



鉱物に含まれる鉄とリンの化学形態

中島翼、橋本洋平
東京農工大学

キーワード：P K-edge XANES、リン

1. 背景と研究目的

アロフェンは火山灰土壌で生成される鉱物の一つであり、黒ボク土とよばれる土壌で典型的にみられる。アロフェンの単位粒子は、小孔をもつ3~5 nmの中空球状構造であり、表面電荷により水蒸気やリン酸イオンを多量に吸着する特性をもつ。リンの吸着量は、アロフェン構造内のSi/Al比やpHによって変化することが知られている。土壌中では、アロフェンが生成する過程でアルミニウム八面体シートのアルミニウムの一部が鉄と同型置換している。本研究では、構造内のアルミニウムを鉄に同型置換させたアロフェンを用いてリン吸着実験をおこない、吸着したリンの化学形態をXANESによって明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

実験室で合成したアロフェンと鉄同型置換アロフェンに、リンを吸着させた試料を分析した。吸着実験に用いた鉄同型置換アロフェンは、アルミニウムと鉄の物質量比を0.99 : 0.01 (Fe-poor)と0.50 : 0.50 (Fe-rich)の条件で合成した。合成したアロフェンにリン溶液を添加後、予備振とうを含めて合計48時間振とうし、アロフェンにリンを吸着させた。凍結乾燥したリン吸着アロフェンをカーボンテープに塗布し、ビームラインBL6N1の試料ホルダーに貼付した。標準試料としてリン酸カルシウムも同様に貼付した。標準試料とリン吸着アロフェンは、蛍光測定時のX線の自己吸収を防ぐため、窒化ほう素と混合してリンの濃度が1%程度になるように希釈した。ビームラインBL6N1において、分光結晶InSb(111)でPのK吸収端XAFSスペクトルを蛍光法で測定した。測定データのバックグラウンド処理、規格化はAthenaソフトウェアを用いた。

3. 結果および考察

図1に、2種類の鉄置換型アロフェンと鉄置換のないアロフェンに吸着したリンのpre-edge領域のスペクトルを示した。今回測定したアロフェンのリンK吸収端XANESスペクトルは、いずれも2153 eV付近に吸収端が確認された。Fe-richアロフェンは、鉄置換していないアロフェンのXANESスペクトルと比較するとpre-edge領域にピークが確認できた。一方、Fe-poorアロフェンは、pre-edgeのピークがほとんど確認できず、置換していないアロフェンのピークと似たスペクトルとなった。このことから、構造内のアルミニウムと置換した鉄もリンを吸着していることが明らかになった。鉄と結合したリンの量は、アロフェン構造内の鉄置換量に応じて変化した。今後は解析を進めて、詳細な化学形態の情報を得ていく。

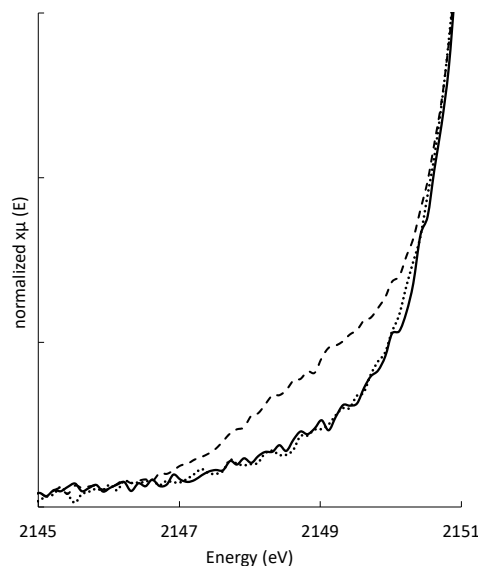


図1. Fe-poor 鉄置換アロフェン (実線)、Fe-rich 鉄置換アロフェン (破線)、無置換アロフェン (点線) のP K-edge XANES スペクトル