

## 表面錯体構造の比較に基づく吸着に伴う モリブデンの同位体分別機構の解明

### Mechanisms of adsorptive isotopic fractionation of Mo based on the systematics of its surface complex structures

柏原輝彦 1・高橋嘉夫 1

1 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻

海水中の微量元素の溶存濃度および同位体組成を考える上で、海洋環境に広く存在する鉄マンガン酸化物への微量元素の吸着反応は重要である。モリブデン(Mo)は、この吸着の際に軽い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から、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元素である。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。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。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。