

二酸化マンガンへの金、白金の吸着挙動：鉄マンガンクラストへの微量元素の濃縮機構

(九大院理) 横山拓史

【鉄マンガンクラストの概要】

海水中のコロイド状または溶存状態の鉄およびマンガンは酸化物として沈殿し、海山の露岩域には鉄マンガンクラストを、海底堆積物表面には鉄マンガンノジュールを形成する。クラストの成長速度は堆積物に比べて桁違いに小さい。深海堆積物が千年に数 mm 程度で堆積するのに対し、百万年に数 mm の遅い成長速度を持つので成長には数百万年から数千万年の長い時間を要する。クラストは火山岩や堆積岩などの硬い露岩を被覆する産状を呈し、一般に堆積物を伴わず地質学的に長期にわたり無堆積または浸食の条件で成長すると考えられる。鉄マンガンクラストは低結晶質の鉄・マンガン酸化物(vanadite)からなる。1980年に中部太平洋の海山にコバルト含有量が1%を超える鉄マンガンクラストが多量に分布すること、さらに白金が数 ppm オーダーで含まれることが発見され、地球科学的興味に加えてにわかにレアメタル資源として注目されるようになった。白金は地殻岩石中の濃度と比較して鉄マンガンクラスト中には100倍程度濃縮されている。それに対して、金濃度は地殻中の濃度と比較して低い。

【マンガン鉱物による白金の取り込み】

鉄マンガンクラストにおいて、Pt濃度はMn濃度またはMn/Fe比と正の相関があることが知られている。このことは、Ptが主としてマンガン鉱物($\delta\text{-MnO}_2$)に含まれていることを示唆している。従って、本研究ではマンガンクラストへのPtの濃縮機構を明らかにする目的で、マンガンクラスト中の白金のホストとして $\delta\text{-MnO}_2$ を選び、それへのPt(II)錯体($[\text{PtCl}_4]^{2-}$)の吸着挙動および吸着状態を調べた。同様に、Au(I)およびAu(III)錯体($[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ と $[\text{AuCl}_4]^-$)について検討した。

【結果と考察】

- (1) Pt(II)およびAu(III)錯体は中性領域で吸着極大を示した。一方、Au(I)錯体は海水のpHである8付近ではほとんど吸着せず、pHが低いほど吸着量が増加した。Pt(II)およびAu(III)錯体のpH6での吸着等温線は、ラングミュア型を示した。吸着化学種は加水分解した化学種($[\text{PtCl}_{4-n}(\text{OH})_n]^{2-n}$ と $[\text{AuCl}_{4-n}(\text{OH})_n]^{3-n}$, $n=1-3$)である。
- (2) それぞれの錯体の $\delta\text{-MnO}_2$ に吸着された化学状態をXPSおよびXAFSで調べた。Au(I)およびAu(III)錯体は原子状金(Au(0))に還元された。一方、Pt(II)錯体はPt(IV)に酸化された。EXAFSによる構造解析およびPt(II)錯体の吸着に伴って Mn^{2+} の脱着が起こるという事実から、Pt(II)錯体はPt(IV)に酸化され、 $\delta\text{-MnO}_2$ の Mn^{4+} の位置に取り込まれることがわかった。
- (3) 鉄マンガンクラストに白金は濃縮されるが金が濃縮されないのは、 $\delta\text{-MnO}_2$ /海水界面での金錯体と白金錯体の吸着反応の違いによるものと推察される。