

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K21681

研究課題名（和文）新規重希土類資源としてのアパタイトの資源ポテンシャル評価

研究課題名（英文）Potential evaluation of apatite for heavy rare earth resource

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・地質調査総合センター・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） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではリン酸の生成過程の副産物としての希土類の回収を目指して、希土類の抽出および吸着試験を実施するためにBlockspruit鉱徴地をはじめとする5地域の希土類鉱石に産出するアパタイト選鉱物を作成した。それらの選鉱物に対して、REEの抽出および吸着試験を行ったところ、2Mの硫酸を使うことで7割程度の重希土類を回収できることが明らかとなった。これは、実際のリン酸の製造フローにほとんど影響せずアパタイトから副成分として重希土類が回収できることを意味し、重希土類資源としてアパタイトが非常に有望であることを示す結果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、超苦鉄質岩に伴われるアパタイトが重希土類を多量に含有し、そのようなアパタイトから希土類を抽出・回収できることが明らかとなった。これは、日本独自の重希土類供給ルートと希土類抽出技術の開発につながり、一部の国による重希土類資源の独占を事前に防ぐことを可能にする。また、アパタイトは世界各地のリン鉱床に大量に産出しており、新規の鉱山を開発することなく、環境負荷や鉱山開発費をはるかに低く抑えることができる。さらに、モナズ石のような希土類鉱物に比べて、重希土類含有アパタイトはU・Th含有量が極めて小さく、重希土類の抽出や精錬の副産物として発生する放射性廃棄物を減量することも出来る。

研究成果の概要（英文）：We produced apatite concentrates from 5 REE deposits including Blockspruit, Republic of South Africa in order to perform leaching and adsorbent experiments of REE. As results of REE leaching and adsorbent experiments for the concentrates, about 70 % of REE were recovered by using 2M sulfuric acid. This means that REE leaching as by-product from apatite concentrates hardly affect production flow of phosphoric acid and apatite great promise as HREE resources.

研究分野：鉱物学、鉱床学

キーワード：重希土類資源 アパタイト リン鉱石

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

希土類元素(REE: La-Lu, Y)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資源の大部分は中国からの輸入に依存している。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, Gd-Lu)に分けられる。REE磁石に大量に使用されるNdをはじめとするLREEは、近年アメリカやオーストラリアなどの鉱山から生産が開始され、新規鉱山の開発が進んでいる。しかし、HREE(Dy, Tb, Y)は、ハイブリット自動車などの日本の最先端技術に必須の元素であるが、今なお中国以外の鉱山からはほとんど生産されていない。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。研究代表者らの研究により、これまでHREE資源としては利用されてこなかったアパタイトが最大で10wt%のHREEを含有することが判明した。アパタイトは主として肥料用のリン酸として利用されており、世界各地で鉱山開発が進められ、その資源量は3000億トンと膨大である。リン酸を生産する過程の副産物としてHREEを回収できれば、HREE資源問題の解決の突破口となる。

2. 研究の目的

肥料用のリン酸の主原料であるのアパタイトは、非常に結晶構造の許容性が高く、REEを数百から数千 ppm 程度含有することが古くから知られている。リン鉱床は、堆積性、火成作用、グアノなどの海洋島鉱床に分けられ、世界各地に分布しており(図1)、その資源量は3000億トンと膨大である(USGS, 2014)。堆積性と海洋島リン鉱床の主成分鉱物は、フランコライトという炭酸を含有したアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$)であるが、火成作用起源のリン鉱床は、フッ素アパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ を主成分とする。前者は、HREEを多く

ても数十 ppm 程度しか含まないが、後者は、平均して数千 ppm 程度含有する。そのため、火成作用起源のリン(アパタイト)鉱床から、リン酸の副産物として HREE を効率的に回収できれば、HREE 資源問題を一気に打開できる。しかし、世界各地に存在するリン鉱床のアパタイトの HREE 含有量などの基本的な資源ポテンシャルは、わかっていない。また、アパタイト鉱石を硫酸で処理し、リン酸を生産する過程で

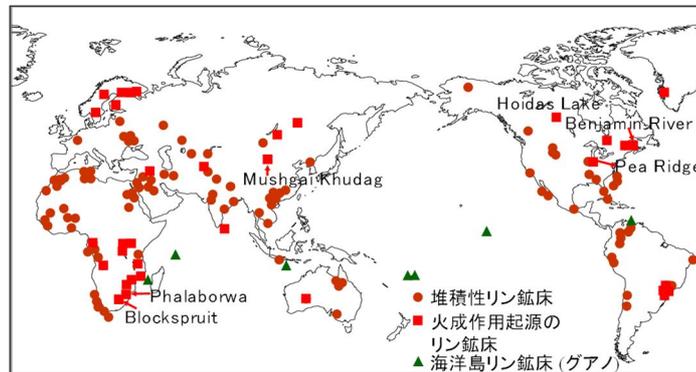


図1 世界各地に分布するリン(アパタイト)鉱床

80%以上のREEの大部分は残渣である石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)に分配されることが知られている(Peelman et al., 2014)。一度、石膏に取り込まれてしまったREEを回収するのは非常に難しいため、リン酸の生産過程で効率的にREEを回収する方法を確立することが鍵となる。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、火成作用起源のアパタイト鉱石に注目し、HREE資源としてポテンシャルのあるアパタイト鉱床の探査を行う。さらに、HREE含有量の高いアパタイトに対して、HREEの抽出実験を行い、リン酸の生成過程でHREEを効率的に回収する方法を提案する。

3. 研究の方法

超苦鉄質岩に伴われる火成作用起源のアパタイト鉱床に着目し、カナダの Benjamin River、Hoidas Lake、南アフリカの Blockspruit (Bushveld 地域)、Phalaborwa、モンゴルの Mushgai Khudag に産出する HREE 含有アパタイトを産業に直接利用可能な新規 HREE 資源として活用することを最終目的として、以下の実験及び調査を行う：(1) EPMA や LA-ICP-MS を用いた HREE 含有量の決定および MLA によるアパタイトの粒度解析やモード組成分析、(2) HREE 含有アパタイト中の流体包有物の塩濃度測定や FE-SEM による鉱物組成から HREE を濃集するアパタイトを形成する流体の起源の推定、(3) 現在確立されているリン酸生産のフローにできるだけ沿うように、硫酸を用いた HREE 抽出試験を行い、リン酸と HREE を同時にアパタイトから抽出できるような最適条件の探索、これらを順次遂行する。最終的には、吸着剤「EDASiDGA」を用いた HREE の回収試験を行い、アパタイトの新規 HREE 資源としてのポテンシャル評価を行う。

4. 研究成果

アパタイトは、非常に結晶構造の許容性が高く、100種類以上のグループ鉱物を持つ。特にREE含有アパタイトは、非常に化学組成が複雑であり分析が困難であることから、研究例も非常に乏しく、最大でどのくらいのHREEを含有できるかなど資源利用のために必須の基礎的なデータが不足している。そこで、本研究では、電子プローブマイクロアナライザー(EMPA-WDS)やレーザーICP-MSを用いて、カナダのBenjamin River、Hoidas Lake、アメリカのPea Ridge、南アフリカのBlockspruit (Bushveld地域)、Phalaborwa、モンゴルのMushgai Khudagに産出するアパタイトの正確なHREE含有量を決定した。その結果として、超苦鉄質岩に伴われるアパタイトに多量のHREEが含有されることが判明した。特に南アフリカのBlockspruit 鉱徴地には、HREEを10wt%以上含有するアパタイトを含有するアクチノライト岩が産出しており、これまで報告されているアパタイトの中で最大のHREE含有量である。本研究では希土類の抽出および吸着試験を実施するためにBlockspruit 鉱徴地をはじめとする5地域の希土類鉱石に産出するアパタイトの選鉱試験を実施し、アパタイト選鉱物を作成した。それらの選鉱物に対して、REEの抽出およびEDASiDGAを用いた吸着試験を行った。その結果、2Mの硫酸を使うことで7割程度のHREEを回収できることが明らかとなった。これは、実際のリン酸の製造フローにほとんど影響せずアパタイトから副成分としてHREEが回収できることを意味し、HREE資源としてアパタイトが非常に有望であることを示す結果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sarangua Nergui, Watanabe Yasushi, Echigo Takuya, Hoshino Mihoko	4. 巻 9
2. 論文標題 Chemical Characteristics of Zircon from Khaldzan Burgedei Peralkaline Complex, Western Mongolia	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 1-20
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.3390/min9010010	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 -

1. 著者名 Jige Mayumi, Takagi Tetsuichi, Takahashi Yoshio, Kurisu Minako, Tsunazawa Yuki, Morimoto Kazuya, Hoshino Mihoko, Tsukimura Katsuhiko	4. 巻 103
2. 論文標題 Fe-kaolinite in granite saprolite beneath sedimentary kaolin deposits: A mode of Fe substitution for Al in kaolinite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 1126 ~ 1135
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.2138/am-2018-6478	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Itano Keita, Iizuka Tsuyoshi, Hoshino Mihoko	4. 巻 484
2. 論文標題 REE-Th-U and Nd isotope systematics of monazites in magnetite- and ilmenite-series granitic rocks of the Japan arc: Implications for its use as a tracer of magma evolution and detrital provenance	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Geology	6. 最初と最後の頁 69 ~ 80
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hoshino Mihoko, Watanabe Yasushi, Kon Yoshiaki	4. 巻 67
2. 論文標題 Implication of Apatite and Anhydrite for Formation of an Iron-Oxide-Apatite (IOA) Rare Earth Element Prospect, Benjamin River, Canada	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Resource Geology	6. 最初と最後の頁 361 ~ 383
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1111/rge.12142	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 -

1. 著者名 Pham-Ngoc Can, Ishiyama Daizo, Tran Tuan Anh, Hoshino Mihoko, Taguchi Sachihiro	4. 巻 66
2. 論文標題 Characteristic Features of REE and Pb-Zn-Ag Mineralizations in the Na Son Deposit, Northeastern Vietnam	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Resource Geology	6. 最初と最後の頁 404 ~ 418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/rge.12110	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 A. Miyasaka, M. Kimata, M. Hoshino, T. Echigo, M. Shimizu, N. Nishida	4. 巻 193
2. 論文標題 Manganese contents in volcanic pyroxenes in island arcs: case study from the South Yatsugatake Volcanic area, Japan	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Neues Jabuch fur Mineralogie-Abhandlungen	6. 最初と最後の頁 311-323
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1127/njma/2016/0306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 J. V. Staur, B.P. Calabria, M. Hoshino, S. Morita, Y. Seo, Y. Kon, T. Takagi, Y. Watanabe, Litshedzani Mutele, Stewart Foya	4. 巻 89
2. 論文標題 Flotation of rare earth minerals from silicate-hematite ore using tall oil fatty acid collector	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Mineral Engineering	6. 最初と最後の頁 52-62
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka, M. Hoshino, Y. Kon, Y. Watanabe	4. 巻 159
2. 論文標題 Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Separation and Purification Technology	6. 最初と最後の頁 157-160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 板野敬太, 飯塚毅, 星野美保子
2. 発表標題 斜長石Sr同位体局所分析による花崗岩質マグマ進化の解明
3. 学会等名 日本地球化学会第65回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Itano, T. Iizuka, M. Hoshino
2. 発表標題 Isotopic change and its homogenization for petrogenesis of the Busetsu granites in Japan: evidence from multiple isotope micro-analyses
3. 学会等名 日本惑星科学連合2018年度連合大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Jige, T. Takagi, Y. Takahashi, Y. Tsunazawa, K. Morimoto, M. Hoshino, K. Tsukimura
2. 発表標題 Fe-bearing kaolinite in green saprolite beneath sedimentary kaolin deposits, Seto district, central Japan
3. 学会等名 16th International Clay Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 地下まゆみ、高木哲一、高橋嘉夫、綱澤有輝、森本和也、星野美保子、月村勝宏
2. 発表標題 瀬戸カオリン鉱床下位の青サバに含まれるFe-bearing kaolinite
3. 学会等名 第61回粘土科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 佐渡島小木半島産灰長石巨晶の成長機構：包有物が示唆するオストワルト熟成
3. 学会等名 日本鉱物科学会2016年年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Kon Y, Hoshino M, Sanematsu K, Morita S, Tsunematsu M, Ejima T, Okamoto N, Yano N, Tanaka M, Takagi T.
2. 発表標題 Geochemical Characteristics of Apatite in Heavy-REE-Rich Deep-Sea Mud from Minami-Torishima Area, Southeastern Japan
3. 学会等名 The 26th Goldschmidt Conference (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Echigo. T. Nishimaki S, Kimata M, Shimizu M, Saito S, Nishida N. Hoshino M.
2. 発表標題 Mineral and Melt Inclusions in Anorthite Megacrysts in Japanese Island Arc: Clues to the Magma Reservoir Processes
3. 学会等名 The 26th Goldschmidt Conference (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 星野美保子・実松健造・渡辺寧
2. 発表標題 重希土類資源としてのアパタイトの可能性
3. 学会等名 資源地質学会第66回年会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Mihoko Hoshino, Kenzo Sanematsu, Yasushi Watanabe
2. 発表標題 Potential of Apatite for Heavy Rare Earth Resource
3. 学会等名 Rare Earths 2016 (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 板野 敬太、飯塚 毅、星野 美保子
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本惑星科学連合2016年度連合大会
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 M. Hoshino, K. Sanematsu, Y. Watanabe	4. 発行年 2016年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 129-291
3. 書名 Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths	

〔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
研究協力者	リンザニ ムテレ (Litshedzani Mutele)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力 者	ハモンド ナポレオン (Hammond Napoleon)		