

File No. 05

りん鉱石の産地、種類と埋蔵量

りん(P)は植物生育に欠かせない3大栄養素の一つで、重要な化学製品の原料でもある。りん酸肥料を含むリン酸塩製品はすべてりん鉱石を原料にして生産されたものである。本篇はりん鉱石の種類、主な産地と埋蔵量を紹介する。

一、りん鉱石の種類

自然界にはりんを含む鉱物が約100種あるが、りん酸やりん酸肥料の原料に適する鉱物はカルシウムのりん酸塩類鉱物に限られる。典型なりん鉱物はフッ素りん灰石(fluorapatite)で、その構造式は $(Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot F_2)$ であり、純粋の鉱物では P_2O_5 42.26%、 CaO 55.56%、F 3.77%である。しかし、フッ素りん灰石の結晶構造中に F^- 、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} イオンはその結晶化学半径の近いほかのイオンとの間に置換作用を起こし、別のりん酸塩鉱物になる。例えば、 F^- は Cl^- 又は OH^- に置換され、塩化りん灰石($Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot Cl_2$)又は水酸化りん灰石(ハイドロキシアパタイト、 $Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot (OH)_2$)となり、 Ca^{2+} は Na^+ 、 K^+ 又は Sr^{2+} に置換され、 PO_4^{3-} は AsO_4^{3-} 、 SiO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 又は CO_3^{2-} に置換される。概して、結晶構造中に置換された CO_3^{2-} が増えれば増えるほど、鉱物の屈折率が低くなり、結晶結合が緩くなり、隙間が多くなり、クエン酸に溶けるいわゆるく溶性りん酸分が多くなる。

りん鉱石が主に火成岩、変質岩と沈積岩に生成され、特に沈積岩から生成されたりん鉱石は結晶が細かく、結晶の結合が緩く、 CO_3^{2-} 等に置換された場合が多く、分解しやすいため、肥料原料としての利用価値が高い。一方、火成岩と変質岩から発見されたりん鉱石は大体結晶格子が大きく、構造が細密で、分解しにくいため、肥料原料としての利用価値が低い。

二、世界のりん酸塩類鉱物の埋蔵量

りん鉱石の分布は偏って、北アフリカのモロッコと西サハラに集中している。2002年、アメリカ地質調査所(United States Geological Survey; USGS)が1990年代に各国公表された統計データからまとめたりん鉱石の埋蔵量は表1に示す。

表1. 世界りん酸塩類鉱物の分布と埋蔵量(2002年)

国又は地域	確認可採掘埋蔵量(億トン)	予測埋蔵量(億トン)
モロッコと西サハラ	57.0	210.0
アメリカ	10.0	40.0
ロシア	2.0	10.0
南アフリカ	15.0	25.0
ヨルダン	9.0	17.0
中国	66.0	130.0

ブラジル	3.3	3.7
チュニジア	1.0	6.0
イスラエル	1.8	8.0
セネガル	0.5	1.6
シリア	1.0	8.0
トーゴ	0.3	0.6
その他の国	10.0	20.0
世界合計	176.9	479.0

21世紀に入ってから、資源問題が重要視され、りん鉱石の探鉱が盛んになり、特に北アフリカ地域と中国では大きなりん鉱石の鉱脈が発見されたため、りん鉱石の現時点採掘可能な埋蔵量と将来採掘可能の経済埋蔵量が大幅増えた。表2は2018年アメリカ地質調査所が発表した最新のデータである。

表2. 世界りん鉱石採掘量と確認された経済埋蔵量（2018年）

国名	2016年採掘量	2017年採掘量	商業採掘可能資源量
アメリカ	2,710	2,770	100,000
アルジェリア	127	130	220,000
オーストラリア	300	300	110,000
ブラジル	520	550	170,000
中国	13,500	14,000	330,000
エジプト	500	500	130,000
フィンランド	94	95	100,000
インド	200	180	6,500
イスラエル	395	400	7,400
ヨルダン	799	820	130,000
カザフスタン	150	160	26,000
メキシコ	170	200	3,000
モロッコと西サハラ	2,690	2,700	5,000,000
ペルー	385	390	40,000
ロシア	1,240	1,250	70,000
サウジアラビア	420	450	140,000
セネガル	220	220	5,000
南アフリカ	170	180	150,000
シリア	—	10	180,000

トーゴ	85	100	3,000
チュニジア	366	370	10,000
ベトナム	280	300	3,000
その他の国	195	194	90,000
世界合計	25,500	26,300	7,000,000

註： 商業採掘可能埋蔵量とは、将来にわたって、採掘、選鉱においても経済採算性のとれるりん鉱石の埋蔵量である。

2018年現在、商業採掘価値のあるりん酸塩類鉱石の推定埋蔵量が700億トン、アフリカ、北米、アジア、中東、南米の60ヶ国に分布しているが、最大の埋蔵地が北アフリカ地域である。モロッコ（西サハラを含む）だけで500億トンの埋蔵量が推定される。中国が2位で、約37億トン、アルジェリアが第3位で、約22億トンである。モロッコ、中国、アメリカ、アルジェリア、シリア、ヨルダン、南アフリカ、サウジアラビアの8ヶ国だけで世界りん鉱石埋蔵量の97.5%を占める。図1はモロッコのBouCraaりん鉱山の露天採掘風景、図2はサウジアラビアのAl Jalamidりん鉱山から採掘されたりん鉱石をRas Al Khairりん酸工場に運ぶ専用列車である。



図1. モロッコ BouCraa りん鉱山の露天採掘



図2. サウジアラビアのりん鉱石輸送専用列車

りん鉱石の鉱脈はほかの金属系鉱石と異なり、磁力線や赤外線に反応しないため、衛星等でのリモード探索が難しい。大体地質資料からりん鉱石が生成できそうな沈積岩の存在地形を確認し、現地で実地調査する。従って、埋蔵量のデータが大きく変動することがある。

三、世界主要りん鉱石産地の鉱石種類と形成形態

産地により、りん鉱石の種類と形成母岩および形成形態が異なる。主要産地のりん鉱石種類と形成形態、主な用途を表3に示す。

表3. 各産地のりん鉱石種類と形態

産 地	鉱石種類	形成形態	結晶状態	りん酸含有量	水溶性りん酸含有量	用途
中国雲南省	水酸化フッ素りん灰石	沈積岩	コロイド状、結晶の結合が緩い	16~35%	16~20%	りん酸肥料原料のほか、そのまま肥料として使える
中国湖北省	水酸化フッ素りん灰石	変性沈積岩	コロイド状、結晶の結合が緩い	10~32%	8~18%	りん酸肥料原料
モロッコ	フッ素りん灰石	沈積岩	微結晶	12~36%	10~15%	りん酸肥料原料
アメリカフロリダ	(フッ素過剰の)フッ素りん灰石	沈積岩(小石、沙、粘土と一緒に産出)	微結晶	10~35%	6~12%	りん酸肥料原料
ヨルダン	フッ素りん灰石	沈積岩	結晶	10~26%	6~15%	りん酸肥料原料
ナウル、マカテア等の太平洋諸島	りん酸三カルシウム	鳥糞等とサンゴ礁と反応物	微結晶	25~40%	20~30%	そのままりん酸肥料として使える。

りん鉱石は主に海洋沈積岩に形成され、大規模なりん鉱脈は大陸および大西洋、太平洋の海岸線と大陸棚に存在している。北アフリカ、中国、中東、アメリカに発見された巨大型のりん鉱脈はすべて海洋沈積岩に形成されたものである。一方、火成岩に形成されたりん鉱石の鉱脈は埋蔵量が中小規模のものが多く、ブラジル、カナダ、フィンランド、ロシア、南アフリカで採掘されている。すでに確認された商業採掘価値のあるりん鉱石資源が700億トン、将来発見される可能性のある資源量を含むと地球上の商業採掘価値のあるりん鉱石資源が3,000億トンを超えると推測される。現在の採掘速度で計算すれば、既知のりん鉱石資源だけで250年以上の採掘に耐えられる。従って、りん鉱石資源が不足し、将来が大変だという論調を無視すべきできる。

りん鉱石の商業価値は

1.全りん酸(P_2O_5)含有量、

2. く溶性りん酸含有量

により決められる。

全りん酸含有量が高いほど、原料としての利用価値が高くなることが当然であるが、く溶性りん酸含有量が高い場合は、その結晶構造が小さく、結晶の結合が緩く、 CO_3^{2-} 等に置換された場合が多く、分解しやすい。つまり、りん酸を分解抽出にかかる手間暇が省き、生産効率が高く、生産コストを低く抑えることができる。また、く溶性りん酸含有量が高いものは、そのまま粉碎してりん酸肥料として施用することができる。有名なグアノ肥料は長年堆積してきた海鳥の糞がサンゴ礁等のカルシウム鉱物と反応してできたりん鉱石を粉碎したものである。