

3G16

モリブデンの鉍物への吸着構造に基づく同位体分別の解析

(東京大院・理¹、広島大院・理²、海洋研究開発機構³)

○田中 雅人¹、有賀 大輔²、柏原 輝彦³、高橋 嘉夫¹

Isotope fractionation analysis based on adsorption structure for molybdenum on Fe/Mn-(oxyhydr)oxides

(The Univ. of Tokyo¹, Hiroshima Univ.², JAMSTEC³)

○ Masato Tanaka¹, Daisuke Ariga², Teruhiko Kashiwabara³, Yoshio Takahashi¹

【はじめに】

6 族元素であるクロム、モリブデンおよびタングステンは酸化還元状態に敏感であり、多くの安定同位体を持つことから古環境を知る上で重要な微量元素である。特にモリブデンは鉍物や酸化還元状態によって様々な同位体分別を示し、過去の大気や海洋の環境を知るための指標として注目されている[1]。モリブデン酸はマンガン酸化物への吸着に伴い、1.89‰程度の大きな同位体分別を生じることが報告されており[2]、この同位体分別は、X線吸収端微細構造(XAFS)法を用いた解析から吸着時の対称性の変化(4面体構造から8面体構造への変化)により生じることが示唆されている[3]。このように吸着構造と同位体分別は密接に関係していることが示唆されているが、十分に理解されてはいない。そこで、本研究では、密度汎関数法(DFT)による量子化学計算とXAFS法で得られた吸着構造を組み合わせ、6族元素であるモリブデンの鉍物への吸着に伴う同位体分別に関する詳細な理解を試みた。

【方法】

モリブデン酸の水溶液および鉄水酸化物やマンガン酸化物への吸着構造[内圏錯体および外圏錯体(4面体・8面体)]モデルを作成し、構造最適化および基準振動解析を行った。得られた振動数を用いて、水溶液-鉍物表面間の同位体分別を求めた。

同位体元素 X を含む二つの化学種 AX、BX 間の同位体交換反応 $AX' + BX \rightleftharpoons AX + BX'$ における平衡定数(K)は以下の様になる。

$$K = \alpha = \frac{[AX][BX']}{[AX'][BX]} = \frac{[AX]/[AX']}{[BX]/[BX']} = \frac{\left(\frac{s}{s'}f\right)_{AX}}{\left(\frac{s}{s'}f\right)_{BX}} \quad (1)$$

ここでプライム(')は軽い同位体を表す。Biegelsen and Mayer [4]の換算分配関数比の式(2)によって各化学種の係数を算出する。

$$\frac{s}{s'}f = \prod_i \frac{u_i \exp(-u_i/2)/(1-\exp(-u_i))}{u_i' \exp(-u_i'/2)/(1-\exp(-u_i'))} \quad (2)$$

ここで $u_i = \frac{h\nu_i}{kT}$ であり、 ν_i は量子化学計算から得られる振動数、 k はボルツマン係数、 h はプランク定数、 T は温度である。

$$\ln[\alpha_{AX-BX}] = \ln\left(\frac{s}{s'}f\right)_{AX} - \ln\left(\frac{s}{s'}f\right)_{BX} \quad (3)$$

$$\Delta_{AX-BX} \approx 1000 \ln[\alpha_{AX-BX}] \quad (4)$$

本研究では、AX および BX は水溶液中および鉱物表面へ吸着したモリブデン酸である。

DFT 計算には Gaussian 09 を用いた。密度汎関数は B3LYP を用いて、基底関数は H および O 原子には 6-311+G(2df,p)、Mo 原子には LANL2DZ を用いた。

モリブデン酸の鉄水酸化鉱物(フェリハイドライト、ゲーサイトおよびヘマタイト)およびマンガン酸化物(δ - MnO_2)への吸着構造は Kashiwabara et al. [2]のモリブデンの XAFS 解析の結果を参照した。それらの吸着構造を基に各鉱物への吸着による同位体分別の見積もりを行った。

【結果と考察】

XAFS 解析から、モリブデン酸(MoO_4^{2-})は水溶液中では 4 面体構造をしており、鉱物への吸着によって 4 面体および 8 面体構造をとり、その割合は鉱物により異なることが報告されている[2]。DFT 計算により、4 面体構造で吸着した場合は、小さな同位体分別 (0.4%程度) を示すのに対して、8 面体構造で吸着した場合は、大きな同位体分別 (2.0%程度) が生じることが分かった。XAFS 解析から得られた鉄水酸化鉱物およびマンガン酸化物への吸着構造における 4 面体 : 8 面体構造の割合を用いて見積もられた各鉱物に対する同位体分別の大きさは実験で報告されている値とよい一致を示した。モリブデン酸のマンガン酸化物への吸着に伴う大きな同位体分別は、吸着に伴う 4 面体から 8 面体への構造変化に起因することが示唆された。

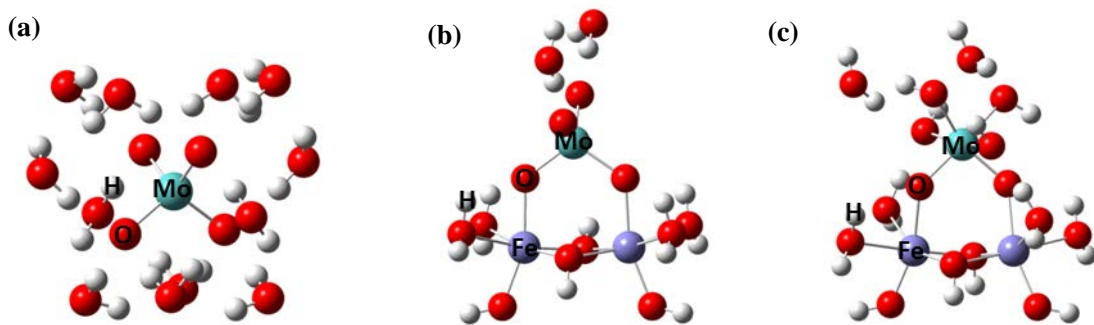


Fig. 1 モリブデン酸の水溶液および鉄水酸化鉱物への吸着モデル。

(a) 水和構造、 (b) 二核-二座配位 (4 面体)、 (c) 二核-二座配位 (8 面体)

【参考文献】

- [1] J. Barling and A.D. Anbar, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **217**, 315-329 (2004).
- [2] L. E. Wasylenki, B. A. Rolfe, C. L. Weeks, T. G. Spiro and A. D. Anbar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 5997-6005 (2008).
- [3] T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. Tanimizu and A. Usui, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 5762-5784 (2011).
- [4] J. Bigeleisen and M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.* **15**, 261-267 (1947).