

水酸化鉄ナノ粒子の圧力による結晶構造変化 Crystal structural change of iron oxyhydroxide nanoparticle with compression

興野 純*, 高尾俊輔, 田村知也

筑波大学生命環境系, 〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Atsushi Kyono*, Shunsuke Takao, and Tomoya Tamura

Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba,

1-1-1 Tennodai, Tsukuba, 305-8572, Japan

1 はじめに

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[1]。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[2]。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に構造相転移し、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 [3]。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°C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[4]。一方、加熱実験では、2-line フェリハイドライトは 300°Cでほとんどすべての水が脱水し、380°Cでヘマタイトに変化する[5]。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°C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[3]。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[6]。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 [6]。

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きたが、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。地球上のナノ鉱物の圧

力特性を解明することは、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。

2 実験

(1) 高圧ラマン分光実験

高圧ラマン分光実験は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 放射光実験施設 (PF) BL-18C に付設されているラマン分光装置で行った。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[6]。

(2) 高圧 X 線回折実験

放射光粉末高圧 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 Å 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[7]を用いた。

3 結果および考察

(1) 高圧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 600-700cm⁻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をはじめ、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。

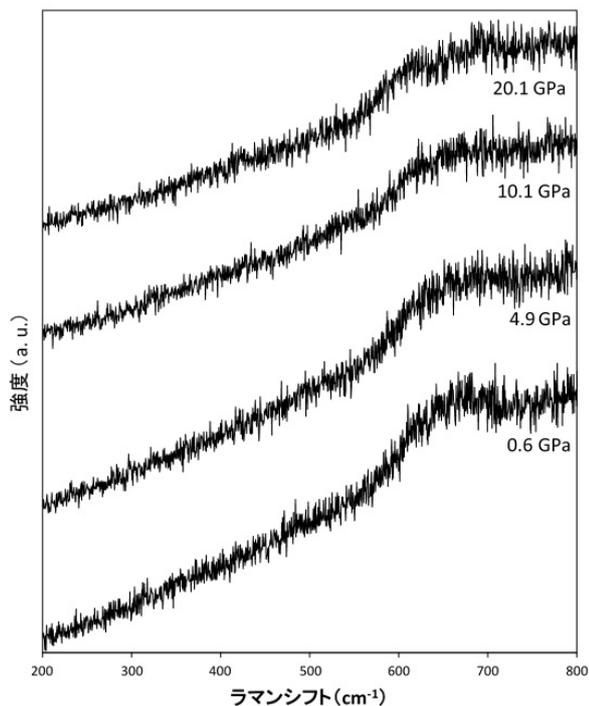


図 1. 2-line フェリハイドライトの高圧ラマンスペクトル

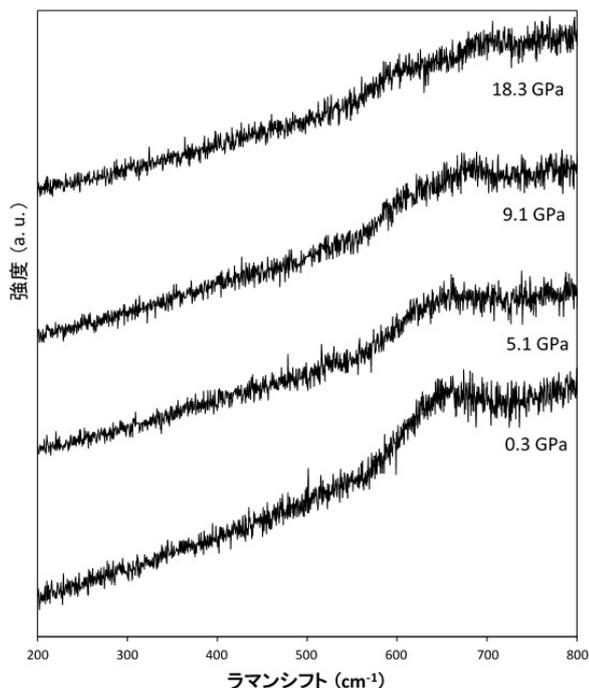


図 2. 6-line フェリハイドライトの高圧ラマンスペクトル

本研究では、フェリハイドライトに特徴的な 710cm⁻¹ のピークをはじめ [6]、ヘマタイトに特徴的

な 225, 293cm⁻¹ のピーク [8]、さらに、他の鉄（水）酸化物のピークは検出されなかった。

(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 μm から 300 μm 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 9.2GPa 付近でヘマタイトに相転移することが明らかになった。

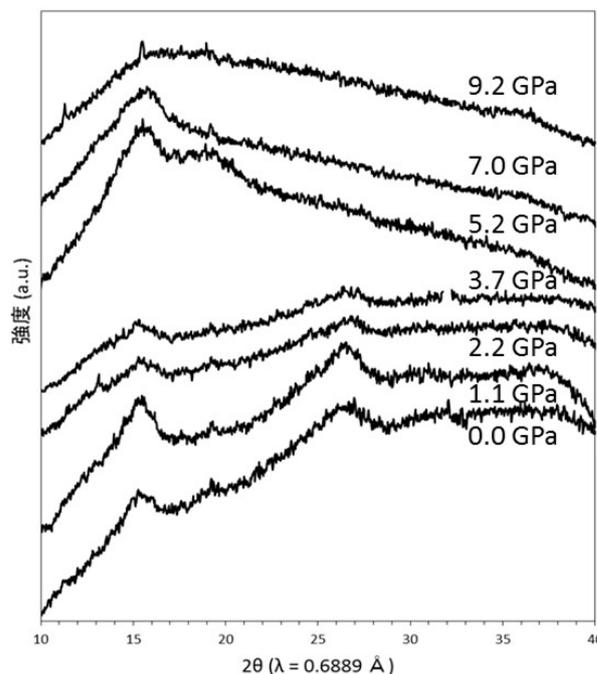


図 3. 2-line フェリハイドライトの高圧 XRD

(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、600-700cm⁻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。一般に、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[9]。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[10]。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[11]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[10]。

一方、高圧 X 線回折実験から、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図 4 にまとめる。

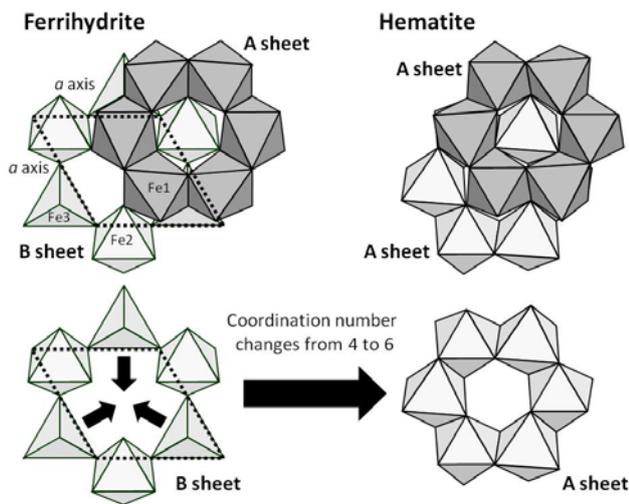


図 4. フェリハイドライトからヘマタイトへの相転移メカニズム。c 軸方向から見たフェリハイドライト (左) とヘマタイト (右)。

Michel et al. [2]が提案した構造モデルに基づくと、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、ステショバイトに相転移する。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。ただし、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、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。

4 まとめ

本研究は、フェリハイドライトの高圧挙動を解明するため高圧ラマン分光実験及び高圧 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。

参考文献

- [1] J.L. Jambor and J.E. Dutrizac, *Chem. Rev.* **98**, 2549 (1998).
- [2] F.M. Michel et al. *Science*, **316**, 1726 (2007).
- [3] F.M. Michel et al. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 2787 (2010).
- [4] U. Schwertmann and E. Murad, *Clays Clay Miner.* **31**, 277 (1983).
- [5] W. Xu et al. *Am. Mineral.* **96**, 513 (2011).
- [6] L. Mazzetti and P.J. Thistlethwaite, *J. Raman Spectrosc.* **33**, 104 (2002).
- [7] Y. Seto et al. *Rev. High Press. Sci. Tech.* **20**, 269 (2010).
- [8] D.L. de Faria et al. *J. Raman Spectrosc.* **28**, 873 (1997).
- [9] 久米ら, 高圧力の科学と技術, **25**, 3 (2015).
- [10] 青木, 高圧力の科学と技術, **9**, 270 (1999).
- [11] 永田, 高圧力の科学と技術, **8**, 25 (1998).

謝辞

実験にあたり、BL8B での XRD 測定では、熊井玲児さん、佐賀山基さん、BL-18C での高圧ラマン分光測定では、亀卦川卓美さん、若林大佑さんにお世話頂いた。この場をお借りして感謝を申し上げます。

* kyono@geol.tsukuba.ac.jp

