

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25871193

研究課題名(和文)重希土類資源として最適な難溶性鉱物の資源評価法の開発

研究課題名(英文)Development of potential evaluation method of insoluble minerals suitable for HREE resources

研究代表者

星野 美保子(Hoshino, Mihoko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・主任研究員

研究者番号：10549885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：世界各地のアルカリ火成岩に多量に含まれるジルコンなどの鉱物が、金属資源として重要な重希土類元素(HREE)を多量に含有することは古くから知られていたが、風化や変質に強く分解しにくい鉱物(難溶性鉱物)であるため、これまで資源開発の対象にはなっていなかった。そこで、本研究では、主要なHREE鉱床に産出するHREE含有難溶性鉱物に対して、粉末X線回折を用いた結晶性の評価とHREEの抽出試験を行うことにより、結晶性が著しく低下した鉱物からは、簡単な酸処理でHREEをほぼ100%抽出できることが判明した。本研究では、難溶性鉱物の簡単な結晶性の評価により、HREE資源として最適な鉱物の評価法を提案できた。

研究成果の概要(英文)：Insoluble minerals such as zircon contained in alkaline rocks in the whole world include high heavy rare earth elements (HREE). However, they, generally being a heavy mineral and being resistant to chemical decomposition and erosion, have been not used as HREE resources. In this study, we carried out evaluation of crystallinity by powder X-ray diffraction analysis and HREE leaching experiments by using dilute hydrochloric acid for insoluble minerals like zircon, fergusonite and mosandrite from major HREE deposits. Almost 100 % HREE from the insoluble minerals showing low crystallinity were leached. In this study, we presented characteristics of insoluble minerals suitable for HREE resources by using their simple crystallinity evaluation.

研究分野：鉱物学・鉱床学・結晶学

キーワード：重希土類資源 アルカリ岩 資源評価 難溶性鉱物

## 1. 研究開始当初の背景

希土類元素(REE: La-Lu, Y, Sc)は電子材料や電気機器、医療機器の材料として必要不可欠な元素だが、日本で消費されるREE資源のほぼ全ては中国からの輸入に依存している。しかし、最近の中国国内での需要拡大に伴う価格高騰や輸出規制によりその安定供給がますます危ぶまれている。REEは、地球化学的な性質の違いにより、軽希土類(LREE: La-Eu)と重希土類(HREE: Y, Sc, Gd-Lu)に分けられる。特に、HREE (Dy, Tb, Y)は、ハイブリット自動車や電気自動車などの日本の最先端技術に必須の元素であることから、早急な資源開発が必要である。LREEは中国以外にもカーボナタイト鉱床など様々なタイプの鉱床から生産可能であるが、HREEの供給源は中国南部のイオン吸着型鉱床にほぼ限定されている。イオン吸着型鉱床のHREEは、粘土鉱物などの表面に吸着しており、電解質溶液でイオン交換することによって非常に低コストで回収できるという利点がある。そのため、中国以外にもHREE鉱床は数多く存在するが、コスト面で競合できないというのがHREE資源開発の現状である。そのため、HREE資源として利用可能な鉱物の資源評価法の提案が望まれている。

## 2. 研究の目的

イオン吸着型鉱床以外のHREE鉱床の大部分は、閃長岩などのアルカリ火成岩に付随して形成されており、世界各地で資源探査が進められている(図1)。これらの鉱床には、HREE

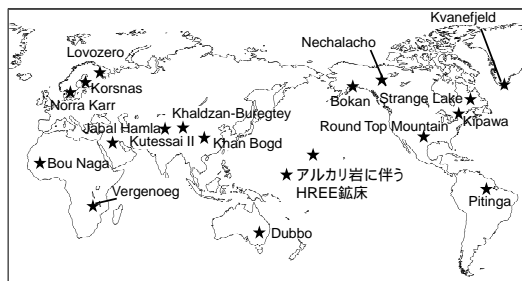


図1 現在進行中のアルカリ岩に伴う重希土類(HREE)資源開発プロジェクト

含有鉱物として、ジルコン $[(Zr,HREE)SiO_4]$ 、フェルグソン石 $(HREENbO_4)$ 、エルピダイト $[Na_2(Zr,HREE)Si_6O_{15} \cdot 3H_2O]$ 、ユージアル石 $[Na_4(Ca)_2(Fe,Mn,HREE)ZrSi_8O_{22}(OH,Cl)_2]$ 、モサンドライト $[Na(Na,Ca)_2(Ca,HREE)_4(Ti,Nb,Zr)(Si_2O_7)_2(O,F)_2F_3]$ などが大量に産出する(図2)。これらの鉱物は酸やアルカリに対して難溶性であり、低コストでHREEを抽出することが出来ないため、資源鉱物としての利用価値は低いと考えられてきた。そのため、このようなHREE含有難溶性鉱物に対する溶解や抽出実験に関するデータは極めて乏しく、中国以外のHREE鉱床を開発するにあたり、大きな障害になっている。このような国内外の研究動向を踏まえて、本研究課題では、アルカリ岩HREE鉱床の資源開発に必要な基礎データである難溶性鉱物の化学組成・結晶性の定量分析とHREE抽出実験の

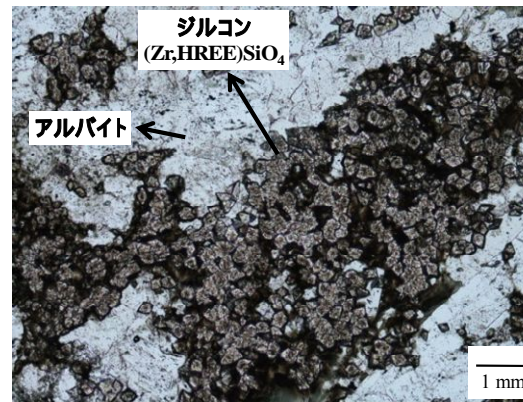


図2 カナダ Nechalacho 鉱床に産出するHREE含有ジルコンの群集

結果を合わせて、HREE含有難溶性鉱物から低コストで有用金属元素を抽出し、実用的な資源として活用するための資源評価法を確立することを目的とした。

## 3. 研究の方法

HREE資源として最適な難溶性鉱物の資源評価法の開発を目指して、重希土類鉱床として有望なカナダのNechalacho鉱床、Kipawa鉱床、サウジアラビアのJabal Hamla鉱床、モンゴルのKhan Bogd鉱床(計4鉱床)に産出するジルコン、フェルグソン石、エルピダイト、ユージアル石、モサンドライト(計5鉱物種)に対して、EPMA-WDSとLA-ICP-MSを用いたHREE含有量の決定、粉末X線回折装置による結晶性の定量評価を行う。各地域に産出する上述の難溶性鉱物は、多様なHREE含有量と結晶性を示すことが予想される。それらの試料に対して、溶媒の種類(塩酸)と濃度(1~6 mol/l)、温度(25~250 °C)、抽出時間(10~100時間)を変えてHREE抽出実験を行い、HREE含有鉱物の化学組成・結晶性・REE抽出条件・REE回収率の関係を明らかにし、重希土類資源として最適な難溶性鉱物の資源評価法を開発する。

## 4. 研究成果

アルカリ火成岩に含まれているジルコンやユージアル石などの鉱物が資源として重要なHREEを多量に含有することは古くから知られていたが、風化や変質に強く分解しにくい難溶性鉱物であるため、これまで資源開発の対象となつてこなかった。しかし、研究代表者らの研究により、アルカリ火成作用に伴う熱水活動の過程で形成されたHREE含有ジルコンは、結晶性が著しく低下しており、簡単な酸処理でHREEをほぼ100%抽出できることが判明した。そこで、本研究では、モンゴルのKhan Bogdをはじめとする4鉱床から産出する難溶性鉱物に対して、EPMA-WDSとLA-ICP-MSを用いたHREE含有量の決定、粉末X線回折装置による結晶性の定量評価を行った。その結果として、フェルグソナイトとモサンドライトは、高

濃度の HREE を含有していることが判明した。粉末 X 線回折による結晶性の評価を行ったところ、すべての産地のフェルグソン石とモサンドライトは、ブロードな回折パターンを持ち、非常に低い結晶性であった。これらの鉱物に対して、1-6 mol/l の塩酸を用いた抽出試験を実施したところ、これらの鉱物からは、薄い塩酸(1mol/l)を用いて、150 で 30 時間加熱することで、簡単に HREE を抽出できることが判明した。これは、ジルコンとほぼ同様の傾向である。ジルコン、フェルグソン石、モサンドライト以外の難溶性鉱物中の HREE 含有量は、かなり低く結晶性に多様性がない。そのため、HREE 資源として有望な鉱物は、ジルコン、フェルグソン石、モサンドライトである。本研究では、X 線粉末回折を用いた難溶性鉱物の簡単な結晶性の評価により、HREE 資源として最適な鉱物の評価法を提案できた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

J. V. Staur, B.P. Calabria, M. Hoshino, S. Morita, Y. Seo, Y. Kon, T. Takagi, Y. Watanabe, M. Litshedzani, S. Foya, Flotation of rare earth minerals from silicate-hematite ore using tall oil fatty acid collector. *Mineral Engineering*, 査読有, 89, 2016, 52-62, DOI:10.1016/j.mineng.2016.01.004

T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka, M. Hoshino, Y. Kon, Y. Watanabe, Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands. *Separation and Purification Technology*, 査読有, 159, 2016, 157-160, DOI:10.1016/j.seppur.2016.01.008

D. Atencio, A.C.B. Neto, V.P. Pereira, Jose T.M.M. Ferron, M. Hoshino, T. Moriyama, Y. Watanabe, R. Miyawaki, Jose M.V. Coutinho, M.B. Andrade, K. Domanik, N.V. Chukanov, K. Momma, H. Hirano, M. Tsunematsu, Waimirite-(Y), orthorhombic YF<sub>3</sub>, a new mineral from the Pitinga mine, Presidente Figueiredo, Amazonas, Brazil and from Jabal Tawlah, Saudi Arabia: description and crystal structure, *Mineralogical Magazine*, 査読有, 79, 2015, 767-780, DOI: 10.1180/minmag.2015.079.3.18

大木達也、西尾佳宏、星野美保子、海底熱水鉱床の選鉱性に影響を及ぼす鉱物相

の形態的特徴、*Journal of MMIJ*, 査読有、131、2015、619-626、<http://ci.nii.ac.jp/naid/130005117330>

堀内悠、大野哲二、星野美保子、申基 澈、村上浩康、恒松麻衣子、渡辺寧、南アフリカ共和国における希土類資源地化学探査としてのアリ塚調査報告、*大分地質学会誌*、査読有、20、2014、38-45、<http://ci.nii.ac.jp/naid/40020553735>

Y. Horiuchi, T. Ohno, M. Hoshino, K.-C. Shin, H. Murakami, M. Tsunematsu, Y. Watanabe, Geochemical prospecting for rare earth elements using termite mound materials, *Mineralium Deposita*, 査読有, 49, 2014, 1013-1023, DOI: 10.1007/s00126-014-0550-3

T. Echigo, M. Hoshino, M. Kimata, M. Shimizu, T. Matsui, N. Nishida, Single crystal X-ray and electron microprobe study of Al/Si-disordered anorthite with low content of albite. *Z. Kristallogr.*, 査読有, 229, 2014, 435-449, DOI: 10.1515/zkri-2013-1713,

Y. Kon, M. Hoshino, K. Sanematsu, S. Morita, M. Tsunematsu, N. Okamoto, N. Yano, M. Tanaka, T. Takagi, Geochemical characteristics of apatite in heavy REE-rich deep-sea mud from Minami torishima area, Southeastern Japan, *Resource Geology*, 64, 47-57, DOI: 10.1111/rge.12026

[学会発表](計 19 件)

M. Hoshino, K. Sanematsu, Y. Watanabe, Potential of Apatite for Heavy Rare Earth Resource, *Rare Earths 2016*, 2016/06/09, 札幌

星野美保子、実松健造、渡辺寧、重希土類資源としてのアパタイトの可能性、*日本惑星科学連合 2016 年度連合大会*、2016/05/25、幕張

板野 敬太、飯塚 毅、星野美保子、日本島弧における花崗岩質岩石中モナザイトの化学組成、*日本惑星科学連合 2016 年度連合大会*、2016/05/22、幕張

M. Hoshino, R. Moritz, M. Ovtcharova, Y. Watanabe, J. Spangenberg, B. Putlitz, REE minealization of the Blockspruit fluorite prospect, Bushveld granitic Complex, South Africa: geochemical, mineralogical and fluid inclusion studies, *The 13th SGA biennial meeting*, 2015/08/26, Nancy

実松建造、星野美保子、珪長質火成活動に伴われる熱水における軽希土類と重希土類の分別、日本惑星科学連合 2015 年度連合大会、2015/05/25、幕張

越後拓也、西間木志野、星野美保子、木股三善、清水雅浩、齋藤静夫、西田憲正 佐渡島小木半島産玄武岩に含まれる灰長石巨晶とその包有物の鉱物化学的研究、日本鉱物科学会、2014/09/19、熊本

Y. Watanabe, M. Hoshino, H. Murakami, K. Sanematsu, Y. Kon, Y. Horiuchi, The role of earth science for the supply of rare earth elements, 1st European Rare Earth Resources Conference, 2014/09/05, Milos

T. Echigo, M. Hoshino, M. Kimata, M. Shimizu, T. Matsui, N. Nishida, Al/Si-disordered anorthite (An<sub>92.0</sub>Ab<sub>3.4</sub>) occurring in anorthite megacryst from Miyake-jima, Japan, General Meeting of the International Mineralogical Association, 2014/09/04, Sandton

Y. Watanabe, M. Hoshino, T. Moriyama Jabal Tawlah, a heavy REE-rich prospect in northwest Saudi Arabia, General Meeting of the International Mineralogical Association, 2014/09/03, Sandton

C. Pham-Ngoc, D. Ishiyama, T. Mizuta, T. Sugawara, M. Fukuyama, T.A. Tran, M. Hoshino, S. Taguchi, Accumulation of REE and Zr-bearing minerals by the metamorphic fluid in the Pb-Zn Na Son deposit, Northeast Vietnam, 資源地質学会第 64 回年会学術講演会、2014/06/27、東京

張銘・昆慶明・星野美保子・原淳子・杉田創、LA-ICP-MS による自然由来重金属類土壌汚染の評価、第 20 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、2014/06/19、和歌山

星野美保子、希土類鉱物の局所化学分析と結晶構造解析に基づく地殻内における希土類元素の動的挙動、第 31 回希土類討論会、2014/05/23、船堀

渡辺寧、星野美保子、堀内悠、佐賀県東松浦玄武岩に包有される希土類鉱物の成因、第 31 回希土類討論会、2014/05/22、船堀

渡辺寧・守山武・星野美保子・恒松麻衣

子、世界で最も Dy に富む希土類鉱床：ジャバルタウラ、第 31 回希土類討論会、2014/05/22、船堀

越後拓也、星野美保子、木股三善、清水雅浩、松井智彰、西田憲正、三宅島産灰長石巨晶中に見出された Al/Si 無秩序配列を持つ灰長石結晶：Al/Si 配列に与える不定比性の効果、日本惑星科学連合 2014 年度連合大会、2015/05/02、横浜

M. Zhang, M. Hoshino, M. Yoshikawa, J. Hara, H. Sugita, Leaching Properties of Naturally Occurring Heavy Metals from Soils, AGU meeting, 2014/12/19, San Francisco

M. Hoshino, Y. Watanabe, R. Moritz, M. Ovtcharova, J. Spangenberg, B. Putlitz, Magmatic, hydrothermal and weathering REE mineralization of the Blockspruit fluorite prospect, Bushveld granitic complex, South Africa, 12<sup>th</sup> Swiss Geoscience Meeting, 2014/11/22, Fribourg

張銘、星野美保子、原淳子、杉田創、吉川美穂、井本由香利、Leaching properties of naturally occurring heavy metals from the soils around abandoned metal mines、日本惑星科学連合 2014 年度連合大会、2014/04/30、横浜

昆慶明、SHIN Ki-cheoul、星野美保子、実松健造、岡本信行、矢野信彦、田中幹也、高木哲一、南鳥島沖深海底泥中に含有される高レアアース濃度アパタイトの起源、日本惑星科学連合 2014 年度連合大会、2014/04/28、横浜

〔図書〕(計 1 件)

M. Hoshino et al. Elsevier, REE mineralogy and resources, 2016, 49

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
<https://staff.aist.go.jp/hoshino-m/>

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

星野美保子 (HOSHINO, Mihoko)  
産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部  
門・主任研究員  
研究者番号：10549885