

硫化鉄ナノ粒子から黄鉄鉱への結晶構造変化 Structural evolution from iron sulfide nanoparticle to pyrite

佐野 喜成*, 高木 壮大, 興野 純

筑波大学生命環境系地球進化科学専攻 〒305-8572 つくば市天王台 1-1-1

Yoshinari SANO, Sota TAKAGI, and Atsushi KYONO*

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

1 はじめに

地球システムにおいて、鉄と硫黄は極めて重要な元素である。地球上には、黄鉄鉱 FeS_2 、白鉄鉱 FeS_2 、トロイライト FeS 、磁硫鉄鉱 Fe_{1-x}S 、グレイガイト Fe_3S_4 、マッキナワイト FeS の 6 種類の硫化鉄が存在しており、それらは還元的な環境で生成される。海洋底は、有機物に富んだ分厚い嫌氣的な堆積層に覆われた代表的な還元環境場の一つである。そこでは硫化水素(H_2S)が無機的な酸化あるいは硫黄酸化細菌による酸化によって硫酸イオン(SO_4^{2-})に変わる一方、硫酸イオンは硫酸還元細菌によって還元されて硫化水素に変化し、この 2 つの反応によって海洋底での硫黄の地球化学的サイクルは成立している。還元的環境下では Fe^{2+} として安定な鉄は、 H_2S と速やかに反応して硫化鉄として沈殿する。この硫化鉄による硫黄の固定化は硫黄サイクルにおいて非常に重要なイベントであることから、これまでに多くの実験や理論計算によってその反応経路に関する考察がなされてきた。硫化鉄の形成プロセスは、現在、次のように考えられている。まず、 Fe^{2+} と H_2S が反応すると、初めに硫化鉄ナノ粒子が生成する。ところが、硫化鉄ナノ粒子は非常に不安定であるため、粒子サイズが数 nm 以上に成長するとマッキナワイト(FeS)に変化する。その後、マッキナワイトはより安定なグレイガイト(Fe_3S_4)や、最終的に最も安定な構造であるパイライト(FeS_2)に相転移している[1]。

海洋底の硫化鉄表面は、かねてから地球最初の生体有機分子が誕生した場所として永く提唱されてきている(Iron-Sulfur World 仮説)。また、最近では、マッキナワイトは Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等の遷移金属の強い吸着特性を示すことから、資源金属のナノキャリア(運搬物質)としても注目されている。このように地球惑星科学的な重要性が広く認識されているにもかかわらず、硫化鉄ナノ粒子の結晶成長に伴う構造変化プロセスに関しては、未だに不明な点が多い。これまでの研究から、硫化鉄ナノ粒子は FeS_4 四面体の不規則な層構造から成り、マッキナワイトはそれらが規則的に配列した構造を持つことが分かっている[2]。さらに、マッキナワイト中の Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されると、 FeS_6 八面体と FeS_4 四面体が混ざり合った構造を持つグレイガイトに変化し[3]、グレイガイトはさらに FeS_6 八面体から成る黄鉄鉱へ相転移することが分かっているが、相転移に伴う構造変化プロセスを連続的に捉え、そのメカニズムを詳細に分析する研究は行われていない。

そこで本研究では、硫化鉄ナノ粒子から、マッキナワイト、グレイガイト、黄鉄鉱に変化する過程で、硫化鉄の結晶構造、Fe の価数、および配位環境がどのように変化し相転移を引き起こすのか、その一連の構造変化メカニズムを明らかにするために実験を行った。

2 実験方法

2.1 硫化鉄ナノ粒子の合成と加熱実験

硫化鉄ナノ粒子は非常に酸化しやすいため、合成実験に用いた水は、窒素ガスを約 30 分間バブリングして作成した脱酸素水を使用した。硫化鉄ナノ粒子の合成は、窒素ガス充填したグローブボックス内で行った。まず、0.2 mol/L の $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 10 ml と 0.4 mol/L の $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 10 ml を混ぜ合わせた後、得られた黒色懸濁液 20 ml に硫黄粉末 77 mg を加えてテフロン容器に入れステンレス製オートクレーブ内にセットし密封した。次に、120°C に設定した電気炉にオートクレーブを入れ、2, 4, 8, 12, 16, 24, 72 時間加熱した。続いて、取り出した生成物をフィルター (0.1 μm) でろ過し、窒素ガス吹き付けで乾燥させ、真空デシケーター内で保存した。

2.2 放射光粉末 X 線回折 (XRD) 測定

放射光粉末 XRD 測定は、KEK-PF BL-8A に設置された大型湾曲 IP 回折計で行った。合成した未加熱の硫化鉄ナノ粒子と一定時間加熱した試料は、直径 0.5 mm のリンデマンガラスキャピラリーにそれぞれ封入し大気への露曝を防いだ。照射 X 線の波長は 0.6868 (5) Å、コリメータは直径 100 μm のものを使用した。測定は、回転振動角 5°, 露光時間を 30 分とした。

2.3 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定

XAFS 測定は、KEK-PF BL-9C で実施した。合成した未加熱の硫化鉄ナノ粒子と一定時間加熱した試料を 4 mg ずつ量り取り、それぞれ窒化ホウ素 150 mg と混合してグローブボックス内で約 30 分間十分に混合攪拌した。その後、錠剤成型器で直径 10 mm のペレットに成型しポリエチレン袋に密封して大気への露曝を防いだ。X 線は、Si (111) 二結晶モノクロメーターによって単色化され、Rh 湾曲円筒型集光ミラーによって集光された後、試料に照射した。試料位置でのビームサイズは約 0.8 × 0.6 mm である。

エネルギー較正は Fe 箔を用いて行い、高次光の混入はモノクロメーターの平行性を低下させることで抑制した。入射 X 線測定用電離箱の検出ガスには N₂ (100%) ガスを用い、透過 X 線測定用電離箱の検出ガスには N₂ (85%) と Ar (15%) の混合ガスを用いた。測定は、透過法を用いて Fe-K 吸収端を以下のエネルギー範囲とステップ: 6606.20 – 7074.20 eV (6.50 eV ステップ), 7074.20 – 7181.30 eV (0.35 eV ステップ), 7181.30 – 7611.30 eV (2.50 eV ステップ), 7611.30 – 8211.30 eV (6.00 eV ステップ) で行った。測定した X 線吸収スペクトルを解析ソフト Athena によって、バックグラウンド除去及び規格化を行った後、EXAFS 振動を $3 \leq k \leq 14$ の範囲でフーリエ変換し動径構造関数を得た。モデル構造とのフィッティングには Artemis ソフトウェアを使用し、Atoms によるモデル構造の構築と FEFF6 による後方散乱強度及び位相シフトの計算を行った。

3 結果と考察

図 1 に粉末 XRD パターンを示す。未加熱の硫化鉄ナノ粒子は、マッキナワイトの (001), (101), (111), (200), (112) に相当する 4 つのブロードな回折ピークを示した。これは、硫化鉄ナノ粒子がマッキナワイトの特徴を持つナノ粒子であることを意味する。このときの硫化鉄ナノ粒子の (001) 面間距離は $d = 5.46 \text{ \AA}$ 、シェラーの式から求めた結晶子サイズは 3.06 nm であった。硫化鉄ナノ粒子は、加熱によって (001) 面間距離と結晶子サイズは連続的に変化し、4 時間で (001) 面間距離が $d = 5.11 \text{ \AA}$ まで収縮し、結晶子サイズは 3.91 nm まで成長した。

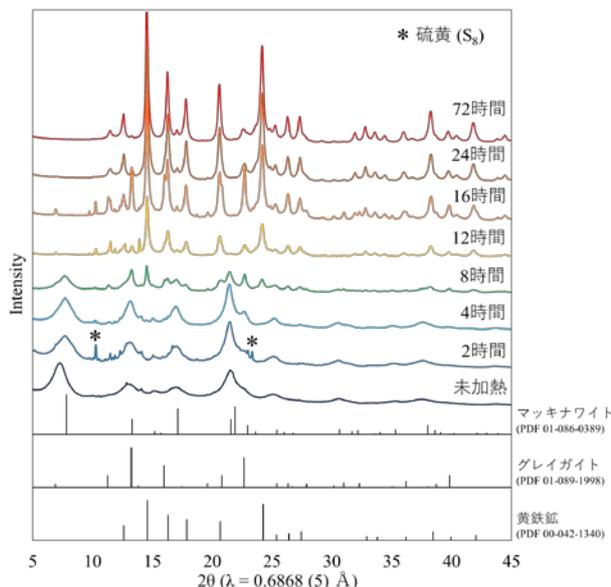


図 1. 放射光粉末 XRD パターン

さらに加熱 8 時間で、グレイガイトと黄鉄鉱の回折ピークが出現し、マッキナワイト、グレイガイト、

黄鉄鉱の 3 相が共存となった。そして加熱 12 時間で、マッキナワイトのピークは完全に消滅し、加熱 72 時間で、最終的に強い黄鉄鉱のピークと僅かなグレイガイトのピークが観察された。グレイガイトの相は、マッキナワイトから黄鉄鉱に変化する過程の中間生成物である可能性を Hunger and Benning が指摘している[4]。したがって、本研究の結果は彼らの研究を支持するものである。

図 2 に X 線吸収端近傍構造 (XANES) のスペクトルを示す。Fe-K 吸収端のエネルギーシフトから Fe の平均価数を求めた。その結果、硫化鉄ナノ粒子は、加熱時間 0, 2, 4, 8, 12, 16, 24, 72 時間でそれぞれ 2.00, 2.04, 1.96, 1.99, 2.00, 1.92, 1.88, 1.85 という価数変化を示した。

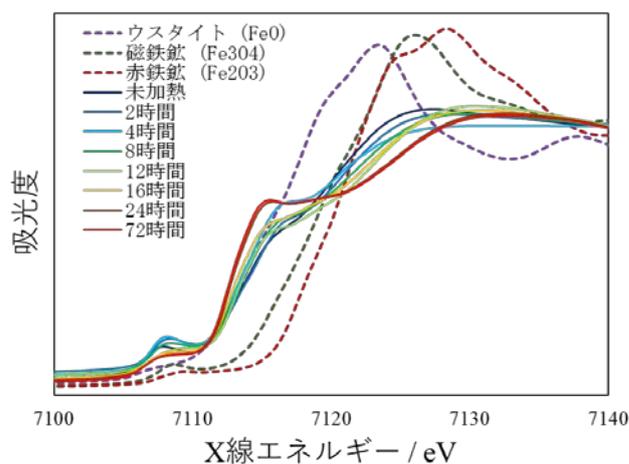


図 2. XANES スペクトル

グレイガイトの化学式は一般に 3 価の Fe を含む $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{S}_4$ である。したがって、Schoonen et al. は、マッキナワイト中の 2 価の Fe の一部が僅かに酸化環境で 3 価に酸化されることで、グレイガイトへの相変化が起きると述べている[1]。しかし、本研究では、グレイガイトの晶出に伴う Fe の価数増加は、XANES スペクトルからはまったく確認できない。このことは、グレイガイト中には 3 価の Fe は存在せず、すべて 2 価である可能性を強く示唆している。粉末 XRD の結果からは、マッキナワイトは中間生成物のグレイガイトを経て黄鉄鉱に変化する過程がはっきりと示している。一方で、XANES スペクトルからは、その相変化の過程で Fe の価数は常に 2 価を維持していることを示している。還元環境で硫化鉄ナノ粒子が生成され黄鉄鉱へ変化する構造変化メカニズムを考察するとき、これまでは、中間生成物であるグレイガイトが生成されるときに Fe の価数が一度 3 価に酸化され、黄鉄鉱に変化するとき再度 2 価に還元されると考えられてきた。しかしこのモデルよりも、本研究の結果が示すように、常に Fe の価数が 2 価のまま構造変化が進行すると考えた方が自然であり合理的である。しかし、この

場合には、グレイタイトに含まれる Fe がすべて 2 価をとる新しい構造モデルを考える必要があり、今後の課題である。

図 3 に動径構造関数を示す。未加熱の硫化鉄ナノ粒子から加熱時間が 4 時間の生成物までは、第 1 配位圏に 4 つの硫黄原子の存在が観察され、Fe-S 結合距離はおよそ 2.25 Å であった。一方で、第 2 配位圏に 4 つの Fe 原子の存在が確認できないことから、Ohfujii and Rickard が指摘しているのと同様に[2]、マッキナワイトナノ粒子の結晶構造は、FeS₄ 四面体から構成されているが、結晶内部には構造的な乱れを伴っている可能性が考えられる。

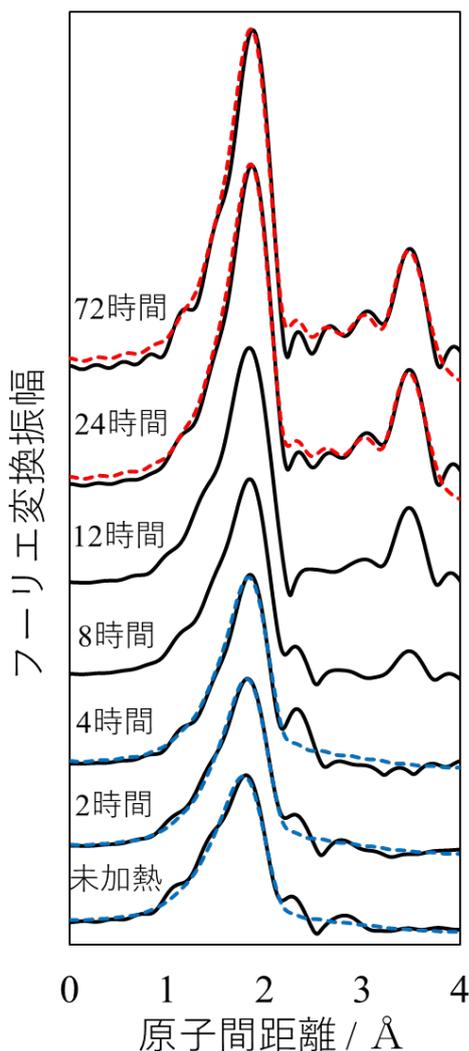


図 3. 動径構造関数

そして加熱に伴って、動径構造関数プロファイルは徐々に変化し、加熱時間 8、12 時間では、マッキナワイトの結晶構造へのフィッティングが完全に一致しなくなった。加熱時間 8 時間では、Fe-S 結合距離は 2.26 Å であった。XRD の結果から、加熱 8 時間で、マッキナワイト、グレイタイト、黄鉄鉱の 3

相が共存していることが明らかになっている。つまり、3 相共存であることがプロファイルフィッティングに影響を及ぼしたと考えられる。したがって、これらの結果から、加熱時間 4 時間までは FeS₄ 四面体によって構成されるマッキナワイトとして安定に存在していたが、加熱時間 8 時間で Fe-S 結合距離が僅かに増加し、FeS₄ 四面体の一部が FeS₆ 八面体へ変化していると推察される。そして、加熱時間 24 時間、72 時間では、黄鉄鉱の結晶と非常に良い一致を示した。この結果は、粉末 XRD 測定の結果と調和的である。

4 まとめ

本研究では、硫化鉄ナノ粒子が黄鉄鉱へ相変化する反応を熱水実験により再現し、詳細な相変化の過程と Fe の価数および局所構造変化を放射光粉末 XRD 実験及び XAFS 測定により観察した。合成した硫化鉄ナノ粒子はマッキナワイトのナノ粒子であり、結晶性の発達したマッキナワイトに比べて (001) 面間距離が拡張していた。マッキナワイトナノ粒子は加熱により粒成長し、それに伴って (001) 面間距離が収縮した。マッキナワイトナノ粒子は、硫黄との反応によって大部分が黄鉄鉱へ変化する一方で、グレイタイトも僅かに生成した。またその際、Fe の価数が 2 価のまま安定であることが XANES 解析により示された。EXAFS の解析からは、マッキナワイトナノ粒子が FeS₄ 四面体から成り、結晶内部に構造的な乱れを伴うことが示唆された。加えて、硫黄との反応で黄鉄鉱へ相変化する際には、FeS₄ 四面体が FeS₆ 八面体に変化し、Fe-S 結合距離が 2.25 Å から 2.26 Å へ増加することも示された。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(基盤研究(C) 課題番号 17K05702)によって実施された。本研究の遂行に当たり、PF のスタッフの皆様には大変お世話になりました。この場をお借りして、著者一同、心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Schoonen, M. A. A. and Barnes, H. L. (1991) Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution: III. Hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3491-3504.
- [2] Ohfujii H. and Rickard D. (2006) High resolution transmission electron microscopic study of synthetic nanocrystalline mackinawite. *Earth and Planetary Science Letters*, 241, 227-233.
- [3] Csakberenyi-Malasics D., Rodriguez-Blanco J., Kias V., Recnik A., Benning L. G., Posfai M. (2012) Structural properties and transformation precipitated FeS. *Chemical Geology*, 294-295, 249-258.
- [4] Hunger S. and Benning L. G. (2007) Greigite: a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite. *Geochemical Transactions*, 8 (1), 1-20.