

ナトリウムホウ酸塩水和物の構造安定性に関する研究 Study on the structure stability of sodium borate hydrates

西保 亘, 興野 純

筑波大学生命環境系地球進化科学専攻

〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Wataru NISHIYASU and Atsushi KYONO*

Division of Earth Evolution Sciences,

Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

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

1 はじめに

ホウ素は原子番号が 5 の半金属元素であり、炭素やケイ素に類似した性質を示す。また、ホウ素は宇宙において非常に希少な元素であり、宇宙存在度はケイ素の 1×10^6 個に対してホウ素は 21 個と見積もられている(Anders and Ebihara, 1982)。したがって、原始マントルにおいてもホウ素濃度は $0.19 \mu\text{g/g}$ であり、現在でもマントル中のホウ素は枯渇している(Marschall et al., 2017)。しかし、ホウ素には水に溶けやすい性質を持つため、MORB から海水に溶けだしたホウ素が堆積物に取り込まれることによって、海洋プレートによって運ばれ大陸プレートも下に沈み込み、その後火山弧でマグマとともに上昇する。これによって、現代の大陸地殻上部でのホウ素濃度は $17 \mu\text{g/g B}$ まで上昇しており(Rudnick and Gao, 2014)、原始マントルのおよそ 100 倍近くの濃集が起きている。さらに、インコンパティブル元素であるホウ素は花崗岩ペグマタイトに濃集し、花崗岩ペグマタイトのホウ素濃度は $213\text{-}287 \mu\text{g/g}$ まで上昇している(Stilling et al., 2006; Simmons et al., 2016)。その後、ホウ素は岩石の風化によって地表水に溶けだし、再び海に運ばれる。これが「Boron Cycle」と呼ばれるホウ素の地球循環システムである(Grew, 2017)。一方で、湖沼などに流入したホウ素を含む地表水は、乾燥地帯では蒸発岩となって大規模な蒸発岩型ホウ素鉱床を形成する。天然に存在するホウ素のほとんどは、酸素を含むホウ酸塩鉱物である。ホウ酸塩鉱物の中で鉱物資源として特に重要なものは、Na ホウ酸塩であるホウ砂(borax)及びカーナイト(kernite)、Ca ホウ酸塩の灰硼石(colemanite)、Na-Ca ホウ酸塩のウレックサイト(ulexite)の 4 種類である。これらのホウ酸塩鉱物は、トルコやアメリカ、中国、ロシアなどで多く産出し、世界の産出量の 8 割以上を占め、トルコは世界最大の産出国として知られている(Helvacı and Palmer, 2017; 山岡, 2014)。ホウ酸塩鉱物は、人類の歴史にとって重要な鉱物資源の一つであり、西暦 300 年ごろには中国ではすでに釉薬として borax が利用されていた。現代では、ガラス原料や半導体材料、中性子吸収材料や永久磁石材料など、日常生活及び科学発展に欠かせない資源となっている。これまでにホウ素鉱物は 296 種類が報告されているが(list of IMA-approved minerals, November 2022)、地殻には未

発見のホウ素鉱物がさらに 200 種類以上存在していると推定されている(Grew, 2017)。

ホウ酸塩鉱物は、結晶構造内に 3 配位と 4 配位を形成するホウ素を持ち、それらが結合して基本構造単位(Fundamental building blocks ; FBBs)を構成している。FBB は 4 配位のみで構成される場合には 39 種類、3 配位と 4 配位の組み合わせで構成される場合には 117 種類の組み合わせが可能である(Hawthorne et al., 1996)。しかし、何がこの FBB の多様性をコントロールしているのかはよく分かっていない。さらに、FBB は塩水中や熱水中で存在するのか？ FBB の濃集からホウ酸塩は結晶化するのか？濃集の過程で FBB は変化するのか？ FBB は結晶化する前の塩水や熱水の指標となるのか？などホウ酸塩の FBB に関する理解は進んでいない。これらの問題にアプローチするために、本研究では borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を用いて実験を行った。Borax は単斜晶系で水に可溶であり、主な産地はアメリカの Boron 地域、アルゼンチンの Tincalcayo 鉱床、トルコの Kirka 鉱床である(Kistler and Helvacı, 1994)。Borax の無水和物である $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は、ガラスの原料として利用されることから、高温環境下での安定相や構造変化などが研究されている(Kanishcheva et al., 2004, Fofanova et al., 2013)。

本研究では、高温環境において borax の FBB がどのように変化するか調べ、FBB の構造安定性と相変化の関係を調べることで、ホウ酸塩鉱物の多様性のメカニズムを解明することを目的に実験を行った。

2 実験方法

2.1 熱分析

2.1.1 TG-DTA

熱重量-示差熱分析(TG-DTA)は筑波大学研究基盤総合センターの示差熱天秤(Seiko Instruments Inc. EXSTAR7000 : TG/DTA7300)を用いて行った。粉末にした borax 約 15 mg を Pt-Pan に入れ、空の Pt-Pan を標準試料として用い、Ar を 200ml/min の流量でフローしながら、 50°C から 800°C までの $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱した。

2.1.2 DSC

DSC 分析は筑波大学研究基盤総合センターの示差走査熱量計(Seiko Instruments Inc. EXSTAR7000 : X-DSC 7000)を用いて行った。粉末にした borax 約 10

mg と標準試料として Al_2O_3 約 10 mg を Al-Pan に入れて、Ar を 50ml/min の流量でフローしながら、20°C から -130°C まで 10°C/min の冷却速度で冷却し、5 分間保温した後、-130°C から 150°C まで 10°C/min の昇温速度で加熱した。

2.2 粉末 X 線回折

2.2.1 放射光粉末 X 線回折

2.2.1.1 放射光粉末 X 線回折の測定条件

放射光粉末 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設(PF)の BL-8B の大型 2 次元 ImagingPlate 検出器を備えた回折計を使用した。X 線は $\lambda = 0.6889\text{\AA}$ であった。照射する X 線に対して、直径 0.5 mm のコリメータを使用した。試料は測定前にメノウ乳鉢を用いて十分に粉末にして、それぞれ直径 0.7 mm、厚さ 0.01 mm のリンデンマンガラスキャピラリーに詰めた。キャピラリーの片側は開放させたまま真鍮のホルダーに固定した。試料への X 線照射時間は 5 分、試料の振動角は 10° で測定した。

2.2.1.2 ex situ 高温粉末 X 線回折

Borax をメノウ乳鉢で粉末にしてアルミナ入りのつぼに入れ、電気炉で 1 時間加熱し、その後室温まで自然冷却した。加熱温度は、40°C から 200°C までは 20°C 刻み、200°C から 750°C までは 50°C 刻みで行い、合計 20 試料を用意した。

2.2.1.3 in situ 高温粉末 X 線回折

Borax をメノウ乳鉢で十分に粉末にして、直径 0.7 mm、厚さ 0.01 mm のリンデンマンガラスキャピラリーに詰めた。試料をゴニオメーターに載せて位置合わせをした後、高温窒素ガスフロー型の加熱装置をセットした。測定は、30°C から 200°C までを 10°C 刻みで、合計 18 点測定した。目標温度に到達した後、測定前に 5 分間試料を保持した。実際の温度は、アルメルクロメル熱電対を用いて試料位置での直接測定により、あらかじめ温度校正を行った上で測定を開始した。

2.3 単結晶 X 線回折

2.3.1 単結晶 X 線回折の測定条件

単結晶 X 線回折測定は、筑波大学研究基盤総合センターの高輝度単結晶自動 X 線回折装置(Bruker AXS Inc., SMART APEX II ULTRA)を用いて行った。線源には単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) を用いた。初期格子定数と配向行列は露光時間 10 秒で集めた 36 フレームから決定した。回折強度測定は ω スキャンで行い、ステップ幅は 0.5° とした。測定範囲は、2 θ は -28°, χ は 54.736° に固定し、 $\phi = 0^\circ$ のときは ω を -28° から 180° の範囲でスキャンし合計 360 フレーム、 $\phi = 90^\circ$ のときは ω を -28° から 120° の範囲で合計 240 フレーム、 $\phi = 180^\circ$ のときは ω を -28° から 60° の範囲で合計 120 フレーム、全 720 フレームを測定した。回折強度測定の 1 フレーム当たりの露光時間は、低温単結晶 X 線回折では 3 秒、単結晶 X 線回折では 10 秒とした。原子位置の精密化は最小二乗プログラム SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014) を用いた。

2.3.2 in situ 低温単結晶 X 線回折

室温の borax の単結晶を直径 0.7 mm、厚さ 0.01 mm のリンデンマンガラスキャピラリーに入れてマニキュアで固定し、ゴニオメーターにセットした。試料は、

N_2 ガスフロー型クライオスタット(DX-CS190LD, 日本サーマルエンジニアリング株式会社)を用いて冷却し、-160°C から 50°C まで 30°C 間隔で測定した。

2.4.3 単結晶 X 線回折

試料は borax を 600°C 及び 650°C で 12 時間加熱して得られた単結晶を用いて行った。単結晶 XRD 測定に適した試料を顕微鏡下で選び、ガラスファイバーの先端に固定した。

3 結果および考察

3.2 熱分析

TG-DTA 分析の結果を Fig.1 に示す。TG 分析において、50°C から 100°C にかけて約 25 % の急激な質量が減少した。この量は borax の理想式 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ から $5\text{H}_2\text{O}$ だけ脱水したときの質量減少量の 23.6 % に比較的良く一致している。つまり、50°C から 100°C の加熱で borax が脱水して tinalconite $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が形成した。その後、100°C から 150°C にかけて再び質量減少を示し、その量は測定開始から約 40 % に相当する。この量は、tinalconite から $3\text{H}_2\text{O}$ が脱水したときの質量減少量の 37.8 % に近い値である。その後、150°C から 700°C までは連続的に質量減少し、質量減少量は約 50 % に達し、800°C まで一定であった。Borax からすべての水分子が脱水したときの質量減少量は 47.2 % であることから、700°C までに borax に含まれるすべて水分子は脱水し、その付近で無水の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が形成していると考えられる。DSC 分析において、-130°C から 30°C までに吸熱は見られなかったが、30°C 付近から吸熱が始まり、70°C 付近で大きな吸熱ピークを示した。これは TG の結果と同様の結果であり、borax が脱水し tinalconite が形成していることを示している。そして、130°C 付近帯に観察される吸熱ピークは、tinalconite の脱水に対応するものと考えられる。

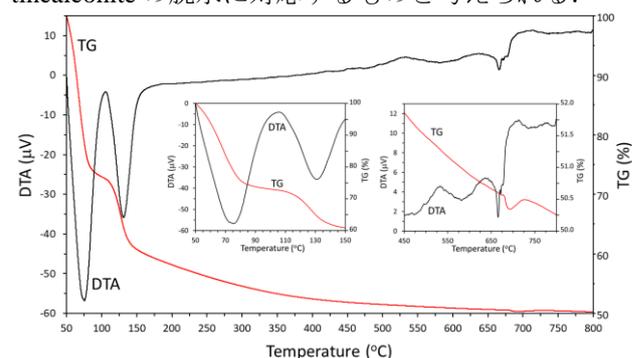


Fig. 1 TG and DTA curves of borax. Two insets show magnification of areas where any endothermic or exothermic reaction was observed.

3.3 粉末 X 線回折

3.3.1 ex situ 高温粉末 X 線回折

ex situ 高温粉末 X 線回折の結果を Fig. 2 に示す。Borax は、相対湿度 60% のもとで、20-25°C の温度で tinalconite に可逆的に相転移することが知られている(Christ and Garrels, 1959)。本研究の結果は、40°C

では borax と tincalconite が混ざった回折パターンであった。その後、60°Cでは borax のピークが減少し tincalconite のピークが出現し、80°Cでは完全に tincalconite のピークに変化した。そして、100°Cまでにおいては tincalconite の回折を示したが、120°Cで tincalconite のピーク強度が減少しはじめ、180°Cで回折ピークがすべて消失した。その後、tincalconite の最強線の位置に微小のピークが認められたが、550°Cまではほとんど回折ピークが出ない非晶質を示唆する回折パターンであった。この結果は、tincalconite が脱水分解後、tincalconite の結晶構造は崩れたが FBB は残り続けていると考えられる。そして、600°Cと 650°Cでは再び明瞭な回折ピークを示した。先行研究から、600°Cでは γ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、650°Cでは α - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が安定相として出現することが知られている(Li et al., 1995)。しかし、本研究の 600°Cと 650°Cの回折パターンは、 γ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 α - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に相当するものではなかった。Li et al. (1995)は、 α -相、 γ -相の他にも準安定相である β 相や δ 相、 ε 相も出現することを述べている。したがって、600°C、650°Cではこれらの相が混在した状態であると考えられる。その後、700°Cで再び回折強度が減少し、750°Cでは完全に回折ピークが失われ、回折パターンはアモルファスハローを示した。

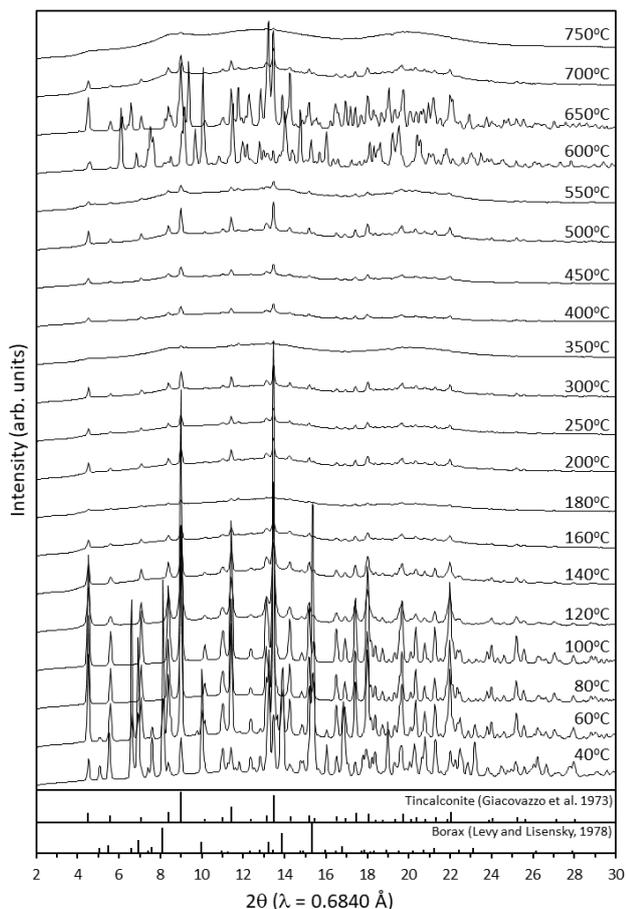


Fig. 2 Variation of XRD pattern on thermal dehydration and decomposition process of borax.

3.3.2 in situ 高温粉末 X 線回折

in situ 高温粉末 X 線回折の結果を Fig. 3 に示す。30°Cでは borax の回折パターンを示した。前述の DSC 分析の結果では、70°C付近で大きな吸熱ピークを示していたことから、borax から tincalconite への相転移は 70°C付近で起きている。しかし、in situ 高温 X 線回折の結果は、80°Cまで目立った変化はなく borax の回折パターンを示した。DSC 分析と in situ 高温 X 線回折測定との相転移温度の違いは、in situ 高温 X 線回折測定では borax をキャピラリーに詰めており、borax が DSC 分析に比べて半閉鎖系の状態に置かれている。そのため、熱分析に比べて本測定時の方が borax が脱水しにくくなっていることから、相転移温度が高まったと推測される。90°Cになると、4.5°, 9.0°, 13.5° にそれぞれ tincalconite の 101, 202(と 113), 303(と 033)の回折ピークが出現した。そして100°Cからは borax の回折強度は低下しはじめ 130°Cで完全に消滅した。一方で、90°Cで出現した tincalconite の回折ピークは、100°C以上で強度が増すことなく弱いピークのまま 200°Cまで残り続けた。ex situ 高温粉末 X 線回折の結果と比べると、tincalconite の回折は明らかに残っており、加熱時間の違いが反映されているものと推察される。

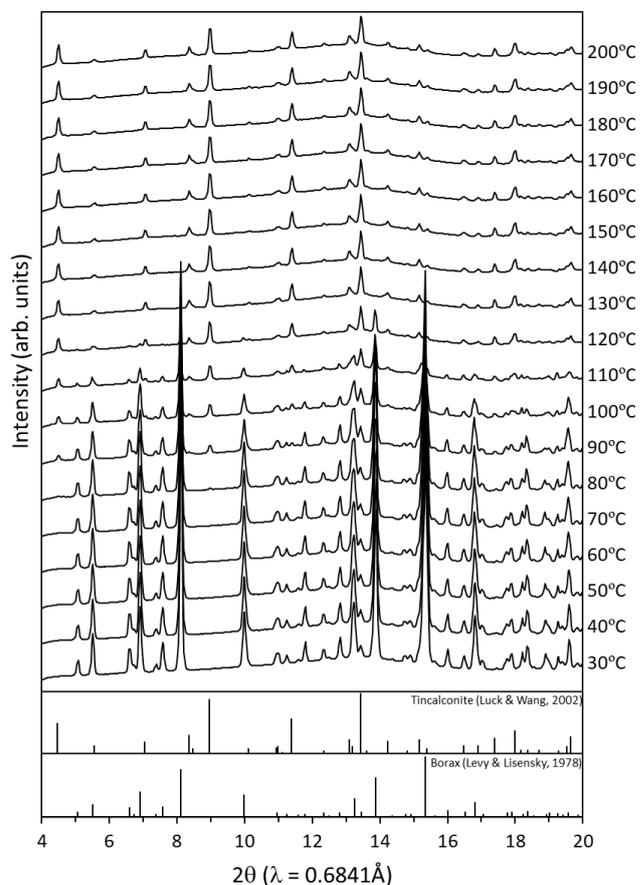


Fig. 3 Variation of the in-situ high-temperature XRD pattern of borax.

3.4 単結晶 X線回折

3.4.1 in situ 低温単結晶 X線回折

格子定数の温度変化を Fig. 4 に示す. -160°C から 50°C の間の体積の熱膨張係数は, $\alpha_V = 86 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であった. これは, borax の無水相である $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($54 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) のそれらと比較しても明らかに大きな値であった (Sennova et al., 2007; Fofanova et al., 2013). また, 単位格子 a , b , c はそれぞれ増加する一方で, β は減少していた (Fig. 4). Borax の格子定数データから熱膨張係数を求めた結果, $\alpha_a = 8.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり, b 軸方向に著しい膨張を示した. Borax の結晶構造中の FBB は, 2つの BO_4 四面体と 2つの BO_3 三角形からなる孤立した $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4$ ホウ酸塩クラスターである. また, Na イオンは周囲の 6つの水分子と配位結合して $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体を形成している. これらが隣接する $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体と稜共有して, c 軸方向に延びるジグザグ鎖状構造を構成している. Borax の結晶構造は, FBB が $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ 八面体のジグザグ鎖と水素結合し, b 軸方向に積層している. Borax が温度上昇に伴って b 軸方向に著しい膨張を示すことは, a 軸, c 軸方向の水素結合と比べて b 軸方向の水素結合の方が低下することを示している. また, -160°C から 50°C の温度変化で, FBB の結合距離はほぼ不変であり FBB の構造はまったく変化していなかった.

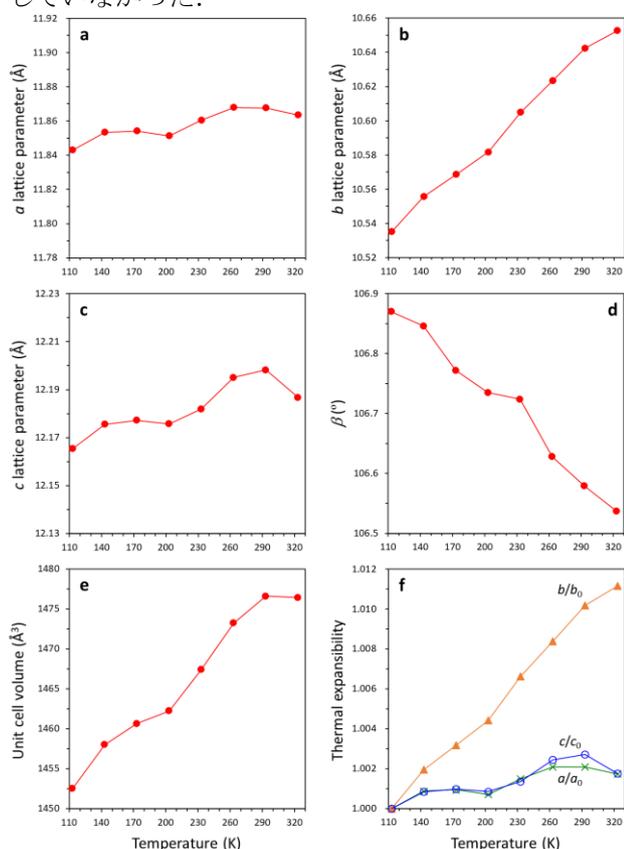


Fig. 4 Variations in the lattice parameters of (a) a , (b) b , (c) c , (d) β , (e) unit cell volume, and (f)

expansibility of the lattice as a function of temperature.

3.4.2 単結晶 X線回折

Borax を 600°C , 650°C で加熱して得られた結晶の単結晶 X線回折の結果, 600°C では $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 650°C では $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ であることが分かった. この結果は α 相の方が γ 相よりも高温域において安定であることと矛盾はない (Li et al., 1995). それぞれの結晶構造は, $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は, 三斜晶系, 空間群 $P-1$, 単位格子 $a = 6.7123(11) \text{ \AA}$, $b = 9.6052(17) \text{ \AA}$, $c = 13.270(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.183(4)^{\circ}$, $\beta = 91.560(4)^{\circ}$, $\gamma = 106.501(4)^{\circ}$, $V = 791.0(2) \text{ \AA}^3$ であった. 一方, $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は, 三斜晶系, 空間群 $P-1$, 単位格子 $a = 6.5489(7) \text{ \AA}$, $b = 8.6261(9) \text{ \AA}$, $c = 10.4909(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.2540(10)^{\circ}$, $\beta = 94.8660(10)^{\circ}$, $\gamma = 90.8380(10)^{\circ}$, $V = 589.45(11) \text{ \AA}^3$ であった. α 相と γ 相の FBB はそれぞれ異なり, borax のものとも異なっている. 放射光粉末 in situ 高温 X線回折において, 600°C では $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 以外の準安定相が混在していて, 650°C でもまた $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 以外の準安定相が存在していることを考慮すると, 600°C から 650°C 周辺において FBB は非常に変化しやすくなり, 少しの温度変化でその構造を大きく変えることが示唆される.

4 まとめ

Borax の結晶構造は温度上昇に伴って b 軸方向に膨張するが, borax を構成する FBB は, 温度によってほとんど変化しないことが判明した. また, borax が高温下で完全に無水化されることで, FBB が変化し, エネルギー的に不安定な状態に変化する. これにより, FBB が他の構造に変化しやすくなり, ホウ酸塩鉱物の多様性につながる可能性がある.

謝辞

実験では, KEK IMSS の奥山 大輔さんには大変お世話になりました. ここに感謝致します.

* kyono@geol.tsukuba.ac.jp