

## 鉄マンガン酸化物に対するモリブデンの吸着構造 および同位体分別の関係

○柏原輝彦・高橋嘉夫(広大院・理)

鉄マンガン酸化物は、海洋環境に広く存在する鉄水酸化物およびマンガン酸化物の凝集体であり、海水中の様々な微量元素を濃集する。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ることにより、海水-鉄マンガン酸化物間で大きな同位体分別が起きていることが新たに報告された<sup>1</sup>。このことから、海水中のMo同位体比は、酸化的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、なぜ鉄マンガン酸化物への吸着の際に、大きな同位体分別が生じるのか、そのメカニズムは分かっていない。それは、吸着種の構造情報が不足しているためである。本研究では、XAFS法を用いてMoの鉄マンガン酸化物に対する吸着構造を調べ、同位体分別機構を分子レベルで理解することを目的とした。

合成した鉄水酸化物およびマンガン酸化物にMoを吸着させ、吸着種のXAFS解析を行った。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、天然試料中のMoの構造解析を行った。Mo L<sub>3</sub>-XANESをPF BL-9Aで、K-EXAFSをSPring-8 BL01B1でそれぞれ測定した。

Mo L<sub>3</sub>-XANESおよびK-EXAFSの結果、(i) Moはフェリハイドライトに対してテトラヘドラルの外圏錯体を形成すること、(ii)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>に対してオクタヘドラルの内圏錯体を形成すること、(iii) 天然の鉄マンガン酸化物においてMoのホスト相は $\delta$ -MnO<sub>2</sub>であることが明らかとなった。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<sup>2</sup>。一方、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ため、本研究結果に基づくと、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。さらに、鉄マンガン酸化物中のMoの主なホスト相は $\delta$ -MnO<sub>2</sub>であるため、Moは $\delta$ -MnO<sub>2</sub>への吸着において、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<sup>3</sup>。以上の解釈は、フェリハイドライトおよび $\delta$ -MnO<sub>2</sub>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。

1. Barling et al., *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001.
2. Bigeleisen and Mayer, *J. Chem. Phys.*, 1947.
3. Kashiwabara et al., *Geochem. J.*, 2009.