・マンガンクラスト中の金(Au)の分析データは少なく、その Au 含量の値が小さかったため、海産鉄・マンガンクラスト中の Au に関する地球化学的研究はほとんど行われていなかった。Au は、海水中で Au(III)として存在しており、Pt と同じ正方形平面 4 配位構造をしている。最近の海産鉄・マンガンクラストの分析データによると(Hein et al., 2013)、Au も海水中の濃度を基準にすると鉄・マンガンクラストに濃縮している。そこで、海産鉄・マンガンクラスト中の Au と Pt の含有量について統計分析を行ったところ、相関係数が 0.84 と良好な相関関係があることがわかった。この相関関係は鉄・マンガンクラストへの Au と Pt の吸着機構が連動していることを示唆している。前述したように、Pt(II)は酸化的同型置換によって $\delta\text{-MnO}_2$ に取り込まれるのに対し、Au(III)は Pt と同様に $\delta\text{-MnO}_2$ に吸着されるが、自発的に Au(0)に還元されることが報告されている(Ohashi et al., 2005)。

$\delta\text{-MnO}_2$ への Pt と Au の取り込み機構は明らかに異なっている。第三章では、海産マンガンクラストの Pt 含量と Au 含量の正の相関関係の理由を明らかにすることを目的とし、Pt(II)と Au(III) 錯陰イオン共存下における $\delta\text{-MnO}_2$ への競争吸着実験を行った。一連の実験結果から、まず Pt(II)が $\delta\text{-MnO}_2$ に特異吸着し、Mn-O-Pt 結合が生成する。その後二つの電子が Mn-O-Pt 結合を通して、Pt(II)から Mn(IV)に移動する。その結果、Pt(II)は Pt(IV)に酸化される。一方、Mn(IV)は Mn(II)へ還元される。Mn(II)は pH8 (海水)で急速に加水分解され、Mn(OH)₂ を生成する。その Mn(OH)₂ は Au(III)を Au(0)まで還元し、 $\delta\text{-MnO}_2$ に変わる。これらの反応が起こることを Au L₃ 端および Pt L₃ 端 XAFS と ¹⁹⁷Au メスバウアー分光法により明らかにした。これは、海産鉄・マンガンクラストへの Au と Pt の両方の新たな濃縮機構であり、この連動した機構は海産鉄・マンガンクラストによる Au と Pt の取り込みを含めた地球化学的循環を考察する上で重要な情報である。