

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13623

研究課題名（和文）イオン吸着型鉱床におけるレアアース吸着鉱物についての研究

研究課題名（英文）A study of minerals adsorbing rare earth elements in ion adsorption type ore

研究代表者

向井 広樹（MUKAI, Hiroki）

筑波大学・生命環境系・助教

研究者番号：80817289

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）：本研究では中国イオン吸着型レアアース鉱床の解析およびレアアースの吸脱着実験を行った。鉱石についての観察・分析の結果、鉱石中のカオリナイト質の粒子が高いレアアース濃度を示すことがわかった。さらにこのカオリナイト質粒子がカオリナイトのほか赤鉄鉱およびイライトによって構成されており、これらの鉱物の中で特にイライトにレアアースが濃集していることが明らかとなった。また鉱石についての電解質溶液を用いた脱離実験において、レアアースは粘土鉱物の構造中に組み込まれた内圏錯体も一部形成していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでイオン吸着型鉱床において、レアアースはカオリナイトやハロイサイトといった粘土鉱物に吸着されていると推定されてきたが、鉱床においてレアアースの濃度は比較的低いため、実際にはどのような鉱物に吸着されているのかよくわかっていなかった。本研究において電子顕微鏡の他、レーザーアブレーションICP質量分析（LA-ICP-MS）法および高解像度高感度二次イオン質量分析（Nano-SIMS）等の多様な手法を用いることによって、鉱石中のレアアースがイライトによく濃集していることをはじめて直接的に観察することができた。この結果は鉱床の形成過程についての理解や今後の鉱床の探査にも資するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, an ion-adsorption rare earth ore of China was analyzed, and adsorption and desorption experiments of rare earth elements were conducted. The analyses of the ore showed that the kaolinitic particles composed of kaolinite, hematite and illite have a high concentrations of rare earth elements. Further, it was clarified that rare earth elements were particularly concentrated in illite in the kaolinitic particles. In the desorption experiments using an electrolyte solution, it was suggested that rare earth elements partially formed an inner-sphere complex on the kaolinitic particles.

研究分野：粘土鉱物学

キーワード：レアアース イオン吸着型鉱床 電子顕微鏡 LA-ICP-MS Nano-SIMS

1. 研究開始当初の背景

レアアース(希土類元素)は素材原料に添加して用いることで特殊な磁気特性や光学的特性等を発揮することから先端産業において欠かせない資源となっている。例えばネオジム(Nd)は強い磁力をもつ永久磁石としてハードディスクドライブや携帯電話などに幅広く用いられている。ハイブリッド自動車や電気自動車などにおいてもレアアースは多く使用されており、今後も必要とされる資源と考えられている。

レアアースを供給する鉱床型の一つであるイオン吸着型鉱床は、特に中国南部を中心に存在しており、レアアースはカオリナイト、ハロイサイトといった粘土鉱物に吸着されていると推定されている。しかし鉱床においてレアアースは140~2000 ppm程度と濃度が比較的低いこともあり、それが実際にはどのような鉱物であるのか電子顕微鏡等によって直接観察・特定された例がないためよくわかっていない。また、レアアースが土壌中において局在しているのかあるいはかなり均質に存在しているのかということや、それぞれのレアアースが各鉱物にどの程度含まれているのかといったことについても不明である。さらにレアアースは主に鉱物表面に電気的に吸着していると考えられているが、個々の鉱物におけるレアアースの存在状態についても実際にはよくわかっていない。これらについて明らかにするために実際のイオン吸着鉱床について詳細に解析を行うことに加えて、レアアースが濃集している鉱物のレアアース吸脱着能について実験的に調べることによって土壌における鉱物組成がレアアース鉱床としての品位にどのように影響するのかということやレアアースの風化花崗岩体における挙動について理解する上での基礎となるデータが得られると期待された。

2. 研究の目的

本研究では、イオン吸着型鉱床について直接観察および詳細な分析を行うことによってレアアースが濃集している鉱物の特定を行い、さらに特定された鉱物のレアアース吸脱着特性について実験的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

試料として、中国(Dingnan County, Jiangxi Province)で採取された実際のイオン吸着鉱の試料を用いる。まず粉末X線回折によって、鉱石のおおよその鉱物組成について調べる。そして鉱石から研磨片試料を作製し、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光法(SEM/EDS)によって試料の観察・分析を行う。どのような鉱物が存在しているのか詳細に観察を行うとともに薄片中で位置を特定しておく。そしてレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法(LA-ICP-MS)によって、SEMで位置特定された各鉱物相のレアアースについて測定し、レアアースが濃集した鉱物を特定する。さらに特定された鉱物について、高い空間分解能を持つ透過型電子顕微鏡(TEM)、走査透過型電子顕微鏡(STEM)および高解像度高感度二次イオン質量分析装置(Nano-SIMS)を用いて詳細に観察・分析を行い、1つの鉱物粒子中でのどのようにレアアースが分布しているのかについても明らかにする。

吸脱着実験については、実イオン吸着鉱およびその解析で特定されたレアアースが濃集した鉱物と同様の試料を用意する。レアアースの吸脱着についての測定はICP-MSで行う。用意した各試料についてそれぞれのレアアースの溶液で吸着実験を行い、濃度やpH、イオン強度の影響についても調べ、さらにこれらのレアアースを吸着させた試料について脱離実験を行う。

4. 研究成果

中国で採取された実イオン吸着鉱について、粉末X線回折、電子顕微鏡の他、LA-ICP-MS法およびNano-SIMS等の多様な手法を用いて解析を行った。まず粉末X線回折の結果から、鉱石試料が主に石英、カリ長石、カオリナイトによって構成されていることが示唆された。そしてSEM-EDSおよびLA-ICP-MSを組み合わせることで研磨片試料の観察・分析を行った結果、鉱石中のカオリナイト質の粒子および雲母質の粒子が特に高いレアアース濃度を持つことが明らかとなった。粉末X線回折やSEMによる観察の結果から、このうちカオリナイト質の粒子の存在度が高いと考えられ、鉱床においてレアアースは主にこのカオリナイト質粒子に含まれていることが示された。次にこのカオリナイト質粒子につい

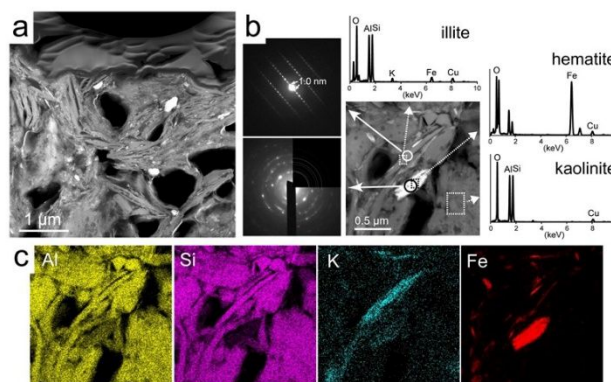


図1. TEMにおけるカオリナイト質粒子の観察・分析結果。(a) カオリナイト質粒子の高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)像。(b)カオリナイト質粒子から得られた電子回折像とEDSスペクトル。(c) カオリナイト質粒子についてのSTEM-EDSによる元素マッピング。

このカオリナイト質粒子に含まれていることが示された。次にこのカオリナイト質粒子につい

て、TEM/STEM-EDS を用いてさらに詳細に観察・分析を行った。その結果、このカオリナイト質粒子はカオリナイトに加えて赤鉄鉱およびイライトによって構成されていることが分かった(図1)。さらに Nano-SIMS によって元素マッピングを測定した結果、これらの鉱物の中で特にイライトにレアアースが濃集していることが明らかとなった(図2)。これまで、イオン吸着鉱物についての先行研究では、カオリナイト、ハロイサイトが主にレアアースを吸着していると考えられてきたが、本研究においてイライトも鉱床の形成に寄与していることを示唆することができた。

また鉱石についての電解質溶液を用いた脱離実験において、レアアースは粘土鉱物表面に吸着された外圈錯体となっているだけでなく、構造中に組み込まれた内圈錯体も一部形成していることが示唆された。また多様な粘土鉱物を用いて吸着実験を行い、それぞれの粘土鉱物のレアアース吸脱着能の差異についても調べている。

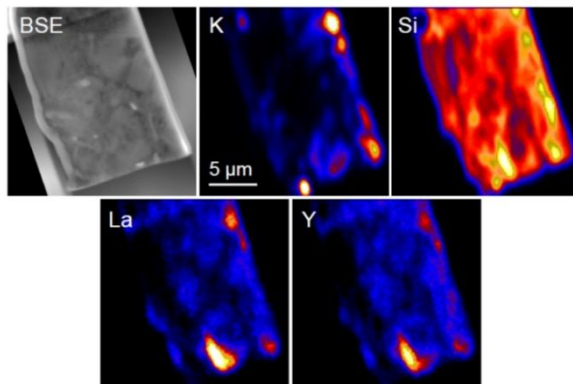


図2. カオリナイト質粒子の反射電子(BSE)像とNano-SIMSによる元素マッピングの結果。

構造中に組み込まれた内圈錯体も一部形成している

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mukai Hiroki, Kon Yoshiaki, Sanematsu Kenzo, Takahashi Yoshio, Ito Motoo	4. 巻 10
2. 論文標題 Microscopic analyses of weathered granite in ion-adsorption rare earth deposit of Jianxi Province, China	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-76981-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hiroki Mukai, Yoshiaki Kon, Kenzo Sanematsu, Yoshio Takahashi, Motoo Ito
2. 発表標題 Microscopic study on rare earth elements in ion-adsorption type ore of China
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Mukai, Yoshiaki Kon, Kenzo Sanematsu, Yoshio Takahashi, Motoo Ito
2. 発表標題 Microscopic analyses of weathered granite soil in ion adsorption rare earth ore of China
3. 学会等名 Goldschmidt 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 向井広樹, 昆慶明, 実松健造
2. 発表標題 イオン吸着型鉱床におけるレアアース吸着鉱物についての研究
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 向井広樹, 昆慶明, 実松健造
2. 発表標題 イオン吸着型鉛床における 希土類元素吸着鉛物についての顕微解析
3. 学会等名 日本鉛物科学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------