

いまレアアースが面白い—イオン吸着型鉱床は 将来の高度先端産業を支えられるか?

石原 舜三¹⁾・村上 浩康²⁾

1. まえがき

近年の世界経済の回復と共に産業用原料素材の価格上昇が著しい。その中において耐熱性磁石材料の重要性はハイブリッド車の普及と共に益々高まっている。Roskill (2004)は2003-2007年の年間成長率を各消費分野で3-8%と見込んでいるのに対し、磁石部門では8-12%の飛び抜けて高い成長率を予想している。高温に耐え得る磁性素材では重いレアアース(重希土類)を含む新素材が重要であり、従って軽希土類の価格は低迷しているものの、重希土類の価格上昇が続いている。例えば昨年12月末の価格は、

ネオジム(Nd) \$10/kg, ジスプロシウム(Dy) \$55/kg, テルビウム(Tb) \$400/kgであって(アルム社, 2004, 2005), レアアースの種類によって大きな価格差が生じている。磁石の耐熱性から見れば、ホルミウム(Ho)などもあるが、その地球上の存在量(第1表)は非常に少ないために大規模消費には向かず、かつ戦略物質として輸出を禁じている国もある。

重希土類の世界最大の産出地は中国南部のイオン吸着型鉱床である。これは戦略資源として長い間対外的には公開されなかった。そのため華南と同様な花崗岩類が産出し、同じく高温多湿のタイ国に着目し、旧地質調査所では既に平成2~4年度に風化殻

第1表 レアアースの存在量と価格。

元素番号・名称・記号	大陸地殻 (ppm)	コンドライト (存在量の逆数)	価格 (US\$/kg)	
			酸化物(純度%)	メタル(純度%)
57 La ランタン	16	0.310	3.00 (99-99.9)	6.00 (99-99.9)
58 Ce セリウム	33	0.808	2.40 (同上)	7.25 (同上)
59 Pr プラセオジム	3.9	0.122	7.25 (96-99)	10.00 (96-99)
60 Nd ネオジム	16	0.600	6.90 (99-99.9)	11.10 (99-99.9)
61 Pm プロメチウム		自然界になし		
62 Sm サマリウム	3.5	0.195	3.60 (同上)	18.10 (同上)
63 Eu ユーロピウム	1.1	0.0735	415.00 (99.9)	データなし
64 Gd ガドリニウム	3.3	0.259	7.25 (99.9-99.99)	データなし
65 Tb テルビウム	0.6	0.0474	255.00 (同上)	データなし
66 Dy ジスプロシウム	3.7	0.322	31.40 (99-99.9)	55.00 (99-99.9)
67 Ho ホルミウム	0.78	0.0718	データなし	データなし
68 Er エルビウム	2.2	0.210	データなし	データなし
69 Tm ツリウム	0.32	0.0324	データなし	データなし
70 Yb イッテルビウム	2.2	0.209	データなし	データなし
71 Lu ルテチウム	0.3	0.0322	データなし	データなし
39 Y イットリウム	20	2.2	12.00 (99.9-99.99)	データなし
21 Sc スカンジウム	30	データなし	データなし	データなし

存在度はBoynton (1984), 価格はRoskill (2004) による。

1) 産総研 特別顧問
2) 産総研 地圏資源環境研究部門

キーワード: 中国南部, 花崗岩類, イオン吸着型, 重希土類元素, カオリナイト, ハロイサイト

中のレアメタル資源の評価に関する研究を工業技術院の特別研究としてタイの花崗岩地帯で実施し (GSJ/DMR, 1994), チェンマイ北西の白亜紀花崗岩風化殻でレアアース総量1,326ppmに達する異常地を発見している。

アメリカの調査会社によると, 2004年にアメリカ国内で販売されたハイブリッド車台数は, イラク戦争終結後から引き続き原油高で燃費への関心が高まったことから, 約8万3,000台と前年より81%も増加している。このような情勢を受けて, トヨタはハイブリッド車の来年度からの現地生産を発表している(第1図)。中国・インド・ロシアなどの経済発展と自動車の排気

ガス規制によりハイブリッド車への関心はますます高まるものと予想される。重希土類の実需要の増加が現実的となった現在において, その採掘のしやすさ, 重希土類の多さから注目されるイオン吸着型資源の産状および地質的背景を再検討することは, 有意義ではなからうかと考えこの一文を起こした。一部の鉱床については石原(1988)で既に解説したので参照されたい。

2. レアアースとは; その必要性

レアアースは周期律表第III族に属するもののうち原子番号57-71の15元素を云い, 通常Sc(原子番号21)およびY(同39)を含める(第1表)。これらはカリウム硫酸複塩として水に不溶なセリウム族(La~Sm), 難溶なテルビウム族(Eu~Tb), 可溶なイットリウム族(Dy~Lu, Sc, Y)に3分され(平凡社, 1970), それぞれ軽希土(LREE), 中希土(MREE), 重希土(HREE)と呼ばれたり, また, 原子番号57~62(La~Eu)のセリウム族と, 21(Sc), 39(Y), 64~71(Gd~Lu)のイットリウム族に2分されることもある(岩波書店, 1998)。ここでは2分法を採用し, セリウム族を軽希土類またはLREE, イットリウム族を重希土類またはHREEと簡略化して用いる。レアアース鉱床全般については, 神谷(1988, 1989)の解説がある。

レアアースの種類, 存在量, 価格などを第1表に示す。レアアースは一般に3価でイオン半径など類似の化学的性質を持つが, 例外的にセリウムには酸化的なCe⁴⁺, ユーロピウムには還元的なEu²⁺がある。その存在量は大陸地殻の平均値で示したように, 希数元素で少なく, 偶数元素で高いジグザグの特徴がある。また存在量はコンドライト値で規格化されて用いられることが多く, そのための代表的な値を第1表に示した。

レアアースは電子工業製品, 自動車などの高度工業製品で現在幅広く使われている(第2表)。従ってレアアースなくして我々の生活は成立しないと行って過言で無い。その用途は大きく, 触媒(自動車排ガス浄化触媒), ガラス(レンズ), ガラス研磨剤, 金属合金, 磁石(TV用), 燐酸塩, セラミックス, その他に8大別され(Roskill, 2004), その用途別需要度は世界の地域によって大きく異なる。例えばアメリカとヨーロッパでは最大用途が自動車用の触媒であるのに対し, 日本と東南アジアはガラスに続き磁石が第2位に

トヨタ自動車は三十日、米国の最量販車「カムリ」のハイブリッド車を現地生産する方針を決めた。初の米国生産で二〇〇六年後半にも始める。環境負荷の小さいハイブリッド車の米国販売は昨年、ガソリン価格の高騰などを背景に前年比八割増と急拡大しており、

ハイブリッド車

トヨタ、来年も米で生産

需要増に迅速に対応できる四十二万台を販売し乗用車現地生産が必要と判断。〇クラスで一位となった。現七年以降も現地生産の車種行モデルが〇六年に全面改を増やし、最大市場の米国、良するのを機にガソリンエンジンと電気モーター併用で環境対策車の競争でも主導権を握る。カムリは米国で昨年、約のハイブリッド車も投入すのハイブリッド車を工場(愛知県豊田市)で生産し米国にも輸出する計画だった。カムリを生産する米ケンタッキー工場(ケンタッキ一州)で年間数千台規模で生産する。〇七年以降に現地生産する車種は米ハイブリッド車市場でシェア六五%を占める「プリウス」などを軸に調整する。

燃料高で需要増

第1図 ハイブリッド車の現地生産を告げる日経新聞(2005年5月1日朝刊)。

第2表 日本の主要なレアアース関連製品の生産実績.

年	2002	2003	2004	2004/2003
陰極線ブラウン管(万本)	934	747	385	-48%
1)TV用カラー	377	x	x	なし
2)電子計算機関連	279	136	78	-43%
液晶素子 アクティブ型(大型)	2,039	2,179	2,436	+12%
(万個) 同上(中・小型)	11,949	24,606	33,531	+36%
ビデオカメラレンズ(万台)	1,001	1,188	1,196	+1%
デジタルカメラレンズ(万台)	1,691	2,508	2,920	+16%
交換レンズ(万台)	360	339	400	+18%
蛍光灯(万個)	59,524	67,380	76,847	+14%
磁気コンデンサ(億個)	2,640	3,298	4,062	+23%
小型モーター(百万台)	326	329	339	+3%
希土類磁石(焼結)(トン)	4,636	5,506	7,900	+44%
同上(ボンド)(トン)	500	540	570	+6%
ニッケル水素電池(百万個)	538	380	306	-19%
自動車排ガス浄化触媒(トン)	13,082	13,481	14,690	+9%

註：希土類磁石の2004は推定値、アルム社(2005)による。

入っており、これは自動車産業との関連性がうかがえる。次いでブラウン管などの研磨剤である。これに対して中国では合金が第1位で、鉄鋼産業との関連が示唆される。個々の元素別の用途は次の通りである。

3. レアアースの主要な用途

La (原子番号57)：この元素は奇数番号で最も多く、価格も安価である。1970-80年代には石油生成時の流動床接触分解触媒(FCC)として重要な役割を果たしたが、1980-90年代のゼオライト系触媒の登場や軽質油の増加と共にその需要は減退した。しかし今世紀に入って重質油の増加と共に再び需要が増加している。

La酸化物は高屈折率を必要とするガラス製品には不可欠で、デジタルカメラ、携帯電話などの需要が伸びている。La-Ni合金は水素を吸収する特性があり、充電型バッテリーの命であり、現在の大部分のハイブリッド車はこの水素吸蔵合金バッテリーを内蔵している。Laは緑色の蛍光体やレーザー発生結晶にも使われている。

Ce (58)：これはレアアースの中で量的に最も多い。3価と4価があり、4価は強酸性、強酸化剤で、3価のみ溶液中で安定で、他の3価のレアアースと同様な特性を持ち、触媒、ガラス添加剤、ガラス研磨剤、金属合

金、蛍光材として用いられる。1980-90年代のレアアース利用の花形であった。

Pr (59)：これは3価であるが、ジルコニアと共に4価で存在し得る。Ndと化学的に非常に類似しており、Nd-Fe-B磁石に用いられ、その劣化を防ぐ。セラミックス業界では鮮やかな黄色の発色剤として用いられる。

Nd (60)：これは比較的多い元素で、価格も安価である(第1表)。Nd₂FeB₁₄磁石に用いられ、1990年代後半から今世紀にかけてのレアアース業界を牽引した。この磁石は1982年に発見され、1986年に住友特殊鋼とゼネラルモーターズ社でほぼ同時に製品化された。磁力特性が良く、ラップトップコンピュータやオーディオ製品のハードディスクドライブや音声コイルなど、また自動車用の小型電気モーターに用いられ、車内の各所に設置されている。その他ゴーグルなどの眼鏡製品、赤、緑などの発光剤としてガラス工業、また短波長のレーザー発光装置として用いられる。

Sm (62)：この用途は基本的にSm₂Co₁₇永久磁石であり、レーザーや電気製品に用いられる。これは1970年代から、高価なプラチナコバルト磁石に代わって広く普及した。

現在はNd-Fe-B合金の陰に隠れているが、高温での特性が良く小型高温電気製品に用いられる。その他、電気時計、航空機材、マイクロエーブなどにも使用される。

Eu (63)：これはレアアース中、非常に少ない元素に属し、非常に高価である(第1表)。量的に少ないために需要に限られる。1970年代後半から1980年代中頃にかけて、カラーテレビの蛍光発光剤として重宝された。2004年初頭から携帯電話と発光ダイオード(LED)に需要が急増し、値段が急上昇した。

Gd (64)：磁気特性が良く、MRI、また蛍光体に用いられる。

Tb (65)：これは大陸地殻で3番目に少ない元素であり、非常に高価である。蛍光灯の発色剤、X線蛍光体などに用いられる。磁気テープ用にTb-Fe-Co合金がある。

Dy (66)：この最大の用途は高温特性が良いNd-Fe-B磁石である。需要の急増で3-5年以内に品不足が心配されている。

Ho (67)：これは最高の磁気モーメント(10.6UB)を持ち、最大の磁場を形成するが、存在量が極端に少なく、用途は限られる。

Er (68)：この元素もごく少量しか存在しないが、その利用は価格よりも技術開発に負う所が大きい。Erは狭い吸収帯を持つため、光学用や装飾用のガラス機器、不純物の効果を抑制するためにガラスに添加される。またレーザーにも有効である。

Yb (70)：これは985nmの赤外領域に吸収帯を持つため、波長を絞る光学機器、レーザー器具、シリコン光電セルなどに使われる。イットリビウム金属は歪みを受けると電気抵抗が増すので、地震、核爆発などの歪・衝撃記録計に用いられる。

Lu (71)：これはレアアース中、Tm (69)と並んで最も少ない元素である。他元素と異なり、磁性を持たない。また量も最少であるため、利用技術の開発は限られている。そのタンタルとの酸化物(LuTaO₄)は白色蛍光体として最も白い色を出す。

Y (39)：この元素はREEと似た性質を持つために習慣的にレアアースに含まれる。これを主成分とする鉱物、ゼノタイムもあり、存在量が大きいため、不活性セラミック入りの増幅、照明蛍光体、自動車用ガソリン計のセンサー、超硬合金などに広く使われる。高温用は主としてジルコニアと合金化して用いられる。

我が国のレアアース用途の動向を概観すると、2004/2003年比でその伸びが著しいものは希土類磁石用で、43%の大きな値を示している。次いでアクティブ型の液晶素子、磁気コンデンサー、デジタルカメラのレンズであり、陰極線ブラウン管では著しく減少している(第2表)。

4. レアアースを含む鉱物

レアアースを含む鉱物は70種以上に達するが、REO10%以上を含むものは第3表の16種であり、更に利用されるものの95%はバスタネサイト、モナズ石、ゼノタイム、イオン吸着粘土鉱物の4者で占める。すなわち単独鉱物としては前3者の含フッ素炭酸塩鉱物およびリン酸塩鉱物が経済的に最も重要である。

バスタネサイトは六方晶系、黄～茶色、硬度4-4.5、比重5.2、軽希土類に富み、重希土類に乏しい。カーボナタイトーアルカリ花崗岩類に付随して産出し、世界的に巨大な2鉱床、カリフォルニア州のMountain Passと内蒙古のバイユンオボの主力鉱物であり浮遊選鉱で製品化した。Mountain Passは現在は終掘し、貯鉱による販売を行っている。代表的な精鉱の

第3表 レアアース鉱物とその最大REO量(%)。

鉱物	化学式	REO含有量	
弗化物 弗化セリウム石	CeF ₃	70%	
炭酸塩 バスタネサイト	Ce(La)CO ₃ F	75	
	Ce(Y)CO ₃ F	50	
磷酸塩 モナズ石	Ce(La, Nd)PO ₄	65	
	ゼノタイム	YPO ₄	62
	アパタイト	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl, OH)	12
酸化物 フェルグノナイト	YNbO ₄	46	
	サマルスキー石	(Y, Fe, Ca)(Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆	22
	ロバタイト	(Na, Ca, Y, Ce)(Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆	32
	ユークセナイト	Y(Nb, Ta, Ti) ₂ (O, OH) ₆	30
	ブランネル石	UTi ₂ O ₆	12
バイロクロア	(Ca, Na) ₂ Nb ₂ O ₆ (O, OH, F)	6	
珪酸塩 ガドリ石	Y ₂ Fe ₂ +Be ₂ Si ₂ O ₁₀	48	
	褐礫石	Ca(Ce, La) ₂ (Al, Fe) ₃ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄) ₃ O(OH)	28
	セライト	(Ce, Ca) ₉ (OH) ₃ (Fe, Mg)(SiO ₄) ₆ SiO ₃ OH	70
ジルコン*	Zr(Th, Y, Ce)SiO ₄	大きく変動	

*変種の山口石(長野県)は15.9%REEを含む。

化学組成を第4表に示す。

モナズ石は単斜晶系に属する磷酸塩鉱物、黄褐色～茶褐色の柱状結晶で、風化に強い。そのため海浜砂からチタン鉄鉱、ルチル、ジルコンなどの重鉱物と共に採掘された。硬度、比重共に5前後である。モナズ石はペグマタイト、グライゼンなどの鉱床の他、一般花崗岩、特にチタン鉄鉱系の白雲母-黒雲母花崗岩の造岩鉱物として含まれる。従って砂鉱に広く含まれているが、それに含まれるトリウム鉱物の廃棄の難しさから海浜からの採掘は近年中止された。

ゼノタイムはYがモナズ石と同形置換したもので正方晶系、黄褐色～赤褐色、硬度4～5、比重4.4～5.1、モナズ石と対照的に重希土類に富む(第4表)。ゼノタイムも一般岩石と鉱床の双方に産出し、マレー半島のスズ鉱床を伴うチタン鉄鉱系黒雲母花崗岩から流出した砂鉱床の副産物として、チタン鉄鉱、ジルコンと共に回収された。また、西オーストラリア州の海浜からも生産された。ゼノタイムもモナズ石と同様にウラン・トリウムを含むほか、他のU、Th含有鉱物と共存するため、その処置問題から採掘が中止されている。従って、重希土類の鉱石はイオン吸着型鉱床に限られると言ってよい。この鉱石も原岩の花崗岩の種類と性質を反映して様々であるが、広東省の竜南地区のものが重希土類に富んでいる(第4表)。

第4表 主要レアアース精鉱REOの化学組成 (Roskill, 2004).

	バスタネサイト		モナズ石		ゼノタイム		イオン吸着粘土	
	バイユンオボ	Mt. Pass	Mt. Weld	フロリダ	ラハトベラ	広東省	尋烏	竜南
	中国	アメリカ	オーストラリア	アメリカ	マレーシア	中国	中国	中国
La ₂ O ₃	23.0	33.2	25.10	17.50	1.24	1.20	43.40	1.82
CeO ₂	50.0	49.1	48.50	43.70	3.13	3.00	2.40	0.40
Pr ₆ O ₁₁	6.2	4.34	5.30	5.00	0.50	0.60	9.00	0.70
Nd ₂ O ₃	18.5	12.0	16.70	17.50	1.60	3.50	31.70	3.00
Sm ₂ O ₃	0.8	0.80	2.20	4.90	1.10	2.20	3.90	2.80
Eu ₂ O ₃	0.2	0.10	0.55	0.16	trace	0.20	0.50	0.10
Gd ₂ O ₃	0.7	0.20	0.89	6.60	3.50	5.00	3.00	6.90
Tb ₄ O ₇	0.1	微量	0.07	0.26	0.90	1.20	微量	1.30
Dy ₂ O ₃	0.1	微量	0.23	0.90	8.30	9.10	微量	6.70
Ho ₂ O ₃	微量	微量	微量	0.11	2.00	2.60	微量	1.60
Er ₂ O ₃	微量	微量	0.03	微量	6.40	5.60	微量	4.90
Tm ₂ O ₃	微量	微量	微量	微量	1.10	1.30	微量	0.70
Yb ₂ O ₃	微量	微量	0.06	0.21	6.80	6.00	0.30	2.50
Lu ₂ O ₃	微量	微量	微量	微量	1.00	1.80	0.10	0.40
Y ₂ O ₃	微量	0.10	0.35	3.20	61.00	59.30	8.00	65.00
Total	99.60	99.84	99.98	100.04	98.57	102.60	102.30	98.82

このほか造岩鉱物として少量ながらも広く散在する鉱物としてアパタイトやジルコンがある。これら鉱物のレアアース含有量は大きく変化する。ジルコンには特に多く含まれる傾向があり、結晶構造の変形を伴うため、苗木石、恵那石、波方石など産地名を付けて独立鉱物のように呼ばれている。長野県の山口石は15.9%REEを含む。

5. 重希土類に富む岩石

第1表に示したように、レアアースは大陸地殻には一般に少量しか存在せず、かつ軽希土類に富み、重希土類に乏しい。レアアースの最大の供給源はカーボナタイトであるが、これは軽希土類に富み、我々が注目する重希土類は少ない。地質調査所の招聘研究者として来日した呉澄宇は滞在中に博士論文のテーマであった重希土類の地球化学的性格を明らかに公表した (Wu *et al.*, 1993; Wu and Ishihara, 1994)。彼の総括を第5表にかかげるが、レアアースは主にアルカリ花崗岩に濃集している。その時代は主に原生代であり、アラビア楕状地では原生代最末期のパンアフリカン期のアルカリ花崗岩に伴われ、そのレアアース総量は1%を超える。カナダの原生代のアルカリ花崗

岩もレアアース総量が1.7%に達する。主要鉱床は次の5タイプに大別される。

(1) アルカリ花崗岩とそれに伴う鉱床

これにはアラビア楕状地の数カ所、ナイジェリア北部、カナダは北西準州、ケベック州、中国では内蒙古・遼寧省・山東省など (Wu *et al.*, 1996)、多くの発見例がある。レアアース総量は一般に0.5~1.5%、軽希土類/重希土類比としてLa/Ybを求めると1を切ることが多い(第5表)。最高品位はカナダ北西テリトリーのトア湖で1.7%REE、0.26%Y₂O₃である。

Aタイプに属する浙江省の白亜紀黒雲母花崗岩中の異常相もこの範疇に属する。これは分化した優白質花崗岩最頂部に発達する黒雲母シュリーレンガに1,850ppm Y、950ppm HREEを含むものである (石原, 1988)。これらの成分は黒雲母、ジルコン、コロンブ石に含まれる。これまでのところ大規模なものは発見されておらず、資源的価値は不明である。

(2) アルカリ火山岩類に胚胎するZr-Nb-Y-HREE 鉱床

これは西オーストラリア州のブロックマンで粗面岩に関連して見られ、最高>3,000ppm HREEと言われ

第5表 世界の重希土類に富む諸岩石. Wu *et al.* (1993) に加筆.

産地・岩石	年代 (Ma)	鉱種	REE総量 (ppm)	La/Yb	Sm/Nd	Rb/Sr	Nb/Ta
アルカリ花崗岩							
北中国, Baerzhe	125-127	Y, Be, Nb, Ta, Zr	900-6,000	0.8-6.0	0.22-0.44	>100	16-35
ナイゼリア, Ririwai	ジュラ紀	Sn, Nb	1,000-1,630	1-4	0.28-0.30	33-140	5-8
アラビア橋状地							
Ghurayyah	550-700	Nb, Ta, Sn, Y, Th, U, Zr	840-1,930	0.1-0.4	0.52-0.68	66-113	3-14
Jabal Tawlah	550-700	Nb, Ta, Sn, Y, Th, REE, Zr	7,410-14,560	0.004-0.02	2.0-2.5	n.g.	4-17
Jabal Sa'id	550-700	Nb, Ta, Sn, Y, REE, Th, U	2,490-11,320	0.14-2.30	0.54-0.71	n.g.	<15
カナダ, StrangeLake	1,189	Zr, Y, REE	830-17,520	n.g.	n.g.	2-48	16-54
カナダ, ThorLake	2,094	Be, Y, REE, Nb-Ta, Zr, Ga	REE 1.7%, Y ₂ O ₃ 0.26%	n.g.	n.g.	2-50	70-800
パーアルミナス花崗岩							
中国南部	中生代	Sn, W, REE	300-400	0.2-3.0	0.3-0.7	10-400	1.6-8.0
タイ, サムイ島	202±6	W	286-731	9-26	0.1-0.2	4-26	5.3-7.0
火山岩類							
流紋岩-2 足摺岬	中新世	なし(岩脈)	455-962	4-14	0.18-0.23	29-65	12
流紋岩-1 北メキシコ	27-35	Sn	83-458	0.6-10	n.g.	8-164	n.g.
粗面岩 西オーストラリア	原生代初期	Zr, Hf, Nb, Ta, Be, Y, HREE	>3,000	0.2	1	n.g.	10-55
変成岩類							
珪長質片岩: 大別山	744-950	Y, HREE, Zn	1,800-2,500	0.8-3.1	0.31-0.40	6-17	9-11
片麻岩: カリフォルニア	原生代	Y, REE, Th	>10%	0.4-0.6	0.22-0.24	n.g.	n.g.
片麻岩: ノールウェイ	1,700-1,900	Be, REE, U, Sn	>1,000	0.2-2.0	0.2-0.4	66	n.g.

n.g. 表示なし

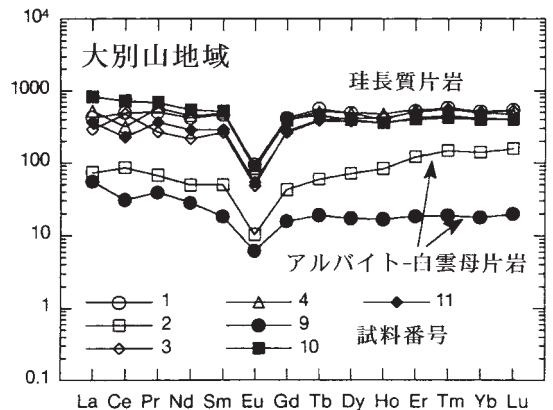
ている。

(3) 変成鉱床

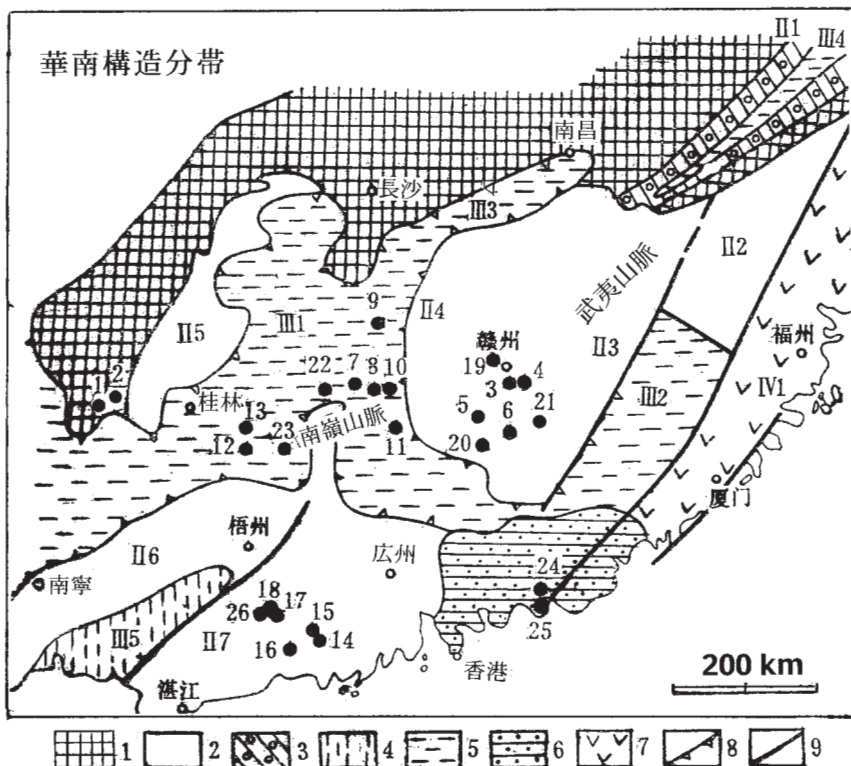
中国の大別山の超高压変成岩類の南方では1,799-2,579 ppm HREEの珪長質片岩が厚さ1-36mm, 延長560-2,500mに亘って分布し, Wu *et al.* (1993)によって詳しく研究された。この片岩に直接してアルバイト-白雲母片岩が存在し, 下位には燐酸塩に富む変成岩類が存在するが, これらの総レアアース含有量は430-126 ppmであり, 高くない。そのレアアースパターンを第2図に示すが, 重希土に富み著しいEuの負異常を示す典型的な“飛鳥”形を示す。この鉱床の原岩または起源としては, 砂鉱床, 変成分化鉱床, 重希土類に富む流紋岩の火山性鉱床の可能性が考えられ, Wu *et al.*, (1993)は周囲の地質環境から海底における流紋岩関連の噴気熱水鉱床説を提案している。希土類を含む主要鉱物はジルコン, ガドリナイト[(Y, RE)₂Be₂Fe(SiO₄)O₂], フェルグソナイト, ゼノタイム, モナズ石, 褐簾石, エピドート, ガーナイト, アパタイトである。

(4) 砂鉱床

重希土類に富むゼノタイム, ガドリナイトなどが第三紀~第四紀の海浜砂鉱に濃集するもの。オーストラリアの西海岸がかつて世界第一位の生産量を誇ったが, 今は共存するトリウム(=ウラン)による放射能問題から生産を中止され, 代って世界第1位の座を得



第2図 大別山の珪長質片岩類の希土類パターン(Wu *et al.*, 1993)。



第3図 華南の地質概況とイオン吸着型鋇床の分布 (Wu *et al.*, 1992).

1. 江南島弧堆積層褶曲-隆起帯(雪峰期), 2. 島弧堆積層カレドニア期 褶曲-隆起帯, 3. 周縁堆積層褶曲-隆起帯, 4. インドシナ期隆起帯, 5. インドシナ期隆起帯, 6. 再生堆積層の燕山期隆起帯, 7. 沿岸火山陥没帯, 8. 不整合, 9. 深部裂か. ●イオン吸着型鋇床: 1平英, 2元宝山, 3大田-下汶灘, 4牛岭垌, 5西华山, 6足洞, 7黄沙坪, 8野鷄尾, 9川口, 10瑤岗仙, 11寨背頂, 12花山, 13栗木, 14小南山, 15錫山, 16仙家洞, 17銀岩, 18錫坪, 19筆架山, 20大吉山, 21崗鼓山, 22螃蟹目, 23姑婆山, 24长埔, 25汕尾, 26大营.

たのが、次に述べる中国のイオン吸着型鋇床である。

(5) イオン吸着型鋇床

希土類元素に富む花崗岩類が花崗岩特有の深層風化により生成した粘土鋇物層に吸着・濃集されるもの。採掘と抽出が容易な利点がある。ポーフィリー銅鋇床の二次富化鋇体、ラテライト鋇床と同様に気象条件による制約を受ける。中国南部に多く見られ(第3図)、その雨量・気温・地形が鋇床の生成に適しているものと思われるが、中国以外で熱心に探鋇された例は少ないとも思われる。

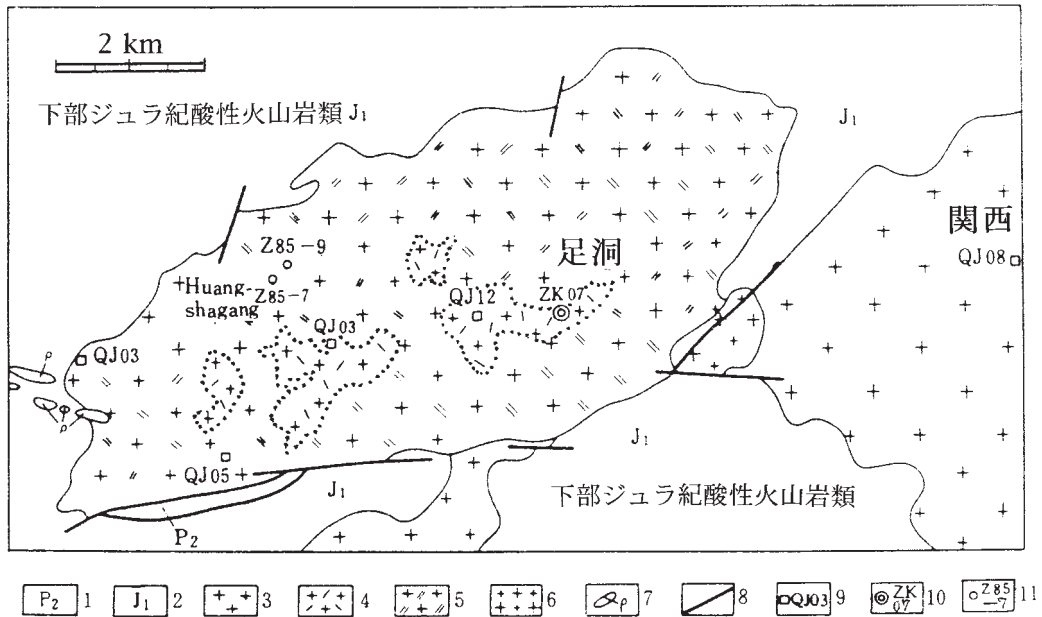
6. イオン吸着型鋇床のプロファイル

イオン吸着型鋇床は原岩の組成と風化条件によって生じたものであるが(写真1)、必ずしも一律にレア

アースを含むわけではない。またその起源も角閃石、斜長石に由来するものから、主に微量の随伴鋇物に由来するものまで、様々である(Yuan *et al.*, 1993)。江西省南部の竜南地区は重希土類が濃集するものとし



写真1 姑婆山山麓のイオン吸着型採掘場遠望(車窓にて)。



第4図 足洞-関西岩体の岩相分布図 (Wu *et al.*, 1990).

1. 上部ペルム紀夾炭層 (P2), 2. 下部ジュラ紀酸性火山岩類 (J1), 3. 関西黒雲母カリ長石花崗岩 (GBG), 4. 足洞黒雲母カリ長石花崗岩 (ZBG), 5. 足洞白雲母カリ長石花崗岩 (ZMG), 6. グラノフィア, 7. ペグマタイト, 8. 断層, 9. 採掘ピット, 10. 試錐位置, 11. 地表での試料採取位置.

て有名である。Wu *et al.* (1990)は竜南市南方10kmの足洞 (Zudong) と関西 (Guanxi) 岩体において採掘ピット内の風化断面と基盤の新鮮な花崗岩をボーリングで得て詳しい成因的研究を行った。次にそれを紹介しよう。

6.1 概況

足洞-関西岩体は華南褶曲帯中の後カレドニア期隆起帯に位置し、著名な西華山タングステン鉱床 (石原, 1983) と同様な地質的背景を持つ。西華山花崗岩体の風化部でもイオン吸着型鉱床は採掘された (第3図参照)。華南地域の花崗岩類は早期燕山期 (ジュラ紀) に上部ペルム紀の含炭陸成層と下部ジュラ紀の火山岩類に貫入する。足洞岩体には中粒白雲母カリ長石花崗岩 (ZBG) が広く分布し、中粒黒雲母カリ長石花崗岩 (ZBG) は不規則形状で岩体内に小規模に分布する (第4図)。関西岩体は主に中粒カリ長石花崗岩 (GBG) である。

両岩体は海拔300-400mの起伏が少ない山地を形成し、斜面の傾斜は15度程度、谷の深さは80m程度である。風化殻は厚く、数mから山稜では30mに達

する。山麓では風化殻の崩れに露岩が見られることもある。当地の年間降雨量は1,580mmである。

6.2 風化殻の分帯

花崗岩の風化殻は下記の4層に分類される。

- (A) 地表土壤層：これは表土のA1層、粘土質なA2層に2分される。A1層は0-30cm、黒茶色～黄褐色、草木根や有機物を多く含み、空隙に富む。粘土 (50-60%) と石英、少量の長石を含む。A2層は黄白色、草木根は稀で、主に粘土 (40-47%) と石英からなる。
- (B) 完全風化帯：これは2層に分けられ、上位のB1層は淡桃灰色の粘土層に網目状に黄白色粘土が走るもので、その厚さは0-1.2mである。その下部では粘土鉱物が30-40%に減少し、石英、長石の量が増加する。
B2層は厚さ3-20m、灰～黄桃色、花崗岩の原組織を残す。粘土鉱物は約30%、長石20-30%、石英は38-46%に上昇する。
- (C) 中風化帯：これはB帯から漸移的に変わり、厚さ4-8m。粘土鉱物量は15-20%に低下する一方、長

第6表 足洞・関西花崗岩体におけるレアアースの風化殻の断面変化 (Wu et al., 1990).

岩石	分帯	番号	深度 (m)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	HO	Er	Tm	Yb	Lu	Y	REE	LREE/HREE+Y
足洞 GJ03	A1	1	0-0.25	3.5	32.9	1.2	6.7	3.9	0.18	5.6	1.9	11.9	2.5	8.5	1.77	12.5	1.87	64.3	159.00	0.44
	A2	2	0.25-0.7	2.9	39.6	1.0	5.4	2.6	0.13	4.4	1.4	9.7	2.1	7.1	1.49	10.1	1.47	57.0	146.38	0.55
	B1	3	0.7-4.8	26.7	46.1	10.1	46.9	24.0	0.50	27.9	6.2	33.6	6.2	18.9	3.30	22.4	3.14	170.1	445.9	0.53
	B2	4	4.8-12	19.1	27.2	7.6	37.3	21.8	0.13	37.2	9.5	52.5	9.7	28.3	4.35	30.5	4.5	279.1	568.9	0.25
	C	5	12-19	12.9	32.1	5.5	28.4	16.8	0.23	31.9	9.0	51.0	9.5	2.8	4.30	29.8	4.29	278.1	541.6	0.22
	E	ZK03	基盤	8.8	21.5	3.9	18.0	9.9	0.07	13.0	2.8	19.1	3.6	11.7	1.92	13.6	1.94	97.6	227.3	0.38
足洞 QJ12	A1	1	0-0.8	55.8	92.2	14.7	60.4	18.2	1.89	23.1	5.3	29.0	5.4	15.9	2.40	17.1	2.50	197.6	541.5	0.82
	A2	3	3-5	31.0	73.1	8.0	33.9	10.1	0.70	13.3	3.4	19.6	3.9	11.8	1.80	13.0	1.89	135.4	361.0	0.77
	C1	5	7-9	27.2	70.0	7.3	30.4	9.0	0.64	12.0	3.0	18.9	3.82	11.7	2.00	13.1	1.96	130.0	340.9	0.74
	C2	7	11-13	26.9	65.3	7.3	30.7	9.3	0.68	12.8	3.3	20.0	3.9	12.1	1.95	13.5	1.98	138.9	348.6	0.67
	E	ZK-07	基盤	26.5	52.9	6.8	26.3	8.4	0.43	10.7	2.2	14.7	3.0	9.6	1.49	10.4	1.49	102.1	277.1	0.78
	関西	A1	1	0-0.3	153.0	258.5	32.9	119.6	24.5	2.17	25.9	5.7	30.5	5.8	16.3	2.40	15.7	2.09	167.8	862.9
A2		2	0.3-0.8	169.5	136.0	34.7	123.0	26.6	2.14	27.4	5.9	31.8	5.9	16.7	2.40	15.8	2.16	173.1	773.2	1.75
B		3	0.8-3.2	178.6	131.1	32.5	119.6	26.6	2.17	33.0	8.1	43.7	8.1	22.0	3.53	19.0	2.48	253.3	885.7	1.25
C1		4	4-10	68.3	124.7	14.2	49.7	10.1	0.97	10.7	2.3	12.8	2.4	6.8	1.00	6.6	0.92	72.1	383.6	2.32
C2		5	16-20	52.8	132.9	11.0	40.2	7.9	0.92	8.0	1.5	9.6	1.9	5.6	0.86	5.8	0.86	55.8	335.7	2.74
E		平均値	基盤	62.9	122.0	14.5	43.9	10.4	0.66	9.1	1.9	10.9	2.2	6.5	1.10	7.0	0.95	65.1	359.0	2.43

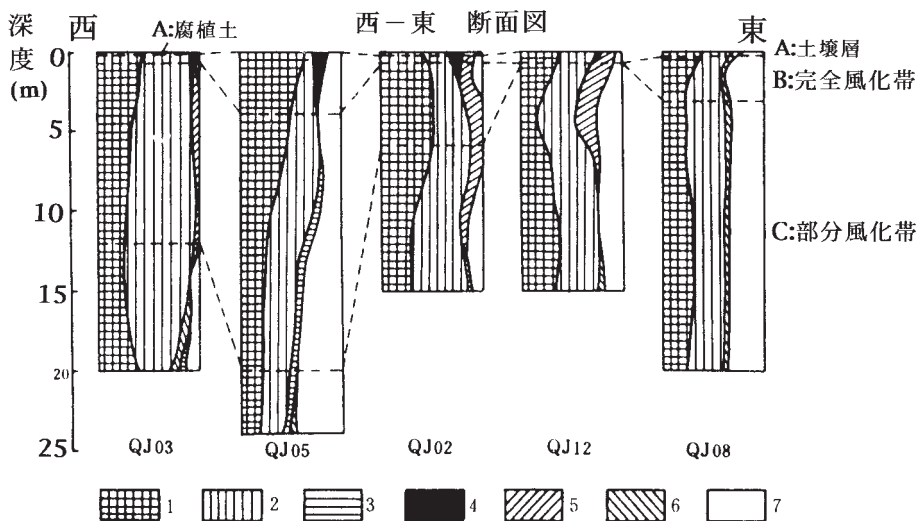
石34-40%, 雲母2-8%が増加し, 石英は38-46%である.

雲母は加水分解し始め, 長石も粘土化しつつある.

(D) 弱風化帯: これは更に粘土鉱物が少なく, 原岩性質を保存し, 粘土化は脈状に見られるものである.

6.3 構成鉱物

全風化帯を通じてカオリナイトが17-60%と最も多



第5図 足洞岩体の採掘ピット土壌断面における $< 2\mu\text{m}</math>粘土鉱物の変化 (Wu et al., 1990).$

1. カオリナイト, 2. ハロイサイト, 3. モンモリロナイト, 4. ギブサイト, 5. バーミキュライトと緑泥石, 6. 雲母類, 7. 長石・石英など.

く、ハロイサイトが13-54%でこれに次ぐ。カオリナイトは結晶性が低く、一辺0.5 μm 以下であり、主に上部に分布し、ハロイサイトは下部で卓越する(第5図)。

ギブサイトは上部のA帯で産出するのみである。モンロロン石は一般に少量で、多い場合でも4-8%存在するに過ぎない。その他少量のパーミキュライトと雲母スメクタイト混合層鉱物が産出する。その他の微量鉱物としてゲーサイト、ジルコン、ルチル、セリウム含水酸化物がある。

6.4 化学的性質

風化殻の主成分は原岩と比較して増減し、次の3グループに分けられる。

- (1) 激減するグループ：C帯からA帯に向けて Na_2O 、 CaO 、 K_2O が激減する。これは風化度が上昇するためである。
- (2) 比較的变化しないグループ： SiO_2 、 FeO 、 MnO 、 P_2O_5 は比較的安定しているが、 MgO は下位から上位へ少し増加し、 SiO_2 、 FeO 、 MnO は少し減少する。
- (3) 増加するグループ： Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 も比較的安定であるが、 Al_2O_3 は上部、特にA帯で増加する。これはギブサイトの出現と一致する。

レアアースの存在量を第6表に示す。QJ03ピットでは、新鮮な基盤花崗岩が227ppm、B-C帯の境界部で569-542-556ppmと最も高く2.5倍の濃縮を示し、地表部のA帯では153ppmと低い。これはレアアースが溶出移動したことを物語っている。一方、GJ12ピットでは原岩が277ppmであるのに対し、A帯が542ppmで最も高く、約2倍の濃縮である。関西岩体では原岩が359ppmと高く、A帯が平均818ppm、B帯

で886ppm、2.5倍の濃縮である。LREE/HREE+Y比は足洞岩体では0.82より小さく、重希土類に富んでおり、原岩と風化殻との間に大きな差がない。しかし関西岩体では同比が1.3~2.7であり、軽希土類に富み、岩体別に異なる傾向を示している。

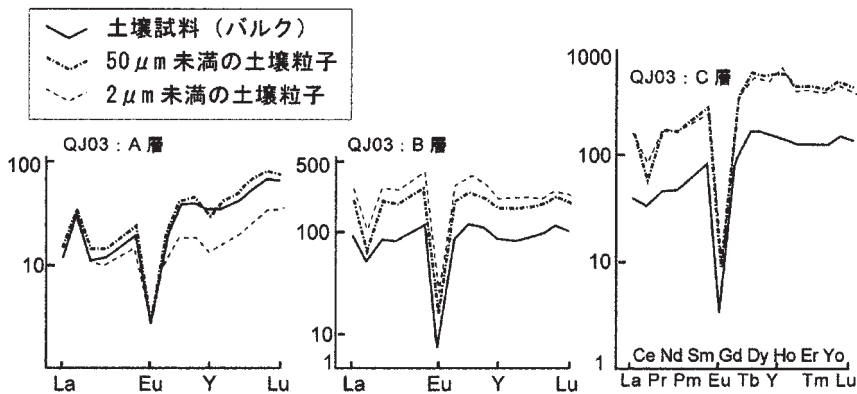
地表土壌層(A層)から完全風化帯(B層)を経て中風化帯(C層)に至る一連の断面におけるレアアース濃度変化は以下のようにまとめられる。

- (1) 風化殻の深部方向への発達程度によってレアアース濃集層の深度は変化しており、完全風化帯であるB層が10m以上発達している断面ではB層の Σ REE濃度は原岩の2~2.5倍に濃縮し、B層の発達が5m未満の場合、B層及びC層上部で Σ REE濃度が原岩に比べて高くなる傾向が認められる。
- (2) 完全風化帯であるB層が10m以上発達している断面では、A層のレアアース濃度は原岩に比べて低い値を示している。このA層で溶出移動したレアアースが風化殻下部で二次付加帯を形成しているためと考えられる。

6.5 粒度別粘土中のレアアース濃度と分布

土壌中に含まれる50 μm 以下と2 μm 以下の粘土粒子では、レアアースの濃集は2 μm 以下の粘土粒子において顕著である。また、粘土粒子別のREE規格化パターンは粒度に関わらずB及びC層では同様の傾向を示すものの、A層の2 μm 以下の細粒成分ではHREEが原岩に比べて低い値であった(第6図)。つまり、A層では細粒粘土中に含まれていたHREEが溶出・移動したことを示している。

Ceの溶脱がB層で最も著しいのは、A層でCeが残



第6図

足洞白雲母花崗岩の風化粘土層A、B及びC層における土壌粒子別のREE規格化パターン(Wu *et al.*, 1990)。A層からC層へ濃度が高くなる。A層ではCeが正異常を示し、この元素が溶出しにくいことを示す。

留しB層より下方にCeが移動・濃集していないことによる。Y濃度は、A層のYが負異常を示し、B層では正の異常を示しており、この傾向は細粒粘土成分で際立っている。これはYなどが他のレアアースに比べて移動しやすいこと、Yの移動・濃集が主に細粒成分を媒介として起こっていることを示している。

6.6 土壌リーチング実験

弱酸 (NaCl (6%) 並びに (NH₄)₂SO₄ (5%) 溶液) による全土壌及び粒度別粘土試料を用いたREE元素の浸出実験によると、深層風化した断面 (QJ03及び05ピット) では、B層の浸出溶液中で全土壌REE濃度の48-86%と最も高く、A層では17-22%と低い。一方、風化殻の発達弱い断面 (QJ08及び12ピット) ではA層からの浸出量は52%と最も多い。後者の場合、風化程度が弱いためREE元素の沈降濃縮の度合いが低いことを反映していると解釈される。

一方、B層が地表下20m以上発達するQJ05ピットでは、粘土粒子の多いB層のレアアース溶出量が最も高く、原岩濃度の実に96-97%のレアアースが溶出している。これはB又はC層の粘土鉱物表面に陽イオンとしてレアアースが吸着していることを示しており、その傾向は細粒成分、すなわち表面積の大きな粒子で顕著に認められる。一方、A層に残留しているレアアースは一般的に陽イオン交換反応が起こりにくい。Ceはレアアースの中で最も浸出しにくく、第6図で明らかのように、上に突出した正異常として認められる。電子顕微鏡下での観察によるとCeは土壌中で酸化物または水酸化物として存在している。なお、個々のレアアースの溶出量は原子番号が大きくなるに伴って減少している。

6.7 地表水と鉱泉におけるレアアースの挙動

足洞岩体における地表下148mの地下水と鉱泉の水のREE規格化パターンは原岩や風化殻に認められるREE規格化パターンを基本的に保存しており、比較的安定しているようである。地下水面は常にB層の下限よりも低いところに位置しているため、地下水の水平方向の流動はレアアース濃度の変化に影響を与えておらず、むしろ雨水などが地表からしみこむことによって風化殻中のレアアースの移動・濃集が起こっていることを示している。

6.8 カオリナイト細脈

完全風化帯中にはB層で1~2mmまたは1~1.5cmほどの幅を持つカオリナイト細脈が発達している。水素・酸素同位体比はこれらの粘土鉱物が天水起源であることを示している。このカオリナイト細脈のREE規格化パターンは典型的なB層の規格化パターンの特徴 (高いHREE, EuおよびCeの負異常) と類似しており、B層中のレアアース濃度はカオリナイトの陽イオン交換容量によって規制されていることを物語る。従って、1) 天水が風化殻中に浸透することによりカオリナイトやハロイサイトが形成され、2) それら粘土鉱物中にレアアースが吸着されることにより風化殻中のレアアースの挙動が支配されていることを示しており、このようなメカニズムの中では天水の浸透が極めて重要な役割を果たしていると考えられる。

7. レアアースの移動濃集メカニズム

7.1 粘土鉱物の陽イオン交換容量の概要

一般に、粘土鉱物の陽イオン交換容量 (CEC, cation exchange capacity) は単位重量当りの粘土に

第7表 粘土鉱物の表面電荷の種類と特徴。

種類	発生要因	特徴
同型置換による荷電	粘土鉱物を構成するSiやAlなどが、より価数の低いAlやMgによって置換されることにより、荷電の過不足が生じる。	土壌を取り巻く溶液のpHやイオン濃度にほとんど影響を受けない永久荷電。
水酸基プロトンの解離や付加による荷電	粘土鉱物の構造末端あるいは欠損部のSi, Al, Fe原子とだけ結合している水酸基が、水素イオンの解離または付加により負または正に荷電する (破壊原子価, 末端原子価)。	溶液のpHやイオン濃度に影響を受けやすい変異荷電。

交換吸着した陽イオンの総量である。その要因としては、1) 粘土鉱物結晶構造中の同型置換によって荷電不均衡が生じる構造由来の電荷、2) 粘土鉱物表面から飛び出た水酸基に由来する結晶電荷（破壊原子価）、の2種類がある(Bolt, 1979) (第7表)。構造由来の電荷は粘土結晶格子中の同型置換の程度による永久荷電であり、周囲の化学的性質には依存しない。一方、破壊原子価由来の荷電は、主に外表面の水素イオン(H⁺)と水酸基イオン(OH⁻)の電荷の不釣り合いから生じ、周囲の溶液のpHに大きく依存することから変異荷電と呼ばれている。土壌を構成する主な粘土鉱物のうち、カオリナイトよりもハロイサイト、更に雲母やモンモリロナイトほど粘土の表面積が大きく、同型置換が進む傾向があり、陽イオン交換容量も大きい。しかしながら、第5章でも述べたが、実際の花崗岩風化殻断面では、レアアースはカオリンやハロイサイトの表面に吸着しているようである。以下で具体的にその実態を述べてゆくことにしよう。

7.2 陽イオン交換容量とレアアースの吸着形態

足洞岩体の花崗岩風化殻断面(QJ03ピット)は、A層からC層までカオリナイト及びハロイサイト(7Å)を主体とし、C層ではモンモリロナイト及び雲母を少量伴う。この土壌中に含まれる50 μ 以下の粘土鉱物の陽イオン交換容量について調べた結果、B層で陽イ

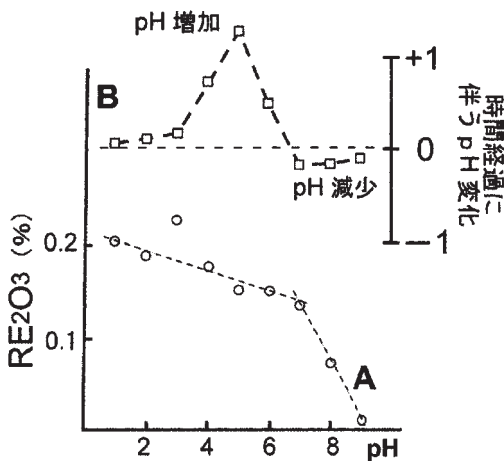
オン交換容量は減少する傾向が認められ、A層及び最下層であるC層で高い値を示した。一方、浸出液中のレアアース濃度はA層で最も低く、B層及びその下位で高い値が得られた(第7図)。A層及びB層はカオリナイトなどの同型置換の少ない粘土鉱物から成るが、陽イオン交換容量とレアアース濃度との逆相関が顕著である。従って、レアアースの吸着は陽イオン交換容量の大きさに伴って変化するのではなく、土壤溶液のpHやイオン濃度の変化に伴う粘土表面の変異荷電に規制されるようである。

7.3 土壌のpHと風化粘土殻の還元状態

足洞岩体の地表水及び井戸水のpHは5.4から6.0の値を示している。土壌断面におけるpHは、A層からC層にむけてpHが増加、酸性から中性へと変化している。このpHの増大は粘土鉱物表面におけるOH⁻イオンの卓越を引き起こす。すなわち、深部に向かって粘土表面は負に荷電することを示唆している。一方、粘土表面の負電荷は陽イオン吸着能の増加を引き起こすことから、土壌断面におけるpHの変化が、天水の浸透によってREE元素(陽イオン)の吸着・濃集を引き起こしていると考えられる。

粘土鉱物では、その構成原子であるSiやAlが、より低原子価(低い価数)の陽イオンによって置換されている場合が多く、この同型置換によって粘土鉱物の内部構造には電荷の不均衡が存在することになる。その結果、粘土粒子の電気的中性は粘土粒子表面に分布する陽イオンによって補償されている。これらの陽イオンは粘土が水と接すると完全解離(電離)して溶液中にイオンとして溶存するため、粘土鉱物表面は結晶内の同型置換による電荷と等価の表面電荷を持つこととなる。一般に、硫酸アンモニウム溶液を土壌に浸透させた場合、浸出液中には溶存陽イオンであるアンモニウムイオン(NH⁺)は検出されず、そのかわりに土壌中の粘土等に吸着していたNaやCa(本稿ではレアアース)といった元素の陽イオンが検出されることが知られている。

Wu *et al.* (1990)は、いくつかのpH環境を再現した硫酸アンモニウム溶液を用いて、粘土鉱物表面に吸着しているレアアースの浸出実験を試みている。それによれば、溶液のpHの増加(土壌断面におけるA層からC層への変化)に伴って浸出可能な酸化希土類元素濃度が徐々に減少していく傾向が見いだされた。



第7図 50 μ m未満の土壌粒子を用いた(NH₄)₂SO₄ (5% 溶液)によるREE元素の浸出実験。A；pH変化に伴うREE溶出量の変化。B；各浸出液のpHの時間変化。

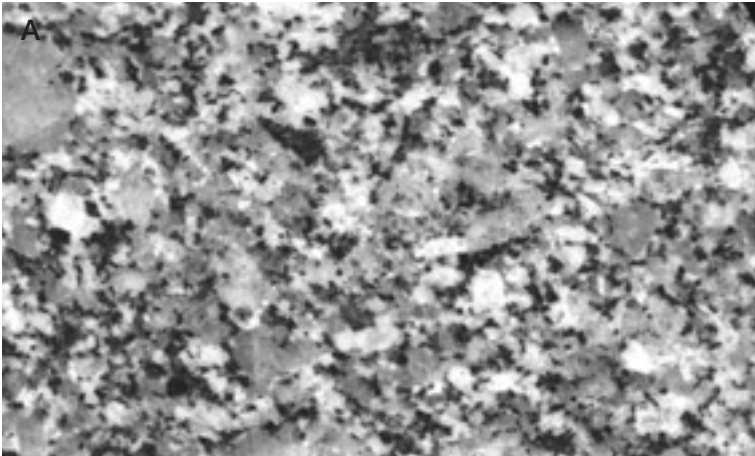


写真2. 竜南地区の五里亭花崗岩体中のイオン吸着型鉱床(口絵参照).

- A, 原岩.
- B, 風化粘土を入れ酸リーチングした初期のコンクリート槽.
- C, レアアース回収後の粘土層とその更なる河川侵食.
- D, 農地に活用された残土.



この変化は風化殻におけるレアアースがA層では粘土表面には吸着されにくく、B層に向かって吸着されやすい環境に変化していく傾向を表しているらしい。更に、pHの値が7より大きくなると、浸出されるレアアース濃度は著しく減少することから、このpH領域では希土類元素の加水分解が激しく起きている。と解釈されている。

個々の浸出溶液の変化を見てみると、pH7以下の各浸出液では時間経過に伴ってpHが増加する傾向がある(第7図B)。これは、粘土表面の電気的中和性を満足させるため、浸出してゆくレアアースの代わりに粘土表面に水素イオンが吸着(遊離水素イオンが減少)するというイオン交換過程を示している。対照的にpH7以上の時pHは減少する傾向を示し、希土類の浸出(粘土表面にOH基と結合・吸着していたレアアースが溶液中に浸出)する間は、電気的中和性を保持するために、レアアースイオンが抜けた後のOH基と結合する遊離水素イオンが増加する方向に向かうようである。この実験結果は、水素イオンとOHイオンとの間の交換プロセスが希土類を含む陽イオンの間の交換と同時に起こっていることを示している。これは、粘土表面における陽イオンの交換反応が、任意のpH条件において電気的中和条件を常に満足させることによる。したがって低いpHでは水素イオンが、高いpHではOHイオンが粘土鉱物の表面に卓越し、前者ではレアアースの溶脱(A層)が、後者ではレアアースの粘土鉱物表面への吸着(B及びC層)が起こっていると考えられる。

風化殻における Fe^{3+}/Fe^{2+} 比の変化は、C層からA層に向かって酸素分圧が徐々に上昇していることを示している。地表水のpH値(5.4~6.0)の場合、ネルンストの式によって求めた水の解離平衡反応のEh(酸化還元電位)は-0.35から+0.19(V)であり、レアアースの2価から3価への平衡反応は-0.35(V)よりも低いことから、ほとんどのレアアースは3価として存在する。pHが7.3以上であれば3価から二価への還元が起こるが、実際の土壌断面では乾燥した環境が支配的である。CeO₂の沈殿が起こるpHの下限は、地表水のpH値に比べて非常に低いことから、3価のCeが酸化されることは当然である。この結果、流動性のあるその他のレアアースとは逆に、CeO₂としてA層中に取り残されることとなり、B層中のLREE/HREE+Y比が減少すると考えられる。

7.4 レアアースの移動形態

Bilal *et al.* (1979)は、塩化溶液中にフッ素を添加した際、レアアースはフッ素錯体として溶液中に溶存することを示している。フッ素濃度が 10^{-3} モル/リットル以下の時、フッ素化合物としてTbが最大の安定度を示し、Tbよりも重い元素と軽い元素はTbを頂点とする原子番号順に安定度が減少する。足洞岩体の地表水は 2.2×10^{-5} モル/リットル~ 2.6×10^{-4} モル/リットルのフッ素濃度を示しており、レアアースの中でもTbが最大の移動性を示していることから、レアアースはフッ素錯体として溶液中で活動していた可能性が高い。

Huang *et al.* (1989)は、足洞花崗岩体中に蛍石などの随伴鉱物が存在することを報告しており、風化プロセスにおいてレアアースだけでなくフッ素やHCO₃⁻などのイオンも供給されていたと考えられる。大気中の溶存二酸化炭素からのHCO₃⁻イオンの供給に伴い、HCO₃⁻イオンとF-イオンは、レアアースを運搬する主要な錯体形成イオンとして機能していたのかもしれない。加えて、A層における比較的高い湿った酸性環境は、部分的にレアアースが有機化合物として流動していた可能性を示唆している。

レアアースの土壌断面における浸出実験では、17~86%の土壌中のレアアースが浸出されうること、これらのレアアースが主にカオリナイトなどの粘土鉱物の表面に吸着していたか、モンモリロナイト中の層間イオンとして含まれていたことを示している。一方、粘土鉱物に限らず、鉄やAlの酸化物表面も、その不安定な結晶構造のため、電気的中和条件が不安定となっており、レアアース吸着能を有している。特に、これらの酸化物が水と接触している場合、酸化物表面の電気的中和を保っていた水素イオンなどの陽イオンが解離することから、結晶表面は部分的に加水分解しpH依存性の表面電荷を持つこととなる。これもまた、風化プロセスにおけるREEの吸着・浸出に有効に機能する可能性がある。いずれにせよ、異なるpH条件の浸出実験により、実験前後における水素イオン濃度の変化やレアアースの吸着形態を解明することは、イオン吸着型鉱床の成因を解明する上で重要な研究課題の一つである。

8. 重希土類の将来展望

2003年1月にアメリカ地質調査所はレアアースの鉱量を酸化物で8,800万トンと推定・公表した。これは2000年の生産量85,900トンの約100年分に相当するが、2003年の生産量140,000トンでは63年分であるに過ぎない。最大生産国は中国であり世界の31%を占め、その遍在性も資源供給面から見れば問題である。レアアースの多くはバイユンオボ・その他のカーボナタイト関連鉱床からのものであり、軽希土類が中心である。重希土類資源としては、江西省南部を中心とするイオン吸着型鉱床である。この資源には以下の問題点がある。

- (1) 華南地域から90%以上が供給されており、世界的に見て資源が極度に偏在し、かつ鉱量が公表されていない。
- (2) 表成鉱床であるため深部には存在せず、資源の枯渇が速い可能性が大きい。ポーフィリー型銅鉱床の二次富化鉱体に良い先例がある。
- (3) 表成鉱床であるため開発が環境問題に直結し、その制約を受ける。

イオン吸着型鉱床はポーフィリー銅鉱床の二次富化鉱体やラテライトニッケル鉱床と似ていて、表層の風化現象で鉱床と化しているから深部には期待できない。従ってそれが先端産業を長く支えきれるとは言えず、長期的には鉱量豊富な重希土類に富む初生鉱体の開発を検討する必要がある。軽希土類にはカーボナタイトに付属するという切り札があった。しかし、重希土類の場合には、Aタイプ花崗岩の一部で若干の濃集が見られるものの、火成岩系列全体についてはまだ道筋が見えていない。これらの点については今後の岩石学的な研究に待つところが大きい。

文 献

アルム社(2004): レアアース, レアメタル ニュース, no. 2199(12月24日), 1.
 アルム社(2005): レアアース, レアメタル ニュース, no. 2208(3月5日), 1-3.
 Bilal, B. A., Herrman, F. and Fleischer, W. (1979): Complex formation of trace elements in geochemical systems: Potentiometric study of fluoro-complexes of rare elements in fluorite-bearing model systems, Jour. Inorg. Nuclear Chem. 41, p. 347-350.

Bolt, G. H. (1979): Soil Chemistry. A Basic Elements. Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam.
 Boynton, W.V. (1984) Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In Henderson P (ed.) Rare Earth Elements Geochemistry. Elsevier, 63-114.
 Boynton, W. V. (1984): Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In Rare Earth Element Geochemistry (P. Henderson ed.). Elsevier. Amsterdam, 63-114.
 GSJ/DMR (Geological Survey of Japan/Department of Mineral Resources) (1994): Report of International Research and Development Cooperation: ITIT Project, No 90-1-2: Study on rare-earth resources in weathered granitoids in Thailand. 201 p. 地質調査所.
 平凡社(1970): 地学辞典. 初版. 1,540p.
 Huang, D-H., Wu, C-Y. and Han, J-Z. (1989): REE geochemistry and mineralization characteristics of the Zudong and Guanxi granites, Jiangxi Province. Acta Geol. Sinica, v. 2, 139-157.
 石原舜三(1983): 中国の鉱物資源(4) タングステン鉱床. 地質ニュース, no. 346, 39-51.
 石原舜三(1988): Aタイプ花崗岩とREE鉱床. 地質ニュース, no. 409, 6-24.
 石原舜三・岡野武雄(1994): 花崗岩系列と非金属資源. 地質ニュース, no. 484, 13-24.
 岩波書店(1998): 理化学辞典, 第5版, 1,854p.
 神谷雅晴(1988): レアメタル資源 2: レアアース(2). 地質ニュース, no. 405, 26-51.
 神谷雅晴(1989): 世界のレアアース資源. 鉱山地質, v. 39, 140-147.
 Roskill (2004): The economics of rare earths & yttrium, 2004. Roskill Information Service Ltd., 263 p.
 Wu, C-Y. and Ishihara, S. (1994): REE geochemistry of the southern Thailand granites. Jour. Southeast Asian Earth Sci., v. 10, 81-94.
 Wu, C-Y., Huang, D-H. and Guo, Z-X. (1990): REE geochemistry in the weathered crust of granites, Longnan area, Jiangxi Province. Acta Geol. Sinica, v. 3, 193-210.
 Wu, C-Y., Bai, G. and Huang, D-H. (1992): Characteristics and significance of HREE-rich granitoids of the Nanling Mountain area. Bull. Chinese Academy Geol. Sci., 25, 43-58 (中文英要旨付).
 Wu, C., Yuan, Z. and Bai, G. (1996): Rare earth deposits in China, in Jones A. P., Wall, Frances, and Williams, C. T., eds, Chapman and Hall, The Mineralogical Society Series 7, 281-310.
 Wu, C-Y., Bai, G., Yuan, Z., Nakajima, T. and Ishihara, S. (1993): Proterozoic metamorphic rocks-hosted Zr, Y and HREE mineralization in the Dabie Mountain area, Central China. Intern. Geol. Rev. 35, 898-919.
 Yuan, Z-X., Wu, C-Y., Xu, L-M. and Ni, Y-X. (1993): The distribution of trace elements in granitoids in the Nanling region of China. Chinese Jour. Geochem., v. 12, 193-205.

ISHIHARA Shunso and MURAKAMI Hiroyasu(2005): An attractive mineral resource: heavy rare earth-Are the ion-absorption-type deposits enough to support the modern high-technology industry?

< 受付: 2005年4月1日 >