

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400512

研究課題名(和文) 走査透過電子顕微鏡法(STEM)による水酸化鉄ナノ鉱物結晶構造モデルの構築

研究課題名(英文) Construction of Structure Models of Iron Hydroxide Nanominerals Using Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)

研究代表者

小西 博巳(KONISHI, HIROMI)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：30705215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：球面収差補正走査透過電子顕微鏡法により、フェリハイドライト、シュベルトマナイトの構造を観察し、Zコントラスト像から結晶構造モデルを作ることを試みた。電子線回折およびX線回折によりフェリハイドライトと同定されるナノ粒子の集合体からは、酸素の最稠密面がABAC、AB、および不規則なスタッキングをする粒子が認められた。これまで提案されたモデルとは異なりFeは8面体に入るが、4面体にはほとんど認められなかった。シュベルトマナイトは、アカガネアイト類似の構造をもつとされてきたが、Zコントラスト像ではアカガネアイトが持つような8面体で作られるトンネル構造は確認できない。

研究成果の概要(英文)：We attempted to construct structure models of ferrihydrite and schwertmannite based on the Z-contrast images obtained by scanning transmission electron microscopy. Particles identified as 6-line ferrihydrite by electron diffraction and X-ray diffraction have ABAC, AB, and irregular stacking sequences. Unlike the models previously proposed, Fe occupies octahedral holes, but little or no Fe occupies the tetrahedral holes. Schwertmannite has been thought to have a structure similar to akaganeite, but in the Z-contrast images, tunnels made of Fe octahedrons like those in akaganeite were not observed.

研究分野：Mineralogy

キーワード：STEM ferrihydrite schwertmannite

1. 研究開始当初の背景

商用の球面収差補正走査透過電子顕微鏡が2000年代に開発され、材料や金属の研究に応用されるようになった。球面収差補正走査透過電子顕微鏡では、サブオングストロームの電子プローブで試料上をスキャンし、試料のカラムの一点一点から出てくる透過または回折した電子線の強度を検出器で測り、その強度を電子プローブの位置に対応させてコンピュータ画面上に輝点列として表示する。円環状の検出器を用いると、原子番号に依存して電子線の強度が変わるため、Zコントラスト像を得ることができる。球面収差補正走査透過電子顕微鏡法を鉱物結晶の研究に応用することにより、微小で単一相での分離が難しく、単結晶法によってもリートベルト法によっても構造解析ができない微小な鉱物や鉱物内部の微細構造を解析することができる可能性がある。

フェリハイドライト、シュベルトマナイトは、土壌・淡水に広く分布するナノサイズの水酸化鉄鉱物であり、重金属吸着能が高く地球表層における重金属の固定・循環に貢献する。汚染物質除去技術への利用にも関心がもたれている。しかし、結晶構造について未だ議論があり妥当なモデルがない。このことが、吸着のメカニズムを理解するうえでも、大きな障害となっているばかりでなく、不確かな結晶構造モデルに基づいて表面構造のモデリングが行われるなど新たな混乱を招いている。

多くの酸化鉄、水酸化鉄鉱物では、酸素が最密充填しており、8面体サイト、4面体サイト、または、その両方にFeが入る。フェリハイドライトやシュベルトマナイトでも酸素が最密充填しているならば、最密充填構造中でのFeの位置をZコントラスト像により決めることができるはずである。

2. 研究の目的

フェリハイドライト、シュベルトマナイトも他の酸化鉄、水酸化鉄鉱物と同様に、酸素の最密充填を持ち、4面体サイト、8面体サイト、または、その両方にFeが入ると仮定し、酸素の最密充填構造中でのFeの位置をZコントラスト像から決める。酸素の最稠密面の積み重なり方を決めるとともに、Feが4面体、8面体のいずれに入るかを検討する。その結果をもとに、結晶構造モデルを構築することを試みた。

3. 研究の方法

天然および合成のフェリハイドライト、シュベルトマナイトを球面収差補正走査透過電子顕微鏡により観察する。Zコントラスト像により、Feの位置とそのコントラストから、酸素の最稠密面の積み重なり方と、Feが4面体、8面体のいずれに入るかを検討する。球面収差補正走査透過電子顕微鏡は、TitanおよびARMを用いた。

4. 研究成果

酸化物鉱物のSTEM観察では、試料のチャージングとコンタミネーションが問題となる。チャージングを防ぐために、Cを蒸着するが、プラズマにより試料をクリーニングすると蒸着したCもエッチングされてしまうという問題がある。この問題を回避するための方法を検討・試験した結果、プラズマ放電の最適時間(蒸着したCがエッチングされつくさない時間)を実験により求める方法と、低電流でのプラズマ放電を用いる方法が有効であることがわかった。酸化物鉱物の試料作成の試行錯誤することなくSTEM観察できるようになった。特に、低電流でのエッチングを用いる方法は、簡便であり、各種試料に適用できる可能性がある。

電子線回折およびX線回折により6-lineフェリハイドライトと同定されるナノ粒子の集合体のナノ粒子のZコントラスト像を複数観察した結果、酸素の最稠密面の積み重なり方は、ABAC、AB、および、不規則なものが確認された。X線回折などにより6-lineフェリハイドライトとされるものは、単一相でない可能性がある。Drits et al. (1993), Eggleton and Fitzpatrick (1988), Michel et al. (2007)などの結晶構造モデルでは、8面体と4面体サイトの両方にFeが入っているが、STEM観察では4面体サイトにはFeがほとんど入らないかまったく入らず、8面体に入っているという結果が得られた。Janney et al (2001)のモデルでは、Feは4面体に入らず8面体に入っており、基本的構造は我々の観察と一致するが、オーダリングが異なる可能性がある。

シュベルトマナイトは、アカガネアイト類似の構造をもつとされてきた(Bigham et al., 1994)が、Zコントラスト像ではアカガネアイトが持つようなFe 8面体で作られるトンネル構造は確認できない。

これらの結果をもとに、フェリハイドライト、シュベルトマナイトの新しい構造モデルを検討中である。これまでの我々の研究では、酸素原子が最密充填している仮定し、酸素原子の欠落(空席)については考慮していない。環状明視野法および高感度なシリコンドリフト検出器を用いたEDX分析による元素マッピングにより酸素の配列の情報を得ることが、より確からしい構造モデルの構築に必要である。

<引用文献>

- Bigham, JM., Carlson, L., Murad, E. (1994)
Schwertmannite, a New Iron Oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and Other Localities. MINERALOGICAL MAGAZINE, 58, 641-648.
Drits, VA., Sakharov, BA., Salyn,

AL., Manceau, A. (1993)
Structural model for ferrihydrite.
CLAY MINERALS, 28, 185-207
Eggleton, RA., Fitzpatrick,
RW. (1988)
New data and a revised structural
model for ferrihydrite.
CLAYS AND CLAY MINERALS, 28, 111-124
Janney, DE., Cowley, JM., Buseck,
PR. (2001)
Structure of synthetic 6-line
ferrihydrite by electron
nanodiffraction
AMERICAN MINERALOGIST, 86, 327-335
Michel, FM., Ehm, L., Antao, SM., Lee,
PL., Chupas, PJ., Liu, G., Strongin,
DR., Schoonen, MAA., Phillips, BL.,
Parise, JB. (2007)
The structure of ferrihydrite, a
nanocrystalline material.
SCIENCE, 316, 1726-1729.

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 12 件)

Wu, ZW, Sun, XM, Xu, HF, Konishi, H.,
Wang, Y, Wang, C, Dai, YZ, Deng, XG,
Yu, M. (2016)

Occurrences and distribution of "invisible"
precious metals in sulfide deposits from the
Edmond hydrothermal field, Central
Indian Ridge
ORE GEOLOGY REVIEWS, 79, 105-132.
(査読あり)

Jung, HB, Xu, HF, Konishi, H., Roden,
EE (2016)

Role of nano-goethite in controlling U(VI)
sorption-desorption in subsurface soil
JOURNAL OF GEOCHEMICAL
EXPLORATION, 169, 80-88. (査読あり)

Li, CM, Wang, RC, Xu, HF, Lu, XC,
Konishi, H., He, K. (2016)

Interstratification of graphene-like carbon
layers within black talc from Southeastern
China: Implications to sedimentary talc
formation
AMERICAN MINERALOGIST, 101,
1668-1678. (査読あり)

Wu, T, Kukkadapu, RK, Griffin, AM,
Gorski, CA, Konishi, H., Xu, HF, Roden,
EE (2016)

Interactions Between Fe(III)-Oxides and
Fe(III)-Phyllosilicates During Microbial
Reduction 1: Synthetic Sediments
GEOMICROBIOLOGY JOURNAL, 33,

793-806. (査読あり)

Xu, HF, Shen, ZZ, Konishi, H. (2015)
Natural occurrence of monoclinic Fe₃S₄
nano-precipitates in pyrrhotite from the
Sudbury ore deposit: a Z-contrast imaging
and density functional theory study
MINERALOGICAL MAGAZINE, 79,
377-385. (査読あり)

Zhang, FF, Xu, HF, Shelobolina, ES,
Konishi, H., Converse, B, Shen, ZZ,
Roden, EE (2015)

The catalytic effect of bound extracellular
polymeric substances excreted by
anaerobic microorganisms on Ca-Mg
carbonate precipitation: Implications for
the "dolomite problem"
AMERICAN MINERALOGIST, 100,
483-494. (査読あり)

Xu, HF, Shen, ZS, Konishi, H. (2014)

Si-magnetite nano-precipitates in silician
magnetite from banded iron formation:
Z-contrast imaging and ab initio study
AMERICAN MINERALOGIST, 99,
2196-2202. (査読あり)

Xu, HF, Shen, ZZ, Konishi, H., Luo, GF
(2014)

Crystal structure of Guinier-Preston zones
in orthopyroxene: Z-contrast imaging and
ab initio study
AMERICAN MINERALOGIST 99,
2043-2048. (査読あり)

Zhang, M, Konishi, H., Xu, HF, Sun,
XM, Lu, HF, Wu, DD, Wu, NY (2014)

Morphology and formation mechanism of
pyrite induced by the anaerobic oxidation
of methane from the continental slope of
the NE South China Sea
JOURNAL OF ASIAN EARTH SCIENCES,
92, 293-301. (査読あり)

Shen, ZZ, Konishi, H., Szlufarska, I,
Brown, PE, Xu, HF (2014)

Z-contrast imaging and ab initio study on
"d" superstructure in sedimentary dolomite
AMERICAN MINERALOGIST, 99,
1413-1419. (査読あり)

Chen, LY, Xu, JQ, Choi, H, Konishi, H.,
Jin, S, Li, XC (2014)

Rapid control of phase growth by
nanoparticles
NATURE COMMUNICATIONS, 5, Article
Number: 3879. (査読あり)

Xu, HF, Shen, ZZ, Konishi, H., Fu, PQ,

Szulfarska, I. (2014)
Crystal structures of laihunite and intermediate phases between laihunite-1M and fayalite: Z-contrast imaging and ab initio study
AMERICAN MINERALOGIST, 99, 881-889. (査読あり)

〔学会発表〕(計 6 件)

眞鍋達郎、小西博巳 (2016, 9 月 23 日 ~ 9 月 26 日)
鉄還元細菌によるヒ酸・亜ヒ酸吸着フェリハイドライトの変化とヒ素の挙動
日本鉱物科学会、金沢大学 (石川県金沢市)

Manabe, T., Konishi, H. (June 26 ~ July 1, 2016.)
Fate of As(V) and As(III) during Bacterial Iron Reduction of Ferrihydrite
Goldschmidt2016, Yokohama, Pacifico Yokohama

眞鍋達郎、小西博巳 (2015, 9 月 25 日 ~ 9 月 27 日)
鉄還元細菌による As, Zn 吸着フェリハイドライトの変化
日本鉱物科学会、東京大学 (東京都本郷)

小西博巳、眞鍋達郎 (2015, 9 月 25 日 ~ 9 月 27 日)
鉄還元細菌の活動により Si ferrihydrite から変化した Si を含む磁鉄鉱と鉄に富む層状ケイ酸塩鉱物
日本鉱物科学会、東京大学 (東京都本郷)

Manabe, T., Konishi, H. (August 16 ~ August 21, 2015)
Iron-Rich Clays and Si-Bearing Magnetite Produced by Iron-Reducing Bacteria
Goldschmidt2015, Prague, CZ

Konishi, H., Manabe, T. (August 16 ~ August 21, 2015)
Iron-Rich Clays and Si-Bearing Magnetite Produced by Iron-Reducing Bacteria
Goldschmidt2015, Prague, CZ

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小西 博巳 (KONISHI, Hiromi)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号: 30705215

(2) 研究分担者

赤井 純治 (AKAI, Junji)
新潟大学・自然科学系・フェロー
研究者番号: 30101059

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし