

論文の内容の要旨

Distribution behaviors of molybdenum and tungsten in marine sediment-water system under various redox conditions

(異なる酸化還元環境におけるモリブデンとタングステン
の海洋堆積物への分配挙動)

氏名 渡辺 勇輔

モリブデン(Mo)とタングステン(W)は同族元素であり、現在の海水中では主にオキソアニオン(MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-})として存在するなど、化学的性質が類似した元素である。これらの元素は地殻中での存在度がほぼ等しい一方で、海洋における溶存モル濃度は Mo の方が 1800 倍高い (Sohrin et al., 1987)。これは鉄マンガン酸化物への吸着メカニズムの違いが大きな要因であると考えられている(Kashiwabara et al., 2011; 2013)。

一方、酸素が存在せず現在より還元的な環境であった海洋では、硫化物などの還元的な堆積物との相互作用が固液分配において重要な役割を持つと考えられ、酸化的な海洋とは固液分配挙動が大きく異なると考えられる(Erickson and Helz, 2000; Mohajerin et al., 2014)。

本研究では X 線吸収微細構造(XAFS)解析を用いた Mo と W の還元的な堆積物中での化学状態解析に基づいて還元的な環境での Mo と W の分配挙動の解明を行い、これらの元素の溶解性が酸化的環境とはどのように異なるのかを調べた。

[熱水噴出物起源堆積物における Mo と W の分配挙動]

中部沖縄トラフに位置する伊是名海穴で採取された熱水噴出物が堆積した堆積物コア試料(全長 24 cm)の化学分析及び室内実験を実施し、水-堆積物系の酸化還元状態が Mo と W の分配挙動に与える影響について調べた。コア試料は 4 cm 毎に分割し、各深さの間隙水及び堆積物中の Mo の濃度を ICP-MS を用いて定量し、分配係数 K_d (= $\frac{\text{固相中濃度}}{\text{液相中濃度}}$)を算出した。堆積物中の Mo、W、Fe、S の XAFS 解析から堆積物中の各元素の化学種を決定した。また堆積物試料を嫌気チャンバー内で乾燥させ、Mo と W の吸着実験を行い分配挙動を比較した。

堆積物及び間隙水は深層ほど還元的な環境となっており、上層の試料では酸化物が多く含まれていたのに対し、下層試料では間隙水中に硫化水素 (H_2S)が含まれていた。試料中の Mo 濃度から求めた K_d は H_2S 濃度及び Mo 硫化物化学種の割合の増加に伴って大きくなっており、還元的

環境が Mo の固相への分配を促進することが確認された。W の堆積物中での化学形は深さによって変わらず、酸素配位化学種のままであった。

一方、吸着実験による K_d の比較の結果、堆積物の連続的な酸化還元状態の変化に応じて、Mo と W の相対的な分配挙動が変化し、還元的な環境では Mo の固相への分配がより大きくなることが示された(図 1)。この結果は還元的な海洋では Mo と W の溶解性が現在とは異なることを示唆する。

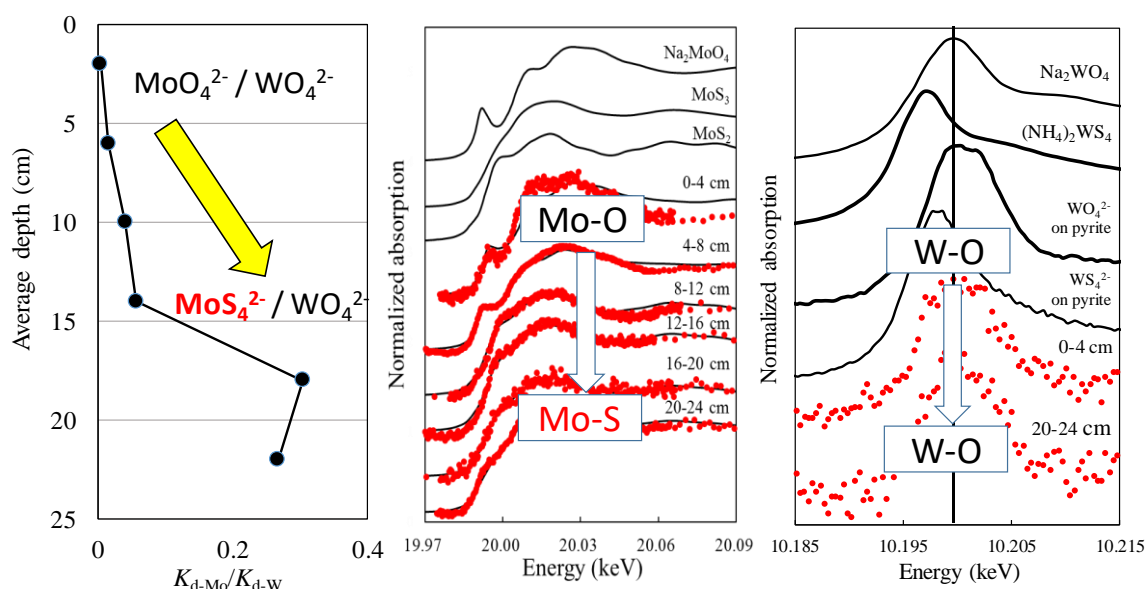


図 1 熱水性堆積物における深さ別の Mo と W の分配挙動の相対変化と XANES スペクトルの変化

[初期カンブリア紀黒色頁岩中の Mo と W の化学状態分析]

中国南部 Niutitang 層の揚子江上流に幅広く分布する初期カンブリア紀 (約 5 億 4 千万年前) の貧酸素環境時に堆積したと考えられる黒色頁岩中の Mo と W の化学状態を調べ、 H_2S 濃度が高く非常に還元的な環境における Mo と W の分配挙動を調べた。薄片試料を作成し、マイクロ-XRF-XAFS 法を用いて Mo と W の試料中での濃集相と化学状態を調べた (図 2)。本試料は鉄、亜鉛、ニッケル等の硫化鉱物を高濃度に含んでおり、通常の蛍光 XAFS 測定では W $L\alpha$ 線(8.398 keV)の検出に対して Ni $K\beta$ (8.265 keV)や Zn $K\alpha$ 線(8.632 keV)が干渉し、良質なスペクトルが得られない。そこで本研究では、蛍光 X 線測定に用いる半導体検出器の前にラウエ型分光結晶(BCLA)を導入し、干渉する X 線を低減させて測定した (蛍光分光 μ -XRF-XAFS 法 (世界初))。

Mo は試料中で硫化に高濃度に濃集しており(>60000 ppm)、複数の鉱物相においてモリブデナイト(MoS_2)と類似したスペクトルが得られた。黒色頁岩中では硫化鉱物への吸着による濃集、その後のモリブデナイトへの変質が起きたことが示唆された (図 2)。

W の試料中での濃度は、Ni や Zn と比較すると 1000 分の 1 程度(約 30 ppm)であったが、BCLA を用いたエネルギー差マッピングを行うことで W の分布と W $L3$ 端 XAFS スペクトルを得ることができた (図 2)。W は硫黄配位と酸素配位の 2 種類の形態で存在していることがわかった。硫黄配位で存在している相は Mo の濃集と相関しており硫化鉱物への吸着によって濃集したと考えられる。一方、酸素配位化学種として存在している相は炭酸塩鉱物が含まれており、還元的な環境において炭酸塩への取り込みが起きていることが示唆された。このような H_2S が非常に高い環境において W の溶存化学種である WS_4^{2-} が異なる鉱物相へ取り込まれる際の挙動の違いが室内実

験から示された。

炭酸塩相と硫化物相に含まれる Mo と W の存在度から推定した本試料における Mo と W の固液分配は、 H_2S 濃度が比較的lowかった沖縄堆積物試料よりも、Mo の固相への分配が大きいことが示唆された。

[酸化還元状態の指標としての炭酸塩中の Mo/W 比]

上記の成果に基づくと、海水中の Mo/W 比は、酸化的な環境から還元的な環境になるにつれて、大きく減少することが示唆された。Mo と W は、炭酸イオンを置換して炭酸塩に取り込まれ、その比は海水中の Mo/W 比を反映すると期待されるため、Mo/W 比は古酸化還元状態の指標として有効となる可能性がある。

[まとめと今後の展望]

Mo は還元的な環境で堆積物への濃集が数多く報告されており、酸化還元状態の指標としてしばしば利用されてきたが、W に関する知見は少なく、ここ数年でいくつかの研究が報告され始まっている。そのような中で本研究は、天然試料中の Mo と W の化学種を調べた上で、固液分配挙動を分子地球化学的に理解することに成功している。こうしたアプローチは、異なる酸化還元環境や H_2S 濃度における Mo と W の水溶解性と生体必須元素の関係、古酸化還元状態の推定への Mo と W の利用、Mo と W の同位体地球化学、レアメタルとしての Mo や W の濃集現象などの発展に大きく貢献すると期待される。今後さらに同族である Mo と W の固液分配挙動の違いを分子軌道の安定性から理解することで、これらの元素の地球化学のより本質的な理解を進め、様々な環境での Mo と W の地球化学的ふるまいを理解することに貢献したい。

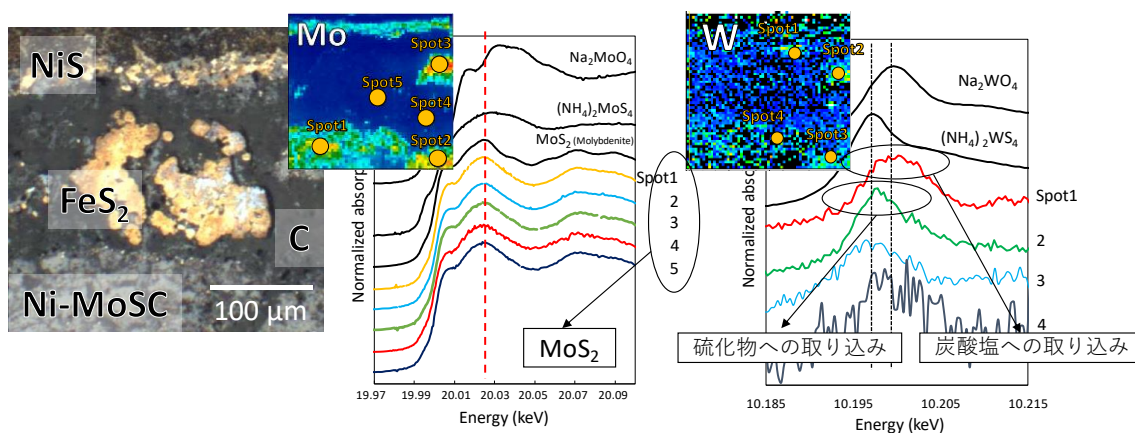


図2 黑色頁岩中の Mo と W の分布と存在状態