

吸着構造に基づく鉄マンガ酸化物への  
モリブデンとタングステンの濃集メカニズムの解明  
Accumulation mechanism of molybdenum and tungsten on ferromanganese oxides  
studied by structural analysis of surface complexes

柏原輝彦<sup>1\*</sup>, 高橋嘉夫<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(独)海洋研究開発機構, 〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町 2-15

<sup>2</sup>広島大学, 〒305-0801 広島県東広島市鏡山 1-3-1

Teruhiko Kashiwabara<sup>1\*</sup> and Yoshio Takahashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>JAMSTEC, 2-15 Natsushimacho, Yokosuka, Kanagawa, 237-0061, Japan

<sup>2</sup>Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, 739-8526, Japan

## 1 はじめに

モリブデン (Mo) およびタングステン (W) は古海洋環境のプロキシとして海洋化学的に重要な元素である。これらは地殻存在度が互いに大きく違わない一方で、海洋における溶存濃度はモル比にして Mo/W=1800 と大きく異なり、海水からの除去機構についてはいくつかの議論がなされている。その中でも特に重要と考えられる鉄マンガ酸化物への濃集に関しては、お互いに同族元素であるにも関わらず、濃集率は W の方がはるかに大きく、これが両元素の海水中の溶存濃度の違いの主要因と考えられている。一方、Mo は海水-鉄マンガ酸化物間の分配において、およそ 2% という大きな同位体分別を示すことも報告されている。これにより、海水中の Mo 同位体比は、酸化的堆積物である鉄マンガ酸化物の存在量に依存して変化すると考えられるため、古海洋の酸化還元環境の指標として有望視され、近年、非常に大きな注目を集めている。

このように、海水-鉄マンガ酸化物間の Mo および W の分配は、海水中の溶存濃度および同位体比を規定する重要なプロセスである。しかしながら、なぜ両元素の濃集率に大きな違いが生じるのか、あるいは、Mo の大きな同位体分別がどのように生じるのか、といった吸着機構については未解明な部分が多い。それは、鉄マンガ酸化物に対する両元素の吸着種の構造情報が不足しているためである。

そこで本研究では、XAFS 解析を用いて Mo および W の鉄マンガ酸化物表面における吸着種の構造を調べ、両元素の海水への溶解性および同位体的挙動について、分子の構造情報に基づいて化学的に理解することを目的とした。

## 2 実験

天然試料として、海水起源の鉄マンガ酸化物を用いた。これらは太平洋で採取され、Fe と Mn を同程度含む試料である。また、海洋における鉄マンガ

酸化物の主な構成成分と考えられるフェリハイドライトおよび $\delta$ -MnO<sub>2</sub>を実験室内で合成し、Mo および W の吸着実験を行い、両元素の吸着挙動を調べた。吸着実験後、固相側を取り出し、鉄マンガ酸化物と合わせて XAFS 解析を行うことで、天然試料中で Mo および W がどのような構造をしているのか、あるいはフェリハイドライトおよび $\delta$ -MnO<sub>2</sub>に対してどのような吸着構造を示すのかを調べた。Mo の K-edge EXAFS を SPring-8 BL01B1 で、Mo L<sub>3</sub>-edge XANES および W の L<sub>3</sub>-edge EXAFS を PF BL-9A および BL-12C で測定した。

## 3 結果および考察

Mo L<sub>3</sub>-edge XANES および K-edge EXAFS の結果、Mo はフェリハイドライトに対して、テトラヘドラルの対称性を持った外圏錯体を形成する一方で、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>に対してはオクタヘドラルの対称性を持った内圏錯体を形成することが明らかとなった。さらに、天然の鉄マンガ酸化物において、Mo の主なホスト相は $\delta$ -MnO<sub>2</sub>であることが明らかとなった。一方、W L<sub>3</sub>-edge EXAFS の結果、W はフェリハイドライトおよび $\delta$ -MnO<sub>2</sub>の両相に対してオクタヘドラルの内圏錯体を形成することが明らかとなった。

これまでの同位体研究において、Mo はフェリハイドライトに対する吸着の際に同位体分別をほとんど示さないのに対して、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>への吸着の際には、海水-鉄マンガ酸化物間の分配と同様に軽い同位体が選択的に取り込まれることが報告されているが、本研究の結果に基づけば、これらの同位体分別機構を説明できる。すなわち、Mo は海水中ではテトラヘドラルの対称性をもつ MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>として存在していると考えられるため、フェリハイドライトへの吸着の際には、分子の構造がほとんど変化せずに同位体分別が起こらないのに対し、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>への吸着の際には構造が変化し、配位数の増加に伴い Mo-O の距離が増加するため、軽い同位体が選択的に取り込まれると考えられる。さらに、鉄マンガ酸化物中の Mo の主なホスト相は $\delta$ -MnO<sub>2</sub>であるため、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>への吸着において、Mo は

海水-鉄マンガン酸化物間と同様の同位体分別を示すと考えられる。このように、分子の構造に基づいて、鉄マンガン酸化物への吸着におけるMoの同位体分別を説明することができた。また、これに基づく、Wの同位体もフェリハイドライトおよび $\delta$ -MnO<sub>2</sub>の両方に対する吸着の際に、同位体分別を示すことが予測され、分子の構造から古海洋環境の指標として、W同位体比も潜在的に重要であることが示唆された。一方、MoとWの鉄マンガン酸化物への濃集率の違いは、フェリハイドライトへの吸着構造の違いで説明できる。すなわち、WはMoと異なりフェリハイドライトに対しても内圏錯体を形成するため、海水-鉄マンガン酸化物間の分配において、固相側への親和性がより大きいと考えられる。

#### 参考文献

- [1] Kashiwabara *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5762 (2011).
- [2] Kashiwabara *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **106**, 364 (2013).

\* teruhiko-kashiwa@jamstec.go.jp