

氏 名（本 籍）	フ ァ ム ノ ソ ッ ク カ ン PHAM NGOC CAN（ベトナム）
専攻分野の名称	博士（工学）
学 位 記 番 号	工博甲 第234号
学位授与の日付	平成29年 3月22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（英文）	Geological and geochemical characteristics of REE-bearing Sin Quyen Cu-Fe and Na Son Pb-Zn deposits, northern Vietnam (ベトナム北部の希土類元素を伴うシンクウェン銅鉄鉱床およびナソン鉛亜鉛鉱床の地質学的・地球化学的研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 石山大三 (副査) 教授 今井 亮 (副査) 教授 内田 隆 (副査) 教授 大場 司 (副査) 学外審査委員 中島和夫

論文内容の要旨

The exploration of rare earth element (REE) resources has focused on magma-related deposits and occurrences for a long time. It is based on the idea that REEs are transported from magma by magmatic fluid and are enriched in the upper part or outer part of intrusive rocks. Magma-related REE deposits are large scale and contain economic REE-bearing minerals such as fluorocarbonate and phosphate minerals. On the other hand, metamorphism-related REE deposits and occurrences are generally small-scale (except the Sin Quyen deposit) and contain REE-bearing minerals such as allanite. However, in order to understand the behavior of REEs in the metamorphic environment and to find REE resources in metamorphic terranes (look for substitutional resource for REE despite of magma-related REE deposits), studies about REE mineralization associated with metamorphism are necessary. Therefore, a study of the geology and geochemistry of allanite-bearing Sin Quyen Cu-Fe and Na Son Pb-Zn deposits in metamorphic rocks was chosen to clarify the mobility of REEs by metamorphic fluid and to understand factors controlling the accumulation of REEs in metamorphic environments (establish a strategy to explore REEs in metamorphic rocks).

The Na Son deposit is located in Vi Xuyen District, Ha Giang Province, northeastern Vietnam. The mineralization of the Na Son deposit consists of sulfide mineralization (Pb-Zn-Ag) and subordinate REE mineralization. The orebodies of the Na Son deposit are composed of 1.6 Mt ore including 0.16 Mt Pb, 0.05 Mt Zn and 107 t Ag. The REE and sulfide orebodies of the Na Son deposit are hosted in magnetite-bearing biotite-chlorite schist, which was metamorphosed from middle Paleozoic strata in Permian to Triassic Time. The biotite-chlorite schist was intruded by an early Triassic syenite. The biotite-chlorite schist and syenite are cut by a biotite-quartz vein. The formation of biotite-quartz veins caused alteration of the biotite-chlorite schist and formed a reddish altered rock, which contains high concentrations of LREEs and HFSE, and grayish altered schist. The REE mineralization of the Na Son deposit is associated with the formation of the reddish altered rock. The data of Raman spectroscopy of fluid inclusions in the quartz of the biotite-quartz vein and presence of fluorocarbonate minerals (bastnasite-hydroxylbastnasite and synchysite) suggest that the ore-forming fluid contained CO₂ and F. Based on the oxygen isotopic ratios of biotite and quartz in the biotite-quartz vein, the oxygen isotopic ratio of the ore-forming fluid was calculated to be about +11 ‰, which is in the range of $\delta^{18}\text{O}$ values of metamorphic fluid. The water-rock interaction between REE-, CO₂- and F-bearing fluids and biotite-chlorite schist was estimated to be 400°C under rock-dominant conditions. Gains and losses calculation of elements during the alteration suggests that (1) the HREE and HFSE show no gains and losses; (2) grayish altered schist: the LREE are extracted and Si is added; (3) reddish altered rocks: the LREE and K are added and Si and Na are extracted.

The Sin Quyen deposit is located in Bat Xat District, Lao Cai Province, northwestern Vietnam. The mineralization of the Sin Quyen deposit consists of sulfide-oxide mineralization (chalcopyrite, pyrrhotite, magnetite and pyrite) and subordinate REE mineralization (allanite). The orebodies of the Sin Quyen deposit contain 50 Mt ore at about 1 % Cu, 0.5 g/t Au and 0.86 % REE. The sulfide and REE ores of the Sin Quyen deposit are hosted in allanite-bearing amphibolite. The allanite-bearing amphibolites occur as lenses in biotite amphibolite. The allanite-bearing amphibolite and biotite amphibolite are surrounded by two-mica schist that were formed in early Triassic Time. The original rocks of the allanite-bearing amphibolite, biotite amphibolite and two-mica schist were Precambrian sedimentary rocks and Middle Paleozoic sedimentary rocks and volcanic rocks. These amphibolites are also cut by two granitic dykes and albite-epidote-quartz vein. However, sulfide and REE mineralizations were not observed in either granitic dykes or albite-epidote-quartz vein. The REE and sulfide mineralizations of the Sin Quyen deposit were not associated with the magmatic activity forming granitic dykes but the formation of the amphibolite. The characteristics

of major elements suggest that allanite-bearing amphibolite and biotite amphibolite are thought to be metamorphosed from low-Ti and high-Ti basaltic rocks in northern Vietnam, respectively. The concentrations of major elements and REEs and chondrite normalized pattern of REEs suggest that LREEs were accumulated at low-Ti basaltic rocks during the metamorphism. Based on the oxygen isotopic ratios of allanite-bearing amphibolite, low-Ti basaltic rocks and formation temperature of epidote amphibolite facies metamorphic rocks, ore-bearing fluid in the Sin Quyen deposit was estimated to be metamorphic fluid. Water-rock interaction between low-Ti basaltic rocks and metamorphic fluid was at 500-600°C under relatively water-dominant condition.

Allanite structure is characterized by couple replacement: $\text{REE}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$. Therefore, conditions for the presence of both ferrous and ferric are necessary for the formation of allanite. This accord with formation conditions of magnetite, which is present in the magnetite-bearing biotite-chlorite schist in the Na Son deposit and the allanite-bearing amphibolite in the Sin Quyen deposit. On the other hand, allanite is not present in pyrrhotite-pyrite-bearing grayish altered schist in the Na Son deposit and titanite-pyrite-pyrrhotite-bearing biotite amphibolite and ilmenite-titanite-bearing two-mica schist in the Sin Quyen deposit. These facts suggest that necessary condition for formation of allanite is thought to be presence of magnetite-pyrite-pyrrhotite assemblage.

Based on the studies on the Na Son and Sin Quyen deposits, it is clarified that some LREE deposits were formed by process of metamorphism and metamorphic fluid. Accumulation mechanism of LREE is formation of allanite under conditions controlled by magnetite-pyrite-pyrrhotite buffer at relatively high oxygen fugacities. The biotite-chlorite schist, biotite amphibolite and allanite-bearing amphibolite of the Na Son and Sin Quyen deposits are low- to medium-grade metamorphic rocks that were formed by metamorphism caused by subduction of the Indochina plate beneath the South China plate in the Permo-Triassic period. This metamorphic event formed a wide distribution of metamorphic rocks not only in the northern but also the central part of Vietnam. Based on the results of study on the Na Son and Sin Quyen deposits, the metamorphic rocks are also prospectively and potentially LREE resources.

論文審査結果の要旨

1 論文審査結果の要旨

ベトナム北部には多くの希土類元素資源が存在する。これまで希土類元素資源の多くのものは火成活動によるカーボナタイトやアルカリ岩に伴い形成されたと考えられてきた。また、アルカリ岩に伴う希土類元素資源の場合には、同岩体形成末期のマグマ性流体により、同資源が形成されることが広く受け入れられている。ベトナム北部の地質は、主に異なる地質体の衝突により形成された変成帯とアルカリ岩等の火成岩類から構成されている。これまでベトナム北部の希土類元素資源もアルカリ岩の活動に伴い形成されたと考えられてきた。しかしながら、ベトナム北部の希土類元素鉱物と硫化鉱物を伴う Na Son 鉱床と Sin Quyen 鉱床の希土類元素濃集機構については確かな証拠がなく、これらの鉱床の成因は不明で、未解決な問題であった。

本研究では、野外地質調査に基づく Na Son 鉱床と Sin Quyen 鉱床の変成岩類・火山岩類およびアルカリ岩の分布、これらの岩石の産状・構造・組織、鉱物組合せ、全岩化学組成や安定同位体比等の地球化学的データ、両鉱床の鉱石の鉱石鉱物、脈石鉱物の鉱物組合せ、化学組成や酸素同位体比のデータに基づき、両鉱床の変成作用や火成活動と鉱化作用の関連性と希土類元素の濃集機構について検討を行った。その結果、以下のような結果が得られた。

1) 希土類元素鉱化作用と硫化鉱物鉱化作用の関連性

野外での岩石と鉱石の産状、岩石および鉱石試料の構造と組織に基づき、Na Son 鉱床では、希土類元素鉱化作用が先行し、硫化鉱物鉱化作用が後期に形成されたことを示した。一方、Sin Quyen 鉱床では、硫化鉱物鉱化作用が先行し、その後希土類元素鉱化作用が起こった可能性を指摘した。これまで不明であった両鉱床の鉱化作用の順序を明らかにした。

2) Na Son 鉱床と Sin Quyen 鉱床の胚胎母岩の推定

希土類元素鉱床の母岩は、アルカリ岩等の火成岩が鉱床母岩になることが多い。本研究では Na Son 鉱床については難移動成分を特定し、元素の添加・溶脱量の検討から、Na Son 鉱床の希土類元素鉱化作用の母岩の原岩が片岩であることを明らかにした。Sin Quyen 鉱床の母岩については、鉱床母岩の角閃岩と鉱床周辺の玄武岩、花崗岩類の化学組成の比較から、鉱床母岩の原岩が玄武岩であることを指摘した。

3) 褐簾石の生成プロセス

Na Son 鉱床と Sin Quyen 鉱床の主要希土類元素は、軽希土類元素で主に褐簾石に含まれる。EPMA による組成像等の褐簾石の組織の検討から、火成活動に伴い形成される褐簾石に比較して、両鉱床の褐簾石は、粒径が小さく、化学組成が不均質であることを明らかにした。そして、両鉱床の褐簾石が変成作用により形成される褐簾石に類似することを指摘し、変成作用起源の褐簾石であることを推定した。

4) Na Son 鉱床と Sin Quyen 鉱床の希土類元素鉱化作用に関連した流体の温度と起源

Na Son 鉱床の含褐簾石石英脈中の石英と黒雲母の酸素同位体比から、Na Son 鉱床の希土

類元素鉍化作用の温度が、約 400℃であることを推定した。Sin Quyen 鉍床については、鉍床母岩の鉍物組み合わせから、希土類元素鉍化作用の温度が 500～600℃であることを推定した。また、鉍床母岩の酸素同位体比、生成温度、閉鎖系での水-岩石反応モデルから、両鉍床の希土類元素鉍化作用に関与した流体が、変成流体であることを推定した。

5) 軽希土類元素の濃集機構

両鉍床の軽希土類元素鉍化作用は、軽希土類元素を含む褐簾石が形成されたことによる。含褐簾石鉍石や周辺岩石の酸化鉍物の鉍物組合せから、褐簾石が、磁鉄鉍-黄鉄鉍-磁硫鉄鉍または磁鉄鉍-黄鉄鉍存在酸素分圧環境下で形成される可能性を示した。そして、この環境のもとで褐簾石が多量に形成され、両鉍床の希土類元素鉍化作用が起きた可能性を推定した。

本研究では、両鉍床の岩石および鉍石の産状、鉍物組合せ、全岩化学組成や安定同位体比等の地球化学的データに基づき、両鉍床における変成作用や火成活動と鉍化作用の関連性を明らかにし、希土類元素の濃集機構について推定した。得られた成果は、これまでの希土類元素鉍化作用に関して、変成流体による希土類元素鉍化作用のモデルを提案するとともに変成流体により形成される鉍物資源の理解と今後の資源探査に大きく貢献するものである。

従って、本論文は博士（工学）の学位論文として十分価値のあるものと判断した。

2 最終試験結果の要旨

最終試験は、平成 29 年 2 月 8 日（水）の審査委員会（10 時 30 分～12 時 00 分）および 2 月 9 日（木）の博士論文公聴会（13 時 00 分～14 時 00 分）において開催し、石山大三審査委員会主査、今井 亮審査委員、内田 隆審査委員、大場 司審査委員、中島和夫審査委員の出席のもと、論文内容と関連事項に関して詳細な質疑応答を行うとともに、口頭による学力の確認を行った。

- 1) 軽希土類元素を含む褐簾石が形成された変成作用とアルカリ岩等の火成活動の関連性について、
- 2) 鉍床形成に関与した変成流体中のフッ素の起源について、
- 3) 変成流体の形成メカニズムについて、
- 4) マグマ性の褐簾石と変成作用起源の褐簾石の分類基準について、
- 5) 赤色変質岩中の赤鉄鉍の存在について、
- 6) Sin Quyen 鉍床の鉍石中の低 V, Cr 含有量の意義について、
- 7) 角閃岩形成に伴う高軽希土類元素含有褐簾石の形成要因について、
- 8) Sin Quyen 鉍床の鉍石の硫黄同位体比の特徴について、

などの各質問に対して，申請者からの確な回答がなされた．また，予備審査委員会で指摘されていた事項も適切に改善されていた．これらのことから，学位審査委員会は本審査委員会および公聴会出席教員全員の賛同のもとに，ファム ノック カン氏が最終試験に合格し，博士（工学）として十分資格があるものと判定した．