



鉱物に含まれるリンの化学形態

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、リン酸イオンを多量に吸着する特性をもつ。リン酸の吸着量は、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中のアルミニウムの一部が鉄と置換している。本研究では、構造内のアルミニウムを鉄に置換させたアロフェンを用いてリン酸吸着実験をおこない、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置換型アロフェンに、リン酸を吸着させた試料を分析した。吸着実験に用いた鉄置換型アロフェンは、アルミニウムと鉄の物質質量比を0.99 : 0.01と0.90 : 0.10、0.50 : 0.50に設定し合成した。合成したアロフェンにリン酸溶液を添加後、予備振とうを含めて合計48時間振とうし、アロフェンにリン酸を吸着させた。凍結乾燥したリン酸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。標準試料とリン酸吸着アロフェンは、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XANES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、3種類の鉄置換型アロフェン(Fe-rich, medium, poor)と鉄置換がないアロフェン(Allophane)に吸着したP K-edge スペクトルのpre-edge領域を示した。今回測定したアロフェンの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。鉄置換量の多いFe-richアロフェンは、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、鉄置換量の少ないFe-medium, poorアロフェンは、pre-edgeのピークが小さく、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。

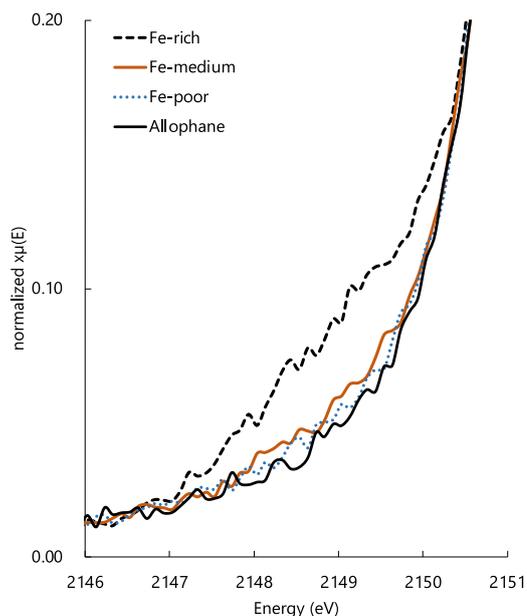


図1. 鉄置換していないアロフェン(黒実線)、鉄置換したアロフェン(茶実線および点線)のP K-edge XANESスペクトル