

## 鉄マンガ酸化物へのテルルの異常濃集の化学的要因の解明 Study on Chemical Factors of the Extreme Enrichment of Te into Ferromanganese Oxides

柏原 輝彦<sup>a</sup>, 戸田 隆一<sup>b</sup>, 野崎 達生<sup>a</sup>, 澤木 佑介<sup>c</sup>, 東郷 洋子<sup>d</sup>  
Teruhiko Kashiwabara<sup>a</sup>, Ryuichi Toda<sup>b</sup>, Tatsuo Nozaki<sup>a</sup>, Yusuke Sawaki<sup>c</sup>, Yoko Togo<sup>d</sup>

<sup>a</sup>(独)海洋研究開発機構, <sup>b</sup>東京大学, <sup>c</sup>東京工業大学, <sup>d</sup>産業総合研究所  
<sup>a</sup>JAMSTEC, <sup>b</sup>Tokyo Univ., <sup>c</sup>Titech, <sup>d</sup>AIST

海洋の鉄マンガ酸化物に対するテルルの異常濃集の化学的要因を調べた。水酸化鉄およびマンガ酸化物への吸着・共沈実験および XAFS による化学種解析から、濃集を担う化学的プロセスとして、(i)固相表面に対する内圏錯体の形成、(ii)マンガ酸化物表面での 4 価から 6 価へのテルルの酸化反応、(iii)6 価テルルの水酸化鉄と共沈反応、が重要であることが明らかとなった。

キーワード： テルル、鉄マンガ酸化物、異常濃集、吸着、共沈、XAFS

### 背景と研究目的：

海底に存在する鉄マンガ酸化物は、吸着能の高い水酸化鉄とマンガ酸化物の凝集体であり、海水に含まれる様々な微量有用金属元素を濃集している。中でも、海山の斜面などをクラスト状に覆っている鉄マンガクラストは、コバルトを大量に濃集することから“コバルトリッチクラスト”とも呼ばれ、有望な海底資源の一つとして広く注目されている。

近年、この鉄マンガクラストに、テルル(Te)が異常濃集していることが報告された。Te は太陽電池や各種電子材料に欠かせないレアメタルの一種であるが、鉄マンガクラストへの濃集率はコバルトを含む他の金属元素に比べて圧倒的に大きい。そのため、鉄マンガクラストは、“テルルリッチクラスト”としても注目されており、この Te の異常濃集を担う化学的要因の理解は資源科学的に重要な研究課題であると言える。

Te は海水中で Te(IV)および Te(VI)として溶存する。これまで、Te の濃集プロセスは、鉄マンガ酸化物中の水酸化鉄表面における Te(IV)の選択的な吸着と、それに続く Te(IV)の Te(VI)への酸化反応であると推測されてきた。しかし、実際に(i)鉄マンガ酸化物中の Te の存在形態、および(ii)海水中に存在する Te 化学種の反応性、を調べた例はなく、Te の濃集プロセスの理解は未だに十分ではない。そこで本研究では、XAFS 法による化学種解析を基に上記二点を調べ、Te の濃集を担う化学的要因を明らかにすることを目的とした。

### 実験：

Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>あるいは Na<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TeO<sub>6</sub>を超純水に溶かすことで、Te(IV)と Te(VI)の水溶液を用意した。天然の鉄マンガ酸化物を構成する非晶質水酸化鉄およびマンガ酸化物として、フェリハイドライト(ferrihydrite)およびδ-MnO<sub>2</sub>を実験室で合成して実験に用いた。pH8、I = 0.7 M(NaCl)で Te の吸着実験および共沈実験を行い、それぞれの Te 化学種の分配係数(固相中の濃度/液相中の濃度)を決定した。固液両相の Te の濃度は ICP-MS で、固相中での Te の化学形態は XAFS 測定によって調べた。また、太平洋から採取された海水起源の鉄マンガ酸化物を天然試料として用い、Te の濃度と化学形態分析を行い、実験室系で得られた結果と比較した。Te K-edge (31.816 keV) XAFS 測定は、SPring-8 BL14B2 にて行った。

### 結果および考察：

吸着・共沈実験によって得られた固相の XANES 解析から(Fig. 1)、Te(IV)は水酸化鉄表面では酸

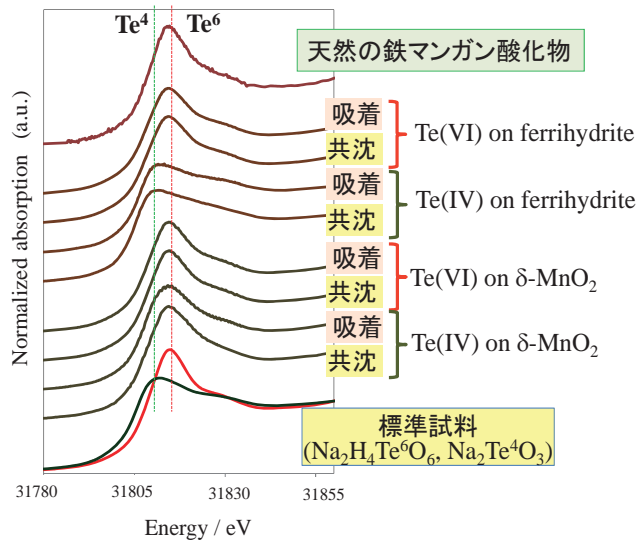


Fig. 1. Te K-edge XANES スペクトル

以上より、天然の鉄マンガン酸化物へのTeの濃集を担う可能性のあるプロセスとして、(i)Te(IV)およびTe(VI)の水酸化鉄およびマンガン酸化物表面への内圏錯体の形成、(ii)Te(VI)の水酸化鉄との共沈、(iii)マンガン酸化物表面でのTe(IV)のTe(VI)への酸化反応の三つが明らかとなった。特に天然では、従来考えられてきたような、水酸化鉄表面でのTe(IV)の選択的吸着および酸化反応ではなく、海水中のTe(VI)の水酸化鉄との共沈が重要なプロセスであることが明らかとなった。

一般に、オキソアニオンについては、鉄マンガン酸化物への濃集プロセスとして、“吸着反応”が主なプロセスと考えられてきた。一方、本研究で得られた知見に基づくと、Teの場合は、“固相と共沈”するために大きな濃集が見られると考えることができる。このことは、他のオキソアニオンに比べてTe(VI)分子の見かけのサイズ・構造が、水酸化鉄中のFeの8面体と非常によく類似していることから支持される。

#### 今後の課題：

吸着と共沈を区別して元素の濃集メカニズムを捉え直すことで、鉄マンガンクラストの成長速度・濃度の関係について検討を行う。さらに、いくつかの異なる海域の鉄マンガンクラストについても分析し、陸上に比べてアクセスの難しい海底資源の探査指針に繋がる知見を得る予定である。

#### 参考文献：

- [1] Hein et al., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**, 1117 (2003).
- [2] Kashiwabara et al., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **75**, 5762 (2011).
- [3] Harada and Takahashi, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**, 1281 (2008).
- [4] Kashiwabara et al., *Chem. Lett.* **37**, 756, (2008).

化されないのに対して、マンガン酸化物表面で酸化されてTe(VI)となることが明らかとなった。また、天然の鉄マンガン酸化物中では、TeはTe(VI)として存在していることが明らかとなった。

一方、EXAFS解析から(Fig. 2)、Te(IV)とTe(VI)ともに、吸着反応において水酸化鉄およびマンガン酸化物に内圏錯体を形成すること、Te(VI)については共沈反応において水酸化鉄の構造内にも取り込まれることが明らかとなった。さらに、天然の鉄マンガン酸化物中では、Teのホストは水酸化鉄であり、共沈した形で結晶構造内に取り込まれていることが示唆された。また、実験室での吸着および共沈実験によって得られた分配係数でも、水酸化鉄へのTe(VI)の共沈の際に最も大きな値を示した。

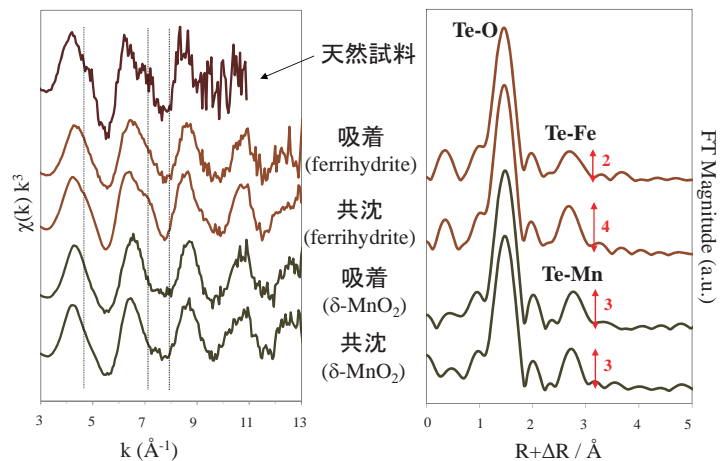


Fig. 2. Te K-edge EXAFS スペクトルと動径構造関数