

リチウム資源探査の最前線：ウユニ塩湖

村上 浩康¹⁾・辻本 崇史²⁾・神門 正雄³⁾

1. はじめに

リチウムは二次電池製造分野における需要が旺盛で、現在最も“活気のある”元素のひとつである。この需要拡大に見合う「資源の安定供給」という天下御免の旗印のもと、新たな商機を窺う企業に加え、自国への利益誘導を目指す国家間の政策も錯綜しながら、リチウム資源獲得競争が南米（ボリビア、アルゼンチン）、北米（米国）、欧州（セルビア・フィンランド）で繰り広げられている。このうちウユニ塩湖を主体とするボリビアの未開発資源量は900万トンと見積もられている（USGS, 2010）。

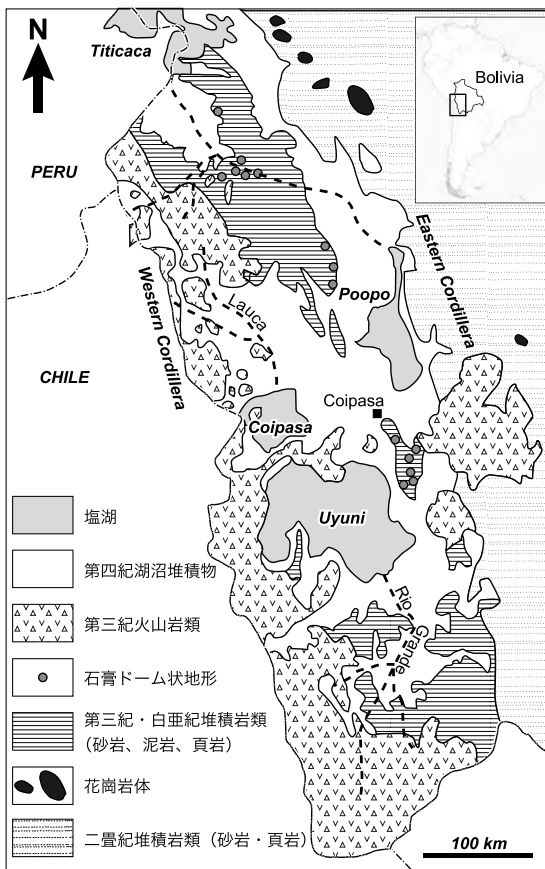
この小文では、現在も活発に探査が行われているボリビアのウユニ塩湖の地質学的背景やその成因について紹介する。

2. ウユニ塩湖

ウユニ塩湖は面積3,800平方マイル（約1万km²）以上、ペルー南部からボリビアを経てチリに跨るアンデス山脈の高原地帯（アルティプラノ）の標高3,653mに位置している（第1図；写真1）。湖面は高低差50cm未満で、世界で最も広大な平坦面である。これを利用してNASAの観測衛星ICESatは高度計測の補正を行いながら、北極海の氷の厚さと容積の経年変化を観測している（Flicker *et al.*, 2005）。

アルティプラノの年間平均降水量は200mm～800mmで、高原地帯北部（チチカカ湖周辺）で700mm、ウユニ塩湖周辺の南部で200mm以下である（Argollo and Mourguiart, 2000）。これに対し、蒸発散量は1,500mm以上（Roche *et al.*, 1992）と極めて乾燥している。この乾燥気候により、ウユニ塩湖の表面は、雨

期（1月～3月）以外、塩湖南東部を除いてほぼ干上がっており、白色の“塩”で覆われている（写真2）。干上がった湖面直下10-20cmでは、かん水が岩塩層中の空隙を満たすように分布している。このかん水中に含まれる金属資源量はリチウムで900万トンの他、カリウム1億9千万トン、ポロン800万トン、2億1千万トン



第1図 ウユニ塩湖周辺の地質図。

1) 産総研 地図資源環境研究部門
2) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 企画調査部
3) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 金属資源開発本部

キーワード：リチウム, ウユニ塩湖, かん水, 温泉水



写真1
上空から見たウユニ塩湖. 東から西を望む.



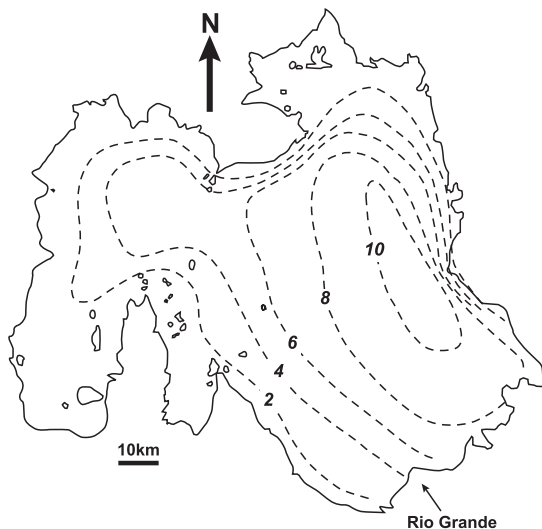
写真2 ウユニ塩湖面の様子. 亀甲状に塩が析出している.

のマグネシウムが推計されている (Risacher and Fritz, 1991).

3.1 地質概要

ウユニ塩湖周辺の地質図を第1図に示す. ウユニ塩湖はアンデス山脈西縁と東縁に挟まれたボリビア・アルティプレーノに位置している. アンデス山脈東縁の地質は主に古生代の堆積岩類 (砂岩及び頁岩) からなり, 散点的に花崗岩類が分布する (Ahlfeld, 1972). これらの古生代堆積岩類はアルティプレーノの基盤を成しており, 白亜紀から三畳紀の大陸性堆積物 (砂岩, 泥岩, 頁岩, 蒸発岩) に覆われる. 石膏を伴うダイアピルや断層ガウジがこの大陸性堆積物中に散点的に発達する. アルティプレーノ西部及び南部では, 鮮新世から更新世における火山岩活動が活発で, 火山, 溶岩流, イグニンプライトが大陸性堆積岩類を覆って広く分布する. 火山岩類の組成は安山岩から流紋岩組成を示す (Fernandez *et al.*, 1973).

ウユニ塩湖における表層岩塩層の最大層厚は11mで, 湖の北東部で最も厚くなっている (第2図). この



第2図 ウユニ塩湖における最上位岩塩層の層厚 (m) 分布図 (Risacher and Fritz, 1991).

岩塩層は10cm程度の堅硬な岩塩単層の繰り返しによって構成される (写真3). 岩塩層は90wt%以上のhalite (NaCl) からなり, 少量から微量の石膏や碎屑物を含む. 表層岩塩層の空隙率は30-40%で, 岩塩層表面から10cm以深の空隙はかん水によって満たされている. 塩湖表面から6mまでの岩塩結晶の化学組成は98.5wt%以上のNaClで構成され極めて均質である. 微量成分として硫酸やカリウムを微量に含み, リチウムは僅か15ppmに過ぎない (第1表; Rettig *et al.*, 1980).

岩塩層下位には不透水性の湖沼性堆積物が認められ, 岩塩層と幾重にも重なる互層を成す (後述). 堆積物層は主に炭酸塩鉱物, 石膏, 火山性碎屑物で構成され, 粘土鉱物 (スメクタイト及びイライト) は希である. 空隙率は30-50%と岩塩層 (15-30%) に比べて高い. 次章ではこれらの堆積物の空隙中に含まれ

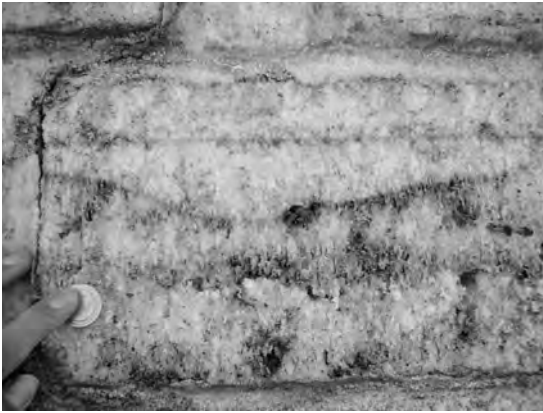


写真3 ウユニ塩湖に産する岩塩層の産状。層理面に対して垂直に晶出したHalite結晶の粒間に空隙が認められる。

第1表 ウユニ塩湖表層における岩塩の化学組成 (Rettig *et al.*, 1980)

深度 (m)	NaCl (wt%)	Li (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	SO ₄ (ppm)	B (ppm)
0.0	99.78	14.4	416	174	683	1,480	21.7
1.0	99.37	8.9	417	1,090	252	4,370	24.7
2.0	98.52	12.4	1,970	1,860	771	10,000	18.8
3.0	98.48	20.8	2,150	1,680	1,020	10,000	26.1
4.0	99.13	16.1	1,300	970	662	5,520	26.2
5.0	98.69	18.1	2,160	1,400	867	8,390	50.2
6.0	98.45	16.0	2,030	1,680	898	9,590	26.0
平均	98.92	15.2	1,490	1,260	736	7,100	27.7

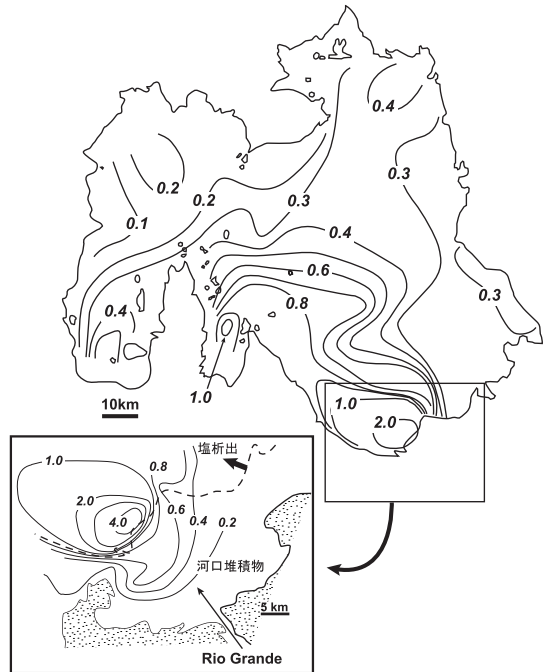
ているかん水について述べる。

3.2 リチウム濃集機構

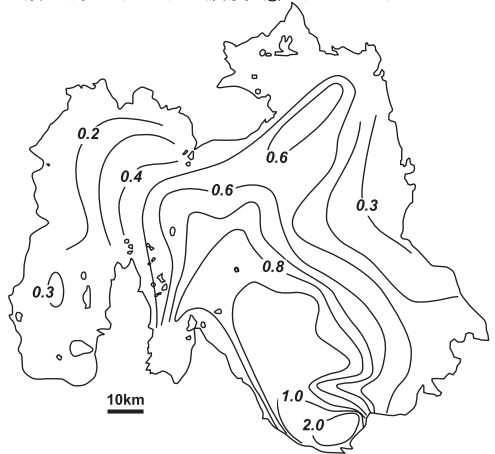
Ericksen *et al.* (1978), Rettig *et al.* (1980), Risacher and Fritz (1991)らは、ウユニ塩湖表層岩塩層中かん水の化学組成について詳細な研究を行った。それらの研究によれば、ウユニ塩湖の大部分のかん水はNa-Cl型で、南東部の一部ではMg-Cl型となる。また、ボロン、リチウム濃度が高く、最高でリチウム4.7g/リットルを示す。

第3図にかん水中のリチウム濃度分布平面図を示す。リチウムと同様の濃度分布は、ボロン、カリウム、マグネシウム、硫黄でも認められる (Risacher and Fritz, 1991)。第4図に、塩湖を横切る3つの断面におけるリチウム濃度分布を示す。平面的なりチウム濃度

地表かん水のリチウム濃度 (g/リットル)

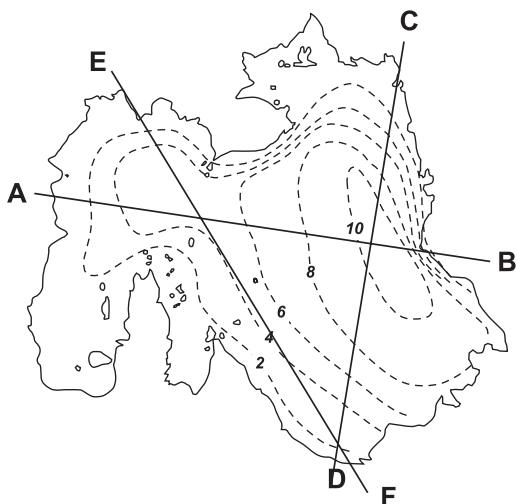


岩塩層下部のリチウム濃度 (g/リットル)

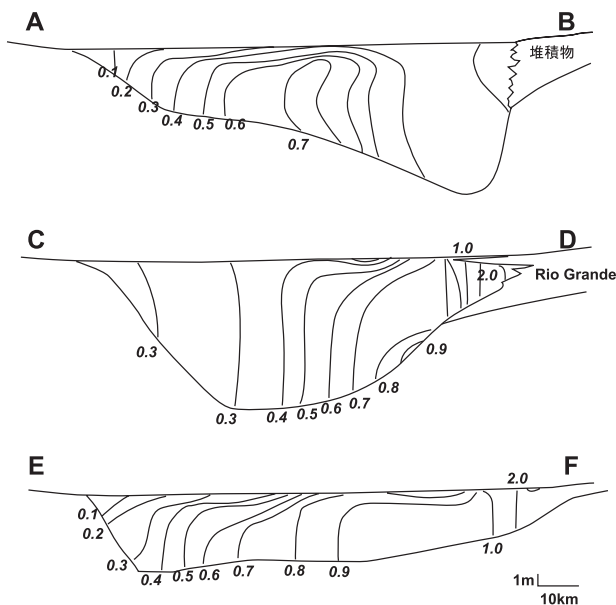


第3図 ウユニ塩湖のリチウム濃度平面分布図 (Risacher and Fritz, 1991)。

分布は塩湖北部に向かって緩やかな濃度勾配を示す。断面分布では、上層と下層の2層分布が認められ、下層でリチウムなどの微量成分濃度が上昇する。これは、より密度の濃い(微量成分濃度の高い)かん水が比較的軽いかん水に覆われていることによる。リチウム濃度の最大値は塩湖南東部のグランデ川流入デルタに認められる。実際、ウユニ湖に注ぐグランデ



各断面におけるリチウム濃度 (g/リットル)



第4図 ウユニ塩湖のリチウム濃度断面分布図 (Risacher and Fritz, 1991).

川下流では大量の塩が析出している(写真4).

ここで、グランデ川の河川水のリチウム濃度は3.1~26ppmで、特にウユニ塩湖手前のデルタ地帯では142~611ppmと極めて高い値を示す(Rettig *et al.*, 1980). このように、リチウムなどの微量成分はグランデ川の河川水からもたらされたと考えられる。これは、グランデ川の河川水とウユニ塩湖のかん水におけるCl/Br比並びにCl/Li比が極めて良い相関を示すこと



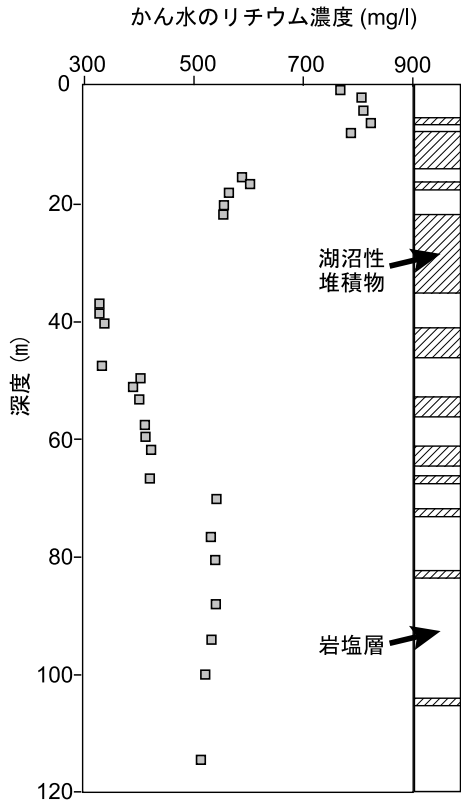
写真4 ウユニ塩に注ぐグランデ川河口の様子. 河川の砂州周辺に大量の塩(白色)が析出している.

からも明らかである(Risacher and Fritz, 2000). グランデ川上流では多くの地熱水がこの河川に流入していることから(Garrett, 2004), 鉱泉や温泉水によって火山岩類から変質・溶脱された元素群が多く含まれていたであろう.

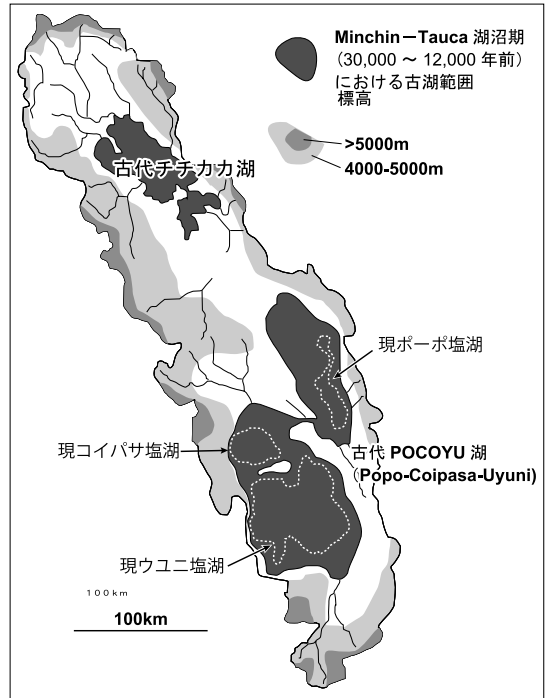
ウユニ塩湖と同様、リチウムに富む塩湖の周辺には温泉や鉱泉が存在し、湧出する水はリチウムなどの濃度が一般に高い(e.g., Giggenbach, 1978). リチウムに富む塩湖と温泉または河川の組み合わせとしては、チリのアタカマ塩湖とEl Tatio地熱地帯、米国のSilver Peak塩湖とClayton Valleyの温泉群(Davis *et al.*, 1986), Searles塩湖とOwens川(Garrett, 1996)などがある。これらの温泉水や河川水はいずれも30ppm前後のリチウム濃度を示している(Garrett, 2004). このように、リチウムなどの微量成分は周辺の火山岩類起源であり、火山岩から溶脱された元素群が温泉水や鉱泉、河川水により塩湖まで運搬されたと解釈されている(Rettig *et al.*, 1980).

4. ウユニ塩湖のリチウム資源評価

塩湖・かん水における経済的に採掘可能なリチウム資源量は岩塩層の層厚とその空隙率に大きく影響を受ける(Warren, 2010). アタカマ塩湖では湖面から35mまで連続する岩塩層に空隙が認められ、25mまでの平均空隙率は18%である。この空隙を満たすかん水が1,500ppm以上のリチウムを含んでいる。一



第5図 深度別かん水中のリチウム濃度変化分布図とウユニ塩湖中央の模式地質柱状図 (Risacher and Fritz, 2000).



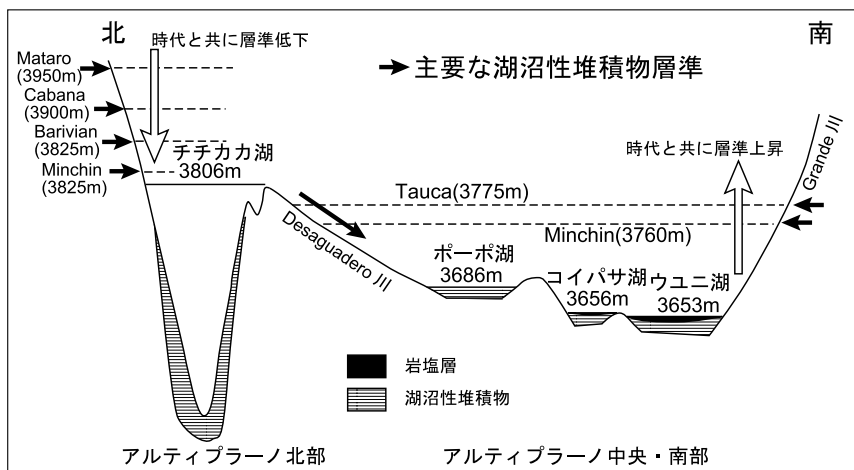
第6図 ボリビアのアルティプラノに発達したMinchin-Tauca湖沼期 (30,000~12,000年前)における古湖範囲 (Wirrmann and Mourguiart, 1995).

方、ウユニ塩湖では空隙率の高い岩塩層は湖面下11mに留まっており、下位には厚い湖沼性堆積物が薄い岩塩層と互層を成して発達する。その空隙を満たすかん水中のリチウム濃度は、最上位の岩塩層で800 ppmを示すが、湖面下20mのかん水ではリチウム濃度が500ppm程度となり、40mでは300ppm程度まで低下する(第5図; Risacher and Fritz, 2000)。このように、ウユニ塩湖は、商業的な生産を行っているその他の塩湖に比べて、1) 空隙率の高い岩塩層の層厚が薄く浅部での連続性が悪い、2) リチウム濃度が低くMg濃度が高い、という点で経済性に不利な側面を有している。

5. ウユニ塩湖の古環境

ボリビア・アルティプラノには現在、北からチチカカ湖、ポーポ湖、コイパサ湖、ウユニ湖の4つの巨大

塩湖が存在する。数万年前から現世までの気候変動(氷河期と間氷期など)に伴い、これらの塩湖は拡大・縮小サイクルを繰り返していた。北部ではチチカカ湖単独で、南部では3つの湖は互いに繋がり、それぞれ広範な古塩湖を形成していた時期もあったとされている(第6図; Wirrmann and Mourguiart, 1995)。堆積物に含まれる炭質物の¹⁴C法年代測定の結果により、少なくとも5回の古塩湖形成に伴う湖沼性堆積物が確認されている(Servant and Fontes, 1978; Rondeau, 1990)。このうち、最も若いTauca湖沼性堆積物は12,000年~16,000年前、次に若いMinchin湖沼性堆積物は30,000年~73,000年前に形成されたと考えられている(Argollo and Mourguiart, 2000; Fornari et al., 2001)。面白いことに、アルティプラノに分布する湖沼性堆積物に関する研究から、アルティプラノ北部では時間の経過に伴い湖面が低くなり、南部では逆に湖面の上昇が示唆されている(第7図; Ser-



第7図 ポリビアのアルティプラーノの南北模式断面図 (Argollo and Mourguiart, 2000 ; Fornari *et al.*, 2001). ウユニ湖はアルティプラーノの最下底に位置する。

vant and Fontes, 1978).

Fornari *et al.* (2001) はウユニ塩湖の中央で実施したボーリングコアを用いて、詳細な層序年代学的研究を行った。それによれば、塩湖には岩塩及び湖沼性堆積物の互層が埋積していることが明らかとなった。この互層は12の岩塩層と11の堆積物層からなり、互層全体で121mの層厚を持つ。堆積物層は上位の4層で層厚が極端に厚くなることを特徴とする。湖面から5番目の堆積物層(深度46m)には厚さ3mの黒雲母を含む火山灰層が認められる。Ar-Ar法による年代測定の結果、この黒雲母の形成年代として191,000 ± 5,000年が得られている。更に、このボーリングで得られた上位4層の堆積物中の炭質物の¹⁴C法年代測定の結果から、湖面14.3mまではTauca湖沼性堆積物に、湖面から35.4mまではMinchin湖沼性堆積物に相当することが明らかにされた。

これらの年代値に加え、1) 堆積物が上位で極端に厚くなること、2) 30,000年前以降アルティプラーノ南部の古湖面は上昇する反面、チチカカ湖の湖面が低下することから、アルティプラーノ北部(チチカカ湖)から南部への大規模な湖水の流入が後期更新世に断続的に起こっていたと推定されている。このような大規模な湖水の流入は、ウユニ湖における岩塩層の再溶解を促進していた可能性がある。このことは、上位5番目の堆積物より上位では岩塩層が下位のものに比べて薄いことから支持される。

Argollo and Mourguiart (2000) によれば、39,000

年前から現在までアルティプラーノは“湿潤”であったとされる。この気候条件(間氷期)は、北部から南部への湖水流入が発生する環境と矛盾しない。このような広域的・長期的な湖水変動はウユニ塩湖の化学組成に影響を与えている。つまり、大規模な湖水の流入により、1) 既存の岩塩層の溶解・再沈殿を繰り返しながらアルティプラーノ最下底のウユニ湖で塩濃度が上昇する一方、2) 周辺河川や温泉水から流入するリチウム、カリウム、マグネシウム濃度などは希釈されながらも乾燥気候下で濃縮される、という複雑なサイクルを繰り返して現在に至る、と考えられる。

6. まとめ

ウユニ塩湖のかん水に含まれるリチウムやボロン、カリウム、マグネシウムといった微量成分は、塩湖周辺の火山岩類を起源とし、温泉水による熱水変質を受けて溶出されたものである。そのような温泉水を含む河川水などにより塩湖に運搬・供給されたものと考えられている。この元素濃縮には、現世における乾燥気候下での蒸発・濃縮が重要な役割を果たしている。

ウユニ塩湖を含むポリビア・アルティプラーノでは、気候変動に伴う水準変動により、数十万年前から引き続き塩湖の膨縮が起こっていたことが判明している。ウユニ塩湖には、このような変動史が少なくとも20万年以上前から刻まれており、表層の岩塩層以外

にも元素濃縮が起こっていた層準を特定できる可能性がある。この場合は、岩塩層中のかん水と共に、岩塩そのものに濃縮している可能性もある。

リチウムを生産する既存の塩湖・かん水鉱床は乾燥気候地帯に位置する。ここでは蒸発散量が多く、リチウム濃度を高める上で最適な立地条件を備えている。特に、ウユニ塩湖のように広域的盆地地形の最下底に位置する塩湖があれば、そのような場所は探査ターゲットとなり得るのかもしれない。塩湖・かん水におけるリチウム鉱床の資源的評価にあたっては、かん水や岩塩層中のリチウム濃度の不均質性や、精錬時の不純物となるマグネシウムなどの取り扱いが課題となるであろう。

文 献

- Ahlfeld, F.E. (1972) : *Geologia de Bolivia*. Los Amigos del Libro, La Paz, Bolivia, 190p.
- Argollo, J. and Mourguiart, P. (2000) : Late Quaternary climate history of the Bolivian Altiplano. *Quaternary International*, 72, 37-51.
- Davis, J.R., Friedman, I. and Gleason, J.D. (1986) : Origin of the lithium-rich brine, Clayton Valley, Nevada. *US Geol. Surv. Bull.* 1622, 131-138.
- Ericksen, G.E., Vine, J.D. and Raul Ballon, A. (1978) : Chemical composition and distribution of lithium-rich brines in salar de Uyuni and nearby salars in southwestern Bolivia. *Energy*, 3, 355-363.
- Fernandez, A., Hörmann, P.K., Kussmaul, S., Meave, J., Pichler, H. and Subieta, T. (1973) : First petrologic data on young volcanic rocks of SW-Bolivia. *Tschermaks Mineral Petrogr. Mitt.*, 19, 149-172.
- Fornari, M., Rischer, F. and Feruad, G. (2001) : Dating paleolakes in the central Altiplano of Bolivia, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 172, 269-282.
- Fricker, H.A., Borsa, A. Minster, B., Carabajal, C., Quinn, K. and Bills, B. (2005) : Assessment of ICESat performance at salar de Uyuni, Bolivia. *Geophys. Res. Lett.*, 32, L21S06.
- Garrett, D.E. (1996) : "Potash; Deposits, Processing and Uses", Chapman & Hall, London, 734p.
- Garrett, D.E. (2004) : *Handbook of Lithium and natural calcium chloride: Their deposits, processing, uses and properties*. Elsevier. 476p.
- Giggenbach, W. F. (1978) : The isotopic composition of waters from the El Tatio geothermal field, Northern Chile. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 979-988.
- Rettig, S.L., Jones, B.F. and Risacher, F. (1980) : Geochemical evolution of brines in the salar of Uyuni. Bolivia. *Chem. Geol.* 30, 57-79.
- Risacher, F. and Fritz, B. (1991) : Quaternary geochemical evolution of the salars of Uyuni and Coipasa, Central Altiplano, Bolivia. *Chemical Geol.* 90, 211-231.
- Risacher, F. and Fritz, B. (2000) : Bromine geochemistry of salar de Uyuni and deeper salt crusts, Central Altiplano, Bolivia. *Chemical Geol.* 167, 373-392.
- Roche, M.A., Bourges, J., Cortes, J. and Mattos, R. (1992) : Climatology and hydrology of the Lake Titicaca basin. In: Dejoux, C. and Iltis, A. (Eds.), *Lake Titicaca. A Synthesis of limnological knowledge, monographiae biologicae*, 68. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 63-88.
- Rondeau, B. (1990) : *Géochimie isotopique et géochronologie des stromatolites lacustres quaternaires de l'Altiplano bolivien*. Mémoire de Maitrise en Sciences de la Terre, Université du Québec, Montreal, Canada, 100p.
- Servant, M. and Fontes, J.Ch. (1978) : Les lacs quaternaires des hauts plateaux des Andes boliviennes. *Premières interprétations paléoclimatiques*. Cahiers ORSTOM, sér. Géol., 10, 9-23.
- USGS (2010) : *Mineral commodity summaries*, 196p.
- Warren, J. K. (2010) : Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth-Science Reviews*, 98, 217-268.
- Wirmann, D. and Mourguiart, Ph. (1995) : Late Quaternary spatio-temporal limnological variations in the Altiplano of Bolivia and Peru. *Quaternary Research* 43, 344-354.

MURAKAMI Hiroyasu, TSUJIMOTO Takashi and KANDO Masao (2010) : The forefront of the exploration for Lithium resources: Salar de Uyuni.

< 受付：2010年4月2日 >