

氏 名（本 籍）	ジェニールン トゥアンド パドロネス Jenielyn Tuando Padrones（フィリピン）
専攻分野の名称	博士（資源学）
学 位 記 番 号	工博甲第 10 号
学位授与の日付	平成 28 年 9 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工学資源学研究科 資源学専攻
学 位 論 文 題 目	Study on Geochronology, Petrogenesis and REE Enrichment of the Granitoids in Northern Palawan, Philippines (フィリピン, パラワン島北部における花崗岩類の地質年 代, 岩石成因および REE 濃集に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 今井 亮 (副査) 教授 石山 大三 (副査) 教授 内田 隆 (副査) 教授 大場 司

## 論文内容の要旨

The global attention on rare earth elements (REE) brought about by several factors including technological significance, economic and political situation, and scientific progress in terms of REE processing, has paved the way for various exploration efforts. One of the REE deposits targeted for explorations is the ion-absorption type in weathered granitic rocks. In the Philippines, a sliver of the Palawan Continental Block (PCB) associated with the Late Yanshanian magmatism was recently recognized in northern Palawan. The recognition of different granitoids, i.e. Daroctan Granite, Central Palawan Granite, and Kapoas Granitoid, in the area has put the spotlight concerning possible REE deposits on this continental-derived portion of the Philippines. These intrusive units were revisited and examined for REE mineralization. The study also considered the tectono-magmatic evolution of the PCB such as determination of the age of the intrusive unit and the different underlying sedimentary rock units. Petrogenesis was also elucidated based on geochemical and isotopic signatures.

Geochronological studies on zircon and monazite in the northern Palawan segment of the Palawan Continental Block (PCB) show that the maximum age of the source materials of the metasedimentary unit ranges from Jurassic to Late Cretaceous. Only Cenozoic events were recognized after this block was drifted from the southeastern Eurasian margin, which are the magmatism that produced the Central Palawan Granite and the Kapoas Granite. Geochronological analysis using monazite CHIME dating was used to determine the age of a granitic intrusive body in the northernmost part of Palawan Island. This unit, named Daroetan Granite, is Late Cretaceous in age, similar to some of the Mesozoic granites surrounding the South China Sea (SCS). Zircon U-Pb and monazite CHIME dating were also used to determine the ages of the source materials of the sedimentary units belonging to the Guinlo Formation and Tumarbong Semi-schist. The result shows Jurassic to Early Cretaceous age range. An apparent younging trend of the sources of detrital magmatic minerals was recognized from the northeast to southwest. The sliver of the PCB may have been located at the margin of the continent-ocean collision during the Mesozoic.

The Daroetan Granite and the Kapoas Granitoid are the two main granitic intrusive units being investigated in this study. Both units are composed of biotite granodiorite and biotite granites and are geochemically characterized as high-K calc-alkaline, intermediate I- and S-types, and peraluminous. Despite the difference in ages, the geochemistry of both intrusive units shows distinct similarities which suggest same source materials, the partial melting of middle to lower continental crust. The signature of one representative sample from the Central Palawan Granite is also shown, mostly plotting within the range of the Daroetan Granite samples. This suggests that the Central Palawan Granite is probably derived from the same source with the Daroetan Granite. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic signatures of these units show decreasing values of 0.713893, 0.711686 to 0.710985, and 0.708637 to 0.708838 from the Central Palawan Granite, Daroetan Granite, and the Kapoas Granitoid, respectively. The initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratios also show similar trend and values close to each other. These initial isotopic ratios are within the range of those reported from the granitic rocks surrounding the SCS such as the South China Jurassic granites, the Dalat Zone in Vietnam, the Pearl River Mouth Basin, and the Fujian area in eastern China. Preliminary  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  isotope data for the Kapoas Granitoid do not show correlation with the SCS sediments, as previously reported. The  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  isotope of the Central Palawan Granite is higher than those of Palawan amphibolites, Kapoas

Granitoid, and SCS sediments but are close to the values of the SCS pre-spreading lavas (i.e. Sanshui Paleogene basalts).

On the enrichment of weathered granitic crusts, only the Daroctan Granite and Kapoas Granitoid were compared. Light rare earth element (LREE) contents of the granitoids in the Kapoas are higher than that in the Daroctan Granite but REE contents of the weathered granitic crusts of the Daroctan granites are higher compared to the parent granitic rocks. In both intrusive units, the residual REE-bearing minerals are mostly monazite. Allanite is only present in the Kapoas Granitoid while the Daroctan Granite contains xenotime. Sequential leaching extraction of REY using 8 reagents, which selectively dissolved REEs with different mode of occurrence (i.e. water soluble, ion-exchangeable salts, Pb-displaceable, acid soluble, Mn-oxide occluded, organically-bound, amorphous Fe-oxide occluded, and crystalline Fe-oxide occluded), show that the Daroctan granites has a potential of ion-adsorption type REE resource with 53 to 73% adsorbed  $\Sigma$ REE. This study shows that the initial concentration of REY in the parent rock is not an important criterion in REY deposit prospecting for ion-adsorption type. Instead, the age of the rock unit is one of the factors for the enrichment of weathering granitic crust because of the formation of secondary REE-bearing minerals such as vermiculite and kaolinite, which adsorbed on the surface of clay minerals.

## 論文審査結果の要旨

### 1 論文審査結果の要旨

提出された博士論文、博士論文要旨及び論文目録について、所属する資源学専攻の教員により構成される審査委員会において審査し、不備がないことを確認した。記載内容は適正であり、また、査読のある学術誌に投稿された論文が受理されていることを確認し、書類審査は合格とした。申請者は、フィリピンパラワン島北部の花崗岩類について、放射年代の報告例がなかった花崗岩体の形成年代を初めて報告するとともに、花崗岩類の主成分元素、微量成分元素組成、Sr および Nd 同位体比を検討し、起源物質と形成場を論じた。また、花崗岩の風化殻における希土類元素の存在状態を段階抽出法によって検討するとともに、鉱物学的に検討し、希土類元素の移動、濃集機構を論じた。

まず著者は、フィリピンパラワン島北部の花崗岩類について、放射年代の報告例がなかった Daroctan 岩体の形成年代が白亜紀であったことを初めて示すとともに、古第三紀の南シナ海の拡大前のユーラシア大陸東南部における燕山期の火成活動の一部として Daroctan 岩体が形成されたと論じた。次に著者は、花崗岩類の主成分元素および微量成分元素組成、

Sr および Nd 同位体比を検討し、白亜紀の Daroetan 岩体の花崗岩類と中新世の Kapoas 岩体の花崗岩類の起源物質には大きな違いがなく、同一起源物質の再溶融や、白亜紀の Daroetan 花崗岩類の溶融によって中新世の Kapoas 岩体の花崗岩質マグマが生じた可能性を論じた。さらに著者は、花崗岩の風化殻における希土類元素の存在状態を XRD および SEM-EDS により鉱物学的に詳細に検討するとともに、段階抽出法によって検討した。白亜紀の Daroetan 岩体の花崗岩類の希土類元素含有量は中新世の Kapoas 岩体の花崗岩類の希土類元素含有量よりも低いものの、花崗岩類の風化殻では源岩よりも希土類元素含有量が高いこと、希土類元素の多くの割合が、花崗岩類に初生的に含まれていた黒雲母からの風化生成物であるバーミキュライトがさらに変質する際にイオン吸着態として吸着されて存在していることを明らかにした。また、白亜紀の Daroetan 岩体の花崗岩類の風化殻の浅部の溶脱帯において、Ce が酸化され  $\text{Ce}^{4+}$  として、鉄およびマンガン酸化物に伴われて産するために、コンドライト規格化された希土類元素パターンにおいて Ce の正の異常を示すことを示した。さらに、白亜紀の Daroetan 岩体の花崗岩類の風化殻のイオン吸着型希土類鉱床としての資源ポテンシャルを評価した。

放射年代の報告例がなかった花崗岩体の形成年代を初めて明らかにし、その形成場を明らかにしたこと、風化過程における希土類元素の濃集を規制する要因に関して新たな知見を得たことは、地球科学的に大きな業績であり、学位論文にふさわしい研究業績であると認められる。予備審査において更なる検討が求められた、マグマ系列の分類と暗色包有物の起源、風化過程で形成された粘土鉱物の同定に関する鉱物学的データの提示、風化過程における物質移動に関する定量的検討、花崗岩質マグマの起源物質に関する Sr 同位体比と Nd 同位体比についても、検討されたことが認められたが、いくつかさらに改良が必要な箇所も指摘された。それらは、Sr 初生同位体比のプロット図の改良、イライト／スメクタイト混合層粘土鉱物が風化過程によって生成したものかどうかの検討、風化過程における元素移動のマスバランスの見積もりの仮定となる難移動成分の選定の根拠を示すこと、風化過程における元素移動のマスバランスにおいて元素ごとにゲインとロスを求めて示すこと、XRD で同定された風化生成物を表にまとめて示すこと、Central Palawan 花崗岩体マグマがマントル物質由来とする議論の再検討、Nd 同位体-Sr 同位体のプロットを同位体組成値を用いてデータを示すこと、である。これらを加筆修正することを条件に本審査は合格と判定した。

## 2 最終試験結果の要旨

本審査での学位論文の口頭発表の後、関連する内容について口頭試問を行ない、専門分野に関する十分な知識をもっていることを確認した。主な質問内容は、1) 年代が異なり、また形成場の異なる Daroetan 花崗岩体と Kapoas 花崗岩体との間の成因的關係について、2) Sr 同位体比の初生値の算出方法について、3) 希土類元素を吸着する粘土鉱物種について、4) ジルコンとモナザイトの年代測定にそれぞれ LA-ICP-MS と EPMA を用いる理由

について，5) 中国南部において重希土類元素の資源となっているイオン吸着鉱の母岩となっている花崗岩類における希土類元素の濃縮率について，6) 花崗岩類と含まれる暗色包有物の起源についてマグマ混合とレスタイトの識別のために有効な研究手法について，などである。いずれの質問にも本論文での具体的なデータを示しながら解答し，質問者の理解が得られた。以上の結果から，最終試験の結果は合格と判定した。