

δ -MnO₂、バーネサイトおよびトドロカイトへの吸着によるモリブデン同位体分別の比較○奥山晃浩¹、柏原輝彦²、福士圭介¹(¹ 金沢大学、² 海洋研究開発機構)

【はじめに】現代の海洋ではモリブデン(Mo)は海水中に最も豊富に存在する遷移元素である。海水中のモリブデン同位体組成はマンガン(Mn)酸化物への吸着によって制御されている(Siebert et al. 2003)。酸化的な海洋では軽い Mo 同位体が Mn 酸化物に優先的に吸着され、海水中の Mo 同位体比が重くなる。海水中の Mo 同位体比は酸化的な環境で生成される Mn 酸化物の存在によって大きく変化するため、過去の海洋の酸化還元状態を議論するために盛んに用いられている(Planavsky et al. 2014)。一方、海洋堆積物には、環境条件に応じて結晶構造が異なる Mn 酸化物が存在する (Post 1999)。鉄(オキシ水)酸化物では結晶構造の違いによって Mo の同位体分別が異なることから(Goldberg et al. 2009)、Mn 酸化物についても同様に結晶構造によって Mo の同位体分別は変化する可能性がある。しかし、Mn 酸化物の結晶構造の違いが Mo 同位体分別に与える影響について研究が行われていないため、Mo 同位体比の変動要因を詳細に議論することは難しい。本研究では海洋堆積物に存在する代表的な Mn 酸化物(δ -MnO₂、バーネサイト、トドロカイト)を合成し、構造の違いが Mo 同位体分別に与える影響について検討した。

【手法】 δ -MnO₂ は Foster et al., (2003)、トドロカイトとバーネサイトは Min and Kim (2020)の手法を用いて合成した。合成した試料は X 線回折(XRD)、熱重量測定/示差熱分析(TG/DTA)、X 線吸収微細構造(XAFS)により鉱物学的キャラクターゼーションを行った。吸着実験は pH8、イオン強度 0.1M(KNO₃)で初期 Mo 濃度を変化させて行った。Mo 添加から 48 時間後に固相と液相を分離し、同位体測定用の試料を回収した。固体試料は酸分解させ、溶液試料は直接 ⁹⁷Mo-¹⁰⁰Mo のダブルスパイクを添加した後、陰イオン交換樹脂を用いてマトリックスから Mo を精製した。Mo 同位体比は、JAMSTEC のマルチコレクター (MC) -ICP-MS (ThermoFisher Scientific Neptune Plus) を用いて測定した。

【結果】XRD、TG/DTA、XAFS の結果、合成した 3 種類の Mn 酸化物は δ -MnO₂、バーネサイト、トドロカイトと一致した。 δ -MnO₂ とトドロカイトの Mo 同位体分別は同程度の大きさであり、先行研究で報告されたバーネサイトの分別と一致した(Barling and Anbar 2004, Wasylenki et al. 2008)。この結果から Mo 同位体分別は Mn 酸化物の結晶構造の違いに依存しないことが示唆される。これは、鉄(オキシ水)酸化物への吸着の場合に結晶構造の違いに応じて Mo 同位体分別が変化することとは対照的であり、表面錯体構造などの吸着メカニズムの違いによると考えられる。海洋環境の指標として Mo 同位体比を考えた場合、続成作用や熱水活動などの影響によって生じる Mn 酸化物の結晶構造の違いは、堆積物中の Mo 同位体比には直接反映されない可能性が示唆された。

Comparison of molybdenum isotopic fractionation by adsorption on δ -MnO₂, birnessite and todorokite *A. Okuyama¹, T. Kashiwabara², K. Fukushi¹, (¹Kanazawa University,²JAMSTEC)