

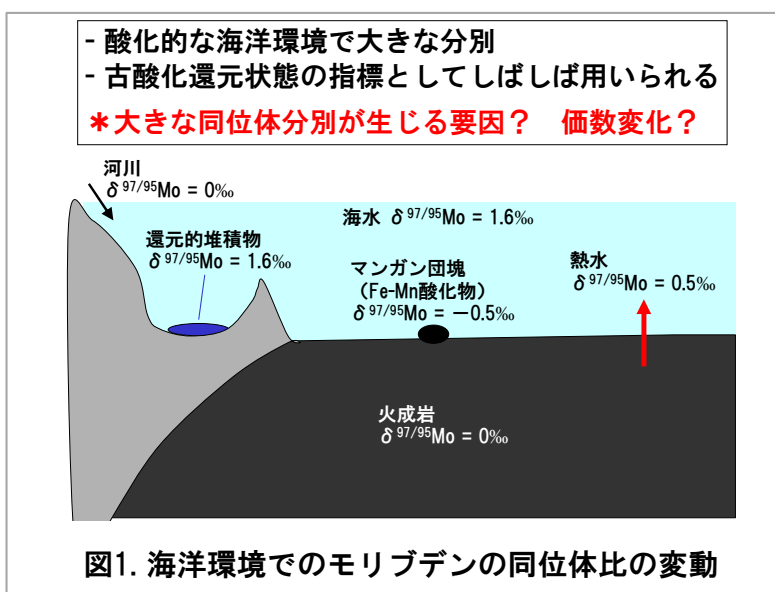
重元素安定同位体比の変動要因の解明に基づく 地球の古酸化還元状態の精密な推定法の開発

(佐野有司・高橋嘉夫、「地球化学」(共立出版)に加筆；

柏原輝彦博士(現 JAMSTEC)の博士論文の研究の一部)

Study 2 では、海水中の微量元素の濃度は固液界面への吸着種の構造から議論できることが分かった。一方、微量元素の同位体比は、濃度情報と並んで地球化学の重要な研究ツールである。特に近年、マルチコレクター型 ICP 質量分析計の発展に伴い、比較的重い元素の安定同位体比の分別が議論されるようになってきた[1]。そこでここでは、最近明らかになってきた重元素の同位体比の変動と化学種の関係について述べる。

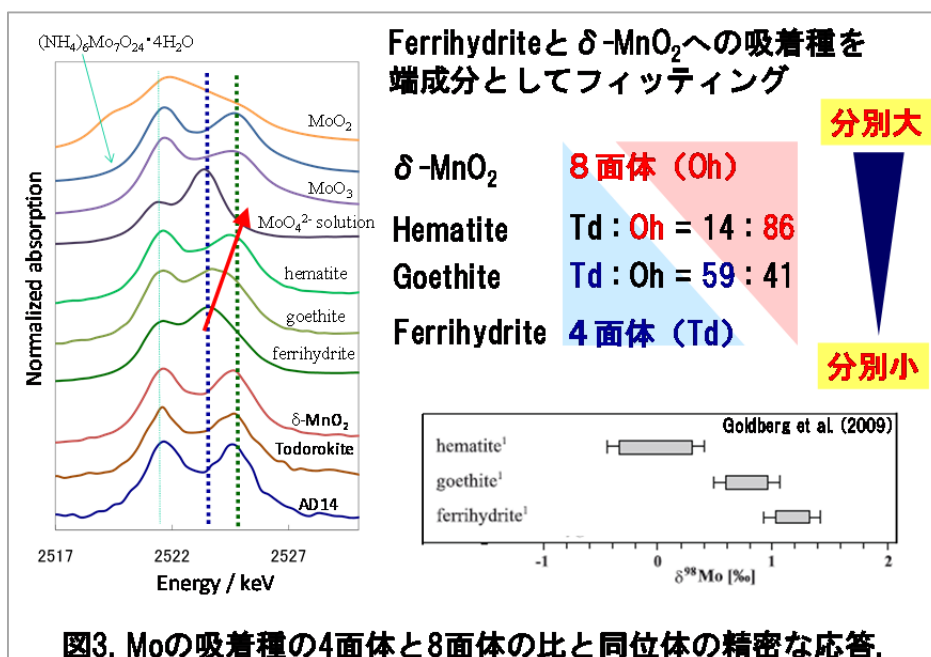
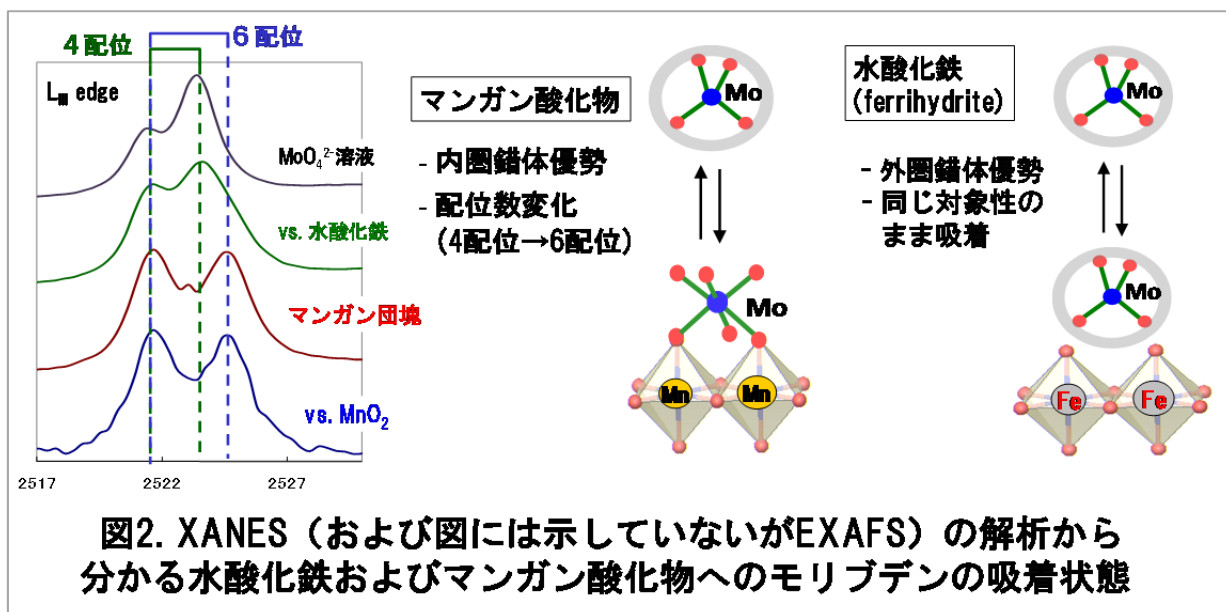
このような重元素の中で、特にモリブデン同位体比について多くの研究がなされている。モリブデンでは酸化的な海洋に存在する鉄マンガン酸化物に軽い同位体を選択的に取り込まれ、 $\delta^{97/95}\text{Mo}$ が 2‰ を超える大きな同位体分別を示す(図 1) [2,3]。これは重元素の安定同位体の分別としては大きいですが、その同位体分別メカニズムには明確な説明がなされていなかった。しかしながら、この同位体分別に基づいて、過去の海洋の酸化還元状態が推定されている。マンガン酸化物は、海洋が酸化した場合にしか生成しない。そのため、マンガン酸化物への吸着により海水中のモリブデン同位体比が重くなるのは、酸化的な海洋に限られる。このような海水中のモリブデン同位体比は、閉鎖的な環境で生成する硫化物の沈殿に保存されると考えられており、この硫化物(黒色頁岩中などにみられる)の同位体比を用いて、過去の海洋の酸化還元状態が議論されている。



しかしながら、上述のように、この古酸化還元状態の推定法の基礎となるマンガン酸化物沈殿への吸着反応によるモリブデン同位体比の変動の原因は、我々の報告まで明確には理解されてこなかった。それは、固液界面の化学種の解明が難しかったためである。そして、我々が行った XAFS 法に基づく吸着種の解明から、この同位体分別のメカニズムの理解が可能である[4,5]。

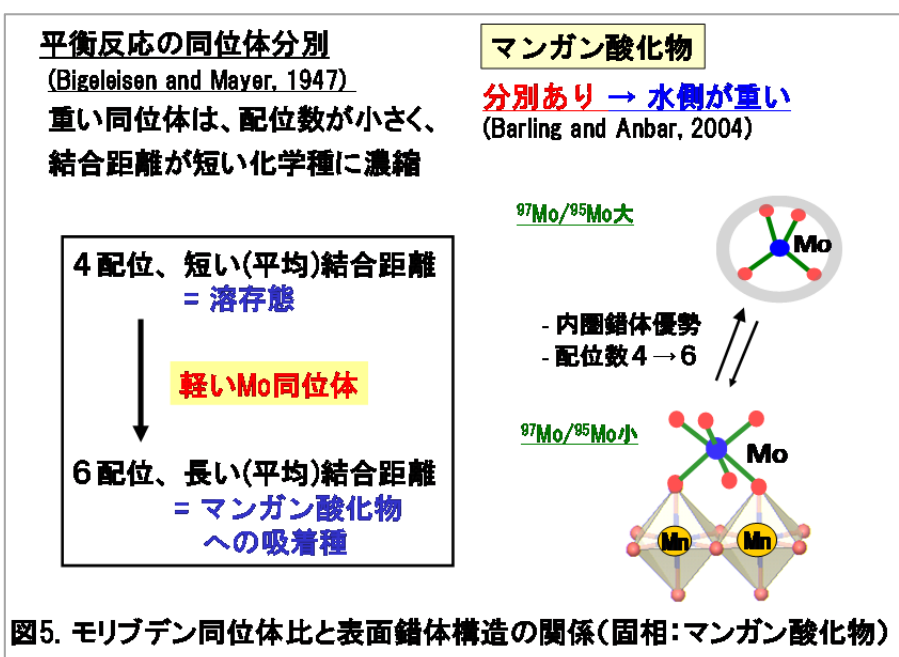
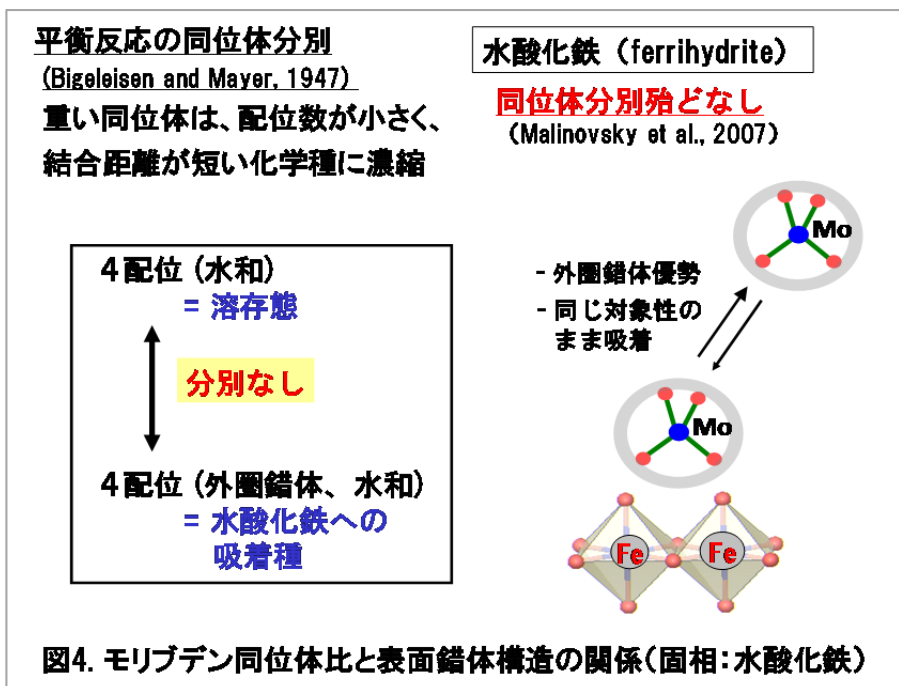
ここでは、鉄マンガン酸化物を構成する水酸化鉄およびマンガン酸化物に対するモリブデン酸 (MoO_4^{2-}) の吸着種を XANES および EXAFS から調べた例を示す[34]。Mo の L_3 吸収端 XANES は、Mo の対称性 (4 配位 or 6 配位) に敏感である。その特徴を利用して、酸化的な海水中で安定な 4 面体 4 配位のモリブデン酸イオンは、4 配位を保ったまま外圏錯体として非晶質水酸化鉄(ferrihydrite)に吸着されることが分かった(図 2)。一方、マンガン酸化

物に吸着される場合には、6 配位に対称性を変えて内圏錯体として吸着されることが分かった (図 2)。同様に EXAFS から、モリブデン酸は水酸化鉄およびマンガン酸化物の 2 つの固相にそれぞれ外圏錯体および内圏錯体として吸着されることが分かった (図は省略)。また EXAFS の解析から、マンガン酸化物に吸着された場合、Mo と隣接酸素との平均的な結合距離は長くなることが分かった。さらに、結晶性の異なる (水) 酸化鉄である goethite および hematite への吸着種は内圏錯体を生成し、その対称性 (=Mo(4 配位)と Mo(6 配位)の比) は、ferrihydrite < goethite < hematite < マンガン酸化物の順に 6 配位の吸着種が増えることを示した (図 3)。また天然の鉄マンガン酸化物中で、Mo はマンガン酸化物をホストとして取り込まれていることが分かった。



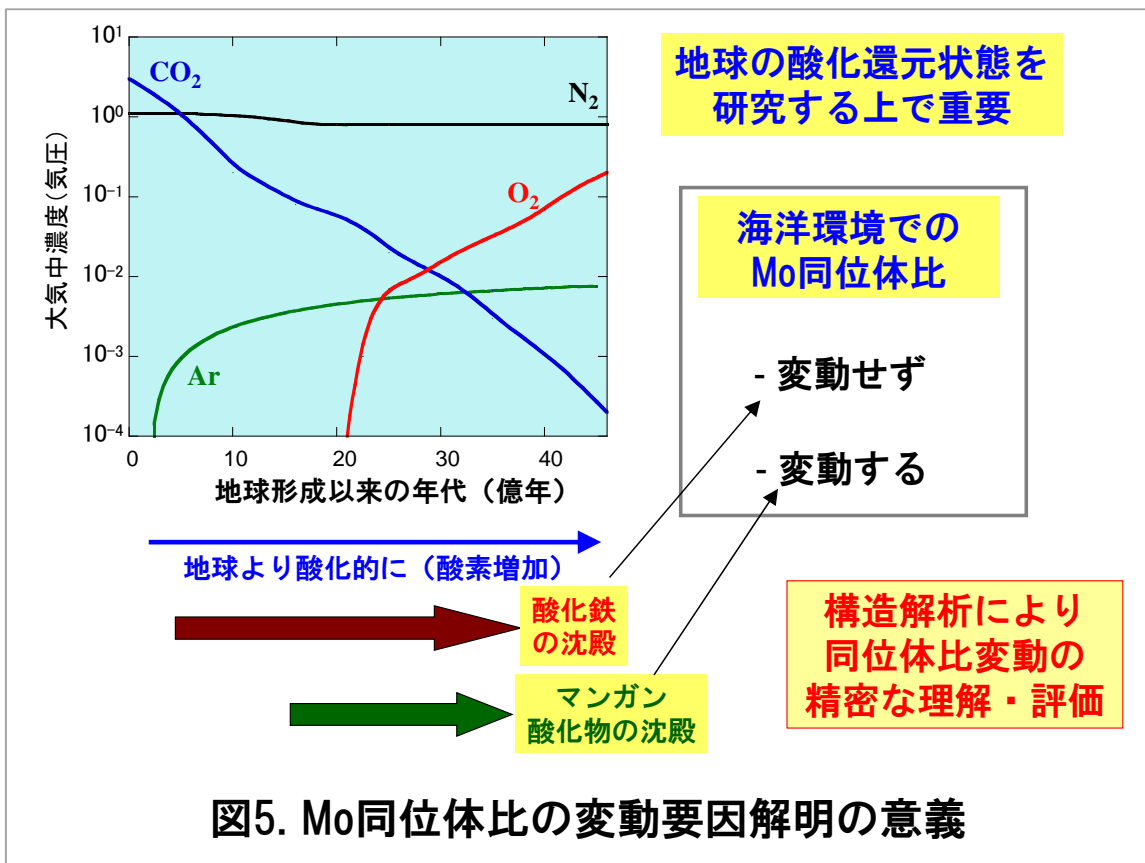
一方、これまでの Mo 同位体比に関する報告から、溶存種に対する Mo 吸着種の同位体比が、ferrihydrite > goethite > hematite > マンガン酸化物の順に小さくなり、このうち ferrihydrite への吸着種は、溶存種とほぼ同じ同位体比を示すことが分かっている。この同位体分別の傾向は、上で示した吸着種の構造情報と極めて整合的である。Bigeleisen and Mayer (1947)[6] は、その安定同位体分別に関するバイブル的論文の中で、「同位体平衡にある 2 つの化学種では、強い結合 (= 配位数が小さい、結合距離が短い) を持つ化学種に重い同位体が濃縮する」と述べている。これは、量子化学的な検討から得られた一般則で、重い同位体が軽い同位体に比べてわずかにゼロ点エネルギーが低いことに由来する。この分別則に基づくと、溶存モリブデン酸イオンが 4 配位のまま外圏錯体として ferridyrite に吸着される場合、配位環境に殆ど変化がないので、

同位体比は変わらなくてよい (図 4)。一方で、マンガン酸化物への吸着種である 6 配位化学種では、配位数が 4 から 6 に増加し結合距離が長くなるので、軽い同位体が選択的に吸着されることが理論的にも支持される (図 5)。また、これらの中間的な配位構造を示す goethite と hematite への吸着種では、同位体分別の程度も中間的であった。また、天然の鉄マンガン酸化物に軽い Mo が選択的に取り込まれることは、鉄マンガン酸化物中の Mo のホストがマンガン酸化物であることから説明できる。以上のように、これまで説明が困難だった海洋環境での Mo 同位体分別のメカニズムも、吸着種の構造を明らかにすることで明快に説明できる。



では、このように同位体分別をそのメカニズムから解明することに、どのような意義があるだろうか。マンガン酸化物は水酸化鉄に比べてより酸化的な環境で沈殿する。モリブデン同位体比がマンガン酸化物に特異的に応答するとした場合、モリブデン同位体比はマンガン酸化物が沈殿する程度の非常に酸化的な海洋が存在したことを示すと考えられる。本研究は、このような仮説を分子レベルからの同位体分別メカニズムから証明しており、モリブデン同位体比による過去の酸化還元状態の精密解析の確立に大きく貢献している。

柏原氏との共同研究では、モリブデン酸と類似のイオンと考えられるタングステン酸の場合、タングステン同位体比はマンガン酸化物と水酸化鉄の双方に対して分別を示すことが分かった[7]。このことは、タングステン同位体はモリブデン同位体によりは低い酸化還元状態（水酸化鉄が沈殿するような亜酸化的環境）に応答することを示唆している。そのため、モリブデン同位体とタングステン同位体比の2つを同時に調べることで、より確度が高く精密な古酸化還元状態の推定が可能であることを示しており、非常に興味深い。



「おわりに」

吸着反応を例に本節で示した通り、対象とする系での化学種を明確にすることにより、天然環境での濃度および同位体比の変動は、非常にきれいに説明できる。これまでの微量元素地球化学では、化学種の情報が欠如していたため、その濃度や同位体比の変動を合理的に説明できないこともあった。今後微量元素についても、化学種の解明に基づく地球化学反応の

解析に基づいて、地球で起きる化学物質の挙動の正確な将来予測が可能になると期待される（分子地球化学）。

引用文献

- [1] C. M. Johnson, B. L. Beard, and F. Albarede, *Geochemistry of Non-traditional Stable Isotopes*, *Rev. Min. Geochem.* 55 (2004).
- [2] G. L. Arnold, A. D. Anbar, J. Barling, and T. W. Lyons, *Science*, 304, 87 (2004);
- [3] T. W. Lyons, A. D. Anbar, S. Severmann, C. Scott, and B. C. Gill, *Annual Rev. Earth Planet. Sci.* 37, 507 (2009).
- [4] T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. Tanimizu, and, A. Usui. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 5762 (2011).
- [5] T. Kashiwabara, Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, Y. Niwa, and M. Nomura, *Chem. Lett.*, 39, 870 (2010).
- [6] J. Bigeleisen and M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.* 15, 261 (1947).
- [7] T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. A. Marcus, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, and A. Usui, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 106, 364 (2013).