

タイ国ピンヨー鉱床産の花崗岩と錫スカルン鉱石の構成鉱物と希土類元素含有量

石原舜三¹・平野英雄²・守山 武²

Shunso Ishihara, Hideo Hirano and Takeru Moriyama (2009) Constituent minerals and REE contents of the granite and Sn skarn ores from the Pin Yok mine, southern Thailand. Bull. Geol. Surv. Japan, vol.60(11/12), p.581-591, 4 figs, 1 table, 2 appendixes.

Abstract: Tin skarn ores from the Pin Yok mine, southern Thailand, were studied for Sn and REE-bearing minerals, because these elements are generally rich in "tin granites" and are supposed to be enriched in the surrounding rocks, especially of skarn-type ore deposits. The related granite of possibly Triassic age contains no magnetite (i.e., ilmenite-series granites) but biotite and some secondary muscovite, and is high in silica (75.0 % SiO₂) and potassium (5.2% K₂O), with moderate contents of Sn (12 ppm) and REE+Y (232 ppm). Accessory REE+Y-bearing minerals observed under the microscope, are allanite, monazite, zircon and apatite in this granite.

The Sn skarn ores are composed of clinopyroxene (40~90 vol.%), grossular garnet (2~20 vol.%), stilpnomelane (2~20 vol.%), ilvaite (~5 vol.%), calcite (~10 vol.%), and quartz (~10 vol.%). Arsenic is locally abundant up to 4,490 ppm As, as possibly arsenopyrite. Tin contents of the skarn ores go up to 7,070 ppm Sn. Cassiterite but no malayaite, in very fine grain size, has been identified by microscopic observation and qualitative analyses by EPMA. REE+Y contents are high in two samples of 327 ppm (77110903-6) and 260 ppm (77110309-5). Yet, no REE and Y-bearing minerals have been identified, except for some grains of allanite. Other skarn ores were found to be very low in REE+Y contents.

Keywords: Thailand, Pin Yok, skarn, cpx (clinopyroxene), cassiterite, REE

要 旨

REE含有量が高いと予想される錫花崗岩がスカルン鉱床を形成時にREE成分を濃集する仮定のもとに、タイ南部、ピンヨー鉱山の錫スカルン鉱床の構成鉱物とREE含有量を光学的および化学的に調べた。鉱化関係花崗岩は三畳紀のチタン鉄鉱系黒雲母花崗岩で若干の二次的白雲母を含み、シリカ(75.0% SiO₂)とカリウム(5.2% K₂O)に富み、中程度の錫(12 ppm Sn)とREE+Y含有量(232 ppm)を持つ。REE+Yに富む微量鉱物として、鏡下で褐簾石・モナズ石・ジルコン・アパタイトが観察される。

スカルン鉱石の主構成鉱物は単斜輝石(40~90 vol.%), グロッシュラー柘榴石(2~20 vol.%), スティルプノメレン(2~20 vol.%), 珪灰鉄鉱(~5 vol.%), 方解石(~10 vol.%), 石英(~10 vol.%)である。硫化鉱物成分では、砒素が部分的に多く含まれ(4,490 ppm As), これは恐らく硫砒鉄鉱として含まれている。スカルン鉱石の錫含有量は7,070 ppm以下で、多数の微細な錫石として認められる。マラヤ石は確認できなかった。

スカルン鉱石のREE+Y含有量は77110903-6試料で327 ppm, 77110309-5試料で260 ppmとやや高く、これら試料には褐簾石が含まれる。その他のスカルン鉱石のREE+Yは非常に低く、REE+Y鉱物も確認できなかった。

1. まえがき

近年の産業機器の高度化と共に、高性能磁石の需要が高まり、特に重希土類元素資源の供給が求められている(Minowa, 2008)。重希土類元素は一般の花崗岩類では希土類元素に富むチタン鉄鉱系花崗岩類の分化物に濃集することが知られている(Ishihara and Murakami, 2006)。このような花崗岩は錫やタングステン鉱化作用を伴い、これらの鉱床の近傍に産出する。タイ南部では、花崗岩類は主としてチタン鉄鉱系に属し(Ishihara et al., 1979), これまでにKo Samui (W), Ko Phuket (Sn), Yod Nam mine (Sn)などの花崗岩類でREE異常が認められている(Ishihara et al., 2008)。

このような花崗岩は石灰質岩類と反応してスカルン鉱床を形成し、花崗岩質マグマに濃集していた重希土類元

¹ 産業技術総合研究所 (Geological Survey of Japan, AIST).

² 地圏資源環境研究部門 (Institute for Geo-Resources and Environment, GSJ).

Corresponding author: S. ISHIHARA, Central7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: s-ishiara@aist.go.jp

素を沈殿せしめている可能性が高い。しかしスカルン鉱床に関する重希土類元素情報は皆無に等しい。そこで筆者らはかつて調査したピンヨー錫鉱山 (Pin Yok mine) のスカルン鉱石を鏡下観察し、予察的な化学分析を試みた。その結果をここに報告する。この鉱床は優白質花崗岩と石灰岩との反応によって形成され、錫石のほか錫チタン石であるマラヤ石 (malayaite) を産する点で特異である (田, 1967)。また我が国で代表的な錫スカルン鉱床を産する豊栄鉱山産のスカルン鉱石2個の化学分析結果も付記した。

2. 地質の概要

ピンヨー鉱山はタイ国最南部のマレーシア国境近くに位置し、谷間には熱帯特有の炭酸塩岩の岩塔が見られ (第1図)、炭酸塩岩類が豊富な地区であることがわかる。タイ国地質図 (1/1,000,000, DMR, 1999) によれば、この地域の堆積岩類はペルム紀の Ratburi Group が南北方向に分布する。これは石灰岩・ノジュールと縞状チャートを含むドロマイト質石灰岩・化石が豊富なドロマイトなどから構成される。付近には三畳紀花崗岩類がマレーシア国境にまたがって広く分布する (第2図)。

鉱床付近には石灰岩・粘板岩・砂岩・チャートなどが

走向 N30-60°W, 傾斜 35-80°NE を持って分布し、石灰岩の存在は地形にも現れている (第1図)。Sn 鉱化は潜在する三畳紀花崗岩類により石灰質岩中に生成したスカルン型であり、その鉱化作用は層理面に沿い層状 (Fig. 3) または塊状、一部で脈状~網状である。1977年秋の筆者らの調査当時には花崗岩露岩は認められず、転石として見られた。主要脈石鉱物は透輝石・ヘデン輝石・灰鉄柘榴石、そして少量の珪灰石・緑簾石・珪灰鉄鉱・螢石・緑泥石・方解石・石英が報告されている (田, 1967)。

鉱石鉱物としては錫石のほか、磁硫鉄鉱・黄鉄鉱・硫砒鉄鉱・黄銅鉱・磁鉄鉱・閃亜鉛鉱・方鉛鉱などが報告されているが、筆者らの観察では (Ishihara *et al.*, 1980)、硫化物は少なく磁鉄鉱など酸化物が多い印象を受けた。錫石の選鉱実収率が悪いので、かつて鉱物学的な検討が行われ、マラヤ石の発見に至っており (田, 1967; 武内・正路, 1969)、更に実験的な研究によってマラヤ石の生成条件が明らかにされた (Takenouchi, 1971)。

3. 研究試料と鏡下観察

ピンヨー鉱山の分析試料は休山中の地表露頭部から採



第1図 石灰岩の地形に現れたピンヨー鉱山付近の高温多雨地形。

Fig. 1 Typical carbonate exposure in the high rain tropical climate of the Pin Yok mine area.

集した次の7個である。

77110308-1: 露天採掘後のころび石, 2 x 3 m. 粗粒斑状黒雲母花崗岩. 帯磁率

$\chi = 15 \times 10^6$ emu/g (チタン鉄鉱系).

77110309-6: 地表鉱体露頭, 磁鉄鉱-緑色スカルン鉱塊. 帯磁率 $\chi > 5,500 \times 10^6$ emu/g.

77110309-4: 同上, 硫砒鉄鉱-磁鉄鉱-緑色スカルン.

帯磁率 $\chi = 440-470 \times 10^6$ emu/g.

77110309-2: 同上, 塊状柘榴石緑色スカルン. 帯磁率

$\chi = 30 \times 10^6$ emu/g.

77110309-3: 露頭ころび, 塊状柘榴石-緑色スカルンで

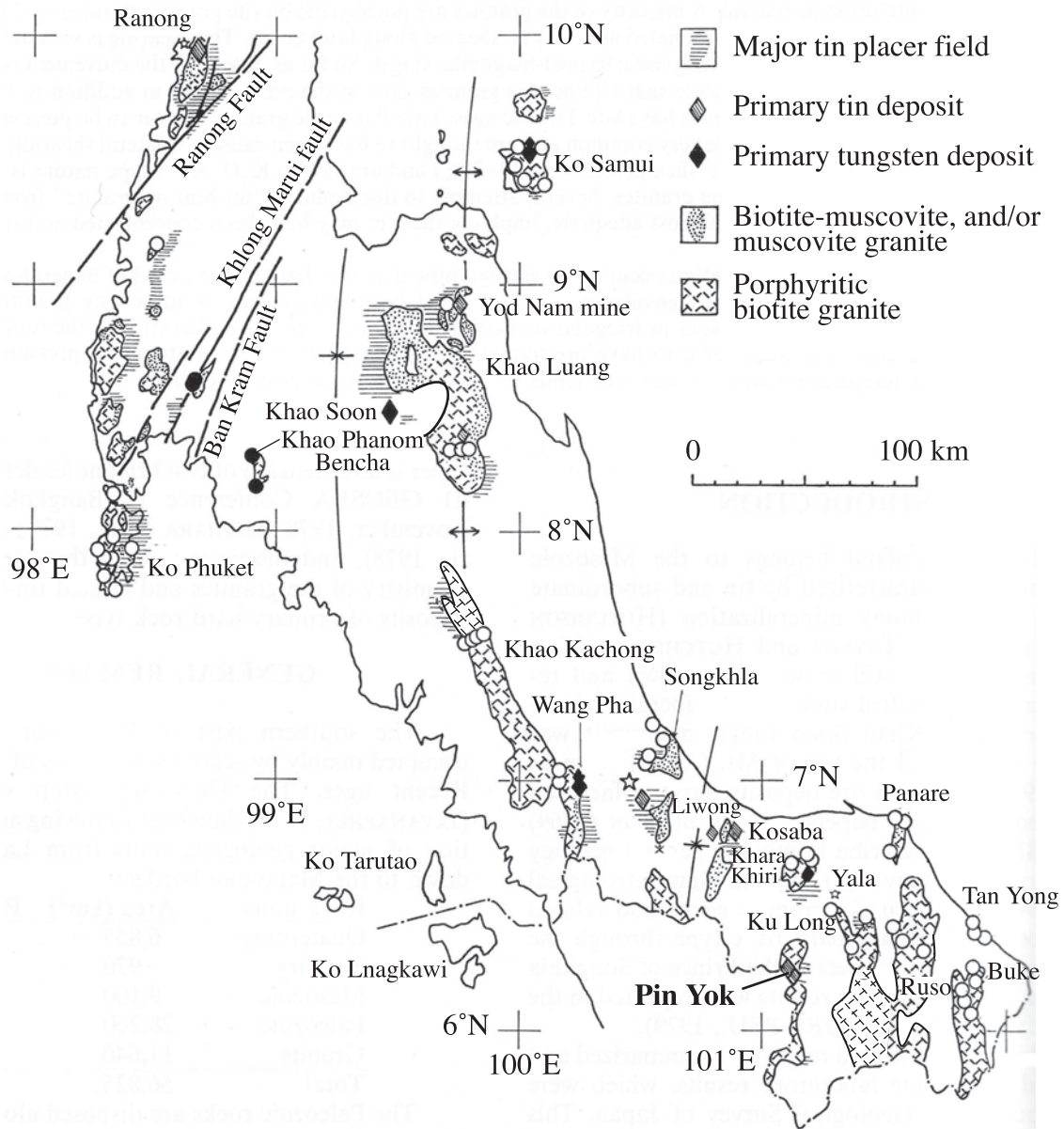
あるが, 石英脈を伴う. 帯磁率 $\chi = 15 \times 10^6$ emu/g.

77110309-5: 同上, 磁鉄鉱-緑色スカルン. 帯磁率 $\chi = 600 \times 10^6$ emu/g.

それぞれの鏡下観察結果を下記に示す.

77110308-1 黒雲母花崗岩

黒雲母・カリ長石・斜長石・石英からなる中粒花崗岩. 少量の白雲母を伴う. 黒雲母は約5% (容量, 以下同様) 含まれ, 不規則な外形をもち, 斜長石・石英の粒間に多く存在する. アパタイト・ジルコン・モナズ石・褐簾石の小結晶を包有する. カリ長石は約30%, パーサイト



第2図 タイ南部の花崗岩類と鉱床分布図 (Ishihara *et al.*, 1980 を一部変更)。○チタン鉄鉱系花崗岩認定地点、●磁鉄鉱系花崗岩認定地点

Fig. 2 Distribution of granites and related ore deposits in the southern Thailand (Revised from Ishihara *et al.*, 1980). Open circle, site where ilmenite-series granite is exposed; solid circle, site where magnetite-series granite is exposed.

組織を持ち、石英の自形小結晶を包有する。斜長石は約30%、結晶全体が絹雲母化している。他結晶との境界は不規則で、累帯構造も見られない。黒雲母を包有する。一部に二次鉱物としてプレーナイトが生じている。石英は約40%、他形で、波動消光する。

黒雲母のZ-Y軸色は赤褐色(図版IA, IB)、これはMgおよびFe⁺³に乏しい還元的な花崗岩に特有なものである(Ishihara, 1998)。白雲母は約2%、板状~葉片状、石英に囲まれたり、カリ長石の粒間に挟まれて産出する。黒雲母結晶の端に小結晶としても生成している。この白雲母はYod Nam 鉍山花崗岩の研究例から推察して(Ishihara *et al.*, 2008)、花崗岩マグマの徐冷期に生じた二次的なものと考えられるが、今後、なお化学組成の検討が必要である。

アパタイトは2%以下、黒雲母中(図版IA, IB)、または黒雲母周辺に分布する。ジルコンは主に黒雲母中に、自形柱状結晶として包有され、黒雲母に放射能ハローを与える(図版IA, IB)。モナズ石は主に斜長石中に存在し、ジルコンに比べ自形性、屈折率が低い。黒雲母に伴うものは放射能ハローを伴う(図版IC)。褐簾石の小結晶が黒雲母中に1粒見られた。自形で内部に累帯構造があり、

周りに放射能ハローを伴う(図版IB)。

77110309-6 錫石含有単斜輝石スカルン

主に単斜輝石・磁鉄鉱・グロシユラー・スティルプノメレンからなる(図版ID)。もともとは単斜輝石-磁鉄鉱の集合したスカルンであったが、珪灰鉄鉱-スティルプノメレン脈の貫入あるいは粒間への侵入により、一部が緑色単斜輝石化したように見える。その後、グロシユラー-石英-方解石脈が生成した。錫石はこの細脈の生成時に晶出したものと思われる。

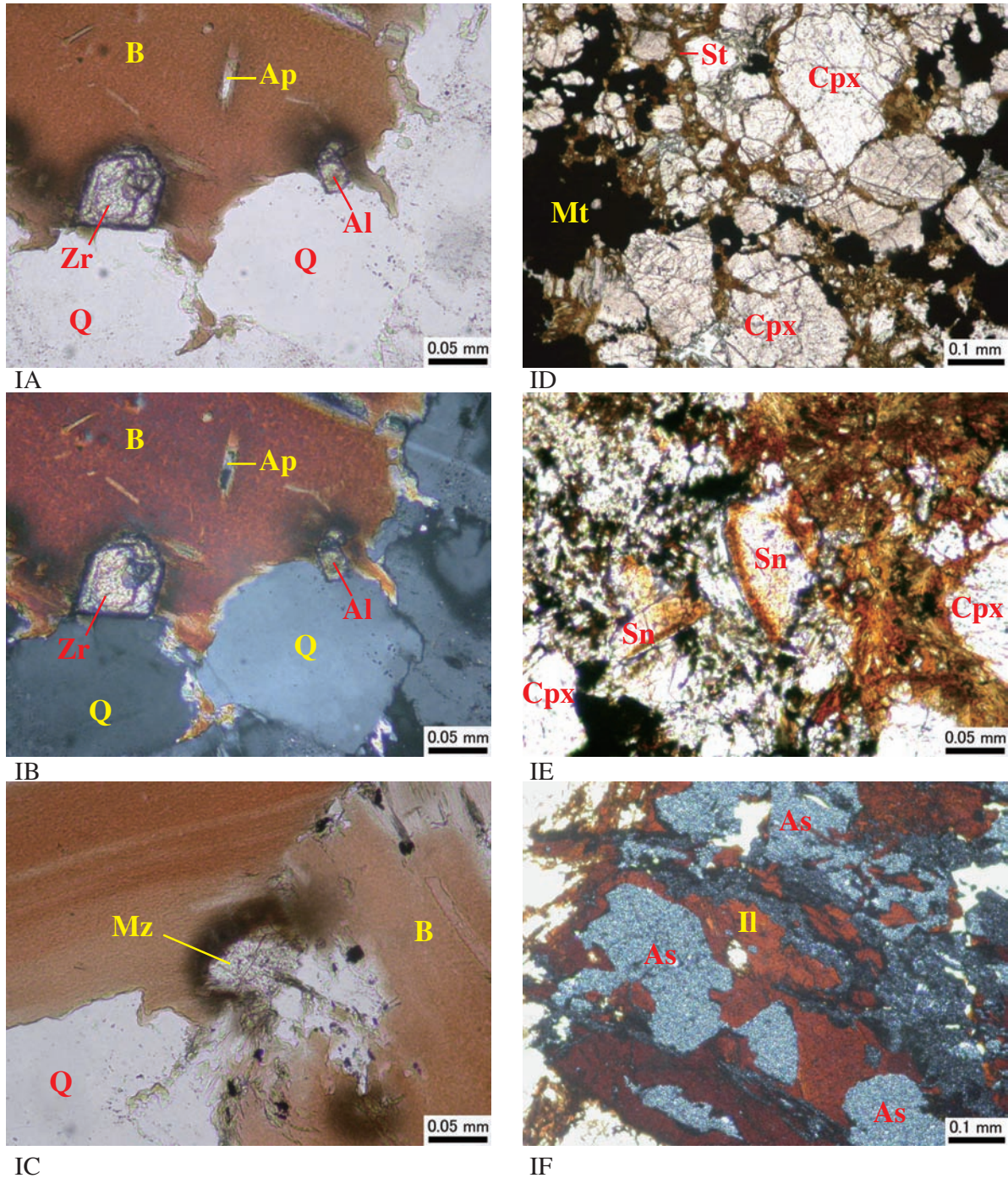
単斜輝石は約40%、ピンク~薄茶を示すが、スティルプノメレン近くでは淡緑色をなし、これはエジリン化の可能性が大きい。磁鉄鉱は約30%、グロシユラーは約20%である。グロシユラーは半自形の淡黄緑色結晶として脈状に産し、多くはセクター・ゾーニングを示す。同心状の結晶成長縞構造も見られる。

スティルプノメレン-珪灰鉄鉱は約10%、共に茶色鉱物で、脈状に合い伴って産出する。スティルプノメレンは単斜輝石の粒間にも、隙間を埋めて産する。石英は約5%、脈状に産出する。方解石は約3%、単斜輝石の粒間を充填する。変形ラメラがわずかに生じている。

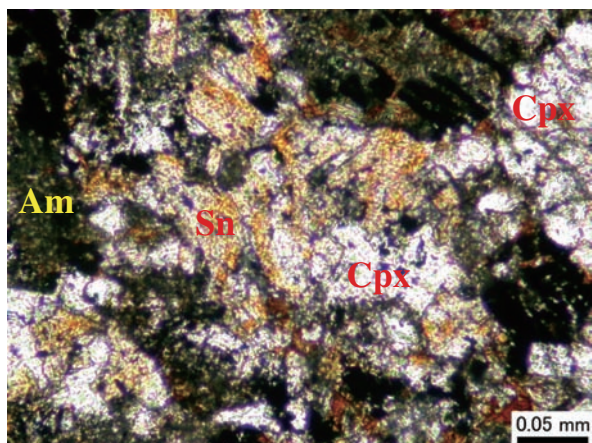


第3図 ピンヨー鉍山の堆積岩類層面に沿うスカルン鉱物(黄緑色)。黒色は風化作用による鉄マンガン酸化物。

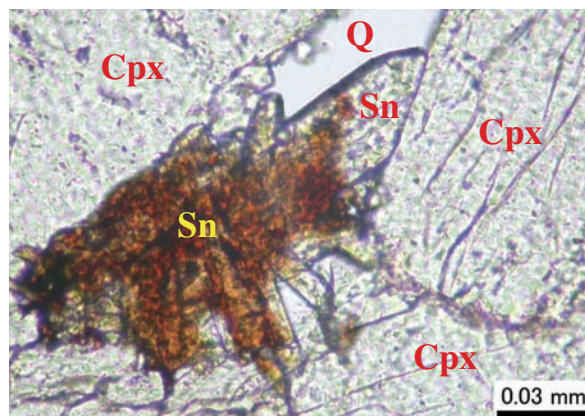
Fig. 3 Skarn outcrop (yellow-green) following the bedding plane, Pin Yok mine. Black staining is secondary Fe-Mn oxides formed by weathering.



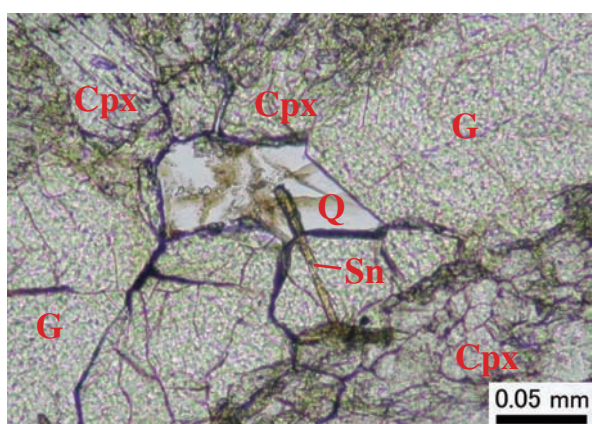
図版 I 花崗岩類とスカルン鉱石の顕微鏡下写真。Plate I Photomicrograph of granites and selected skarn ores.
 A. チタン鉄鉱系特有の Z 色を持つ黒雲母 (B) に産するジルコン (Zr)、褐簾石 (Al)。Q は石英。単ニコル (77110308-1)。
 A. Zircon (Zr) and allanite (Al) occurring in biotite (B) with a typical Z-color of the ilmenite-series biotite (e.g., Ishihara, 1998). Q, quartz. Open nicol(77110308-1).
 B. IA と同じ。燐灰石 (Ap) は黒雲母 (B) 中に産出する。十字ニコル (77110308-1)。
 B. The same as IA, but crossed nicols. Apatite (Ap) contained in the biotite (B).
 C. 黒雲母結晶 (B) の境界に産するモナズ石 (Mz)。単ニコル (77110308-1)。
 C. Monazite (Mz) occurring in the grain boundary of biotite (B). Open nicol (77110308-1).
 D. 単斜輝石 (Cpx) と磁鉄鉱 (Mt) を充たすスティルプノメレン (St)。単ニコル (77110309-6)。
 D. Stilpnomelane (St) filling clinopyroxene (Cpx) and magnetite (Mt). Open nicol (77110309-6).
 E. 単斜輝石 (Cpx) と共存する破片状錫石 (Sn)。単ニコル (77110309-6)。
 E. Broken cassiterite fragments(Sn) occurring with clinopyroxene (Cpx). Open nicol (77110309-6).
 F. 硫砒鉄鉱 (As) と共に産出する珪灰鉄鉱 (Il, 赤褐色)。硫砒鉄鉱には斜光を当て撮影。単ニコル (77110309-4)。
 F. Ilvaite (Il, reddish brown) occurring together with arsenopyrite (As) with additional oblique light from top toward the arsenopyrite. Open nicol(77110309-4).



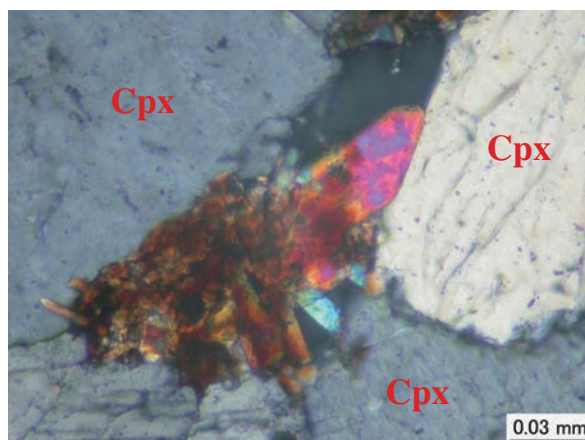
IIA



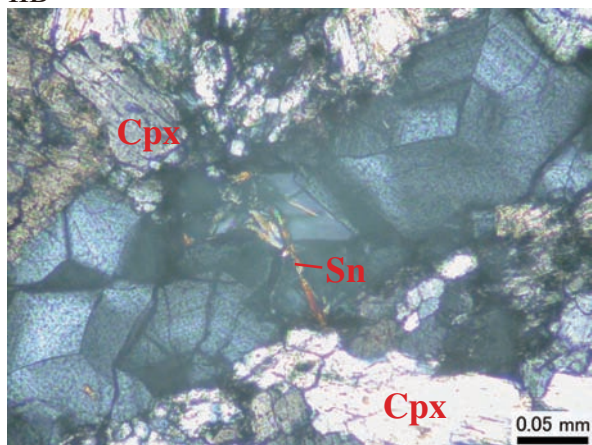
IID



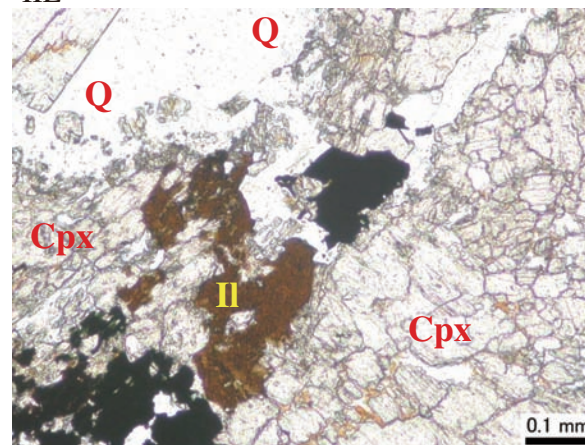
IIB



IIE



IIC



IIF

図版II 代表的スカルン鉱物の顕微鏡下写真。Plate II Photomicrograph of selected skarn ores.

- A. 単斜輝石 (Cpx)、角閃石 (Am)、スティルブノメレン (最下部の褐色鉱物) と共存する黄色錫石。単ニコル (77110309-2)。
 A. Yellowish cassiterite (Sn) occurring with clinopyroxene (Cpx), amphibole (Am) and stilpnomelane (brown in the bottom). Open nicol (77110309-2).
 B. 石英 (Q) - グロシュラー柘榴石細脈に産する針状錫石 (Sn)。単ニコル (77110309-2)。
 B. Needle cassiterite (Sn) occurring in quartz (Q)-grossular (G) veinlet. Open nicol (77110309-3).
 C. IIB と同じ。十字ニコル (77110309-3)。
 C. The same as IIB. Crossed nicols. (77110309-3).
 D. 晶洞に単斜輝石 (Cpx)・石英 (Q) と産出する錫石 (Sn)。単ニコル (77110309-5)。
 D. Cassiterite (Sn) occurring with clinopyroxene (Cpx) and quartz (Q) in druse. Open nicol (77110309-5).
 E. IID と同じ。十字ニコル (77110309-5)。
 E. The same as IID. Crossed nicols. (77110309-5).
 F. 単斜輝石 (Cpx) と石英 (Q) 中に産する脈状の珪灰鉄鉱 (II, 茶色と黒色)。単ニコル (77110309-5)。
 F. Vein-like occurrence of ilvaite (II, brown and black) in clinopyroxene (Cpx) and quartz (Q). Open nicol (77110309-5).

錫石は約2%, ピンク～オレンジ色の柱状～針状結晶で, おもにグロシュラー中に産出している。マラヤ石 (Malayaite) は発見できなかった。錫石の周辺には, 微粒のスティルプノメレンが産出する (図版 IE)。それ以外にも微粒で高屈折率の粒子が見られるが, 光学的には同定できなかった。この試料は Y, Nd, Dy, REE などにおいて分析試料中最高値を示し (後述), この微粒鉱物が Y+REE 保有鉱物の可能性がある。

77110309-4 蛍石含有グロシュラー-単斜輝石スカルン

約40%の単斜輝石, 約20%のグロシュラーが主成分で, 珪灰鉄鉱・硫砒鉄鉱・スティルプノメレン・蛍石を伴う。単斜輝石はへき開が発達し, 淡い茶～ピンク色を示す。グロシュラーは全体にうす黄緑色で, 結晶外形に平行な同心状の縞状構造 (結晶成長縞) が発達しており, 不規則脈状に産する。脈の中央部に石英を伴う。スティルプノメレンは約5%含まれ, 他のサンプルとは異なり, 緑色の多色性を示す。

全体的には約10%の不透明鉱物が珪灰鉄鉱と共存する (図版 IF)。不透明鉱物は反射顕微鏡観察によると, 主に磁鉄鉱と硫砒鉄鉱 (反射光では明るいクリーム色で異方性あり), 少量の黄銅鉱と輝安鉱 (灰白色で異方性強い) を伴う。珪灰鉄鉱は約5%含まれ, 他の薄片試料のものとは異なり, 部分的に青緑色～茶色の多色性を示す。珪灰鉄鉱は結晶内部に硫砒鉄鉱・磁鉄鉱の粗粒結晶を含む。珪灰鉄鉱や不透明鉱物はスカルン化の比較的末期に晶出した可能性が高い。少量の方解石が単斜輝石のへき開に沿って生じている。約20%に達する蛍石は単斜輝石・グロシュラーなどを充填して産出する。無色で, へき開は見られない。

77110309-2 錫石含有グロシュラー-単斜輝石スカルン

約60%の単斜輝石に, 約20%の脈状のグロシュラーと石英が貫入する。脈の壁際にグロシュラーが生成し, 石英は脈中央部に産出する。スティルプノメレンを時に伴う。方解石 (約10%) は細脈として産する。スティルプノメレン (約5%) は茶色で, 脈状あるいは単斜輝石の粒間を埋めて産する。放射状集合する場合がある。

赤鉄鉱 (約3%) は半透明赤褐色, 板状～柱状結晶。錫石を伴うことがある。錫石 (1%) はオレンジ色の柱状～針状結晶の集合体で (図版 IIA), グロシュラーや石英中に産出する。グロシュラーと石英は共に脈状に産するため, 錫石の産状も脈状である。REE 鉱物は観察試料中極めて少ない。

77110309-3 錫石含有グロシュラー-単斜輝石スカルン (短波長紫外線にて淡黄蛍光スポットあり)

単斜輝石 (約70%) は粗粒結晶と細粒結晶の縞状構造からなる。粗粒結晶は [100] 方向に伸ばされ平行配

列している。グロシュラー (約10%) は中央部に石英を伴った脈として産し, 黄色～黄緑色の自形結晶を示し, その一部に, 針状～長柱状の錫石を含む (図版 IIB)。また珪灰鉄鉱 (約5%) と単斜輝石との粒間に暗褐色の柱状～卓状結晶として産する。石英 (約10%) は脈状に, 方解石 (約3%) は単斜輝石の粒間を埋めて産する。またグロシュラー-石英脈中にも見られる。

錫石はオレンジ色の柱状～針状結晶の集合体で, 脈状グロシュラーや石英中に産出する (図版 IIB, IIC)。REE 鉱物は認められなかった。

77110309-5 錫石含有単斜輝石スカルン

(短波長紫外線にて淡黄蛍光スポットあり)

本試料の殆ど (90%) がへき開の発達した単斜輝石からなり, スティルプノメレン, 方解石, 石英を伴う。単斜輝石は粗粒, 部分的に放射状配列をする。全体に薄いピンク色を示すが, 10-20%ほどは, 部分的に淡緑色をしめす。スティルプノメレンに接する部分は, 緑色を示し, エジリンの可能性もある。スティルプノメレン (約2%) は茶色, 葉片状鉱物で, 単斜輝石の粒間や, 脈状に産する。

錫石は自形～半自形の柱状～針状結晶の集合体として産する (図版 IID, IIE)。単斜輝石中, または石英-単斜輝石間にまたがって産出する。結晶の多くは, 大部分が赤褐色を示すが, 単一結晶でも淡色～無色に色変化する場合がある。

褐簾石は単斜輝石に囲まれて, うす茶色の他形結晶としても産する。累帯構造, へき開は見られない。光軸角が大きく, 複屈折は0.015程度である。

珪灰鉄鉱 (約2%) は茶色の板状結晶で半自形を示す。暗黒～茶の著しい多色性を示す。割れ目を満たし, 脈状に産するので (図版 IIF), 付随する不透明鉱物と共に, 末期晶出の可能性が高い。石英 (約2%) は脈状, または単斜輝石の粒間を充填する。方解石 (約1%) は石英と同様に充填的な産状を示す。

4. 化学分析結果

代表的花崗岩とスカルン鉱石の化学分析を実施した。分析粉末は鉄製ジョークラシャーと鉄製乳鉢で粉碎し, 瑪瑙乳鉢で粉末化し, 作成した。分析はカナダの Actlabs 社に依頼して, 同社で最も高精度の Lithium metaborate/tetraborate fusion 分解による ICP と ICP/MS 同定を選択し, F は別に Ion Selective Electrode (ISE) 法で測定した。分析結果を Table 1 に配列した。

花崗岩は $\text{SiO}_2=75.0\%$ (重量, 以下同様), $\text{K}_2\text{O}=5.2\%$ であり, 一般的な花崗岩といえる。 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 図上では高 K シリーズにプロットされる。アルミナ飽和指数 (A/CNK) は 1.07, S タイプ花崗岩の下限である 1.1 を超

第1表 ピンヨー鉱山産の花崗岩とスカルン鉱石の化学分析値。
Table 1 Chemical analyses of the granite and skarn ores from the Pin Yok mine.

Analy. Sym.	Det. Lmt.	Pin Yok mine						Hoei mine	
		Granite		Skarn				Skarn	
		77110308-1	77110309-6	77110309-4	77110309-2	77110309-3	77110309-5	HE801	HE802
SiO ₂	0.01%	75.02	33.06	35.6	47.25	47.84	49.31	37.67	45.76
Al ₂ O ₃	0.01	12.28	1.62	0.51	0.46	0.64	0.19	11.97	4.87
Fe ₂ O ₃ (T)	0.01	2.36	42.53	25.93	24.25	24.13	27.96	7.14	18.35
MnO	0.001	0.046	0.912	1.431	1.847	1.908	1.896	0.583	2.56
MgO	0.01	0.78	2.44	1.31	3.09	2.32	1.15	1.98	2.11
CaO	0.01	1.04	18.36	27.09	22.57	22.56	20.75	34.25	21.42
Na ₂ O	0.01	2.37	0.1	0.07	0.1	0.26	0.12	0.04	0.05
K ₂ O	0.01	5.22	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.06	< 0.01	0.08	0.03
TiO ₂	0.001	0.353	0.072	0.006	0.011	0.042	0.004	0.294	0.029
P ₂ O ₅	0.01	0.13	0.06	0.03	0.05	0.05	0.01	0.08	0.01
LOI		0.87	0.01	2.4	-0.35	-1.08	-1.28	5.05	2.78
F	0.01	0.12	0.14	7.57	0.07	0.1	0.02	0.72	0.02
Total	0.01	100.5	99.15	94.34	99.27	98.72	100.1	99.14	97.97
Sn	1 ppm	12	7070	1850	2110	4100	644	99	379
W	0.5	5.4	25.3	22.7	11.5	20	14.4	74	25.1
Sc	1 ppm	5	3	2	2	3	2	6	4
Y	0.5	44.6	56.9	23.4	2.6	4.4	2.7	23	4.3
La	0.05	36.4	43.3	1.2	1.13	2.64	77	28.4	0.35
Ce	0.05	79.4	87.7	3.37	2.84	6.13	132	51.3	0.79
Pr	0.01	8.94	18.8	0.81	0.48	0.93	13.1	5.51	0.1
Nd	0.05	30.8	51.9	4.84	1.91	3.67	29.1	20	0.38
Sm	0.01	6.7	7.41	1.8	0.46	0.86	3.1	4	0.09
Eu	0.005	0.497	2.07	0.433	0.043	0.06	0.103	1.26	0.096
LREE		162.737	211.18	12.453	6.863	14.29	254.403	110.47	1.806
Gd	0.01	5.75	6.48	2.32	0.43	0.72	1.09	3.71	0.16
Tb	0.01	0.98	1.16	0.38	0.06	0.11	0.1	0.59	0.04
Dy	0.01	6.35	7.21	2.38	0.32	0.65	0.41	3.55	0.39
Ho	0.01	1.38	1.45	0.52	0.07	0.14	0.09	0.75	0.12
Er	0.01	4.43	4.29	1.65	0.24	0.5	0.33	2.28	0.54
Tm	0.005	0.703	0.589	0.27	0.051	0.095	0.078	0.343	0.102
Yb	0.01	4.65	3.4	1.96	0.55	0.82	0.89	2.11	0.75
Lu	0.002	0.662	0.454	0.365	0.177	0.174	0.244	0.315	0.117
HREE		24.905	15.867	9.845	1.898	3.209	3.232	13.648	2.219
Total REE		187.6	270.1	22.3	8.76	17.5	257.6	124.1	4.02
L/HREE		6.5	3.6	1.3	3.6	4.5	78.7	8.1	0.8
Zr	1	179	33	3	9	21	2	163	17
Hf	0.1	5.5	0.8	< 0.1	0.2	0.5	< 0.1	4.2	0.4
Zr/Hf		32.6	41.3	n.c.	45	42	n.c.	38.8	42.5

Analy. Sym.	Det. Lmt.	Pin Yok mine						Hoei mine	
		Granite		Skarn				Skarn	
		77110308-1	77110309-6	77110309-4	77110309-2	77110309-3	77110309-5	HE801	HE802
Nb	0.2	17.2	2.1	<0.2	0.6	1.9	<0.2	5.9	<0.2
Ta	0.01	2.19	0.15	0.06	0.05	0.2	0.04	0.77	0.08
Th	0.05	36	12.8	0.46	0.56	1.81	5.39	11.5	0.17
U	0.01	14.4	18.3	0.48	0.75	1.76	0.49	2.8	0.12
Be	1	7	33	23	16	27	14	2	1
Rb	1	412	9	3	13	5	2	<1	4
Sr	2	71	3	3	7	3	3	21	7
Ba	3	300	4	<3	8	<3	4	5	16
Mo	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Bi	0.1	0.2	56.1	19.4	0.4	12	6.4	43	0.3
Cu	10	<10	920	40	<10	20	170	<10	40
As	5	<5	32	4490	35	9	19	239	<5
Zn	30	40	310	140	250	270	220	130	330
In	0.1	<0.1	33.4	15.4	19.9	28.1	18.6	1.7	7.7
Pb	5	44	25	<5	<5	<5	36	8	11
Ag	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.6
Sb	0.2	0.6	4.2	16.8	1.5	<0.2	2.6	165	4
Ga	1	16	25	17	5	7	7	15	9
Ge	0.5	1.8	46.4	23.8	16.1	18.5	32.2	6.9	9.7
Cs	0.1	33.1	7.1	10.2	10.1	3.7	1.5	1.2	1.1
V	5	25	39	<5	26	32	12	44	34
Cr	20	<20	30	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Co	1	3	17	65	7	8	4	14	8
Ni	20	<20	40	30	<20	<20	<20	<20	30
Tl	0.05	3.67	<0.05	<0.05	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	0.08

えない。苦鉄成分は少なく ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{MnO}=3.2\%$)、優白質である。ルビジウムに富み (412 ppm Rb), $\text{Rb}/\text{Sr}=5.8$ で、結晶分化がやや進んでいる。隣と弗素に富んでおり ($\text{P}_2\text{O}_5=0.13\%$, $\text{F}=0.12\%$)、これはアパタイトと螢石として存在する。錫含有量がやや高く (12 ppm Sn)、錫鉱化作用との関連が示唆される。

花崗岩のレアアース総量 (232 ppm REE+Y) は、タイ南部の Ko Samui (最大 744 ppm)、Ko Phuket (最大 590 ppm)、Yod Nam mine (最大 460 ppm) と比べて低く (Ishihara *et al.*, 2008)、マレー半島で一般的な値であるといえる。そのコンドライト規格の REE パターンは、中程度の負 Eu 異常を持つ右下がり、HREE にやや富む一般的なパターンを示す (第 4 図)。

スカルン鉱石の錫含有量は 0.06 ~ 0.71 % Sn と高い。主成分に関してスカルン鉱石はシリカを除くと、鉄

(24.1 ~ 42.5 % Total Fe_2O_3) およびカルシウム (18.4 ~ 27.1 % CaO) に富んでいる。マグネシウム含有量 (1.15 ~ 3.09 % MgO) は低く、単斜輝石は鉄に富む種類と考えられる。マンガン含有量 (0.91 ~ 1.91 % MnO) も低い。フッ素は螢石を含むグロシュラー-単斜輝石スカルン試料 (77110309-4) で 7.6 % F と多く含まれる。

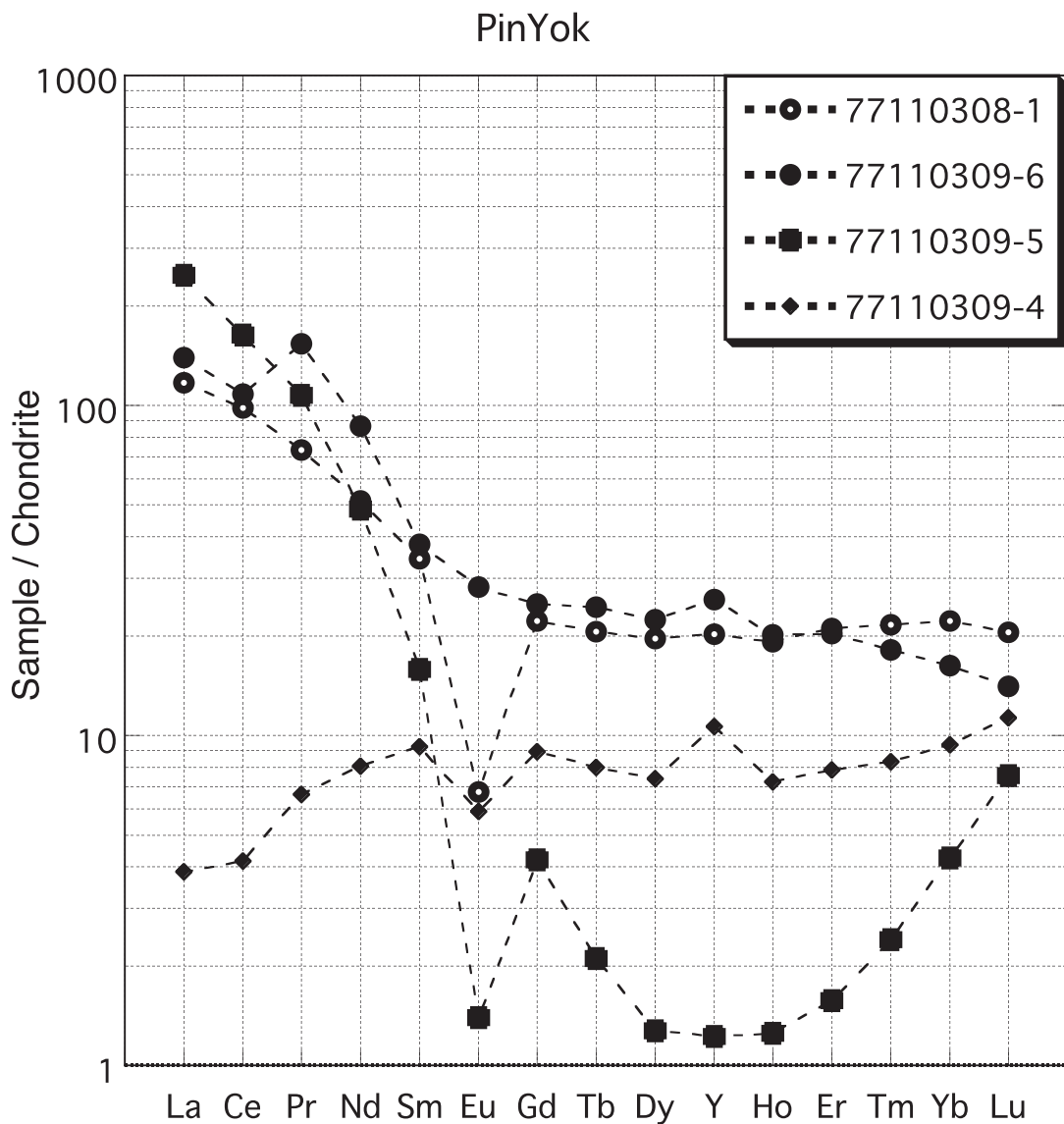
珪長質マグマからのスカルン構成鉱物の REE 分配則は磁鉄鉱では 1 以下であり、REE を取り込まない (小笠原, 1989)。単斜輝石は一般に 1 より大きく特に Dy で大きい、神岡スカルン鉱床における単斜輝石の実測値は低い値を示し (平均 3.4 ppm REE, Kato, 1999)、スカルン鉱床の単斜輝石は REE に対して小さい分配係数を持つものと考えられる。柘榴石は特に HREE に対して 10 を越える大きな分配係数を持つが、石灰質なア

ンドラライト組成の柘榴石は低いREE含有量を持つことが神岡鉱床 (6.1 ppm REE, n = 3) および吉原-三岳鉱床 (21.0 ppm REE, n=7) から報告されている (Kato, 1999). 当地においても分析結果から判断すると、グロシュラー組成の場合も、この柘榴石はREEに対して小さい分配係数を持つものと考えられる。

第4図には代表的スカルン鉱石のコンドライト規格REEパターンを示した。最大のREE含有量を持つ77110309-6試料はREE+Y=270 ppmであり、L/HREE=3.6は分析試料中で最も低く、産業界に必要なNd (52 ppm)とDy (7.2 ppm)に最も富んでいる (Table 1)。そのREEパターンは弱いCe負異常を持ち、Eu異常を伴う。このスカルンは磁鉄鉱、次いで単斜輝石を多く含む特徴を有する。Kato (1999) は神岡スカルン鉱床

のヘデン輝石質単斜輝石に対して、平均3.4 ppm (n=10) の低いΣREEを報告しており、単斜輝石にはREEが分配されないことを実証している。従って、このREEパターンは微量な重鉱物に由来している可能性が高い。その低いL/HREE比はその重鉱物がゼノタイム・ジルコンなどに富むことを暗示するが、顕微鏡下では確認できなかった。またこの試料は熱水鉱化作用の影響とも思われるCu (920 ppm), Bi (56 ppm), Zn (310 ppm), In (33 ppm) などにも富んでいる。

一方、REE+Y=258 ppm試料 (7110309-5) はその殆どが単斜輝石からなるが、そのREEパターンは著しく軽希土類に富む (第4図)。これは鏡下で確認された褐簾石に由来するものと考えられる。更にHREEはLuへ向かって上昇する特異なパターンを示すが、これは磁鉄



第4図 ピンヨー鉱山と豊栄鉱山産鉱石のレアアースパターン。
Fig. 4 REE pattern of selected ores from the Pin Yok and Hoei mines.

鉱および微量の重鉱物に由来するものかもしれない。

低い含有量 (8.8 ~ 22.3 ppm REE) を持つ残り試料から、蛍石を含むスカルン (77110309-4) を第4図に示した。これはLREEに乏しく、HREEへ増加するパターンを示し、弱いEu負異常を持つ。これは恐らく主成分である単斜輝石 (40%) とグロシュラー (20%) が持つ性質を反映したものであろう。

参考までに“錫花崗岩”として、希土類元素含有量が高いと予想される豊栄鉱山産スカルン鉱石の結果も示したが (第1表)、高い値は得られなかった。

5. 総括と問題点

タイ南部の鉱床はREE含有量が一般には高い“錫花崗岩”と接するので、マラヤ石を産出するPinYok錫スカルン鉱床の代表的鉱石5個の鏡下観察と化学分析を実施し、スカルン鉱床の形成と希土類元素の濃集について検討を試みた。当地のスカルン鉱石は主として単斜輝石 (40 ~ 90 vol.%) とグロシュラー (2 ~ 20 vol.%)、ステイルプノメレン (2 ~ 10 vol.%)、珪灰鉄鉱 (~ 5 vol.%)、方解石 (~ 10 vol.%)、若干の石英 (~ 10 vol.%) から構成される。局部的に磁鉄鉱 (~ 30 vol.%)、蛍石 (~ 20 vol.%)、硫砒鉄鉱などが濃集する。

錫石が鏡下観察とEPMAの定性分析で確認されたが、その粒度は非常に小さい。錫含有量は最高7,070 ppmであった。マラヤ石は確認できなかった。REE鉱物は褐簾石が僅かに確認されたのみである。神岡鉱床における経験則 (Kato, 1999) からみて、REEは緑簾石族に多く含まれ、スカルン鉱物として産する石灰質単斜輝石・柘榴石などには濃集しない。PinYok鉱石においても褐簾石は確認できたが、その他REE含有鉱物は未確認である。褐簾石はLREEに富む。錫花崗岩は一般にHREEに富むから、今後はHREEの受け皿となる鉱物を発見する必要がある。

文 献

DMR (1999) Geological map of Thailand. Department of Mineral Resources (DMR), Bangkok.
 Ishihara, S. (1998) Granitoid series and mineralization in the Circum-Pacific Phanerozoic granitic belts. *Resource Geol.*, v. 48, 219-224.

Ishihara, S. and Murakami, H. (2006) Fractionated ilmenite-series granites in Southwest Japan: Source magma for REE-Sn-W mineralizations. *Resource Geology*, v. 56, 245-256.
 Ishihara, S., Moriyama, T. and Hirano, H. (2008) REE-rich granites of Ko Samui, Ko Phuket and Yod Nam mine in the southern Thailand. *In* Choowong, M. and Thitimakorn, T. (eds.) *Proceedings of the International Symposia on Geoscience Resources and Environments of Asian Terranes (GREAT 2008)*, 4th IGCP526 and 5th APSEG, Bangkok, Thailand.
 Ishihara, S., Sawata, H., Arpornsuwan, S., Busaracome, P. and Bungrakearti, N. (1979) The magnetite-series and ilmenite-series granitoids and their bearing on tin mineralization, particularly of the Malay Peninsula region. *Bull. Geol. Soc. Malaysia*, no. 10, 103-110.
 Ishihara, S., Sawata, H., Shibata, K., Terashima, S., Arrykul, S. and Sato, K. (1980) Granites and Sn-W deposits of Peninsular Thailand. *Mining Geol. Spec. Issue*, no. 8, 223-241.
 田 (John) 溶元 (1967) 泰国ピンヨー鉱山産のマレイアイトについて. *岩鉱*, v. 58, 116-120.
 Kato, Y. (1999) Rare earth elements as an indicator to origins of skarn deposits: Examples of the Kamioka Zn-Pb and Yoshiwara-Sannotake Cu (-Fe) deposits in Japan. *Resource Geol.*, v. 49, 183-198.
 Minowa, T. (2008) Rare earth magnets: Conservation of energy and the environment. *Resource Geol.*, v. 58, 414-422.
 小笠原正継 (1989) レアアースの地球化学. *鉱山地質*, v. 39, 166-176.
 Takenouchi, S. (1971) Hydrothermal synthesis and consideration of the genesis of Malayaite. *Miner. Deposita*, 6, 335-347.
 武内寿久祐・正路徹也 (1969) 西南日本の高温交代鉱床におけるmalayaiteの産状. *鉱山地質*, v. 19, 159-171.

(受付: 2009年3月25日; 受理: 2009年5月28日)