

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400511

研究課題名(和文)地球表層環境の水酸化鉄ナノ粒子の挙動

研究課題名(英文)Structural behavior of nano iron hydroxide at the Earth surface

研究代表者

興野 純 (KYONO, Atsushi)

筑波大学・生命環境系・講師

研究者番号：40375431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：圧力によるフェリハイドライトの相変化を調べた。高圧ラマン分光では、圧力によるフェリハイドライトの相変化は観察出来なかった。一方、高圧X線回折では、フェリハイドライトのXRDパターンが変化していく様子が観られ、9.2GPaで特徴的な2-lineフェリハイドライトのパターンが消えて鋭い結晶相のピークが検出された。これらのピークは、ヘマタイトの(012)、(104)、(113)のピークと一致したことから、2-lineフェリハイドライトは圧力によってヘマタイトに相転移することが明らかとなった。フェリハイドライトからヘマタイトへの構造相転移は、圧縮に伴う配位数の増加に起因する。

研究成果の概要(英文)：In the Raman spectra of both 2-line ferrihydrite and 6-line ferrihydrite samples, a weak band was observed around 600-700 cm⁻¹ with very little pressure dependence. No clear spectra from Fe hydroxides or Fe oxides were detected in the study. The XRD pattern of 2-line ferrihydrite gradually changed with pressure. With increasing pressure, distinct three peaks were observed at 9.2 GPa. These peaks are consistent with (012), (104), (113) peaks of hematite. This result suggests that 2-line ferrihydrite transforms to hematite under high pressure condition. The phase transition from ferrihydrite to hematite can be attributable to increase of coordination number with compression. This study showed high pressure phase transition in 2-line ferrihydrite at 9.2 GPa. It may be a clue to unveil the relationship between structural transformation and dehydration in ferrihydrite.

研究分野：鉱物学

キーワード：ナノ水酸化鉄 フェリハイドライト ヘマタイト ラマン散乱 X線散乱 高圧

1. 研究開始当初の背景

粒径数ナノメートルの鉄水酸化物であるフェリハイドライトは、酸化した土壌や風化した岩石表面をはじめ、温泉、湖沼、鉱山廃水、及び海洋堆積物中など地球表層に遍在することが知られている (Jambor et al. 1998). 粒径が小さいという特徴から、フェリハイドライトは高い比表面積を持ち、そのため高い反応性や高い吸着能といった性質を呈す。従って、環境中では鉄、マンガン、鉛、カドミウムといった遷移金属に加えヒ素を選択的に表面に吸着し、地下水や土壌を介し移動している (Michel et al. 2007a). また、土壌生成や風化の段階で、周囲の鉱物との相互作用や粒径の成長、脱水等により、フェリハイドライトはより安定なヘマタイトやゲーサイトへ構造相転移し (Jennifer et al. 2016)、それと同時に吸着イオンを環境中に放出することで地球上の物質循環に寄与している (Michel et al. 2010). このように、フェリハイドライトは地球化学的に極めて重要な鉱物であることが知られている。フェリハイドライトの粉末 X 線回折 (XRD) パターンは、ナノ粒子に特有の幅の広い散漫なピークを示し、そのピーク数からそれぞれ 2-line フェリハイドライトと 6-line フェリハイドライトの二種類に分類される。これらの違いは主に結晶化度や粒径の違いに起因している (Michel et al. 2007b). フェリハイドライトは、結晶度が低く、粒径も小さいといった特徴から、その結晶構造を明らかにすることは極めて困難である (Drits et al. 1993; Jambor et al. 1998; Michel et al. 2007a; Michel et al. 2010; Xu et al. 2011; Puktunc et al. 2013; Manceau et al. 2014). Drits et al. (1993) は、粉末 X 線回折データに基づき、3 相構造モデルを提案した。このモデルでは、OH / Fe 比は概ね 1.0 を示す。それに対し、Michel et al. (2007a) は、高エネルギー放射光 X 線全散乱データの PDF 解析に基づきフェリハイドライトの単相モデルを提案した。このモデルでは、Fe の一部が四面体配位を形成することが特徴であり、フェリハイドライトの組成としては、 $Fe_{10}O_{14}(OH)_2$ を与える。上の二つの構造モデルの大きな違いは、構造中の H_2O 及び OH 基の量、さらに Fe の四面体配位の有無である。Xu et al. (2011) は、フェリハイドライトに含まれる水の大部分は構造と無関係の表面吸着水であることを示し、OH / Fe 比が 0.2 程度であると結論付けた。この結果は、Michel et al. (2007a) の構造モデルを強く支持するものであった。また、Michel のモデルは、Drits のモデルに比べて PDF 解析の結果が測定値に良くフィットすることも示されている。しかし、フェリハイドライトの構造中に Fe の四面体配位の存在はこれまで実験によって直接確認はされていない (Paktunc et al. 2013). その上、構造に欠陥のある多相系に対しては、PDF 解析は誤った結果を導く可能性があることや、Fe が四面体配位を形成していない構造でも、Michel のモデルよりも良い PDF フィッティング結果が再現できることが示されたこと等から (Manceau et al. 2014)、フェリハイドライトの基本構造は、現在でもなお議論が続いている。

フェリハイドライトの相変化に関する研究は、これまで盛んに研究が行われてきている。フェリハイドライトは、24 の溶液中で、pH 7-8 ではヘマタイトへ、pH 4, 12 のときはゲーサイトへそれぞれ変化する (Schwertmann and Murad, 1983). 一方、加熱実験では、2-line フェリハイドライトは 300 でほとんどすべての水が脱水し、380 でヘマタイトに変化する (Xu et al. 2011). また、硝酸鉄と水酸化カリウムの水溶液にクエン酸を約 3% 加え 175 で加熱すると、最初に 2-line フェリハイドライトが生成し、その後、結晶度の高い中間相 (ferrifh 相) が出現して、最終的にヘマタイトに変化する (Michel et al. 2010). レーザー照射の加熱によるその場ラマン分光分析では、6-line フェリハイドライトは直接ヘマタイトに変化するのに対し、2-line フェリハイドライトはマグヘマイトを経てヘマタイトに変化する (Mazetti and Thistlethwaite 2002). この結果から、2-line フェリハイドライトは無秩序相を含んだ多相構造である可能性が示唆されている (Mazetti and Thistlethwaite 2002).

2. 研究の目的

上述のように、これまでさまざまなフェリハイドライトの相変化に関する研究がなされている。しかし、圧力に対する相変化はいまだ明らかにされていない。ナノ鉱物の性質や挙動にはまだまだ未知な部分が多い。ナノ鉱物のあらゆる環境下での挙動を明らかにすることは、ナノ鉱物が、地球上でどのような性質をもち、どのように挙動して、地球の諸現象にどのように関わっているのか、地球惑星システムの最も根本的なメカニズムを解明することである。そこで本研究では、フェリハイドライトの高圧下での挙動を明らかにするために、高圧ラマン分光分析、高圧 XRD 測定を行った。本研究によって、地球上のナノ鉱物の圧力特性が解明されることは、地球科学的な知見に加え、物質科学的な理解が深まることも期待できる。

3. 研究の方法

(1) フェリハイドライトの合成

実験で使用した 2-line フェリハイドライトと 6-line フェリハイドライトは、Schwertmann and Cornell (1991) の方法を改良して合成した。6-line フェリハイドライトは、硝酸鉄 200mg に蒸留水 15ml を加え攪拌しながら 75 で 10 分加熱した後、乾燥させることで合成した。一方、2-line フェリハイドライトは、6-line フェリハイドライトの場合と同様のプロセスを経た後、水酸化カリウムを加え pH を約 7 に調整し、その後加熱することで合成した。

(2) ダイヤモンドアンビルセル

高圧ラマン分光実験において、圧力発生装置には、シンメトリックダイヤモンドアンビルセルを用いた。圧力媒体にはメタノール・エタノール・水 (16:3:1) 混合液を使用した。ダイヤモンドは、キュレットサイズが 300 μ m のタイプ Ia ダイヤモンド (株式

会社シンテック)を使用した。ガスケットには SUS304 を使い、ガスケットホールには直径 200 μm を使用した。圧力決定にはルビー蛍光法 (Mao et al. 1986) を用いた。高压 X 線回折実験において、圧力発生装置には、高压ラマン分光実験と同様のダイヤモンドアンビルセルを使用した。圧力決定にはルビー蛍光法 (Dewaele et al. 2008) を使い、キュレットサイズが 500 μm , 300 μm の二種類のタイプ IIa ダイヤモンド (株式会社シンテック) を用いた。

(3) 高压ラマン分光実験

高压ラマン分光実験は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 放射光実験施設 (PF) BL-18C で行った。実験では、Princeton Instruments PIXIS 100F デジタル CCD カメラを搭載した顕微ラマン分光システムを使用した。分光器には Princeton Instruments SpectraPro-2500i を使用し、対物レンズは 10 倍率を用いた。光源に出力 5mW の波長が 488nm の Ar レーザーを用い、測定時は減光フィルターによりレーザー出力は減衰させて使用した。解析には Winspec 32 ソフトウェア (Princeton Instruments) を用いた。回折格子 (グレーティング) には 2400 G/mm を使用した。本測定でのレーザーの強度は、レーザー出力強度を最低の 5mW に設定し、さらに 10% 透過 ND フィルターを調整することにより、約 1mW に減衰させた。露光時間は 20 分間で測定した。これは、レーザー照射によってフェリハイドライトからヘマタイトへの熱変成を防ぐために十分に弱いレーザー出力である (Mazetti and Thistlethwaite 2002)。

(4) 高压 X 線回折実験

放射光粉末高压 X 線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 放射光実験施設 (PF) BL-8B で行った。実験に使用した X 線のエネルギーは 17.9 KeV で、波長の校正には NIST 標準試料である CeO₂ を用いた。校正によって求められた X 線の波長は 0.6889 \AA である。X 線は、シリコン (111) 二結晶モノクロメーターによって単色化され、湾曲円筒型集光ミラーによって集光された後、0.02mm のコリメーターによって平行光束し試料に入射させた。X 線回折の測定には、リガク大型 IP デバイセラーカメラを使用した。データ処理には、リガク R-AXIS display software Ver. 1.30 を用いた。回折測定では、露光時間を 30 分間に設定した。測定データの解析には PDIndexer ソフトウェア (Seto et al., 2010) を用いた。

4. 研究成果

(1) 高压ラマン分光実験結果

図 1, 2 に、2-line フェリハイドライトと 6-line フェリハイドライトのラマンスペクトルをそれぞれ示す。2-line フェリハイドライト、6-line フェリハイドライト共に 600-700 cm^{-1} になだらかな弱いピークを示し

た。これらのピークは、5GPa 程度で低波数側にシフトしはじめ、10GPa 程度から二つのピークに分裂する様子が観察された。圧力に伴うスペクトルの高波数側へのシフトは観察されなかった。本研究では、フェリハイドライトに特徴的な 710 cm^{-1} のピークをはじめ (Mazetti and Thistlethwaite 2002), ヘマタイトに特徴的な 225, 293 cm^{-1} のピーク (de Faria et al. 1997), さらに、他の鉄 (水) 酸化物のピークは検出されなかった。

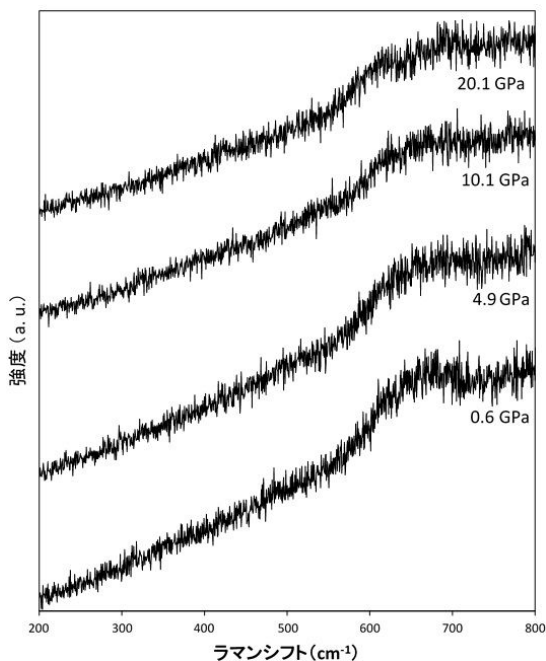


図 1. 2-line フェリハイドライトの高压ラマンスペクトル

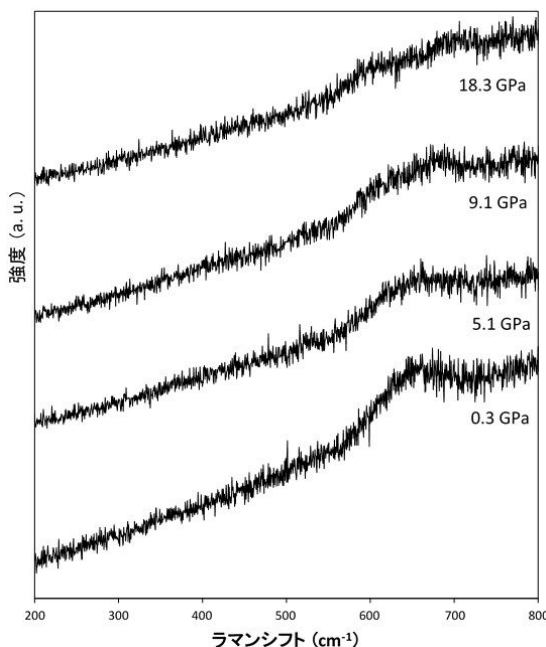


図 2. 6-line フェリハイドライトの高压ラマンスペクトル

(2) 高圧 X 線回折実験結果

図3に、2-line フェリハイドライトの X 線回折パターン¹⁾の圧力変化を示す。0.0 GPa では、2-line フェリハイドライトに特徴的な幅の広い二つの回折ピークが $2\theta = 15, 26^\circ$ 付近に検出された。その後 3.7 GPa まで大きな変化はないが、二つのピーク強度はやや低下した。5.2 GPa で、 $2\theta = 19^\circ$ 付近に弱いピークが出現し、それまで観察されていた $2\theta = 15^\circ$ のブロードな回折ピークの中央に小さなピークが出現し、それは 9.2 GPa まで存続した。一方、5.2 GPa で $2\theta = 26^\circ$ 付近のブロードなピークが消失し、全体のプロファイルが変化したのは、ダイヤモンドアンビルセルのキュレットを $500\mu\text{m}$ から $300\mu\text{m}$ へ変更したことによる影響も考えられる。9.2 GPa では、 $2\theta = 11, 15, 19^\circ$ に3つの鋭い回折ピークが観察された。11° のピークは新たに出現したもので、特に 15° のピークはそれまでより強度が明らかに増加している。解析の結果、これらのピークはそれぞれヘマタイトの (012), (104), (113) と一致した。二番目に強いヘマタイトの (110) のピークは検出されていないが、他の鉄(水)酸化鉱物のプロファイルと比較してヘマタイトの回折パターンに最もよく一致する。この結果から、2-line フェリハイドライトは 9.2 GPa 付近でヘマタイトに相転移することが明らかになった。

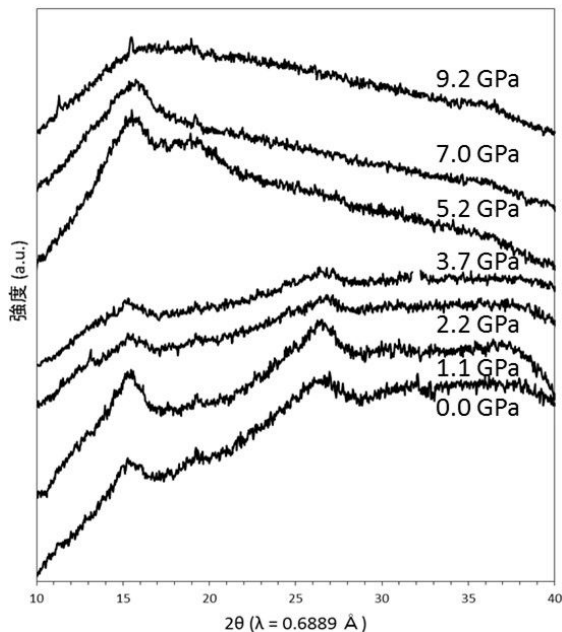


図3. 2-line フェリハイドライトの高圧 XRD

(3) 考察

本研究では、フェリハイドライトのレーザーによる熱変成を防ぐために、高圧ラマン分光実験ではレーザー照射強度を十分弱く設定していることと、鉄(水)酸化物に由来するラマンスペクトルが一切検出されなかったことを総合して、 $600\text{--}700\text{cm}^{-1}$ に観察された

スペクトルは、ダイヤモンドアンビルセルに由来するものと考えた。久米ら (2015) は、ラマン分光測定において、強いバックグラウンドの上に試料のラマンスペクトルが『乗る』形になると、SN 比の低下を引き起こし、時には観測できなくなることを指摘している。つまり、本実験の測定条件では照射強度が弱く、フェリハイドライトやヘマタイトのラマンスペクトルが、ダイヤモンドアンビルセルに由来するラマンスペクトルに対して微弱であったことが不検出の原因であると考えられる。ラマンスペクトルが変化する様子が観察されたが、これは加圧に伴い変形を受けたダイヤモンドアンビルセルに起因すると考えられる (青木 1999)。これを検証することが今後の課題であるだろう。その為の解決策として、第一に、レーザー出力最適化が挙げられる。SN 比は一般的に高出力下で向上するため、フェリハイドライトのヘマタイトへの熱変成を防ぎつつ、レーザー出力強度を上昇させることが必要であろう。第二に、ノイズの低減を図ることが挙げられる。高倍率の対物レンズを使用する、或いは圧力媒体を変える (永田 1998) などの工夫が考えられる。バックグラウンドを測定結果から差し引くことも有効な手段である (青木 1999)。

一方、高圧 X 線回折実験からは、2-line フェリハイドライトは 9.2 GPa 付近でヘマタイトへ相転移することが明らかになった。この結果から考察されることを以下にまとめる。図4に、c 軸方向から見たフェリハイドライト (左) とヘマタイト (右) の模式図を示す。

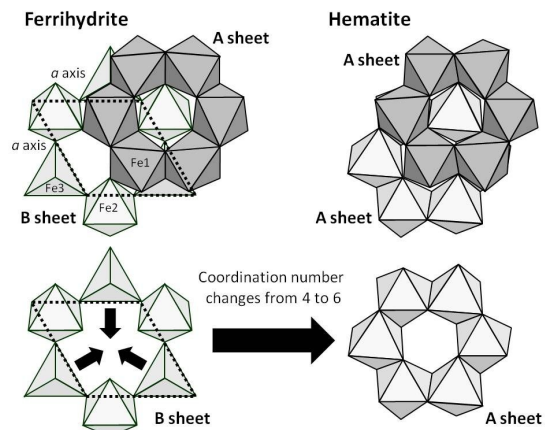


図4. フェリハイドライトからヘマタイトへの相転移メカニズム

Michel et al (2007a) が提案した構造モデルに基づく、フェリハイドライトとヘマタイトの構造的差異は、Fe の四面体配位の有無である。フェリハイドライト中の Fe は八面体配位に加え四面体配位を持つが、ヘマタイトは八面体配位のみである。圧力による配位数の増加は、さまざまな物質で一般的に観察される現象であり、例えば、石英は

Si の四面体配位のみからなる構造を持つが、圧力増加に伴い 7 GPa 以上で Si の配位数は四配位から六配位に増加し、ステショナイトに相転移する。このような圧力印加に伴う配位数増加によってフェリハイドライトはヘマタイトへ構造相転移した (図 4) と考えることができる。

含水鉱物であるフェリハイドライトが無水鉱物であるヘマタイトへ構造相転移する場合、何らかの形で脱水が起きていると推定されるが、本研究の結果から、脱水と構造相転移は無関係であると考えられる。即ち、配位数増加に伴う電子状態の変化が駆動力となりヘマタイトへ構造相転移し、その後副次的に脱水が発生したと考えることが妥当である。ただ、高圧下での構造相転移における水酸基の役割が明確ではないため (Daniel 2012)、脱水が駆動力となり構造相転移を引き起こした可能性も否定できない。ラマン分光測定などで OH 伸縮振動の変化を検出し、脱水と構造相転移の因果関係を究明することが今後の課題であろう。同様に、6-line フェリハイドライトの高圧下での挙動を解明し、どの鉱物に何 GPa で構造相転移するかを検証することで、6-line フェリハイドライトと比較することも今後の課題である。

本研究は、フェリハイドライトの高圧下挙動を解明するため高圧ラマン分光実験及び放射光粉末高圧 X 線回折実験を行った。本研究の高圧 X 線回折実験から、2-line フェリハイドライトは 9.2GPa 付近でヘマタイトへ構造相転移することが明らかになった。

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 7 件)

Saki Mitani, Atsushi Kyono (2017) Carbon substitution for oxygen in α -cristobalite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 112, 52-56. (査読有) DOI: 10.2465/jmps.161020

Dina M. Bower, Daniel R. Hummer, Andrew Steele, Atsushi Kyono (2015) The co-evolution of Fe-oxides, Ti-oxides, and other microbially induced mineral precipitates in sandy sediments: understanding the role of cyanobacteria in weathering and early diagenesis. *Journal of Sedimentary Research*, 85, 1213 - 1227. (査読有) DOI: 10.2110/jsr.2015.76

Sota Takagi, Atsushi Kyono, Saki Mitani, Neo Sugano, Yuki Nakamoto,

Naohisa Hirao (2015) X-ray diffraction study of the icosahedral AlCuFe quasicrystal at megabar pressures. *Materials Letters*, 161, 13-16. (査読有) DOI: 10.1016/j.matlet.2015.08.057

Atsushi Kyono, Stephen Gramsch, Yuki Nakamoto, Masafumi Sakata, Masato Kato, Tomoya Tamura, Takamitsu Yamanaka (2015) High-pressure behavior of cuprospinel CuFe_2O_4 : Influence of the Jahn-Teller effect on the spinel structure. *American Mineralogist*, 100, 1752-1761. (査読有) DOI: 10.2138/am-2015-5224

Takamitsu Yamanaka, Atsushi Kyono, Yuki Nakamoto, Svetlana Kharlamova, Viktor V. Struzhkin, Stephen A. Gramsch, Ho-kwang Mao, Russell J. Hemley (2015) New structure of high-pressure body-centered orthorhombic Fe_2SiO_4 . *American Mineralogist*, 100, 1736-1743. (査読有) DOI: 10.2138/am-2015-4744

Atsushi Kyono, Akinobu Hayakawa, Mayumi Horiki (2015) Selenium substitution effect on crystal structure of stibnite (Sb_2S_3). *Physics and Chemistry of Minerals*, 42, 475-490. (査読有) DOI: 10.1007/s00269-015-0737-x

Natsuki Tateno, Atsushi Kyono (2014) Structural change induced by dehydration in ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 109, 157-168. (査読有) DOI: 10.2465/jmps.140320

[学会発表](計 11 件)

興野純, 中本有紀, 坂田雅文, 加藤正人 (2017) 圧力によるスピネル構造中のヤーン・テラー歪みの出現. 量子ビームサイエンスフェスタ, 筑波国際会議場, 茨城県, つくば市. 2017 年 3 月 14 日.

Atsushi Kyono, Masato Kato, Asami Sano-Furukawa, Shin-ichi Machida, Takanori Hattori (2016) High-pressure structural behavior of hydrogarnet, katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$. *American Geophysical Union*, San Francisco, USA. 2016 年 12 月 12 日.

興野純, 横大路美帆, 千葉崇, 辻彰洋 (2016) Structural and morphological evolution of biogenic silica under high

pressure and high temperature conditions. 日本鉱物科学会, 金沢大学, 石川県, 金沢市. 2016年9月23日.

Atsushi Kyono (2015) First-principles study on Jahn-Teller effect in Fe²⁺-bearing wadsleyite. American Geophysical Union Fall meeting, San Francisco, USA. 2015年12月14日.

興野純, Muhtar Ahart, 山中高光, Bjorn Mysen, Ho-kwang Mao, Russel Hemley (2015) High-pressure Raman spectroscopic study of magnetite Fe₃O₄. 高圧討論会, JMS アステールプラザ, 広島県, 中区. 2015年11月10日.

興野純 (2015) 第一原理計算による wadsleyite の電子状態解析. 日本鉱物科学会, 東京大学, 東京都, 文京区. 2015年9月25日.

興野純, Muhtar Ahart, 山中高光, Bjorn Mysen, Ho-kwang Mao, Russel Hemley (2015) High-pressure Raman spectroscopic study of magnetite Fe₃O₄. 日本鉱物科学会, 東京大学, 東京都, 文京区. 2015年9月25日.

興野純, 中本有紀, 加藤正人 (2015) キュプロスピネル(CuFe₂O₄)の高圧下での挙動: Cu²⁺のヤーン・テラー効果のスピネル構造への影響. 日本地球惑星科学連合, 幕張メッセ, 千葉県, 千葉市. 2015年5月24日.

Atsushi Kyono, Yuki Nakamoto, Masafumi Sakata, Masato Kato (2015) High-pressure behavior of cuprospinel CuFe₂O₄: Influence of the Jahn-Teller effect on the spinel structure. 量子ビームサイエンスフェスタ, つくば国際会議場, 茨城県, つくば市. 2015年3月17日.

Atsushi Kyono, Yuki Nakamoto, Masafumi Sakata, Masato Kato (2014) The Jahn-Teller effect of Cu²⁺ on the spinel structure at high pressure. American Geophysical Union, San Francisco, USA. 2014年12月15日.

興野純 (2014) 輝安鉱(Sb₂S₃)のSe, Te置換による結晶構造変化. 日本鉱物科学会, 熊本大学, 熊本県, 熊本市. 2014年9月17日.

http://www.geol.tsukuba.ac.jp/~mineralogy_web/kyono_HP/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

興野純 (KYONO, Atsushi)
筑波大学・生命環境系・講師
研究者番号: 40375431