

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

西保 亘, 興野 純*

筑波大学生命環境系

〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

Wataru NISHIYASU and Atsushi KYONO*

Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba,
1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 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[1]。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[2]。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[3]、原始マントルのおよそ 100 倍近くの濃集が起こっている。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 $213 \sim 287 \mu\text{g/g}$ まで上昇している[4,5]。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[6]。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 ホウ酸塩の灰礫石 (colemanite), Na-Ca ホウ酸塩のウレキサイト (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[7,8]。ホウ酸塩鉱物は、人類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[6]。

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[9]。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 Tincalcayu 鉱床、トルコの Kirka 鉱床である[10]。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[11,12]。

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、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として実験を行った。

2 実験

本研究では、実験試薬として購入した borax (四ほう酸二ナトリウム十水和物、純度 > 99.5 %, 関東化学株式会社) を用いた。

熱重量・示唆熱分析 (TG-DTA) は筑波大学研究基盤総合センター分析部門内の示唆熱天秤 (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、不活性ガスとしてアルゴンを 200 ml/min の流量でフローしながら、 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ から $800 \text{ }^\circ\text{C}$ までの $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱した。

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の BL-8B にある大型二次元

ImagingPlate 検出器を備えた回折計を使用した。ビームエネルギーは 18 keV とした。NIST 標準試料である CeO_2 を用いた X 線の波長校正の結果、実験に使用した波長は $\lambda = 0.6840 \text{ \AA}$ 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（株式会社 TOHO）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、測定データは PDIndexer ソフトウェア[13]を用いてピークフィッティングによる格子定数の精密化を行った。

放射光粉末 ex situ 高温 X 線回折は、borax をメノウ乳鉢で粉末にしてアルミナるつぼに入れ、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 刻みとした。

放射光粉末 in situ 高温 X 線回折は、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 リンデンマンガラスキャピラリー（株式会社 TOHO）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。

3 結果および考察

Borax の熱分析 TG-DTA の結果を図 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。

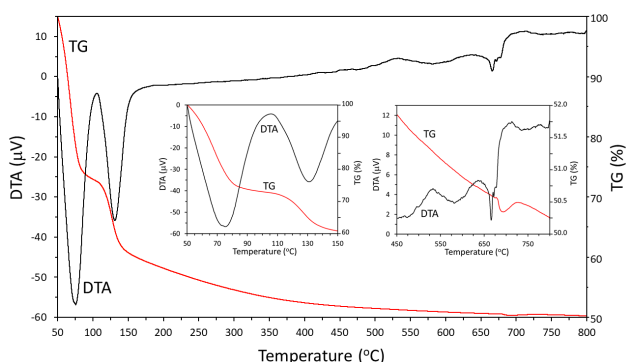


図 1 : TG-DTA 結果

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 tincalconite $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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、tincalconite から $3\text{H}_2\text{O}$ が脱水 (borax から $8\text{H}_2\text{O}$ 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。

放射光粉末 ex situ 高温 X 線回折測定の結果を図 2 に示す。Borax は相対湿度 60 % のもと、 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ の温度で tincalconite に可逆的に相転移することが知られている[14]。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。

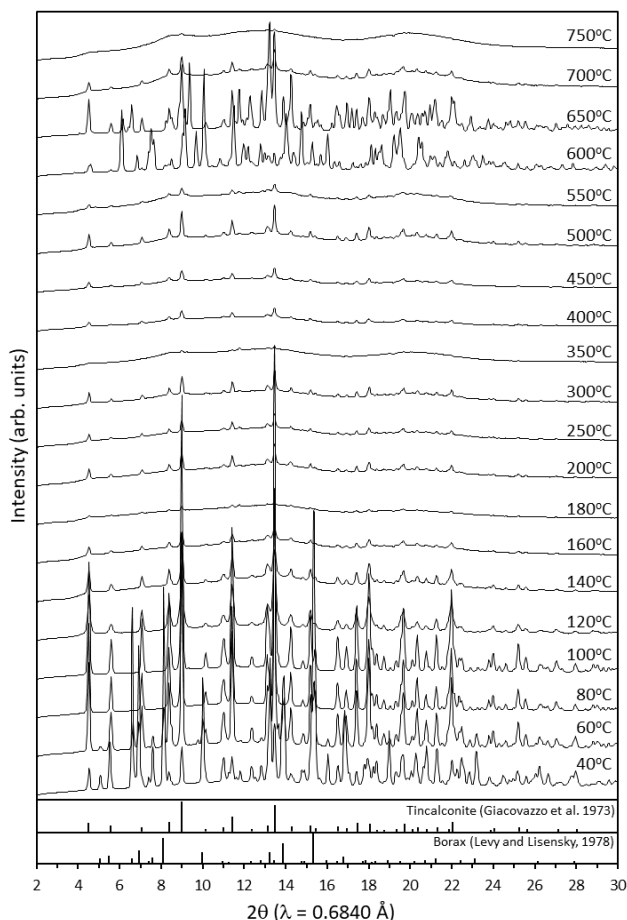


図 2 : 放射光粉末 ex situ 高温 X 線回折測定

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 までに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, tinalconite が脱水分解後, tinalconite 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[15]. 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[15]. 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.

放射光粉末 in situ 高温 X 線回折測定の結果を図 3 に示す. 30 °C では borax の回折パターンを示した. 前述の TG-DTA 分析の結果では, 50 °C から質量減少を示していたことから, borax から tinalconite への相転移は 50 °C 付近から始まっている. 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.

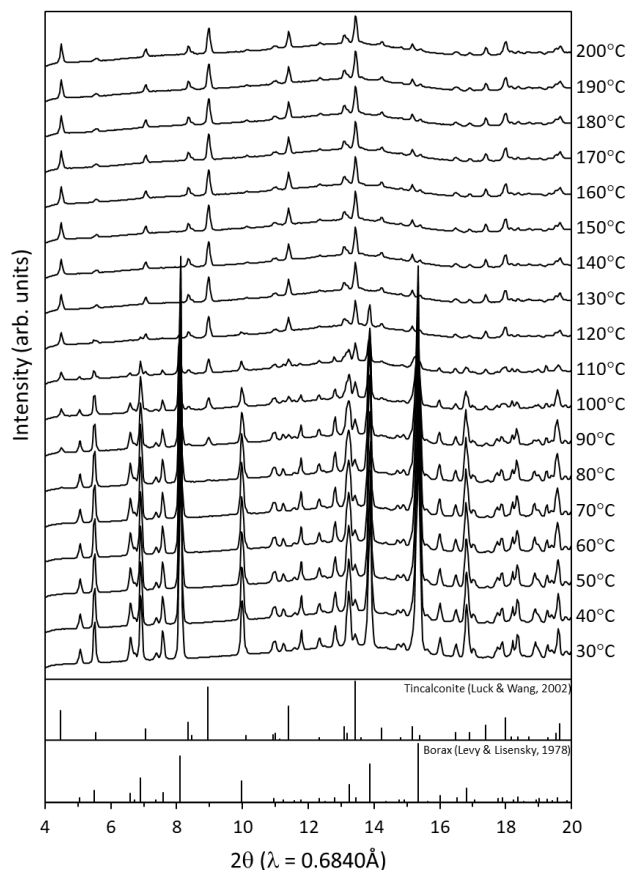


図 3 : 放射光粉末 in situ 高温 X 線回折測定

TG-DTA 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 TG-

DTA 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の方が borax の脱水が起こり難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 tinalconite 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 tinalconite 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.

4 まとめ

本研究では, borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) に対して, 高温環境における FBB の変化と相変化の関係性について調べた. 実験の結果, borax の FBB は 600 °C の高温で変化し, 650 °C でさらに別の FBB に変化した. また, これらの FBB はエネルギー的に不安定な配置であることが分かった. したがって, 高温環境ではホウ酸塩の FBB が変化しやすい配置になるため, 高温環境で新しいホウ酸塩鉱物は生成される可能性が高い.

参考文献

- [1] T. Tsukuba et al., PF Highlights 2017, 12 (2022).
- [2] I. Oho and S. Sakura, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 10101 (2021).
- [1] E. Anders and M. Ebihara, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2363 (1982).
- [2] H.R. Marschall et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **207**, 102 (2017).
- [3] R.L. Rudnick and S. Gao, *The Crust. Treatise on Geochemistry*, **4**, 1 (2014).
- [4] A. Stilling et al., *Can. Mineral.* **44**, 599 (2006).
- [5] W. Simmons et al., *Can. Mineral.* **54**, 1052 (2016).
- [6] E.S. Grew, *Elem.* **13**, 225 (2017).
- [7] C. Helvacı and M.R. Palmer, *Elem.* **13**, 249 (2017).
- [8] 山岡香子, *資源地質*, **64**, 117 (2014).
- [9] F.C. Hawthorne et al., *Rev. Mineral. Geochem.* **33**, 41 (1996).
- [10] R.B. Kistler and C. Helvacı, *Industrial Minerals and Rocks*. 6th editions. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, Colorado, pp 171 (1994).
- [11] A.S. Kanishcheva et al., *Russ. J. Inorg. Chem.* **49**, 919 (2004).
- [12] M. Fofanova et al., *Z. Kristallogr.* **228**, 520 (2013).
- [13] Y. Seto et al., *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **20**, 269 (2010)
- [14] C.L. Christ and R.M. Garrels, *Am. J. Sci.* **257**, 516 (1959).
- [15] H. Li and J. Liang, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 470 (1995).

* kyono@geol.tsukuba.ac.jp