

(様式第4号)

実施課題名 微生物が合成したマンガン酸化物に対する重金属イオンの収着特性

English Sorption characteristics of heavy metal ion on biogenic Mn oxides produced by microorganisms

著者氏名 笹木圭子

English Keiko SASAKI

著者所属 九州大学

English Kyushu University

1. 概要

自然界には様々なマンガン酸化鉱物が存在し、それらは Mn(II)、Mn(III)および Mn(IV)の割合が異なっている。本課題では、様々な手法により合成されたマンガン酸化物の Mn L-edge の XANES スペクトルの解析を行い、Mn のそれぞれの価数の割合を明らかにし、Mn 平均酸化数を算出した。

(English)

There is a large variety of manganese oxide minerals in nature with different contents of Mn(II), Mn(III) and Mn(IV). In the present work, XANES spectra of Mn L-edge for Mn oxides synthesized by various methods were analyzed. Based on the integrated area of each component, the molar ratios of Mn(II), Mn(III) and Mn(IV) were calculated and these average oxidation states were estimated.

2. 背景と研究目的：

環境中のマンガン酸化物は生成条件（還元または酸化速度、温度、pH、濃度など）の違いによって形状や特性が異なることが知られている。とくにマンガン酸化物中の Mn(II)、Mn(III)および Mn(IV)の割合から算出される Mn 平均酸化数は重金属イオンの収着特性を考察していく上で重要な要素であると考えられる。Mn 平均酸化数の評価法は、シュウ酸滴定法をはじめとした湿式法が報告されているが、その Mn(III)と Mn(IV)の簡便な識別定量法はまだ議論があり確立途上段階にある。そこで本研究では、異なる条件で合成されたマンガン酸化物の Mn 平均酸化数を非破壊分析法である XANES スペクトルの解析により求め、シュウ酸滴定法で求めた値と比較することにより、それぞれの評価法の妥当性を検討する。そして、この測定結果によって、Mn 酸化物が生じる生成条件と得られる平均酸化数の関係や平均酸化数が重金属イオンの選択収着に及ぼす影響を調べ、レアメタルやレアアースの収着特性をメカニズムの点から検討する。

3. 実験内容：

標準試料として MnCl₂ (Wako)、Mn₃O₄ (高純度化学)、Mn₂O₃ (高純度化学)、 δ -MnO₂ (Villalobos の方法で合成)を凍結乾燥したものをを用い、未知試料として以下の方法により合成

した生体鉱物および化学合成マンガン酸化物を用いた。合成した δ -MnO₂ は XRD により不純物がないことを確認した。

< 生体鉱物 >

培地 (Peptone 0.05 g、Yeast Extract 0.05 g、MgSO₄·7H₂O 0.6 g、CaCl₂·2H₂O 0.07 g、PIPES 4.53 g、蒸留水 1 L、pH 6.6、[Mn²⁺]= 150 mg·dm⁻³) 150 mL に対し、湿潤重量で 0.50 g の真菌 (*Paraconiothyrium sp.*-like strain WL-2) を接種し、約 3 日後に析出したマンガン酸化物を回収し、凍結乾燥した。XRD により低結晶性の birnessite であることが分かった。

< 化学合成物 >

1.82 mol/L MnSO₄·5H₂O 溶液を加熱しながら 0.44 mol/L ペルオキソ二硫酸アンモニウムを加えた。沈殿物を回収し、凍結乾燥した。XRD により ramsdellite (synthetic 1) の生成が確認できた。

酸性溶媒中で合成する方法

沸騰した 0.67 mol/L の KMnO₄ 溶液 300mL に 8 mol/L あるいは 12 mol/L HCl 50mL を適当な速度で滴下した。12 時間熟成させたあと、沈殿物を回収し、凍結乾燥した。XRD によりそれぞれ birnessite (synthetic 2) および cryptomelane (synthetic 3) の生成が確認できた。

アルカリ性溶媒中で合成する方法

0.6 mol/L MnCl₂ 溶液 125 mL に 6.3 mol/L の KOH 125 mL を加えた。この溶液に 0.1 mol/L の KMnO₄ 溶液 250 mL を 3 mL/min の速度で滴下

した。12時間熟成させたあと、沈殿物を回収し、凍結乾燥した。XRDにより birnessite(synthetic 4)の生成が確認できた。

以上の物質に関してBL12にて、Mn L-edgeのXANES測定を電子収量法により行った。詳細の測定条件を以下の表にまとめた。

表1 Mn L-edgeにおける測定エネルギー領域、ステップ幅、使用ミラー

	Start Energy	Stop Energy	Step Energy	mirror
Mn L-edge	625	635(first region)	0.5	M22
		648(second region)	0.1	
		660(third region)	0.2	
		680(fourth region)	0.5	

4. 結果、および、考察：

図1に標準試料のMn L-edgeスペクトルを示し、図2に生体鉱物および化学合成物のMn L-edgeスペクトルを標準試料をもとにREX-2000 (Rigaku)によって解析した結果を示す。

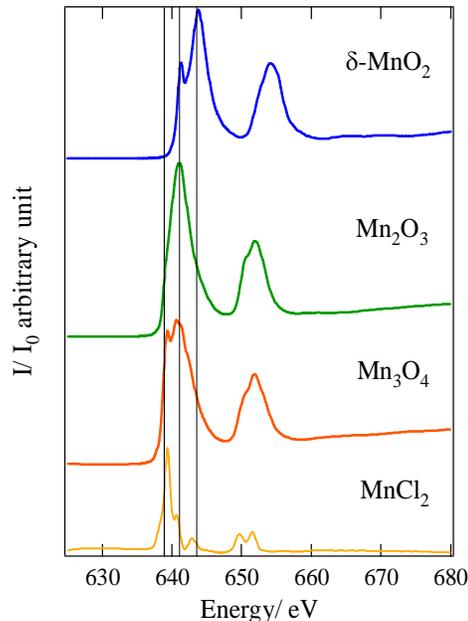


図1 標準試料のMn L-edgeスペクトル

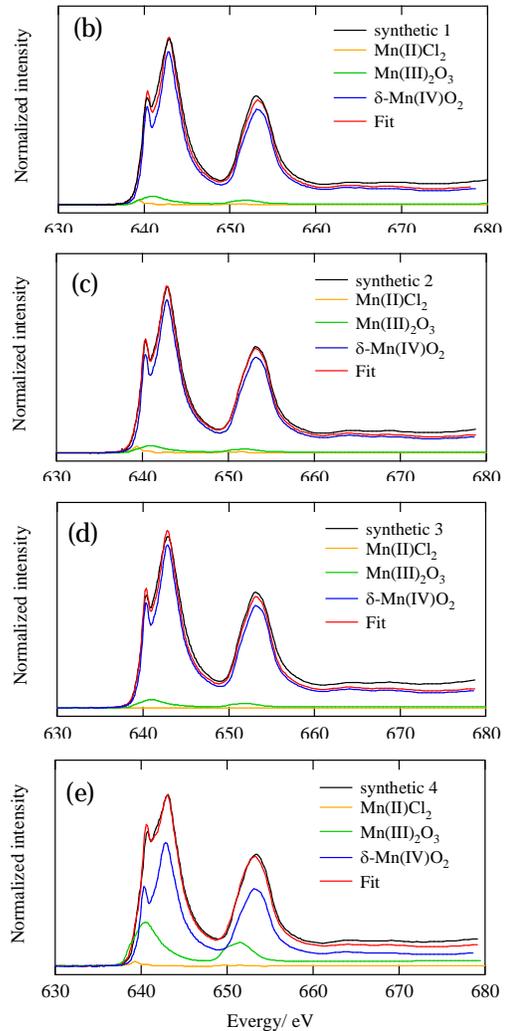
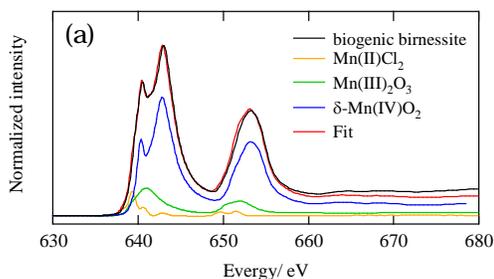


図2 生体鉱物および化学合成物のMn L-edgeスペクトルの解析結果。(a): biogenic、(b): synthetic 1、(c): synthetic 2、(d): synthetic 3、(e): synthetic 4。

図1の標準試料の結果よりMn(II)、Mn(III)、Mn(IV)のピークはそれぞれ639、641、643 eV付近に見られた。

図2(a)より生体鉱物はMn(II)、Mn(III)およびMn(IV)から形成されていることがわかる。それぞれの割合はMn(II): 14.3%、Mn(III): 16.2%、Mn(IV): 69.5%となっており、これらから平均酸化数を算出すると3.55という値が得られた。化学合成物についても同様に行い、その結果を表2にまとめた。

シュウ酸滴定法により求めたbiogenicおよびsynthetic 1の平均酸化数の値はそれぞれ3.09、3.68であり、いずれもXANESスペクトルの解析により求めた値よりも小さくなっていった。その原因の1つとして、シュウ酸滴定法においてマンガン酸化物をシュウ酸で溶かした際、酸化

物中の Mn(IV)が完全に溶解しておらず、Mn(III)として溶液中に存在していた可能性が考えられる。

表 2 それぞれのマンガン酸化物の Mn 平均酸化数

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)	AOS of Mn	Remarks
Biogenic	0.144	0.162	0.694	3.55	XANES
	0.11	0.694	0.196	3.09	oxalate
Synthetic 1	0.027	0.051	0.922	3.90	XANES
	0.014	0.296	0.690	3.08	oxalate
Synthetic 2	0.038	0.042	0.920	3.88	XANES
Synthetic 3	0.00	0.047	0.953	3.95	XANES
Synthetic 4	0.026	0.254	0.720	3.69	XANES

5 . 今後の課題 :

今回は標準試料をもとに XANES スペクトルの解析を行い、平均酸化数を算出した。今後、標準試料をシュウ酸滴定法により分析し、それぞれの定量法の妥当性を検討する必要がある。そして、これらに対する重金属イオンの収着実験を行い、平均酸化数が収着に及ぼす影響を調べる。

6 . 論文発表状況・特許状況

The 4th NCRS G-COE Symposium, Proceedings (in press).

7 . 参考文献

K. Sasaki et al., *Materials Transactions*, Vol. 49(3), p. 605, 2008.
K. Sasaki et al., *Materials Transactions*, Vol. 50, p. 2643, 2009.
M. Villalobos et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, p. 2649, 2003.
I. N. Demchenko et al., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 171, p. 24, 2009.

8 . キーワード

マンガン酸化物、Mn L-edge、Mn 平均酸化数