

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

氏名：前野真実子

論文名：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

(δ -MnO₂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)

論文審査の結果の要旨

海山山頂付近を被覆する鉄・マンガクラストは多くの微量元素を濃縮し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。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に、オキソ酸イオンや錯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)酸化物に取り込ま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vernadite(δ -MnO₂)であることが示唆されている。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 -MnO₂に取り込まれたPtについてはPt(II)錯イオンが δ -MnO₂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分析不可能である。

そこで、本研究では、鉄・マンガクラストへの白金の取り込み反応を、 δ -MnO₂へのPt(II)錯陰イオンの吸着反応と見なしてモデル実験を行った。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 -MnO₂ (PZC: pH 4)に静電反発を乗り越え吸着することを明らかにした。加えて、 δ -MnO₂に吸着したPt(II)はPt(IV)に酸化され、Pt(IV)として δ -MnO₂の構造中に取り込まれることをXPS, XANES測定およびEXAFSの構造解析により明らかにした。本研究でPtはPt(II)が δ -MnO₂へ特異的に吸着、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鉄・マンガクラスト中の金(Au)の分析データは少なく、そのAuの含有量の値が小さかったため、鉄・マンガクラスト中の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。本研究では、まず、最近の鉄・マンガクラストの分析データを解析したところ、PtとAu含量の間の相関係数が0.92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・マンガクラストへのAuとPtの取り込み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)は酸化的置換によって δ -MnO₂に取り込まれるのに対し、Au(III)はPtと同様に δ -MnO₂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。 δ -MnO₂への

単独での Pt と Au の取り込み機構は明らかに異なっている。そこで、本研究では次に、鉄・マンガンクラストの Pt と Au 含量間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)錯陰イオンの δ -MnO₂ 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 δ -MnO₂ に特異吸着し、Mn-O-Pt 結合が生成する。その後 2 個の電子が Pt(II)から Mn(IV)に移動し、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、海水中に放出される。Mn(II)は pH8 (海水の pH) 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、最終的に δ -MnO₂ に変わる。これらの反応が起こることを Au L₃ 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の発見であり、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。

以上の結果は、長い間地球化学の謎とされてきた海産鉄・マンガンクラストへの白金の取り込み機構を明らかにしたばかりか、金もまた鉄・マンガンクラストへ濃縮されることをはじめて明らかにし、加えて、白金と金の取り込みが酸化・還元対として連動した反応で取り込まれる機構を見出した。この鉄・マンガンクラストへの白金と金の取り込み機構は海洋における白金、金の地球化学に重要な知見を提供し、価値ある業績と認められる。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。