

氏名・(本籍)	よし だ たか ひろ 吉 田 崇 宏
学位の種類	博 士(理 学)
学位記番号	理博第1886号
学位授与年月日	平成13年3月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)地学専攻
学位論文題目	In-situ measurement of interactions between organic ligands and goethite by ATR-IR method (ATR-IR法による有機配位子—針鉄鉱間相互作用のその場観測)
論文審査委員	(主査) 教授 藤 卷 宏 和 教授 中 嶋 悟(東京工業大学), 秋 月 瑞 彦, 大 谷 栄 治, 吉 田 武 義, 谷 口 宏 充

論 文 目 次

Chapter 1 Introduction

- 1.1 Organic ligands and siderophores
- 1.2 Mechanisms and kinetics of ligand-promoted dissolution
- 1.3 ATR-FTIR method
- 1.4 Purpose and outline of this thesis

Chapter 2 Dissolution and adsorption experiments in the catechol-goethite system

Part 1. Dissolution of goethite by catechol

- 2.1.1 Introduction
- 2.1.2 Experimental methods
 - 2.1.2.1 Materials
 - 2.1.2.2 Dissolution experiments
 - 2.1.2.3 Adsorption experiments
 - 2.1.2.4 In situ ATR-IR measurement of adsorbed species
 - 2.1.2.5 Theoretical calculation
- 2.1.3 Results
 - 2.1.3.1 Effect of pH on ligand-promoted dissolution
 - 2.1.3.2 Effect of pH on adsorption
 - 2.1.3.3 ATR-IR spectra
- 2.1.4 Discussion
 - 2.1.4.1 General kinetics of goethite dissolution by catechol
 - 2.1.4.2 Zeroth order kinetics of goethite dissolution and the adsorption density of catechol

2.1.4.3 ATR-IR spectra of adsorbed catechol

2.1.4.4 Major factor controlling the goethite dissolution kinetics by catechol

Part 2. Adsorption process of catechol on goethite surface

2.2.1 Introduction

2.2.2 Adsorption process of ligands on goethite surfaces

2.2.2.1 Surface charge of goethite

2.2.2.2 Adsorption kinetics

2.2.3 Experimental methods

2.2.3.1 Materials

2.2.3.2 In situ measurement of adsorption kinetics by ATR-IR

2.2.3.3 AFM observation

2.2.4 Results

2.2.4.1 AFM observation

2.2.4.2 ζ -potential of goethite

2.2.4.3 Adsorption kinetics

2.2.5 Discussion

Chapter 3 Dissolution of goethite by acetohydroxamic acid

3.1 Introduction

3.1.1 Siderophores and hydroxamate

3.2 Methods

3.2.1 Materials

3.2.2 Dissolution experiments

3.2.3 Adsorption experiments

3.2.4 Electrophoretic mobilities

3.2.5 ATR-IR spectroscopy

3.3 Results

3.3.1 Dissolution of goethite by acetohydroxamic acid

3.3.2 Adsorption of aHA on goethite surface

3.3.3 Surface charge of goethite

3.3.4 ATR-IR spectra of free and adsorbed aHA

3.4 Discussion

3.4.1 Adsorption density

3.4.2 ATR-IR spectra of free and adsorbed aHA

3.4.3 Dissolution mechanisms and kinetics

3.5 Conclusion

Chapter 4 Extended discussion and summary

4.1 Extended discussion

4.2 Biogeochemical implication

4.3 Summary

References

Acknowledgements

論 文 內 容 要 旨

Abstract

Organic ligands supplied by microorganisms (siderophore) are known to promote dissolution of insoluble Fe(III) (hydr)oxides in order to use iron for their biological activities in aquatic environments where dissolved iron is not available at near neutral pH conditions. The dissolution rate of Fe(III) (hydr)oxides by some of the organic ligands is reported to be much faster at neutral pH condition than lower pHs, however the mechanisms for explaining this pH dependence of Fe(III) dissolution are remain unclear.

In this study, two possible factors, the adsorption density and the structure of surface complex, on pH dependence of goethite (α -FeOOH) dissolution rate were examined using siderophore specific organic ligands; catechol and acetohydroxamic acid (aHA). While it was easy to obtain adsorption density of organic ligands on goethite by classical methods, the direct identification of structures of surface complexes in the aqueous solution has been difficult. *Attenuated Total Reflection (ATR) fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)* was applied in this study for measurements of adsorbed organic ligands on goethite in aqueous solutions.

Dissolution of goethite by catechol was faster at neutral and weakly alkaline pH conditions than that of weakly acidic pH conditions. ATR-IR spectra of adsorbed catechol on goethite were similar to spectrum of trisFe(III) catecholate complex, and remained same in the pH range from 5 to 9, indicating the same type of bidentate surface Fe(III)-catecholate complex in this pH range. On the other hand, the adsorption density of catechol on goethite was greater at neutral and weakly alkaline pH conditions. Therefore the dissolution rate of goethite by catechol is considered to be controlled primarily by the adsorption density and not by the difference of surface complex structure. Dissolution of goethite by acetohydroxamic acid (aHA) showed the similar results as catechol, indicating the same mechanism for dissolution. Rate law of goethite dissolution by catechol and aHA can therefore be written as:

$$\text{Dissolution rate} = k_{L, \text{pH}} [\equiv \text{FeL}]_{\text{pH}},$$

where $k_{L, \text{pH}}$ indicate the rate constant at a given pH for a type of surface adsorbed Ligand (L). $[\equiv \text{FeL}]_{\text{pH}}$ is the adsorption density of the surface complex FeL at a given pH. The rate constant $k_{L, \text{pH}}$ depends greatly on pH for catechol, while the dependence is less pronounced for aHA, even though the surface complex structure of adsorbed ligands remain similar for the both ligands.

ATR spectroscopy has also been used to trace quantitatively the kinetics of catechol adsorption on goethite. The adsorption rates are proportional to the square root of time and the diffusion in pores of goethite aggregates is considered to be the rate determining step. This diffusion-limited adsorption step can explain the first stage non-linear dissolution of goethite, and the second linear stage (zeroth order reaction) after about 3 hours can correspond to the steady state dissolution for the constant $[\equiv \text{FeL}]_{\text{pH}}$.

The dissolution rate of goethite by representative organic ligands of siderophore is thus found to be mainly controlled by the adsorption density and not by the structure of the surface complex.

論文審査の結果の要旨

地球表層の生態系における、鉱物-生物-水-有機物間の相互作用と環境・生態系の変動は新しい研究分野であるが、今後一層重要性が増すと思われる。海洋植物プランクトンは大気中の二酸化炭素を吸収する役割を果たすが、現在の海洋では溶存鉄の不足が植物プランクトンの成長を制限していると考えられている。一方で、微生物はシデロフォアと呼ばれる鉄キレート剤を分泌することが知られており、シデロフォアが不溶性である水酸化鉄を溶解することにより、鉄欠乏状態の海洋に溶存鉄を供給すると考えられるようになった。本研究ではpHが中性である水圏生態系において、シデロフォアにより水酸化鉄の溶解速度が促進される反応メカニズムと反応速度の関係を解明した。シデロフォアの分子構造中には特徴的な有機配位子としてカテコールとヒドロキサム基が知られている。有機配位子による水酸化鉄の溶解過程では、最初に有機配位子が水酸化鉄表面に化学吸着して表面錯体を形成し、その後表面錯体が脱着すると考えられている。生態系への溶存鉄の単位時間当たりの供給量は溶解反応速度に依存するが、吸着構造（表面錯体構造）と吸着密度がどのように溶解速度のpH依存性を支配しているのかは不明であった。特に水溶液中にて有機配位子が水酸化鉄表面にどのような構造で吸着しているかを実験的に明らかにする研究はこれまで行われてこなかった。本研究ではカテコールとアセトヒドロキサム酸をシデロフォアのモデル物質として用い、それらによる水酸化鉄の溶解速度のpH依存性を調べた。さらに有機配位子が水酸化鉄に吸着した表面錯体構造を、最近界面化学の分野にて使用されるようになった減衰全反射赤外分光法により水溶液中で調べ、pHにより吸着構造が変化しないことを確かめた。その結果、カテコールとアセトヒドロキサム酸による水酸化鉄の溶解速度は中性のpHにおいて促進されること、また溶解速度のpH依存性が表面錯体構造ではなく吸着密度にのみ依存していることが明らかとなった。上記の成果は吉田崇宏が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、吉田崇宏提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。