

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月28日現在

機関番号：82706

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23840058

研究課題名（和文） 分子の構造から探るタングステン安定同位体比の古海洋酸化還元の指標としての可能性

研究課題名（英文） Utility of stable isotope system of tungsten as a paleocean redox proxy based on molecular structure

研究代表者

柏原 輝彦（KASHIWABARA TERUHIKO）

独立行政法人海洋研究開発機構・地球内部ダイナミクス領域・ポストドクトラル研究員

研究者番号：70611515

研究成果の概要（和文）：

海洋環境中のタングステンの濃度や同位体比に大きな影響を与える鉄マンガン酸化物への吸着反応に着目し、吸着の際に同位体比が変動するかどうかを、分子の構造と同位体比の両面から調べた。タングステンは水酸化鉄およびマンガン酸化物の両方に対して表面で内圏錯体を形成し、分子の対称性を変化させることが明らかになり、それに対応して同位体比も変動することが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Adsorption on marine ferromanganese oxides is the important process controlling concentration and isotopic composition of tungsten (W) in modern oxic seawater. We focused on the enrichment and isotopic fractionation of W onto ferromanganese oxides by both structural analysis and isotope measurements. We revealed that W changes its molecular symmetry through inner-sphere complexation on the surface of both Fe (oxyhydr)oxides and Mn oxides, and also shows isotopic fractionation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：地球化学

科研費の分科・細目：数物系科学、地球宇宙化学

キーワード：タングステン、X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)、蛍光分光、同位体分別、鉄マンガン酸化物

## 1. 研究開始当初の背景

近年のマルチコレクター型 ICP-MS の登場により、重元素の安定同位体比が自然界で変動することが発見され、地球化学の分野で革新的な知見が次々と得られつつある。一方で、同位体分別がどのような化学的プロセスで起こっているのか、その反応素過程について

は未解明な部分が多い。従って、同位体分別のプロセスを一つ一つ明らかにすることは、重元素の安定同位体比を用いて地球の古環境を復元するための新たな手法を提案・検証するという意味で重要である。

本研究では、海水中のタングステン(W)の鉄マンガン酸化物への吸着反応に着目した。

現在の酸化的海洋環境に普遍的に存在する鉄マンガン酸化物は、吸着能の高い水酸化鉄とマンガン酸化物の凝集体であり、吸着反応を通して海水中の様々な微量元素の溶存濃度および同位体比を規定する。我々は、これまでの研究成果に基づいて、この鉄マンガン酸化物への吸着反応の際に、W の同位体比が大きく変動する可能性があること、この同位体比変動が古海洋の酸化還元状態の指標として有効な、新しい地球化学的ツールと成り得ることを見出した。本研究では、W の安定同位体比のもつ潜在的な重要性に着目し、鉄マンガン酸化物表面への吸着に関する素過程の解明と、それに基づいた新たな地球化学的展開を提示することを目指した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、海洋環境中のタングステン(W)の濃度や同位体比に大きな影響を与える鉄マンガン酸化物への吸着反応に着目し、吸着に伴う分子の構造変化、同位体比変動、および両者の関係を明らかにすることである。さらに、得られた同位体分別の素過程に関する理解が、その場の酸化還元状態とどのような関係にあるかを明らかにし、W 安定同位体比のもつ古海洋酸化還元状態の指標としての新たな可能性を探る。

## 3. 研究の方法

本研究では、研究内容を以下の3つのステップに切り分けて進めた。

- (1) 新規分析手法の導入によるWの水酸化鉄およびマンガン酸化物への吸着構造の詳細解析
- (2) 吸着に伴うWの同位体比変動の測定
- (3) 天然での意義およびその他のオキソアニオンとの比較

まず、実験室系において、(1)および(2)の検討を行い、吸着に伴う固液界面でのWの構造変化、および同位体比変動といった基本的な情報を取得し、得られた結果を対応づけて理解することを試みた。次に、(3)水酸化鉄とマンガン酸化物の沈殿生成がもつ地球化学的意味を考慮し、その場の酸化還元状態の変遷とWの同位体比変動がどう対応するのかを考察した。また、他のオキソアニオンの鉄マンガン酸化物への分配挙動を調べ、それらとの比較解析を行うことで、Wの挙動のもつ地球化学的な意味を考察した。

## 4. 研究成果

まず、合成した水酸化鉄およびマンガン酸化物へのWの吸着挙動を調べた。それに対応して構造情報を取得し、マクロな分配とミクロの対応関係を調べた。以下、吸着実験は図

1のような流れで行い、固相および液相をそれぞれ分析した。

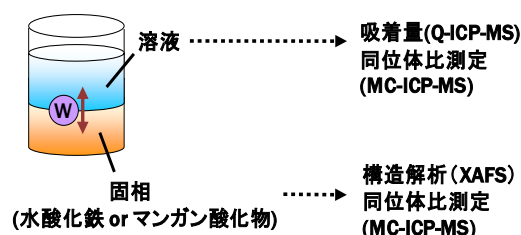


図1 吸着実験の流れ

Wの水酸化鉄およびマンガン酸化物に対して得られた吸着特性の一例を図2に示す。同時に、同条件での実験によって得られたモリブデン(Mo)の曲線も示してある。図2より、マンガン酸化物に対しては、WはMoと似たような吸着特性を示すのに対して、水酸化鉄に対しては分配係数が大きく異なり、Wの方がより多く濃集することが明らかとなった。特に、海水条件に近いpH8では、Wの分配係数はMoより二桁程度大きい値となり、海水中のMoとWの溶存濃度の違いを説明できるほど大きいことが明らかとなった。

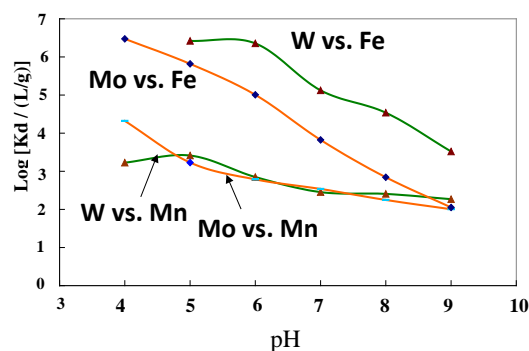


図2 Wの吸着挙動のpH依存性

次に、吸着実験によって得られた固相中のWについて、XAFS測定を行い、Wの吸着構造解析を行った。図3は放射光での測定によって得られたEXAFSスペクトルとその動径構造関数であるが、Wは一連の水酸化鉄およびマンガン酸化物に対して内圏型の表面錯体を形成することが明らかとなった。このような、固相表面での安定な吸着構造の形成は、Moと比較して大きな分配係数を示すことと調和的であり、マクロな分配に対する分子レベルのミクロな説明を提供することができた。

さらに、全ての固相への内圏錯体の形成に伴って、Wは分子の対称性を溶存種から変化させることも明らかになり、このことから、吸着に伴って同位体比が変動することが予測された。このように、吸着構造から同位体分別を予測した例は、本研究が初めてである。

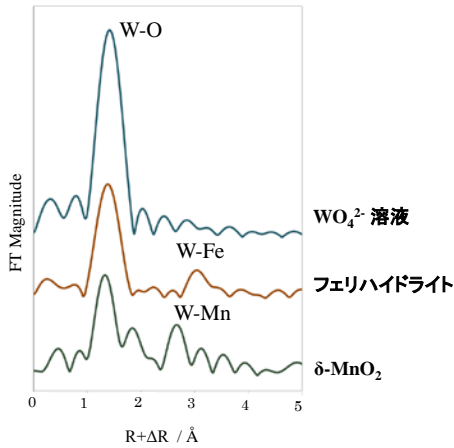


図3 吸着したWのXAFSスペクトル

一方、実際に吸着実験によって得られた固相および液相の同位体比分析も行い、固相に吸着したWと液相に残されたWのそれぞれについて、同位体比を測定した。W安定同位体比の測定のために必要な分離法は、隕石試料については既に数多くの研究例があり方法論が確立されていることから(Irisawa et al., 2006など)、同様の方法を適用した。吸着実験の際、pH、イオン強度、温度等の条件を様々に変化させ、吸着量に対応した形で同位体比を測定し、構造情報との詳細な対応関係を調べた。これによって、分子の構造から予測される通りに、Wの同位体比が吸着に伴って変動することを明らかにした。

次に、新規分析手法の導入によるWの天然の鉄マンガン酸化物への吸着構造の解析を行った。Wの場合、XAFSスペクトル上に結合様式(内圏 or 外圏錯体)、配位数、対称性などの情報が明確に反映されるため、良質なXAFSスペクトルさえ取得できれば、Moと同様に詳細な構造情報が得られる。しかしながら、地球化学的に重要な担体である水酸化鉄およびマンガン酸化物について、Wの吸着構造の詳細な解析がこれまで行われてこなかったのは、以下のような分析上の問題が一因である。すなわち、Wの場合、目的とする蛍光X線のエネルギーが低く、(a)比較的能量の近い主成分のFeやMnの蛍光X線によって検出器が飽和してしまうこと、(b)さらに天然試料の場合は、数1000 ppm - 数%程度と多量に存在するNi, Cu, Zn等の蛍光X線が、50 ppm程度しか存在しないWと重大な干渉を引き起こすこと、といった問題である。

そこで本研究では、検出器の前に分光結晶を配置することで、不要な蛍光・散乱X線を排除し、目的の蛍光X線のみを選択的に取り出す“蛍光分光XAFS法”という手法を導入し、Wの構造情報を取得した(図4)。

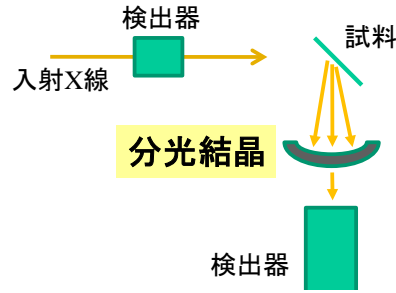


図4 蛍光分光XAFS法の概念

この手法によって得られたスペクトルを図5に示す。この図から分かるように、結晶分光器を検出器の前に置くことで、S/N, S/B比ともに劇的に向上することが分かった。

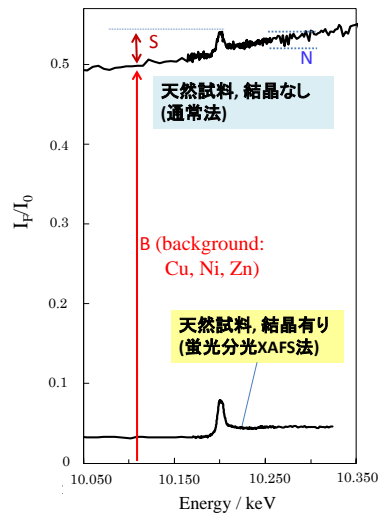


図5 結晶分光器の有無による比較

次に、この手法によって得られた天然試料中のWのXANESスペクトルとその一時微分を図6に示す。

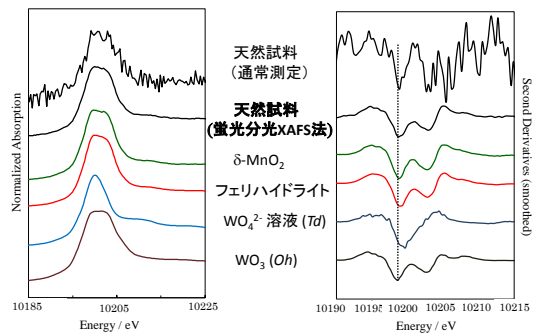


図6 天然試料中のWのXANESスペクトル

これらのスペクトルから、Wは天然試料中においても、吸着に伴って分子の対称性が変化することが明らかとなった。このことは、天然環境においてもWの同位体比が変動することを意味する。従って、Moとの地球化学的挙

動を比較した場合、地球史において地球が段々と酸化していく過程のなかで、Moはマンガン酸化物が生成するくらい酸化的环境下において、海水中の同位体比を変動させるのに対して、Wは水酸化鉄が生成するくらいの酸素濃度において既に同位体比が変動することが明らかとなった。すなわち、Wの安定同位体比は古海洋環境の酸化還元状態の指標として有効であることを本研究で示すことができた。今後は、様々な地域で採取された岩石などの地質試料に対して同位体比測定を網羅的に行うことで、グローバルな環境変動の手がかりを得ることができると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① T. Kashiwabara, Y. Takahashi, T. uruga, H. Tanida, Y. Terada, “Tungsten species in natural ferromanganese oxides related to its different behavior from molybdenum in oxic ocean”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有り, 2013, 106, 364-378, DOI:10.1016/j.gca.2012.12.026

② S. Kato, S. Kikuchi, T. Kashiwabara, Y. Takahashi, K. Suzuki, T. Itoh, M. Ohkuma, A. Yamagishi “Prokaryotic abundance and community composition in a freshwater iron-rich microbial mat at circumneutral pH” *Geomicrobiology Journal*, 査読有り, 2012, 29, 896-905, DOI:10.1080/01490451.2011.635763

③ T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. Tanizumizu, Akira Usui, “Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 査読有り, 2011, 75, 5762-5784, DOI:10.1016/j.gca.2011.07.022

[学会発表] (計7件)

①有賀大輔, 田中雅人, 柏原輝彦, 高橋嘉夫, XAFS法及び分子軌道法を用いたクロム酸・モリブデン酸・タングステン酸の鉄水酸化物に対する反応性の比較, 2012年度日本地球化学第59回会年會, 2012年9月12日, 九州大学

②大石泰子, 柏原輝彦, 杉山敏基, 坂口綾, 高橋嘉夫, “鉄マンガ酸化物へのテルルの“異

常濃集”の化学的要因”, 2012年度日本地球化学第59回会年會, 2012年9月12日, 九州大学

③ T. Kashiwabara, Y. Takahashi. “Mechanisms of isotopic fractionation of Mo on ferromanganese oxides based on the systematic analysis of surface complex structures”, Goldschmidt Conference, Montreal, Canada, (26<sup>th</sup> June 2012).

④ 柏原輝彦, 高橋嘉夫, 表面錯体構造の比較に基づく鉄マンガ酸化物への吸着におけるモリブデン同位体分別機構の解明, 2011年度日本地球化学第58回会年會, 2011年9月16日, 北海道大学

⑤ T. Kashiwabara, Y. Takahashi, Molecular-scale mechanism of Mo isotopic fractionation during adsorption on ferromanganese oxides, Goldschmidt Conference, 2011年8月18日, Prague Congress Centre, チェコ共和国

⑥ T. Kashiwabara, Y. Takahashi, Speciation of Tungsten in Natural Ferromanganese Oxides Using Wavelength Dispersive XAFS, ICAS2011, 2011年5月25日, 京都大学

⑦ 柏原輝彦, 高橋嘉夫, 表面錯体構造の比較解析に基づく鉄マンガ酸化物への吸着に伴うモリブデンの同位体分別機構の解明, 地球惑星科学連合2011年大会, 2011年5月23日, 幕張メッセ

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

柏原 輝彦

(KASHIWABARA TERUHIKO)

独立行政法人海洋研究開発機構・

地球内部ダイナミクス領域・ポストドクトラル研究員

研究者番号: 70611515