

シュベルトマナイト結晶化過程における陰イオン種の効果 Effects of anion species on crystallization process of schwertmannite

酒巻 真粧子^a, 赤塚 拓也^a, 金子 拓真^a, 小西 健久^a, 高橋 裕一^b, 水牧 仁一朗^c
Masako Sakamaki^a, Takuya Akatsuka^a, Takuma Kaneko^a, Takehisa Konishi^a,
Hirokazu Takahashi^b, Masaichiro Mizumaki^c

^a千葉大院 融合科学, ^b(株)東ソー, ^c高輝度光科学研究センター
^aGraduate School of Advanced Integration Science, Chiba University,
^bTOSOH Analysis and Research Center, ^cJASRI

鉄水酸化鉱物シュベルトマナイト (Sch) の結晶化過程における陰イオン種の影響を調べる目的で、シュベルトマナイトに陰イオン種 (ヒ酸、セレン酸、クロム酸) を吸着させた試料の XAFS 測定を行った。クロム酸を吸着したシュベルトマナイトは、他の吸着種に比べて Fe K 端 XANES スペクトルのファーストピーク強度が小さく、理論計算から $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体との相互作用がより小さいことが示唆された。また Cr K 端 EXAFS から、クロム酸四面体は歪むことなく $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体に配位していることがわかった。このことから四面体の構造と陰イオン- $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体の相互作用に関係性があることが明らかとなった。

In order to study effects of anion species on crystallization process of schwertmannite, which is an iron oxyhydroxy mineral, we performed XAFS measurements of pure schwertmannite and schwertmannite that had adsorbed anions such as arsenate, selenate and chromate. Schwertmannite containing chromate has lower intensity than other schwertmannite series at the first peak region in the Fe K-edge XANES spectra. From comparison with theoretical calculations using FEFF8.0, this result indicates chromate interacts with Fe octahedral more weakly than other anions. Moreover, from the analysis of Cr K-edge EXAFS spectra, chromate tetrahedron was found to remain undistorted after adsorption. These results show that the structure of anion tetrahedron is correlated to the strength of the anion- $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ octahedron interaction.

キーワード：吸着、シュベルトマナイト、XAFS

背景と研究目的： シュベルトマナイトは組成式 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 < x < 1.75$) で与えられる低結晶性鉄水酸化酸化鉱物である。XRDによる研究からアカガネアイト (β - FeOOH) と類似した構造を持つとされ、図1にあるように $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ 八面体で作られるトンネル構造内に安定的に陰イオンを保持することができる[1]。特にヒ酸との親和性は強く、もともとシュベルトマナイト内に存在する硫酸イオンと置換して吸着すると考えられている。セレン酸やクロム酸に対しても高い吸着性を示すことから、有害陰イオン種の除去剤として注目され、実際に汚染土壌や汚染水の浄化に利用されている。このような応用にも関わらず、シュベルトマナイトの結晶構造、及び陰イオン種の吸着機構はいまだ明らかでない。我々はこれまで各種陰イオンとの相互作用について着目し、シュベルトマナイト結晶化時に各種陰イオンが及ぼす影響について知見を得てきた[2]。特にヒ酸に関しては、実験室系の XAFS 測定から吸着サイトの特定を行った [3]。これらの結果から、シュベル

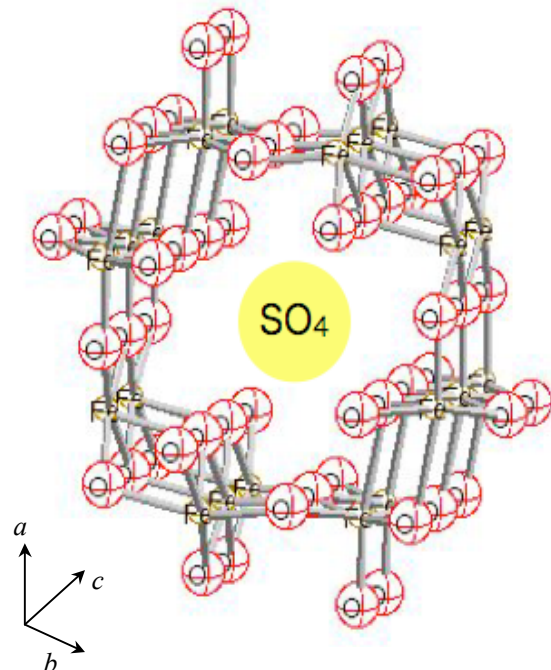


Fig. 1. Schematic illustration of the structure of schwertmannite. The crystal structure is similar to that of Akaganeite. It includes sulfate in the tunnel structure along *c* axis.

トマナイト結晶化時に各種陰イオンを混ぜて合成した場合、イオン種の違いによって生成する結晶構造が異なることがわかった。得られた結果をそれぞれの電気陰性度、Fe八面体との結合の強さをパラメータに系統的に分類したのが図2である。この分類では、生成した結晶構造と同じ系統でグループ化できることがわかった。また[3]から、ヒ酸吸着に伴ってFe八面体の二次構造に乱れが生じることがわかっている。そこで今回の実験では、Fe八面体の二次構造、Fe原子と陰イオン原子の電子状態、及び陰イオンの配位状態に着目し、結晶化過程における陰イオン種の影響を調べた。

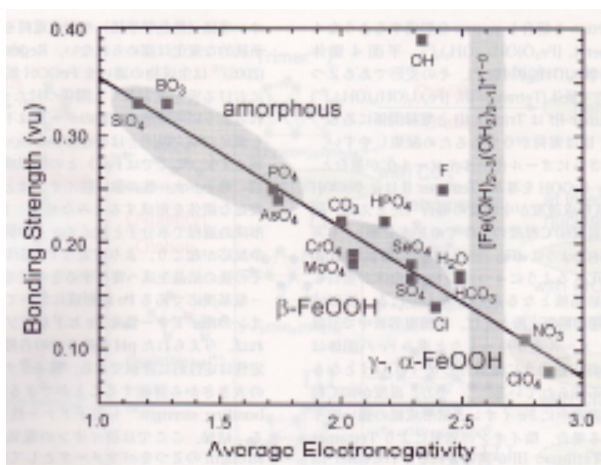


Fig. 2. Dependence of bonding strengths on average electronegativities of different anions.

実験： 実験はBL01B1のイオンチェンバーを用い透過法によるXAFS測定を行った。試料はシュベルトマナイト (schと略記) とそれにヒ酸を吸着させたもの (sch_As)、シュベルトマナイト合成時にセレン酸 (sch_Se)、クロム酸 (sch_Cr) を加えて共沈法で生成した試料を用いた。参照試料としてアカガネアイト (aka) を用いた。測定した吸収端はFe K端、各イオンのAs、Se、Cr K端である。試料はクライオスタットで10 Kまで冷却した。

結果、および、考察： 図3にFe K端 XANES スペクトルを示す。シュベルトマナイト系列を上、アカガネアイトを一番下に並べた。それぞれのスペクトルの形状は似ており、エネルギーシフトも見られないことから、陰イオンを吸着させても平均的なFe原子の電子状態は大きく変わらないものと考えられる。ところが細かく観察すると若干の差が見られる。挿入図は7130-7140 eVのファーストピー

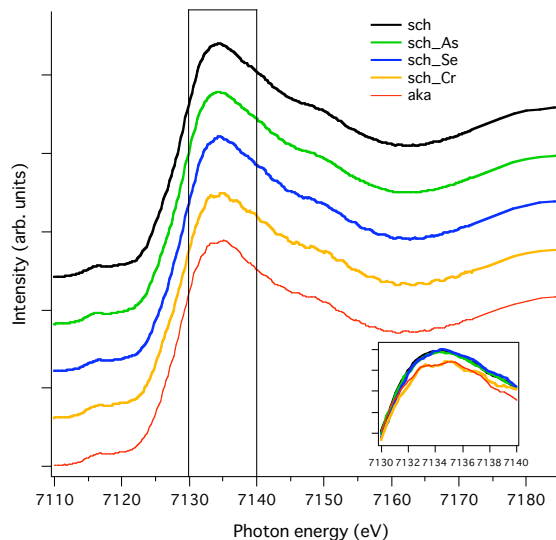


Fig. 3. Experimental Fe K-edge XANES spectra. Inset shows enlarged first peak region.

ク付近を拡大したもので、全て重ねて表示してある。特徴的なのは、アカガネアイトはシュベルトマナイト系列に比べて若干強度が小さく、シュベルトマナイト系列の中でクロム酸を吸着した試料 (sch_Cr) も同じくらい強度が小さいことである。このことはFe原子の電子状態の違いがあることを示唆している。

図4にFEFF8.0コード[4]で計算したシュベルトマナイトとアカガネアイトのFe K端 XAFS スペクトルを示す。図5に構造モデルを示した。プリエッジやメインピークの位置、スペクトルの形状は再現されている。ファーストピークの強度に着目すると、アカガネアイトの方がシュベルトマナイトよりも強度が小さく、実験と同じ傾向を示している。表1に原子ごとの電荷を示したが、シュベルトマナイトの方がアカガネアイトに比べてFe原子の電荷が正に大きい。これは、Fe原子からO原子への電荷移動が多く、それがピーク強度に反映するものと理解できる。なぜシュベルトマナイトの方が電荷移動が多いかという問いは、母体のFe八面体と陰イオンとの相互作用の大小から説明できるのではないかと考えている。すなわちこの場合、アカガネアイトやクロム酸を吸着したシュベルトマナイトは他の試料に比べて相互作用が小さいものと推測できる。

次に吸着サイトに関する情報を得るため各陰イオンのEXAFSを調べた。図6にCr、Se、As K端 EXAFS フーリエ変換スペクトルを示した。また、合成の際用いた試料 ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SeO_4 、 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) のCr、

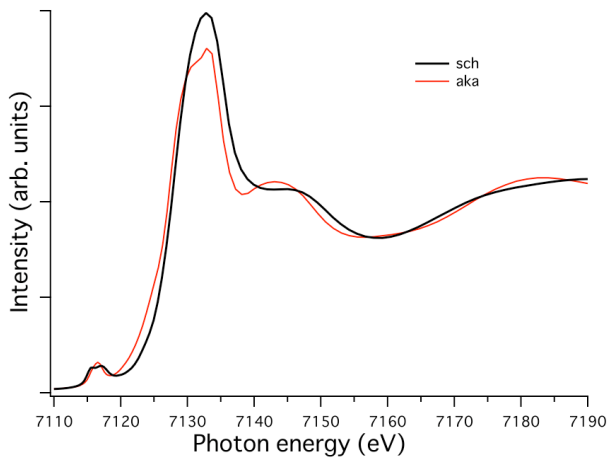


Fig. 4. Calculated Fe *K*-edge XANES spectra using FEFF8.0 code.

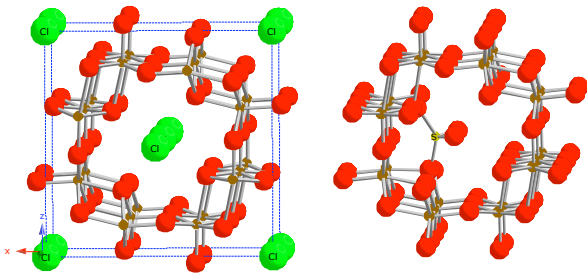


Fig. 5. Structural model of Akaganeite (left) and schwertmannite (right) from [1]. Red circle represents oxygen atom and brown one represents iron atom.

Se、As *K* 端 EXAFS スペクトルを計算した結果を図 7 に載せた。構造は文献値を用いた [5-7]。計算のスペクトルを見ると、それぞれのファーストピークは同じ位置に重なって見られる。実験のスペクトルからは、クロム酸を吸着したシュベルトマナイトのファーストピークはクロム酸の参照物質 ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) と位置、強度とも同じであることがわかる。一方他のイオン種 (セレン酸、ヒ酸) を吸着したシュベルトマナイトのファーストピークは、クロム酸のそれよりも長結合長側に見られる。このことから、クロム酸は四面体を歪ませることなく結晶内で配位しており、他のイオン種のファーストピークがより長結合長側に見られるのは、それぞれの四面体を歪ませて配位しているためではないかと予想している。今後は構造モデルとのフィッティングを行い、局所構造の詳細な情報を得るつもりである。

	Charge transfer	
	Akaganeite	Schwertmannite
Fe ^A	0.150	0.278
Fe	0.182	0.337
O	-0.193	-0.190

Table 1. Charge transfer of iron and oxygen atoms from the FEFF calculations. Fe^A represents X-ray absorbing atom.

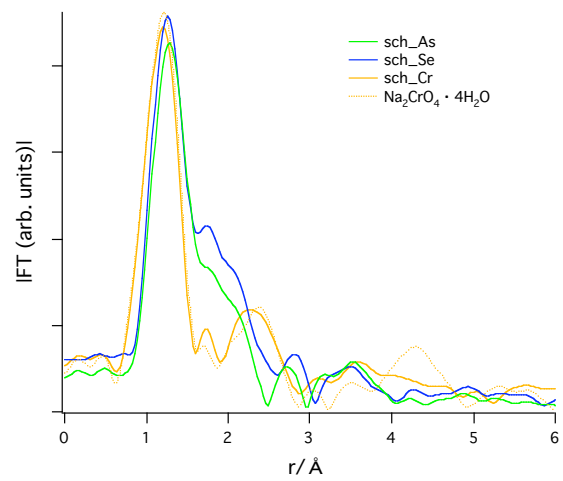


Fig. 6. Experimental Cr, Se and As *K*-edge EXAFS Fourier transformed spectra of $k\chi(k)$.

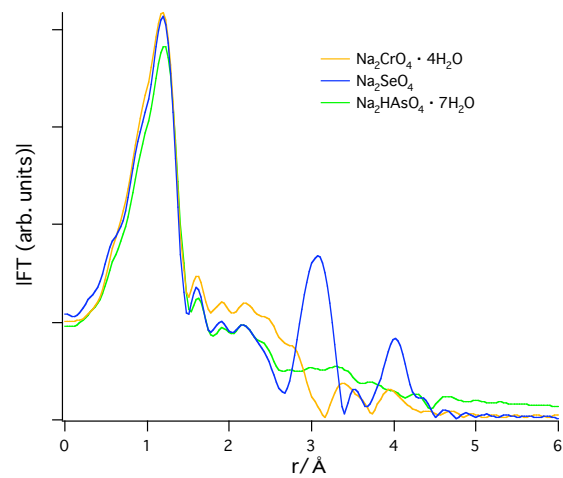


Fig. 7. Calculated Cr, Se and As *K*-edge EXAFS Fourier transformed spectra of $k\chi(k)$.

今後の課題： 今回、セレン酸とヒ酸に比べてクロム酸の方が Fe 八面体との相互作用が小さいことが示唆されたので今後は EXAFS の詳しい解析によって、イオン種の違いによって吸着サイトがどう違うのかを議論したい。また、Fe K 端の EXAFS のデータもあるので、デバイ・ワラー因子解析により Fe 八面体の二次構造の乱れに関する情報を得るつもりである。さらに詳細な情報が必要な場合には放射光を用いた XRD の測定も視野に入れている。

参考文献

- [1] J. M. Bigham, L. Carlson, and E. Murad, *Mineral. Mag.* **58**, 641 (1994)
- [2] 井上厚行・八田珠郎「粘土科学」第 45 巻第 4 号 250-265 (2006)
- [3] M. Sakamaki, H. Takahashi, T. Konishi, A. Inoue and T. Fujikawa, *AIP Conf. Proc.* 882 (2007)
- [4] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, and M. J. Eller, *Phys. Rev. B* **52**, 2995 (1995)
- [5] G. Ferraris, D. W. Jones and J. Yerkess, *Acta Cryst.* **B27**, 354 (1971)
- [6] H. Ruben, I. Olovsson, A. Zalkin and D. H. Templeton, *Acta Cryst.* **B29**, 2963 (1973)
- [7] A. Kálmán and D. W. J. Cruickshank, *Acta Cryst.* **B26**, 436 (1970)