

モリブデンおよびタングステンの鉄マンガン酸化物への吸着構造と同位体比変動の関係

○柏原輝彦・高橋嘉夫(広島大学大学院理学研究科)

海洋環境に広く存在する鉄マンガン酸化物への吸着反応は、海洋中での微量元素の溶存濃度および同位体組成を決める重要な反応である。中でもモリブデン(Mo)は、海洋環境における全収支の70%程度が取り込まれる元素であるため、海水中のMoの溶存濃度を考える上で、鉄マンガン酸化物への吸着反応は重要である。近年、この吸着の際に、軽いMo同位体が選択的に取り込まれ、海水-鉄マンガン酸化物間で大きな同位体分別を示すことが新たに報告された。このことから、海水中のMo同位体比は、酸化堆積物である鉄マンガン酸化物の存在量に依存して変動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、盛んに研究されている。しかしながら、この大きな同位体分別のメカニズムは明らかになっていない。一方、タングステン(W)はMoと同属であり、化学的性質がよく似ている。5つの安定同位体をもつため、W同位体比はMo同様に古海洋環境のプロキシとして利用できる可能性がある。しかしながら、海洋環境でのWの挙動は不明な点が多く、基本的なプロセスである鉄マンガン酸化物への吸着機構についてもほとんど分かっていない。本講演では、XAFSによって明らかになったMoとWの鉄マンガン酸化物表面での構造情報に基づいて、吸着の際に生じるMoとWの同位体分別について論じた研究を紹介する。

水酸化鉄およびマンガン酸化物をそれぞれ合成してMoおよびWを吸着させ、XAFS測定を行った。また、太平洋から採取した鉄マンガン酸化物も測定に供した。ただし、天然試料中のW(~50 ppm程度)は、数1000-数%と多量に存在するNi, Cu, Znの蛍光X線が激しく干渉し、解析に耐えうる良質なスペクトルが得られないという問題があった。そこで、蛍光分光XAFS法の導入によってWのXAFS測定を試みた。測定は、PF BL-9A、およびSPring-8 BL01B1, BL37XUにて行った。

Mo L₃-XANESおよびK-EXAFSの結果、海水中の主成分である四面体のモリブデン酸イオン(MoO₄²⁻)は(i)水酸化鉄に対し四面体の外圏錯体を形成すること、(ii)一方、マンガン酸化物には内圏錯体を形成し、八面体の分子へ対称性を変化させること、さらに、(iii)天然においてMoは鉄マンガン酸化物中のマンガン酸化物相に選択的に吸着すること、等が明らかとなった。これまで、量子力学的考察により、強い結合(短い結合距離)をもつ化合物に重い同位体が選択的に濃集することが理論的に証明されている。このことから、水酸化鉄への吸着の際には、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、マンガン酸化物への吸着の際には配位数の増加し、Mo-Oの結合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。すなわち、マンガン酸化物へ吸着した八面体の分子と四面体の溶存種との間の構造の違いが、海水-鉄マンガン酸化物間に観測される同位体分別の主要因であると考えられる。以上の解釈は、水酸化鉄およびマンガン酸化物に対してこれまで報告されてきた同位体分別の結果とも矛盾しない。

一方、蛍光分光XAFS法の導入により、天然の鉄マンガン酸化物中のWの構造情報を初めて得ることに成功した。その結果、海水中には四面体のタングステン酸イオン(WO₄²⁻)は、天然試料中で八面体の分子として存在することが明らかとなった。また、合成した固相へ吸着したWのXAFS測定の結果、水酸化鉄およびマンガン酸化物の両方に対して、八面体の内圏錯体を形成することが明らかとなった。このように、WはMoと異なり、水酸化鉄とマンガン酸化物の両方の表面で溶存種とは異なる構造を示すことから、どちらの固相への吸着の際にも同位体分別を示すことが予測された。今後、予測される通りに同位体分別が生じることが確認できれば、MoとWの同位体比を用いた詳細な古海洋の酸化還元状態の指標となる可能性がある。

以上のように、XAFS法は、固液界面における分子の構造情報を実験的に直接与える手法であり、重元素安定同位体比変動のメカニズムの解明に有効なアプローチであると言える。