

令和元年6月4日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21682

研究課題名(和文) マルチ同位体分析による次世代型リチウム鉱床の成因と同位体分別に関する研究

研究課題名(英文) Studies on ore genesis of Li deposits and isotopic fractionation by isotope analysis of multi-elements

研究代表者

荒岡 大輔 (ARAOKA, DAISUKE)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・地質調査総合センター・研究員

研究者番号：60738318

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：まず、当該研究を進める上で不可欠な、新しい安定同位体分析手法を確立した。そして、様々な地球表層環境から採取した水試料のLi, Mg, Sr安定同位体分析を行い、それらの同位体比の変動の仕方や要因について明らかにしてきた。この知見を実際のリチウム鉱床から採取した試料に応用することで、資源として有用なリチウム鉱床の鉱液は、高温の水-岩石反応の結果、低いLiおよびMg同位体比を持つ傾向にあることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レアメタルの一つであるLiは二次電池の普及により近年需要が急激に増加している鉱種であり、新たなLi鉱床の探査・開発が重要となっている。今回の結果は、Li鉱床から採取した試料の安定同位体比により、鉱床の有用性がある程度評価できる可能性を示すことができた。今後は採取済みの試料について追加の同位体比分析を行い、上記仮説をさらに検証していく予定である。

研究成果の概要(英文)：For rapid purification of multi-elements for stable isotope analysis, I developed new procedure using borate fusion and an ion chromatography system. Then, Li, Mg, and Sr isotopic compositions in water samples from various reservoirs were determined using developed systems, which revealed variations and factors of changes in those isotopic ratios. Finally, these facts were applied to the isotopic compositions in the samples from Li deposits. The results indicated that economically-important ore-forming fluid in the deposits probably had low Li and Mg isotopic compositions due to the water-rock interaction at high temperature condition.

研究分野：同位体地球化学、鉱床学

キーワード：リチウム鉱床 安定同位体比 鉱床成因 同位体分別 地熱かん水 リチウム同位体 マグネシウム同位体 ストロントリウム同位体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

国が定めるレアメタルの一つであるリチウム(Li)は、Li イオン二次電池の普及により近年需要が急激に増加している。一方、Li の生産は生産量上位 3 カ国で約 9 割を占めており、Li 資源の約 6 割が南米の塩湖に存在するなど、生産国の偏りや資源の偏在性から供給安定性に不安がある(e.g. Gruber et al., 2011)。電気自動車等の大型バッテリー用としてLi の需要は今後も増加することが確実なため、偏在性の高い塩湖かん水やペグマタイトといった従来型以外の、粘土や地熱かん水といった次世代型Li 鉱床についての探査・開発が重要となっている。鉱床の成因や形成メカニズムは鉱床探査をする上で必須であるが、従来型と異なり次世代型のLi 鉱床はほとんど研究されていない(荒岡, 2015)。

塩湖におけるLi 鉱床の成因は、塩湖の蒸発岩やかん水中の元素濃度組成などから議論されているが、蒸発や鉱物沈殿過程で元素組成は変化してしまうため、鉱床成因に関する間接指標としては不十分であった(e.g. Risacher et al., 2003)。そこで申請者はLi 同位体比に着目した。Li は6と7の2つの安定同位体を持ち、その相対質量差の大きさから、変質や風化等の水を介してLi が動く際に大きな同位体分別が起こる。また、鉱床内に流入したLi の同位体比情報は最終沈殿物である蒸発岩や粘土に保持される。同位体比の範囲はリザーバごとに大きく異なることから、Li 鉱床の成因解明にLi 同位体比が有効であると考えた(Araoka et al., 2014)。また、火山灰や基盤岩の地層から放射年代による絶対年代の決定が可能なることから、正確な年代軸を含む鉱床形成史を明らかにできる。さらに、様々な元素の同位体を組み合わせることで鉱床形成条件をより一層制約することができると考えた。

さらに、鉱物組み合わせなどが明らかな鉱石試料を用いることで、鉱床内での鉱物や流体の違いを同位体から制約するだけでなく、水-岩石反応における鉱物ごとの各元素の同位体分別係数を定量的に決定できる。また、地熱かん水型鉱床では、地熱水の温度は孔により 100 未満から 300 超と幅広い。そのため、水-岩石反応における温度ごとの同位体分別係数を定量的に決定できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、アメリカ・地熱かん水型などの次世代型Li 鉱床を対象に、鉱床内の各鉱物・地層にLi 等の各種同位体比と絶対年代分析を適用することで、(1)鉱床の成因・形成メカニズムや形成史を明らかにするとともに、(2)様々な鉱物・反応温度における各元素の同位体分別係数を決定する。

### 3. 研究の方法

まず、当研究課題を進める上で基礎となる、新しい元素(Li、Mg、Ca、Sr など)の安定同位体比分析手法の開発を行う。また、Li 鉱床であるアメリカ・ソルトンシーの地熱かん水などを対象に、鉱液試料だけでなく、露頭や掘削コアの各地層から岩石試料を採取する。採取試料の鉱物同定および元素・同位体分析を行い、基盤岩や火山灰のジルコンのU-Pb年代と組み合わせ、鉱床の成因・形成メカニズム・形成史を明らかにする。また、本研究で得られた様々な鉱物・温度条件下の各元素の同位体分別係数と、先行研究を合わせて、鉱物・温度による同位体の挙動をまとめ、軽金属元素同位体を水-岩石反応の新しい指標として確立する。

### 4. 研究成果

新しい安定同位体分析手法の立ち上げに関しては、国内ではほとんど研究例のないLi やMgといった軽金属元素の同位体分析手法を申請者のラボで立ち上げ、標準試料を用いて正確な分析が行えることを確かめた。また、イオンクロマトグラフィとフラクションコレクタを用いて、溶液試料における迅速なLi、Mg、Sr 同位体分析用元素分離システムを確立した(発表論文)。さらに、固体試料においては、ホウ酸塩溶融を用いた簡便な元素分離システムを開発し、その有用性を地球化学標準物質を用いて検証した(図1、発表論文)。

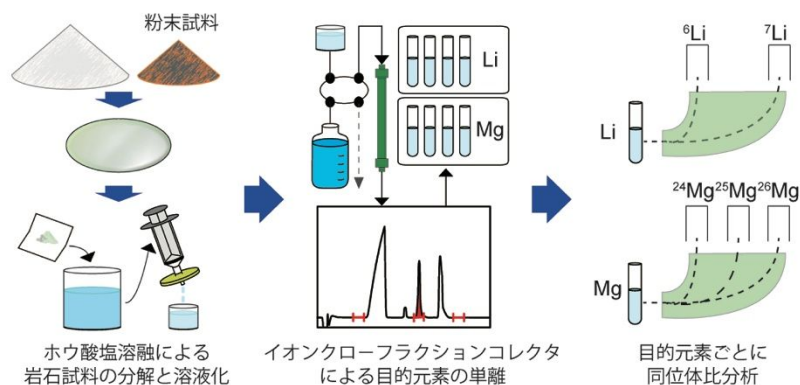


図1 開発した固体試料の同位体分析のための簡便な元素分離システム

研究対象とするLi 鉱床に関しては、研究当初はアメリカ・ソルトンシーの地熱かん水と、トルコ・ホウ酸塩鉱床のLi に富んだ粘土層を考えていたが、情勢不安などもありトルコに関してはアクセス困難であった。そのため、アルゼンチン北西部の複数の塩湖域において野外調査を実施し、蒸発岩試料や、火山岩試料、河川水試料を採取した。これらの試料に関しては、現在

までに鉱物同定や元素組成分析を実施しており、今後は同位体比分析を進めていく予定である。また、熱水などの高温環境から天水などの低温環境での鉱床内における同位体変動を理解すべく、母岩や噴出温度が明らかな海底熱水試料や、世界の大河川域から採取した河川水・地下水試料の同位体分析を行った。この結果は、水-岩石反応における同位体比の挙動や、変動要因を理解するだけでなく、正確な同位体分別係数を見積もるのにも役立つ基礎情報となった（発表論文 および ）。

アメリカ・ソルトンシーの地熱かん水試料に関しては、Li、Mg、Sr 同位体分析を行った。その結果、高温でのかん水と母岩の反応により、Li 同位体比は岩石の値に近くなる一方、Mg 同位体比は低い値をとることがわかった。また、Sr 同位体比に関しては、ソースの情報を反映しているであろうことが明らかになった。これらは、上記の海底熱水試料においても同様の結果が得られていることから、ある程度高温の熱水環境下では同様の傾向が得られることがわかる。Li の固相から液相への移動は反応温度に強く依存しており、特に 200 度以上では大量のリチウムが流体へと溶出することが知られている(e.g. You et al., 1996)。また、経済的に有用なかん水型 Li 鉱床の多くは地熱地帯に近接していることから、鉱床の形成には熱水の存在が重要であることが伺える(荒岡, 2015)。今回の結果は、経済的に重要な Li 鉱床の鉱液は、高温の水-岩石反応を経た結果として特徴的な同位体比をもつことから、複数の同位体指標によって Li 鉱床の資源ポテンシャルをある程度見積もることが可能なことを示唆している。今後は、アルゼンチンの塩湖から得られた試料に関して同位体比分析を進めていき、上記の仮説を更に検証していく予定である。

#### <引用文献>

- Araoka, D., Kawahata, H., Takagi, T., Watanabe, Y., Nishimura, K. and Nishio, Y., Lithium and strontium isotopic systematics in playas in Nevada, USA: constraints on the origin of lithium, *Miner. Depos.*, vol. 49, 2014, pp. 371-379.
- 荒岡大輔、リチウム資源 各鉱床タイプの概要とリチウム同位体による成因論、*岩石鉱物科学*、44 巻、2015、259 - 270.
- Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Kesler, S. E., Everson, M. P. and Wallington, T. J., Global lithium availability, *J. Ind. Ecol.*, vol. 15, 2011, pp. 760-775.
- Risacher, F., Alonso, H. and Salazar, C., The origin of brines and salts in Chilean salars: a hydrochemical review, *Earth Sci. Rev.*, vol. 63, 2003, pp. 249-293.
- You, C. F., Castillo, P. R., Gieskes, J. M., Chan, L. H. and Spivack, A. J., Trace element behavior in hydrothermal experiments: implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones, *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 140, 1996, pp. 41-52.

#### 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 11 件)

- Daisuke Araoka and Toshihiro Yoshimura、Rapid purification of alkali and alkaline-earth elements for isotope analysis ( ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{26}\text{Mg}$ ,  ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ , and  ${}^{88}\text{Sr}$ ) of rock samples using borate fusion followed by ion chromatography with a fraction collector system, *Analytical Sciences*、査読有、in press  
DOI: 10.2116/analsci.18P509
- Toshihiro Yoshimura, Daisuke Araoka, Yusuke Tamenori, Junichiro Kuroda, Hodaka Kawahata, and Naohiko Ohkouchi、Lithium, magnesium, and sulfur purification from seawater using an ion chromatograph with a fraction collector system for stable isotope measurements, *Journal of Chromatography A*、査読有、vol. 1531、2018、pp. 157-162  
DOI: 10.1016/j.chroma.2017.11.052
- Takuya Manaka, Daisuke Araoka, Toshihiro Yoshimura, H.M. Zakir Hossain, Atsushi Suzuki, Yoshiro Nishio, and Hodaka Kawahata、Downstream and seasonal changes of lithium isotope ratios in the Ganges-Brahmaputra river system、*Geochemistry Geophysics Geosystems*、査読有、vol. 18、2017、pp. 3003-3015  
DOI: 10.1002/2016GC006738
- Daisuke Araoka, Yoshiro Nishio, Toshitaka Gamo, Kyoko Yamaoka, and Hodaka Kawahata、Lithium isotopic systematics of submarine vent fluids from arc and back-arc hydrothermal systems in the western Pacific、*Geochemistry Geophysics Geosystems*、査読有、vol. 17、2016、pp. 3835-3853  
DOI: 10.1002/2016GC006355
- 荒岡大輔、昆慶明、江島輝美、SHRIMP によるジルコン U-Pb 年代測定：試料調整法及び標準試料測定結果、査読有、vol. 67、2016、pp. 59-65  
DOI: 10.9795/bullgsj.67.59

[学会発表](計 6 件)

荒岡大輔, 吉村寿紘、アルカリ金属・アルカリ土類金属元素の安定同位体比分析のための簡便な前処理手法の開発、日本地球化学会、2018

Daisuke Araoka, Key role in the formation of lithium-rich brine deposits: A constraints from lithium isotope ratios, International Association on the Genesis of Ore Deposits (IAGOD)、2018

荒岡大輔, 吉村寿紘, 星野美保子, 昆慶明, 児玉信介, George J. Simandl, Suzanne Paradis, Craig Green、炭酸塩胚胎レアアース鉱床のマグネシウム同位体比は何を記録しているか?、日本地球惑星科学連合、2018

荒岡大輔, 吉村寿紘、ホウ酸塩溶融およびイオンクロマトグラフィーを用いた同位体分析のための岩石試料からの元素分離手法の検討、日本地球化学会、2017

荒岡大輔、リチウム資源の現状と今後の動向、アドバンスト・バッテリー技術研究会、2017