

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14172

研究課題名(和文) 微生物由来の水酸化鉄を用いた水環境からのレアアースの回収

研究課題名(英文) Accumulation of rare earth elements on biogenic iron oxides: implication for the recovery of rare metals by biominerals

研究代表者

菊池 早希子 (Kikuchi, Sakiko)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・超先鋭研究開発部門(高知コア研究所)・研究員

研究者番号：50758852

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、微生物由来の水酸化鉄(BIOS)へのレアアースの濃集実態および濃集メカニズムを理解することを目的とし、天然で採取したBIOSの元素分析を行うとともに、吸着に関わる鉱物学的性質を調べた。その結果、特に陸上のBIOSに高濃度のレアアースが濃集していることが明らかになった。また、BIOSに含まれる有機物の影響により水酸化鉄の表面電化が負に変化することで、陽イオンのレアアースを静電的に引き付けBIOSにレアアースが濃集する可能性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオミネラルや微生物機能を活用した有用元素の回収は、既存の物理・化学プロセスと異なる省エネルギーかつ環境に優しいバイオテクノロジーとして注目されている。本研究から得られた天然におけるレアアースの濃集および濃集メカニズムを基に固相・液相を最適化することで、今後さまざまな水環境からレアアースを効率的・選択的に回収できる方法の提示につながると期待される。

研究成果の概要(英文)：To understand adsorptive ability of biogenic iron oxyhydroxides (BIOS) to rare earth elements (REY), this study (i) measured the concentrations of REY in BIOS collected from various environmental conditions and (ii) characterized mineralogical properties of BIOS. We show that BIOS, especially those collected from groundwater discharge points, contained high concentrations of REY. BIOS had a negative surface charge at environmental pH, suggesting that the BIOS are electrostatically favorable for the accumulation of cationic REY.

研究分野：生物地球化学

キーワード：水酸化鉄 鉄酸化菌 レアアース

1. 研究開始当初の背景

水酸化鉄は、吸着を介して地球表面における元素の挙動を支配する鉱物の一つである。その高い吸着能は、コバルト、レアアース、モリブデン、ニッケルなどのレアメタルを濃集し、海底鉱物資源である鉄マンガンクラストを生み出す要因の一つでもある。特に鉄マンガンクラストに表れる複数のレアメタルの濃集は、海水に微量に含まれるあらゆる元素を濃集する、という一般に無機的にできる水酸化鉄(無機水酸化鉄)やマンガン酸化物が持つ性質で説明されてきた(Hein et al., 2013)。

一方、天然には、無機水酸化鉄以外にも主に鉄酸化菌の活動により生成された微生物由来の水酸化鉄(Biogenic iron oxyhydroxides: BIOS)が広く存在し、これらはレアアースを含む一部の元素を選択的に吸着・濃集すること、またその吸着能は無機水酸化鉄を上回る可能性が示唆され始めた(e.g., Kennedy et al., 2011)。実際に、スウェーデンの地下水口で採取した BIOS は、レアアースを周囲の水の 3000 万倍濃集していることが明らかになっている(Anderson & Pedersen, 2003)。また、日本の地下水口で採取された BIOS は 1000 mg/kg (0.1%) ものレアアース(REE+Y)を濃集しており(Takahashi et al., 2007)、その濃集量は中国のイオン吸着型レアアース鉱床をも上回ることも分かっている。これに対して、BIOS はヒ素やセレンなど、一般に無機水酸化鉄に高い吸着能を示す陰イオンをほとんど吸着しないことを我々は明らかにしてきた(Kikuchi et al., 2019)。したがって、BIOS は天然の水環境からレアアースを吸着・濃集する効果的な吸着剤として働いている可能性があり、これらの特性を詳しく理解し、その理解に基づいて吸着をコントロールすることができれば、BIOS を用いてさまざまな水環境からレアアースを吸着回収できる可能性もある。しかしながら、BIOS へのレアアースの濃集がさまざまな天然環境で普遍的にみられる現象なのか、またなぜ BIOS にレアアースが濃集するのか、そのメカニズムは明らかになっていない。

2. 研究の目的

BIOS は水酸化鉄に加えて有機物(e.g., 微生物の細胞や細胞外高分子)を含む点が無機水酸化鉄と大きく異なる。有機物は、一部の陽イオンに対して高い吸着能を示す(Takahashi et al., 2005) ことに加え、鉱物の表面電化を変化させることが明らかになっており、BIOS に含まれる有機物が直接レアアースの吸着サイトとして働く、あるいは鉱物の表面電化を負に変化させることで BIOS へのレアアースの吸着が促進される可能性がある。

本研究では、BIOS に含まれる有機物の存在に注目しながら、天然に普遍的に存在する BIOS へのレアアースの濃集実態およびその濃集メカニズムの理解を通して、新たなレアアースの回収剤を提案することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、以下の3つのことに取り組んだ。

研究(1) 天然 BIOS の採取および元素分析

先行研究により報告されている BIOS へのレアアースの濃集が、必ずしも天然に存在する全ての BIOS に当てはまるとは限らない。そこでまず、計 10 地点で BIOS を採取し、元素分析を行うことで、BIOS へのレアアースの濃集が天然で普遍的にみられる現象かを検証した。10 試料の採取場所は地下水口(5 試料)、温泉地(1 試料)、海底熱水孔(3 試料)、湿地帯(1 試料)であり、それぞれの試料は水温や pH、イオン強度などが異なる。採取した試料は乾燥し、酸分解した後、質量分析計(ICP-MS)でレアアースの濃度を定量した。

研究(2) レアアースの濃集メカニズムの解明

本研究では、鉱物への元素の吸着に深く関わる(i) 鉱物種、(ii) 表面電化、(iii) 吸着様式・吸着サイトに着目し、これらを明らかにすることで、BIOS にレアアースが濃集するメカニズムを明確にすることを目指した。鉱物種は、粉末 X 線分析に加えて Fe K 吸収端 X 線吸収微細構造法(XAFS)分析を行った。表面電化については、研究(1)で採取した試料のうち、地下水口の BIOS 2 試料、海底熱水孔の BIOS 1 試料について測定を行った。0.01 M NaNO₃ 溶液に BIOS を懸濁させたのち、N₂ ガス導入下で 0.1 M NaOH もしくは 0.1 M HNO₃ を用いて pH を 3-10 に調整し、顕微鏡電気泳動法により鉱物粒子のゼータ電位を測定した。吸着構造および吸着サイトは、レアアースを最も濃集していた地下水口で採取した BIOS のイットリウム K 吸収端の EXAFS 分析を行うことで調べた。

研究(3) 吸着メカニズムの理解に基づく効率的なレアアース回収剤の合成および天然での検証

天然の BIOS が必ずしもレアアースを回収するうえで最適な固相・液相条件とは限らない。そこで研究(3)では、BIOS へのレアアース濃集に寄与していると考えられる有機物を 0.5-5% 含む模擬 BIOS を合成し、それらを天然環境に設置することでレアアースが効率的に回収できるか検証した。模擬 BIOS を表層海水および深海底に最大 500 日間設置し、試料回収後は研究

(1)と同様の手法でレアアースの濃度を定量した。

4. 研究成果

(1) 天然 BIOS の採取および元素分析

計 10 地点で採取した BIOS の元素分析を行った結果、最も高いもので 1722 mg/kg の REY (REE+Y) が濃集していることを明らかにした。この濃度はこれまで報告されている天然 BIOS に含まれる REY (1000 mg/kg) を上回る。また、新たな深海底鉱物資源として注目されているレアアース泥の REY は 400-2230 mg/kg であることから (Kato et al., 2011), BIOS もレアアース泥と同等の REY を濃集するポテンシャルを持つことが分かった。一方、高濃度の REY 濃集は陸上の BIOS に限られ、海底熱水孔で採取した BIOS へのレアアースの濃集は、陸上 BIOS の 1/10-1/100 であった。

以上のように REY は BIOS の採取場所により異なるものの、天然の BIOS は採集場所に関係なく Ferrihydrite と呼ばれる結晶性の低い水酸化鉄からなることが XRD および XAFS 分析により明らかになった。一般に REY の溶存濃度は海水より河川水の方が高いことが報告されていることから (Noack et al., 2014), 天然における REY の溶存濃度の違いが、採取場所による濃集率の違いを生み出していると考えられる。

(2) レアアースの濃集メカニズム

イットリウム K 吸収端 EXAFS 分析の結果、イットリウムは主に水酸化鉄表面の水酸基と内圏錯体を形成して吸着していることが示唆された。以上のような BIOS へのイットリウムの吸着構造および吸着サイトは無機水酸化鉄と同様であった。一方、BIOS と無機水酸化鉄では、表面電化が大きく違なり、表面電化が見かけ上ゼロとなる等電点 (pH_{iep}) は無機水酸化鉄が 8.0 付近であるのに対して、BIOS は試料の採取場所によらず 4.5-5.0 であった。したがって、環境中の pH (6-8) 条件で BIOS は主に負に帯電していると考えられる。以上の結果から、有機物そのものが直接 REY の吸着サイトになるのではなく、有機物の共存により水酸化鉄の表面電化が負に変化することで陽イオンである REY を静電的に引き付けることが、BIOS に REY が吸着・濃集する要因の一つと考えられる。同様のメカニズムによる BIOS への陽イオンの吸着促進については、Cs のような REY 以外の陽イオンについても示唆されており (Kikuchi et al., 2019), 本研究では同様の傾向が REY にも当てはまることを明らかにすることができた。

(3) 吸着メカニズムの理解に基づく効率的なレアアース回収剤の合成および天然での検証

海水中に最大 500 日設置した模擬 BIOS には、約 1.2 mg/kg の REY が濃集した。これらの濃集率は同一環境に設置した無機水酸化鉄より高いものの、天然 BIOS と比較すると大幅に低かった。模擬 BIOS を用いて天然と同等、あるいは天然以上の REY の吸着・濃集を実現するには、模擬 BIOS の C/Fe 比、設置時間や設置場所についてより詳しい検討が必要である。特に REY の溶存濃度は濃集率に大きく寄与すると考えられることが研究 (1) から示唆されたことから、今後はより溶存 REY の高い陸上の地下水口などにも模擬 BIOS を設置し、濃集量を海水と比較しながら、より適切な回収法について検証する予定である。

【引用文献】

1. Hein J. R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T. A., “Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources”, *Ore Geology Reviews*, 51, 1-14, 2013.
2. Kennedy C. B., Gault A. G., Fortin D., Clark I. D., Ferris F. G., “Retention of Iodide by Bacteriogenic Iron Oxides”, *Geomicrobiology Journal*, 28, 387-395.
3. Anderson C. R., and Pedersen K., “*In situ* growth of *Gallionella* biofilms and partitioning of lanthanides and actinides between biological material and ferric oxyhydroxides”, *Geobiology*, 1, 169-178, 2003.
4. Takahashi Y., Hirata T., Shimizu H., Ozaki T., and Fortin D., “A rare earth element signature of bacteria in natural waters?”, *Chemical Geology*, 244, 569-583, 2007.
5. Kikuchi S., Kashiwabara T., Shibuya T., Takahashi Y., “Molecular-scale insights into differences in the adsorption of cesium and selenium on biogenic and abiogenic ferrihydrite”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 251, 1-14, 2019.
6. Takahashi Y., Chateller X., Hattori H., Kato K., Fortin D., “Adsorption of rare earth elements onto bacterial walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats”, *Chemical Geology*, 219, 53-67, 2005.
7. Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., Kitamura K., Ohta J., Toda R., Nakashima T., Iwamori H., “Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements”, *Nature geoscience*, 4, 535-539, 2011.
8. Noack C. W., Dzombak D. A., Karamalidis A., “Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater”, *Environmental Science & Technology*, 48, 4317-4326.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kikuchi Sakiko, Shibuya Takazo	4. 巻 11
2. 論文標題 Thermodynamic Constraints on Smectite and Iron Oxide Formation at Gale Crater, Mars: Insights into Potential Free Energy from Aerobic Fe Oxidation in Lake Water-Groundwater Mixing Zone	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 1~22
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/min11040341	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Usui A., Hino H., Suzushima D., Tomioka N., Suzuki Y., Sunamura M., Kato S., Kashiwabara T., Kikuchi S., Uramoto G.-I., Suzuki K., Yamaoka K.	4. 巻 10
2. 論文標題 Modern precipitation of hydrogenetic ferromanganese minerals during on-site 15-year exposure tests	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-60200-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kikuchi Sakiko, Kashiwabara Teruhiko, Shibuya Takazo, Takahashi Yoshio	4. 巻 251
2. 論文標題 Molecular-scale insights into differences in the adsorption of cesium and selenium on biogenic and abiogenic ferrihydrite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 1~14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.gca.2019.02.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 菊池 早希子, 渋谷 岳造
2. 発表標題 室内実験と熱力学計算から予測する隕石母天体におけるコンドライトの水変質プロセス
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菊池早希子、渋谷岳造
2. 発表標題 初期火星のハビタビリティ
3. 学会等名 第44回生命の起源および進化学会学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関