

レアメタル資源に関する研究(IV)  
ブラジル, Vale do Ribeira 産カーボナタイトの  
キャラクターゼーションと処理法の検討

佐藤 修彰\* Ana Lúcia C. BAZAN\*\* 南條 道夫\*

Research on the Rare Metal Resources(IV)

Characterization and Ore Processing of Rare Earth bearing Carbonatite from Vale do Ribeira, Brazil. By Nobuaki SATO, Ana Lúcia C. BAZAN and Michio NANJO.

The Vale do Ribeira is located the southwest of São Paulo state in Brazil and is of the carbonatite deposit which contains many valuable elements.

The ankerite was found to contain the following minerals, ankerite, calcite, dolomite synchisite, barite from X-ray and EPMA studies.  $\gamma$ -ray spectrometry proved that this ore is also important as uranium and thorium resources because of their contents of 0.01% and 1.2%, respectively. The radioactive problems from radium must be discussed. The ore can be easily dissolved in concentrate HCl solution, and selective leaching by controlling pH and reaction time and selective precipitation by adding sodium hydroxide and ammonium oxalate are possible. Finally, lanthan and cerium solution of 99% content with 88% recovery was obtained which was available for crude rare earth chlorides. (Received November 7, 1988)

**Keywords:** rare earth, synchisite, ankerite, calcite, carbonatite, uranium, thorium, metallurgy, Vale do Ribeira, Brazil.

## 1. 緒 言

ニオブ, チタン, レアアースなどのレアメタルは, 先端技術分野における磁性材料, 超電導材, 機能性セラミックスなどの製造に不可欠である<sup>1)</sup>. レアメタルの需要が増大する中で, その資源には偏在性がみられ, 戦略的とも言われるレアメタル資源の安定供給と確保を図ることがわが国の工業立国としての緊急課題となっている<sup>2)</sup>.

一次原料面においては国内資源に依存できるレアメタルはほとんどない. また輸入原料も資源国の事情により精鉱, 粗合金, 粗塩化物, 製錬副産物など多様化している. これら多様化する原料から, 超高純度材, 機能材など製造可能な生産性の高いプロセスの構築が本邦では重要なテーマとなっている.

著者らはレアメタルの新しい供給源として未利用の含レアメタル低品位難処理複雑鉱(Complex

---

選鉱製錬研究所報告 第1070号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\* Department of Mining Engineering, São Paulo University (東北大学 JICA 研修員, 選鉱製錬集団研修コース)

1) 工業レアメタル編集部編: 工業レアメタル 新素材編, (1988), アルム出版社.

2) 科学技術庁, 地質調査所, レアメタル資源研究会編: 21の重要レアメタルと機能材料, (1984), アルム出版社.

Multiproductable Ore : 以下 CM 鉱と略記) を対象に鉱物学的, かつ選鉱製錬の立場から資源としてのキャラクターゼーションとその評価を行ってきた<sup>3-5)</sup>. 今回, ブラジル Vale do Ribeira より産出する含レアアース ankerite について組成, 成分, 比重,  $\gamma$ 線スペクトロメトリーなどの諸性質についてキャラクターゼーションを行い, 湿式処理によるレアアース (以下 RE と略記する) の分離濃縮を試み, レアアースの資源性およびその処理プロセスについての評価を行ったので報告する.

## 2. ブラジルのレアアース資源について

### 2.1 RE 資源

ブラジルの RE 資源についてはその埋蔵量が35万t (レアアースオキシド  $(RE)_2O_3$ 換算, 1980) で世界第5位に位置し, 生産量は年間5,600t ( $(RE)_2O_3$  60%精鉱) で世界第3位と極めて豊富である<sup>6)</sup>. 現在, 採掘されているのは Bahia 州から São Paulo 州に至るブラジル南部の大西洋岸および南東海岸の漂砂鉱床の monazite である<sup>7)</sup>.

また炭酸塩を主成分とするマグマの貫入によるカーボナタイト鉱床中にも RE 鉱体が付随して産出し, 南部 Paraná 州から中部 Goiás 州の山脈に沿って大小のカーボナタイト鉱床があり, Nb, Ti, Zr, RE などレアメタルを産出する. Minas Gerais 州の Zr および U 鉱床である Pocos de Caldas や Nb の大規模鉱床である Araxá には小規模かつ高品位 ( $(RE)_2O_3$  : 10~11 wt %) のカーボナタイト鉱床があり, また Araxá に次ぐ Nb 鉱床である同州 Catalão にも中品位 ( $(RE)_2O_3$  : ~2%) の鉱体があると推定され, 現在開発中である.

### 2.2 産出状況

本研究に用いた試料の産出する Vale do Ribeira は Fig. 1 に示すように São Paulo の南西約300 km の São Paulo 州と Paraná 州の州境に位置する. 付近の地質図を Fig. 2 に示した<sup>8)</sup>. この付近を構成する岩石はカウ岩が主体であり, この中に炭酸塩マグマの環状突入により生成したカーボナタイトがある. 本試料は茶褐色を呈し, カーボナタイト中に塊状をなして産出する.

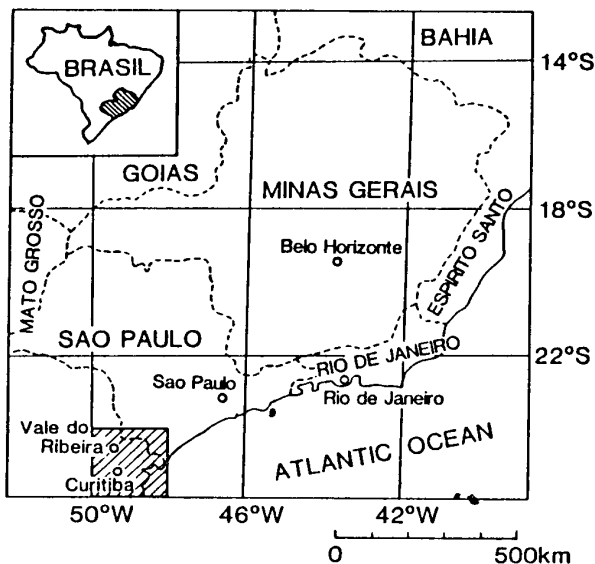


Fig. 1 Map showing location of the Vale do Ribeira, Brazil.

## 3. 実験結果

### 3.1 化学組成

本実験に用いた試料は A, B 二種類あり, 肉眼的に A は暗褐色, B は明褐色を呈する塊状鉱石である. Table 1 に本試料の化学分析値を示した. また世界的なレアアース

3) 佐藤修彰, 伊藤良雅, 南條道夫: 選研彙報, 41 (1986), 155.

4) 佐藤修彰, 三村耕司, 南條道夫: 選研彙報, 42 (1986), 141.

5) 佐藤修彰, 南條道夫: 選研彙報, 42 (1986), 261.

6) 金属時評編集部: '88 新金属データブック, (1988), 189, ホーマットアド社.

7) 神谷雅晴: 金属時評, 1352, (1988), 353.

8) Schobbenhass, C.: *Mapa Geológico do Brasil*, (1981), Ministério das Minas e Energia.

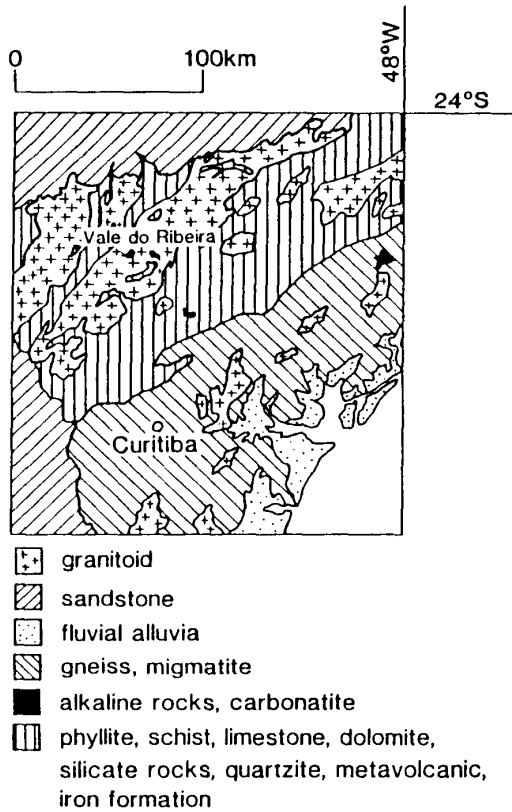


Fig. 2 Geological map of the Vale do Ribeira. (area is taken in Fig. 1)

スの大鉱床, 中国, 内蒙古自治区白頭産の30% (RE)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 精鉱の分析値もあわせて示した<sup>7)</sup>. 分析結果より, Ca, Feが多く, これらの炭酸塩鉱物, dolomite(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), calcite(CaCO<sub>3</sub>), ankerite (Ca (Fe, Mn, Mg) (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) を主体とする鉱石であると考えられ, 他に少量の fluorite (CaF<sub>2</sub>), synchisite (CaCe (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> F), barite (BaSO<sub>4</sub>) も混在している.

本試料は RE 鉱石としては中国産や米国産と比較すると (RE)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が数%と高品位ではないが, 炭酸塩主体の鉱石であるため, 酸溶解などの湿式処理により RE を濃縮し, 粗 RE Cl<sub>n</sub> を得るプロセスがより容易と考えられる.

### 3.2 X線回折

本試料の粉末 X線回折は, 銅ターゲット, ニッケルフィルターを用いて, 30 kV, 10 mA にて行った. 試料 A および B についての結果を Fig. 3 に示す. この結果に見られるように, ankerite, calcite, barite, および synchisite が確認され, このことは Table 1 の分析結果ともよく対応する<sup>9-13)</sup>.

Table 1 Chemical analysis of ore (wt%)

Element	Sample		30% (RE) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> concentrate (China)
	(A)	(B)	
FeO	40.17	26.06	13.9 <sup>a)</sup>
CaO	37.00	48.85	12.2
MnO	9.74	5.65	—
MgO	2.85	6.76	—
SiO <sub>2</sub>	2.55	3.43	2.3
BaO	0.66	2.11	6.7
SrO	0.44	0.77	—
ZnO	0.46	0.09	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.70	0.69	—
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43	0.93	7.8
CeO <sub>2</sub>	0.45	1.78	17.3
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	—	0.17	2.1
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	0.42	6.8
PbO	0.32	0.08	—
K <sub>2</sub> O	0.18	0.35	—
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.37	—
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.09	1.8 <sup>b)</sup>
MoO <sub>3</sub>	0.11	0.11	—
ThO <sub>2</sub>	0.08	0.24	0.1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0.10	—
F	2.76	—	8.7
Cl	0.23	0.36	—
SO <sub>3</sub>	0.38	0.58	—
Total	100.00	99.99	79.7

a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) yttrium group

9) JCPDS Card No.12-88.  
 10) JCPDS Card No.11-78.  
 11) JCPDS Card No.5-586.  
 12) JCPDS Card No.5-448.  
 13) JCPDS Card No.18-284.

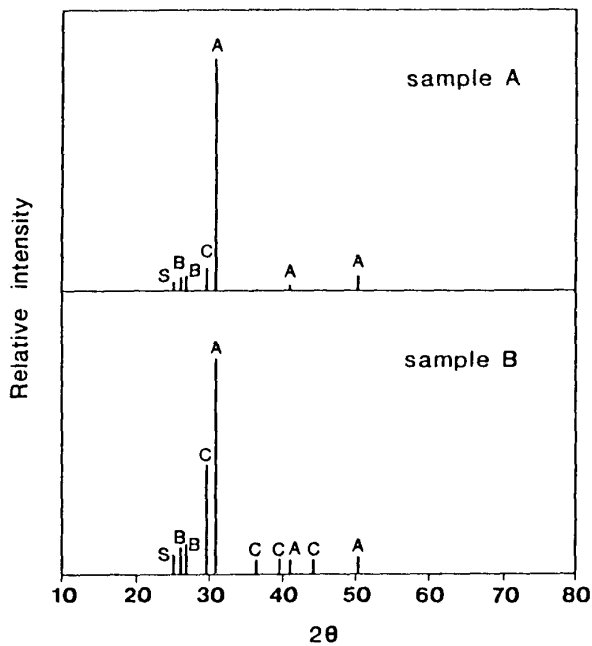


Fig. 3 X-ray diffraction patterns for the sample A and B.

A: ankerite, B: barite, C: calcite,  
S: synchisite.

が針状に存在するが, Photo 1 から判るように単体分離しておらず, 選鉱による分離濃縮が困難と考えられる. Table 2 にはこれらの鉱物の含有元素について EPMA による定量分析結果と鉱物組成からの計算結果を比較して示した. calcite では Ca が Fe, Mn, Mg と置換し, ankerite

### 3.3 状態分析

本試料中の鉱物および元素の分布を調べるために, EPMA\* を実施した. Photo 1 (a), (b) にはそれぞれ試料 A およびその一部分の SEM 像を示す. A では dolomite, calcite, barite が確認され, また A 部分の拡大写真では ankerite 中に針状組織が見られた. Photo 2 にはこの部分に対応する Ca-K $\alpha$  線および Ce-La 線による二次 X 線像を示した. この結果から Ce を含む組織が母岩中に針状に混在しており, 試料 B でも A と同様に dolomite や ankerite の他, RE を含む組織と ankerite, barite, silica の混在する組織が観察された.

また観察された各組織の EDX スペクトルを Fig.4 に示す. この結果から本鉱石は ankerite, calcite, dolomite, synchisite, barite が主鉱物である. ankerite, dolomite 中に La, Ce を含有する synchisite

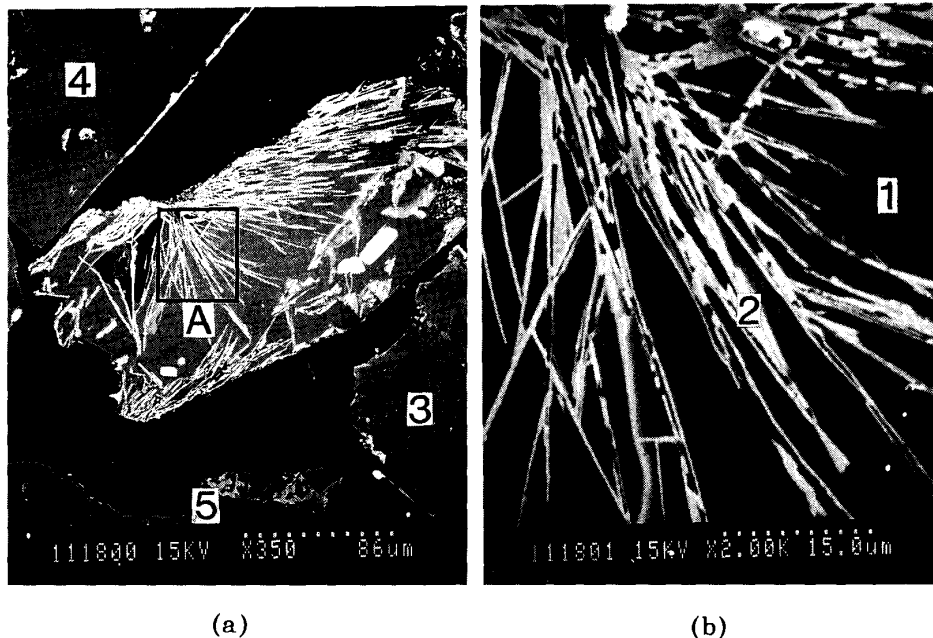


Photo 1 SEM profiles of the ore.

(a) ore profiles (b) magnification of A part

1: ankerite, 2: synchisite, 3: dolomite, 4: calcite, 5: barite.

\* Electron Probe Micro Analysis.

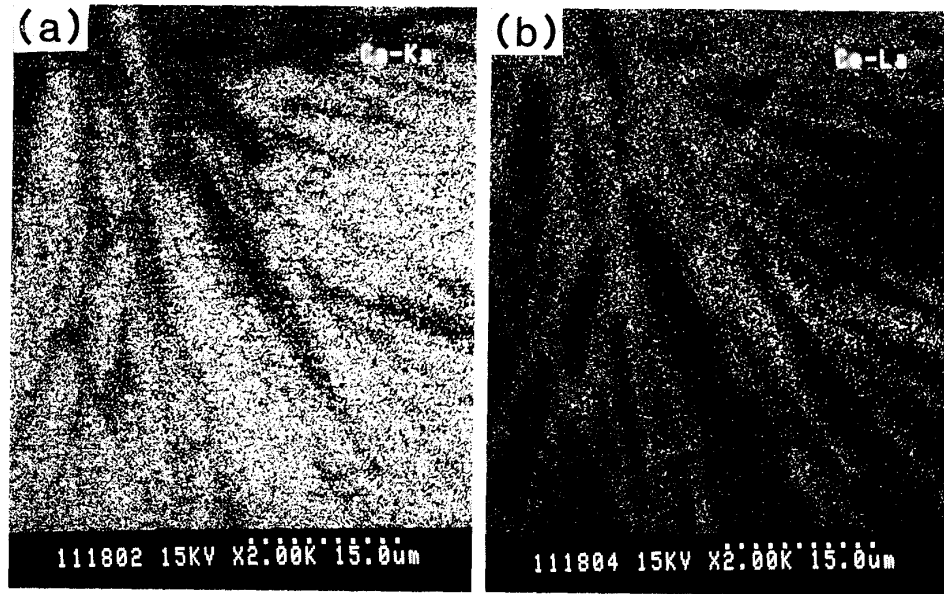


Photo 2 Secondary X-ray images of the ore (A part)  
(a) : Ca-K $\alpha$ , (b) : Ce-L $\alpha$ .

や dolomite では Mg が一部 Mn あるいは Fe と置換し、ferroan dolomite に近い鉱物になっていると考えられる。またこの他 quartz (SiO<sub>2</sub>), microcline ((K, Na) AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) が確認された。

以上のように、本試料は、A, B 共に多種多様な鉱物が混在しており、RE を少量含有する CM 鉱物である。このため他成分の有効利用も含めた処理プロセスを構築する必要がある。

### 3.4 TG-DTA\*

本試料の示差熱分析を理学電機製高温示差熱天秤を用いて、空気雰囲気下、昇温率10°C/min で室温から1000°Cまで行った。Fig. 5 には試料 A および B についての結果を示す。試料 A および B について同様の結果が得られた。500°C までの低温では、相変態や脱水による重量変化もなく、550°C 付近から徐々に吸熱を伴う27%の重量減少が見られるが、これは炭酸塩の熱分解により CO<sub>2</sub> を放出したためと考えられる。加熱処理後の試料の X 線回折では CaFeO<sub>4</sub> および Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が認められ、本試料の主成分である Ca および Fe の炭酸塩が熱分解し、生成したものである。

### 3.5 $\gamma$ 線スペクトロメトリー

通常、RE 鉱石中には放射性同位元素であるウラン、トリウムを随伴し、<sup>235</sup>U, <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th の親核種およびこれらの娘核種から  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  線が放出されるので、本試料の放射線測定により U, Th の含有量を求めることができ

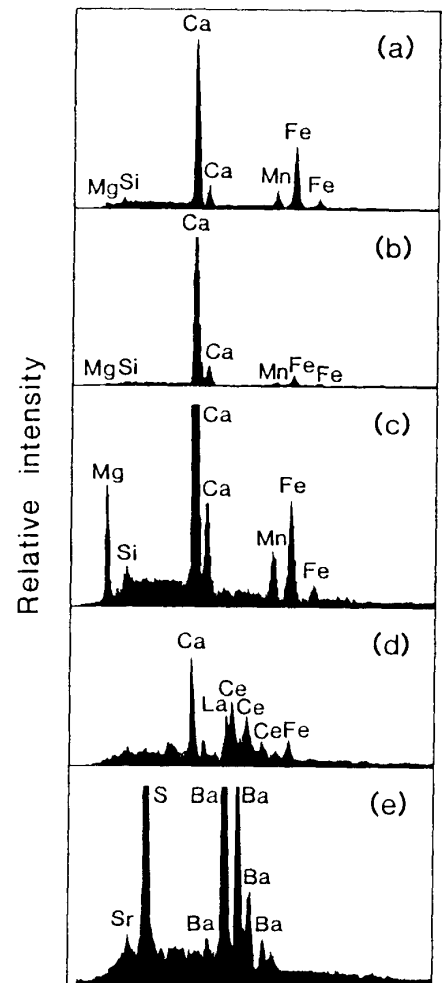


Fig. 4 EDX spectrum for minerals  
(a) ankerite, (b) calcite, (c) dolomite,  
(d) synchisite, (e) barite.

\* Thermo Gravimetry-Differential Thermal Analysis, .

Table 2 Quantitative analysis of minerals by EPMA (wt%)

Component	calcite		ankerite		dolomite		synchisite		barite	
	observed	calculated	observed	calculated	observed	calculated	observed	calculated	observed	calculated
Ca	33.85	40.04	19.85	20.02	20.46	21.74	13.03	12.58	—	—
Mg	0.82	—	5.21	6.07	8.64	13.18	—	—	—	—
Mn	0.86	—	1.84	—	2.14	—	—	—	—	—
Fe	4.56	—	13.21	13.95	6.14	—	2.05	—	—	—
La	—	—	—	—	—	—	16.69	21.80	—	—
Ce	—	—	—	—	—	—	18.40	21.99	—	—
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	57.44	58.84
S	—	—	—	—	—	—	—	—	13.50	13.74

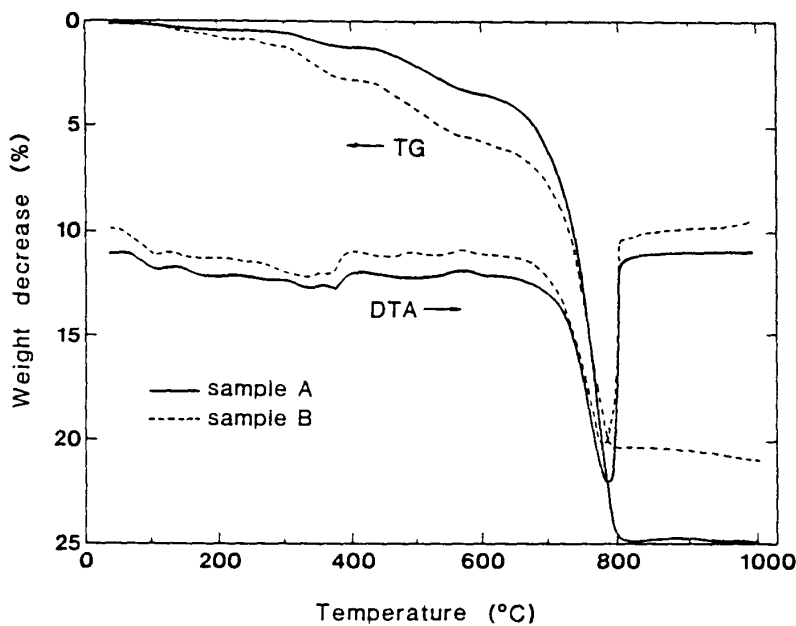


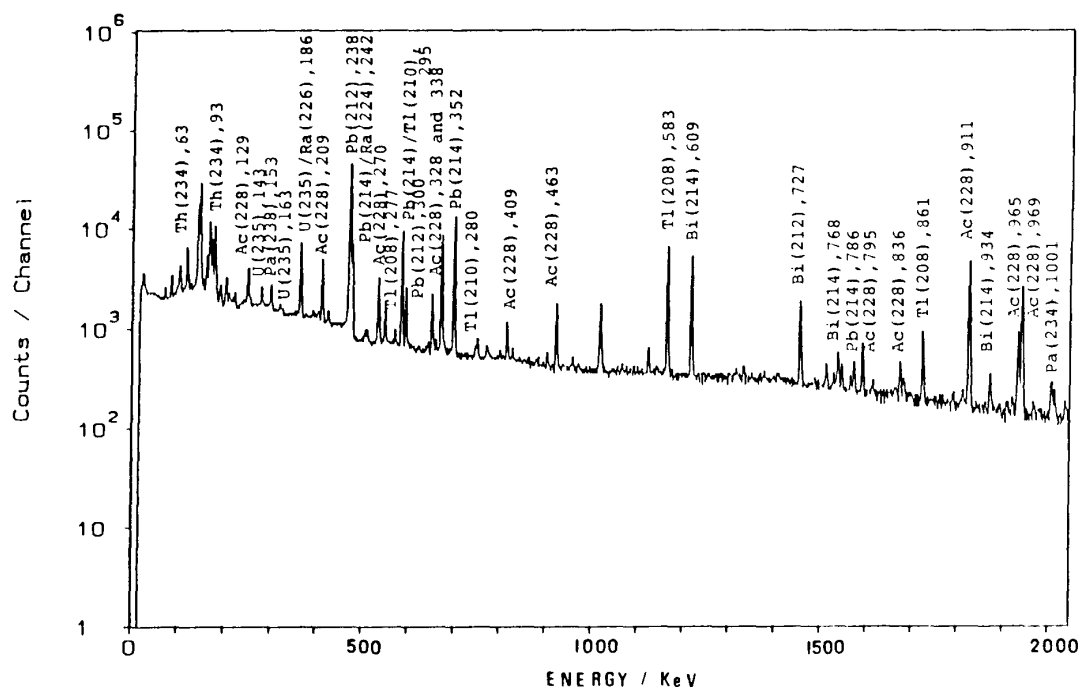
Fig. 5 TG-DTA curves for the ore.

る<sup>3)</sup>. 本試料の  $\gamma$  線スペクトロメトリーを Princeton, Gamma Tech 社製 ウェル型 Ge 半導体検出器 ( $59\phi \times 41.1$ , active volume  $80\text{cm}^3$ ) IG WSH1187 を用いて実施した. Fig.6 には本試料の  $\gamma$  線スペクトルを示す. これより,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  およびこれらの娘核種に相当するピークが見られる. U, Th, Ra に関しては親核種の半減期が長いので ( $^{238}\text{U}$ :  $t_{1/2} = 4.51 \times 10^9\text{y}$ ,  $^{232}\text{Th}$ :  $t_{1/2} = 1.04 \times 10^{10}\text{y}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ :  $t_{1/2} = 1,600\text{y}$ ), 半減期の短い娘核種 ( $^{238}\text{U}$  に対して  $^{234}\text{Th}$ :  $t_{1/2} = 24.1\text{d}$ ,

$^{232}\text{Th}$  に対して  $^{229}\text{Ac}$ :  $t_{1/2} = 6.13\text{h}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  に対して  $^{214}\text{Pb}$ :  $t_{1/2} = 2.68\text{m}$ ) との放射平衡を仮定して娘核種の  $\gamma$  線強度から親核種の含有量を求めることができる. 結果を Table 3 に示す. ここで C は単位時間当りのカウント数 (cps),  $\epsilon$  は Ge 半導体検出器の検出効率, A は  $\gamma$  線の放出割合, D は単位時間当りの崩壊数 (dps), Dm は単位質量当りの崩壊数, W は試料 1 g 中の含有量を表す. また Th について蛍光 X 線分析法および化学分析の結果も Table 3 に併せて示した.

U 含有量は試料 A および B でそれぞれ 0.009 wt% と 0.011 wt% であり, 岡山県人形峠のウラン鉱石の平均品位 0.1% の 1/10 と少ないが, 一方, Th については試料 A で 0.18 wt%, B で 0.25 wt% と高く, 十分に Th 鉱石としての資源性がある. しかし, 電子材料や光学材料では放射性同位元素の含有量が ppb レベルに制限されており, 本試料を処理するプロセスでは U, Th の分離除去を考慮する必要がある.

また  $^{238}\text{U}$  の娘核種である  $^{226}\text{Ra}$  の含有量は  $10^{-5}$  ppm 程度の低い値であるが, 環境放射能からの規制が, 例えば水溶液中濃度が  $10^{-7} \mu\text{Ci/ml}$  と低く, 湿式処理を行う際には,  $^{226}\text{Ra}$  の希釈が必要になるなど本邦での製錬を考える時には製錬法についての検討が必要となる.

Fig. 6  $\gamma$ -ray spectrum of the ore.**Table 3** Activity and content of uranium, thorium and radium in the ore

Ore	Nuclei	X-ray Energy (MeV)	C (cps)	D (dps)	Activity (Ci)	W (mg)	Content (wt%)
A	$^{238}\text{U}^a$	63	0.016	1.1	$3.0 \times 10^{-5}$	0.09	0.009
	$^{232}\text{Th}^b$	912	0.142	7.4	$2.0 \times 10^{-4}$	1.80	0.18
	$^{226}\text{Ra}^c$	296	0.006	0.16	$4.3 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-9}$	$4.2 \times 10^{-10}$
		352	0.008				
B	$^{238}\text{U}$	63	0.020	1.4	$3.6 \times 10^{-5}$	0.11	0.011
	$^{232}\text{Th}$	912	0.20	1.0	$2.8 \times 10^{-4}$	2.5	0.25
	$^{226}\text{Ra}$	352	0.025	0.43	$1.2 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-9}$

a)  $^{238}\text{U}$ ,  $t_{1/2}$  :  $4.51 \times 10^9$  y,  $\epsilon$  : 0.47, A: 0.031, Dm (dps/g) :  $1.2 \times 10^4$

b)  $^{232}\text{Th}$ ,  $t_{1/2}$  :  $1.4 \times 10^{10}$  y,  $\epsilon$  : 0.162, A: 0.12, Dm (dps/g) :  $4.1 \times 10^3$

c)  $^{226}\text{Ra}$ ,  $t_{1/2}$  : 1,600 y,  $\epsilon$  (296) : 0.183,  $\epsilon$  (352) : 0.156, A(296) : 0.192, A(352) : 0.371, Dm(dps/g) :  $3.7 \times 10^{10}$

#### 4. RE 鉱石の製錬法の検討

##### 4.1 RE 鉱石の製錬法の概況

現行の RE 製錬法では, bastnaesite, monazite に対しては硫酸分解法, また monazite についてはアルカリ分解法が行われている<sup>14)</sup>. 硫酸分解法では 30% (RE)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有の RE 精鉱を硫酸に溶解し, barite, silica など残渣を濾過除去後, RE の硫酸溶液に水酸化ナトリウムを加えて水酸化希土ケーキ (RE(OH)<sub>3</sub>) を得る. これを再び希塩酸に溶解し, Th, Fe などの水酸化物を分離し, 蒸発乾固させ, 粗塩化希土 ((RE)Cl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O) として, 本邦へ輸入されている. 本邦で

14) 新金属協会希土類部会編: レア・アース, (1980), 23, 新金属協会.

は粗塩化希土を再溶解後, TBP\* を用いた溶媒抽出分離工程へ送り, 分離希土を製造している. 米国 Mountain Pass 鉱山では原料として  $(RE)_2O_3$  60% 含有の浮選精鉱を用い, 炭酸塩溶解やばい焼により  $CO_2$  を除去し, 90%  $(RE)_2O_3$  までグレードアップした後, 塩酸溶解して不溶性の  $CeO_2$  を分離し, EHPA\*\* による溶媒抽出により分離希土を製造している.

ここでは, RE 含有量の多い試料 B について比重選鉱, 塩酸浸出と分離精製を試みた.

#### 4.2 比重選鉱

本試料を構成する鉱物については, これらの比重が barite : 4.5, synchisite : 3.9, quartz : 2.7 であり, 他の炭酸塩鉱物が 2.9 であるため, 磁性流体の重液の比重を 3.5 に設定して比重選鉱を試みた. しかし, 分離性が認められなかった. これは EPMA の結果から判るように本試料が単体分離していないためである.

#### 4.3 RE 鉱石の塩酸浸出

塩酸による浸出実験では, 試料 B に濃塩酸 (36%) を加え, 温度, pH, 反応時間を変えながら, 反応させた. 試料中の代表的な元素 Fe, Ca, Mg, Ce, La について, 反応後の溶液中に存在する各元素量を ICP 分析により求め, 浸出に対する各条件の影響を調べた.

Fig. 7 には pH を変化させた時の各元素の浸出率を示した. pH 7~10 付近で Ca, pH 7 付近で Mg が溶出開始し, pH 4 および 5 でほぼ完全に溶出する. La および Ce は pH 5~6 で溶出始めるが, Fe は強酸性側でもほとんど溶出せず, 浸出液の酸性度により溶解の選択性が見られた.

Fig. 8 には各元素の浸出量の時間変化を示した. pH 6 では Ca のみ溶出した. pH 3 では Ca, La, Ce が溶出し, 上記の pH および時間を制御することによる選択的な浸出が可能であると考えられる. しかし, 70 時間以降溶出率が 80% 以上には増加せず, 溶解工程での 20% の未溶解ロス はプロセスの経済性に影響する. このため, さらに浸出率の改善など検討する必要がある.

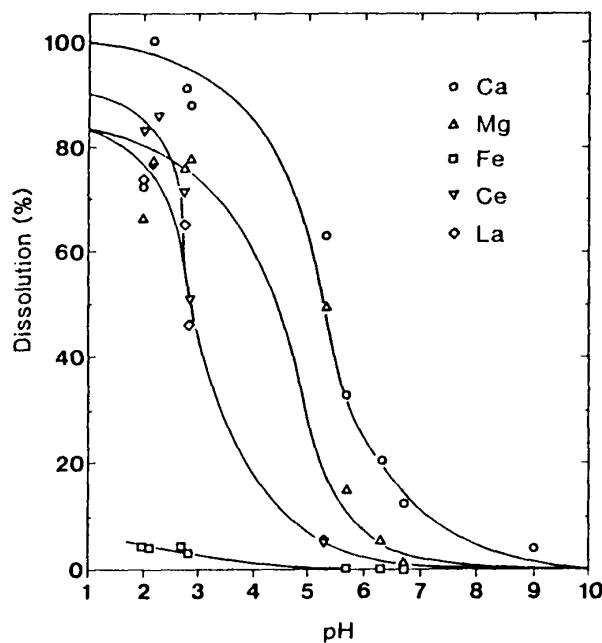


Fig. 7 pH effect on leaching of the ore.

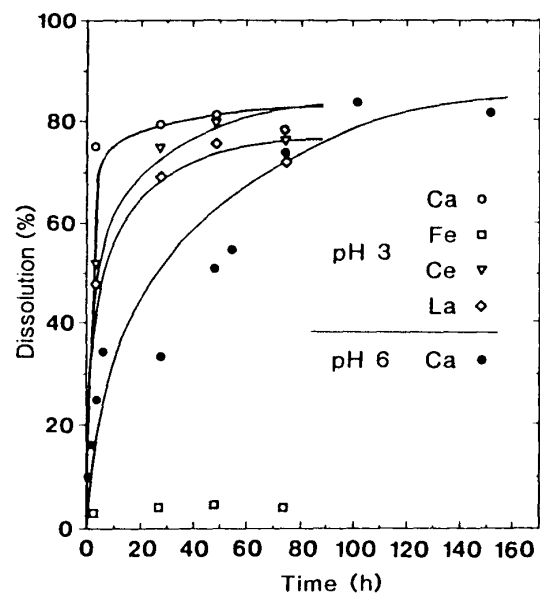


Fig. 8 Effect of time on leaching of the ore.

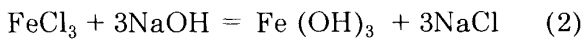
\* Tri Buthyl Phosphate.

\*\* Ethyl Hexyl Phosphoric Acid.



4.4 分別沈澱法によるREの分離濃縮

次にCa, Mg, Fe, La, Ceを含む試料Bの浸出後の塩酸溶液から分別沈澱法によるREの濃縮分離を試みた。例えば水酸化ナトリウムはRE(OH)<sub>3</sub>とFe(OH)<sub>3</sub>の沈澱を生成し、Ca, Mgとは生成しない。またシュウ酸アンモニウムではRE(OH)<sub>3</sub>のみ沈澱を生成する。この沈澱反応の相違を利用した。Fig. 9に示すような分別沈澱プロセスでREの分離濃縮を行った。各段階でのCa, Fe, La, Ceの分析結果をTable 4に示した。水酸化ナトリウムを加えると(1)および(2)式によりRE(OH)<sub>3</sub>とFe(OH)<sub>3</sub>の沈澱が生成し、Caと分別される。



得られた沈澱を塩酸に再溶解し、シュウ酸アンモニウムを加えるとREが沈澱し、Feと分離できるが、なお少量のFeが混在しており、沈澱生成時に共沈しているものと考えられる。続いてCaを沈澱分離するために硫酸とエチルアルコールを加えたが、REも共沈してくるため余り良い結果が得られなかった。このプロセスでは含有元素中のREの比率が90%以上の粗濃縮液が得られた。

一方、水酸化ナトリウムとシュウ酸アンモニウムによる分別沈澱を繰り返すことによる、分離濃縮度の向上をFig. 10に示すプロセスで行った。各段階での分析結果をTable 5に示す。前

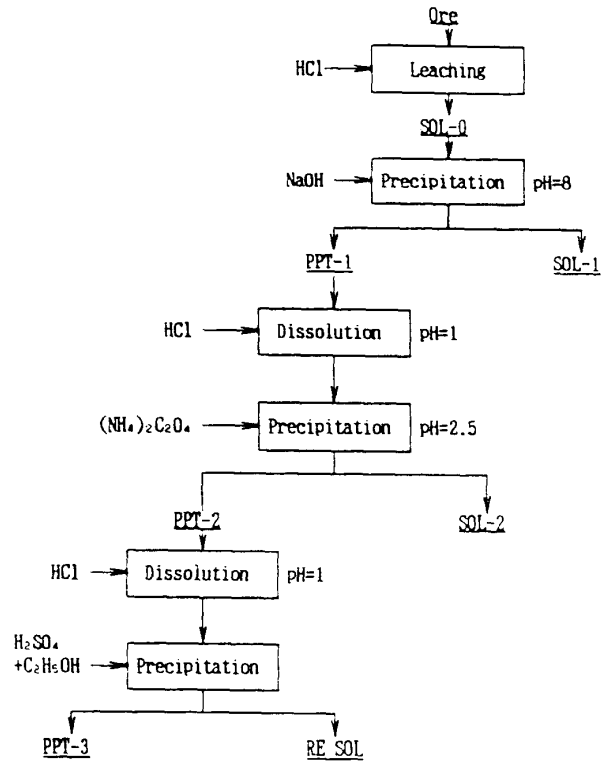


Fig. 9 Flowsheet of single selective precipitation process

Table 4 Result of single selective precipitation process

Elements	Content of elements in each product in Fig. 9 (wt%)						
	SOL-0	PPT-1	SOL-1	PPT-2	SOL-2	PPT-3	RE SOL
Fe	41.64	71.72	—	3.88	96.98	9.23	0.37
Ca	47.44	0.08	99.86	4.13	2.38	2.35	0.23
Ce	6.39	12.60	0.04	54.87	0.29	48.48	62.46
La	4.53	8.71	0.10	37.12	0.36	43.61	36.93

述の工程に比べ、1回目の処理では回収率90%、含有元素中のREの比率92%が得られ、2回目の処理では回収率87%、REの比率99%という回収結果が得られ、回収率、REの比率とも改善されたことが判った。

他の微量元素の挙動は、BaはCaと同様な挙動を示し、Ti, MnはFeと同様な挙動を示した。また放射能が問題となるRaは化学的性質の類似性からBaやCaと同様な挙動を示した。

以上のことから、本試料について塩酸溶解と分別沈澱法を組み合わせることにより、REを分離濃縮できることが判った。また得られたREを含む塩酸溶液は、蒸発乾固させることにより、

粗塩化希土として輸出し, 従来本邦において輸入している粗塩化希土と同様に使用できる. 問題は酸の消費量が, アルカリ塩であるカーボナタイトのために莫大になることであり, このため焙焼などの前処理が必要となる.

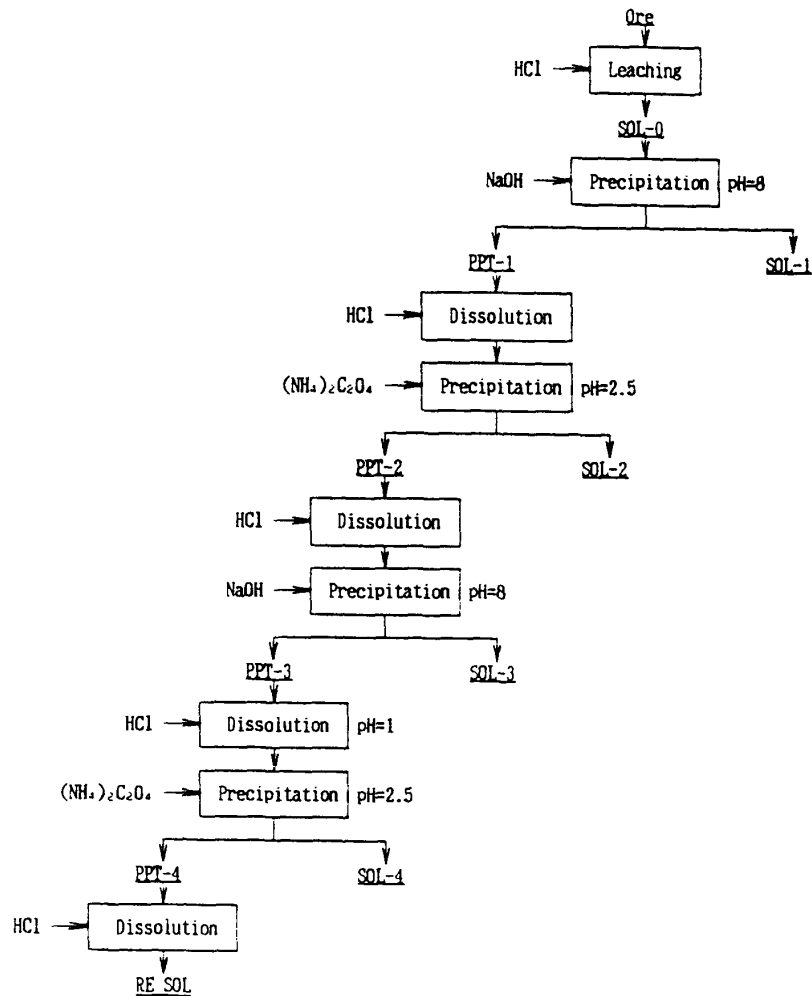


Fig. 10 Flowsheet of double selective precipitation process

Table 5 Result of double selective precipitation process

Elements	Content of elements in each product (wt%)								
	SOL-0	PPT-1	SOL-1	PPT-2	SOL-2	PPT-3	SOL-3	SOL-4	RE SOL
Fe	39.14	73.51	0.01	6.00	97.12	5.89	1.72	44.05	0.35
Ca	44.59	4.44	90.50	1.50	0.92	0.98	51.72	2.57	N.D.*
Ce	6.06	12.59	0.02	54.80	0.25	53.79	25.86	15.95	61.20
La	4.26	8.79	N.D.	37.61	0.67	39.18	18.97	36.89	38.44
Mg	5.94	0.68	9.46	0.09	1.04	0.15	1.72	0.54	N.D.

\* Not detected.

4.5 乾式処理法の検討

選鉱によるグレードアップが困難である場合に、乾式のセグリゲーション法によるREの分離濃縮が考えられる。Fig. 11には $(RE)_2O_3$  および混在する不純物元素の塩化の $\Delta G^\circ$ -T 曲線を示した<sup>15)</sup>。この図からCaが最も塩化されやすく、REが次に塩化されやすいことがわかる。またSi, U, Th, FeはREより塩化されにくいいため、REおよびCaの選択的塩化が可能であるが、鉱石中の分析値からみて不純物への塩素のロスや生成する $CaCl_2$ や $RECl_3$ などの低蒸気圧塩化物が鉱石の表面を覆い、塩化反応を阻害するなど問題が多いと言えよう。

5. 結 言

ブラジル Vale do Ribeira 産の含RE鉱石について産出状況、品位などを調べるとともに、RE資源としての可能性、製錬法を検討し、以下の結果を得た。

- (1) Vale do Ribeira 産 ankerite は ankerite, dolomite, calcite を主体とする炭酸塩鉱石であり、synchisite 中にREを含むCM鉱である。
- (2) 本試料は0.01%のUと0.1%のThを含有し、核燃料資源としても付加価値がある。
- (3) 含有するRaからの放射線被爆が予見され、製錬工程でのRaの分離回収が問題となる。
- (4) 塩酸による選択的な浸出と、水酸化ナトリウムおよびシュウ酸アンモニウムを用いる分別沈澱により、REを分離濃縮するプロセスが可能である。

本研究に用いた鉱石は調査開発中の鉱石であり、中国産などの鉱石にくらべRE品位は低いものの、随伴するU, Th, Tiなどを有効に分離回収、利用することにより資源性がある。

本研究を遂行するにあたり、 $\gamma$ 線スペクトロメトリーについては東北大学金属材料研究所三頭聡明助教授に、EPMA分析については東北大学選鉱製錬研究所佐藤雄孝技官に、またTG-DTA分析については同研究所北村強技官に負うところが大きく、ここに深く謝意を表します。

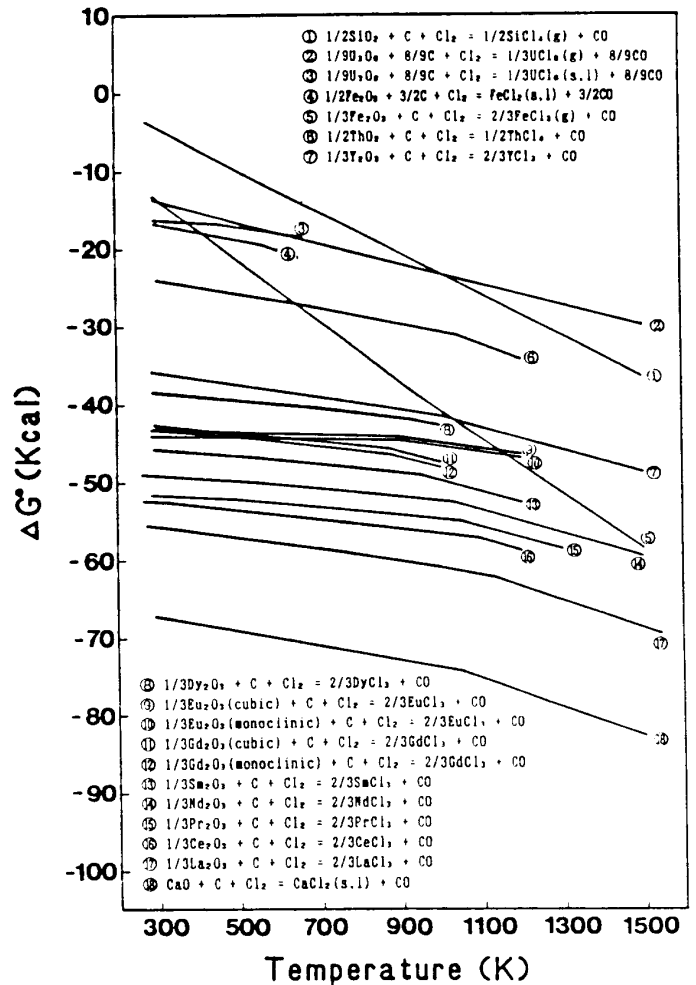


Fig. 11  $\Delta G^\circ$ -T diagram of chlorination of  $(RE)_2O_3$  and coexisting elements.

15) Kubaschewski, O.; Alcock, C.B.: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Edition, (1979), 358, Pergamon Press.