

提出日： 2025 年 1 月 30 日

共同利用研究の種類： ☐国際共同研究 ☒一般共同研究 ☐設備共同利用 ☐ワークショップ

課題名： 熱水流体中の W と Mo の溶存化学種に関する実験的研究

共同研究員氏名： 高橋菜緒子

所属・職名： 東京大学大学院理学系研究科・JSPS 特別研究員

分担者氏名： 山下茂

分担者所属・職名： 岡山大学惑星物質研究所・准教授

研究報告・ワークショップ実施報告：

【研究目的】

近年、タングステン（W）やモリブデン（Mo）といった重元素の高精度同位体分析法を用いて、火成岩における安定同位体組成の変動が明らかになりつつある。例えば、島弧の溶岩では、マントル由来の中央海嶺玄武岩や海洋島玄武岩と比較して重い W や Mo の同位体組成が報告されている。しかし、沈み込み帯深部での安定同位体分別を引き起こす素過程は分かっていない。本研究では、高温高压流体中の溶存金属元素の分子振動を捉えるその場ラマン分光測定を行い、沈み込み帯深部条件における W(VI) と Mo(VI) の溶存形態を解明することを目的とした。

【実施内容と成果】

本研究では、外熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いて高温高压領域にアプローチし、室温および最高 800 °C、1.2 GPa までのタングステンおよびモリブデン水溶液のラマン分光測定を行った。特に惑星物質研究所では、高濃度水溶液を用いて複数回の加熱サイクル実験を行い、温度変化に伴うラマンスペクトル変化の再現性を確認するとともに、水溶液がイリジウムガasketと反応しないことを確かめた。

pH が 7 を超える中性付近の水溶液では、タングステン酸イオン $[\text{WO}_4]^{2-}$ の約 930 cm^{-1} の対称伸縮振動モードは 800 °C まで確認され、400~600 °C を超えると、約 950 cm^{-1} の新しいピークが優勢になることが分かった。約 950 cm^{-1} のピークは、pH が 7 未満の中性付近の水溶液を加熱した場合により顕著であり、このバンドの原因となる種は酸性水溶液中でより安定であることが分かった。さらに、同様の挙動がモリブデン水溶液でも確認された。過去の常温常圧下における実験では、パラタングステン酸 A $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ などのポリ酸の対称伸縮振動モードが、 $[\text{WO}_4]^{2-}$ の対称伸縮振動モードよりも高波数に現れることが示されている。一方、6 配位までモノマー分子について密度汎関数理論（Density Functional Theory; DFT）を用いた構造最適化および振動計算を行ったところ、組成式 H_2WO_4 と一致するいくつかの構造における W-O 伸縮振動が高波数特性を再現することが明らかになった。これは、これまで認識されていた四面体構造の $[\text{WO}_4]^{2-}$ やポリ酸とは異なるモノマー分子の重要性を新たに示し、沈み込み帯深部のスラブ脱水過程において放出される溶存 W(VI)、Mo(VI) 種に示唆をもたらす結果である。