鉱 物 学 雑 誌

第15巻

第2号

1981年7月

論

説

赤外およびメスバウアー分光法による チロド閃石—ダンネモル閃石系の 陽イオン分布の研究*

石 田 清 隆**

Determination of Cation Distribution in Tirodite-Dannemorite
Series by Infrared and Mössbauer Spectroscopy

Kiyotaka ISHIDA**

Abstract

Cation distribution in seven monoclinic amphiboles of tirodite-dannemorite series has been determined by infrared OH stretching bands and ^{57}Fe Mössbauer spectra. The results indicate that Mg is concentrated in M2 site rather than in (M1, M3) sites but very few in M4 site, and that Fe^{2+} is contained more in (M1, M2, M3) sites than in M4 site. This tendency

1981年5月1日受理

* 日本鉱物学会1980年会(京都)で1部講演

** 九州大学教養部地学教室

Institute of Earth Science, College of General Education, Kyushu University,
Ropponmatsu, Chuo-ku, Fukuoka, 810

of Fe^{2+} distribution in the tiroldite-dannemorite series is considerably different from that in Mg-Fe amphiboles, which is caused by the fact that Mn prefers M4 site rather than (M1, M2, M3) sites. Manganese ion was found to be distributed not only in M4 site but also in (M1, M2, M3) sites except in one sample, in which Mn content was low. The proportion of Mn in M4 site decreases with the increase of total Fe^{2+} , which suggests that there is an intra-crystalline equilibrium of Mn and Fe^{2+} between (M1, M2, M3) sites and M4 site.

The quadrupole splitting of Fe^{2+} in M4 site becomes smaller with increase of total Fe^{2+} , and this tendency indicates that the distortion of M4 octahedron also increases with the increase of Fe^{2+} .

1. はじめに

Mg-Fe-Mn 系単斜角閃石は一般に空間群 $C2/m$ をとり, A, M1, M2, M3, M4 の陽イオン席がある。これらの多重度はそれぞれ 1, 2, 2, 1, 2 の割合である。A 席は一般に Na や K が占めるが, Mg-Fe-Mn 系角閃石ではこれらの含有量は少ないので空席に近い。構造解析の結果によれば, M1, M2, M3 八面体の M-O 平均距離は一般の角閃石の平均距離と類似するが, M4 は M4-O₄ 距離が平均より小さく, M4-O₅ 距離は大きいため, 八面体のゆがみが著しい。M1, M3 には OH(O₃) が配位している。

Mg-Fe 系角閃石の陽イオン分布については, Ghose and Hellner¹⁰⁾ は, グリュネ閃石の構造解析から, M4 に Fe^{2+} が濃集することを最初に示した。さらに, カミングトン閃石^{8,11)}, グリュネ閃石^{5,6)}, 直閃石⁷⁾ の結晶構造が精密化され, Fe^{2+} は M4 に濃集しており, Mg は M1, M3 よりも M2 に濃集することが明らかにされた。この傾向は, メスバウアー法²⁾, およびメスバウアー法と赤外分光法の併用による解析^{1,3)} でも示され, サイト間の陽イオン交換平衡の熱力学的研究が行なわれてきた。^{14,13,12,18)}

一方, 含 Mn カミングトン閃石の陽イオン分布については, Bancroft ら²⁾ がメスバウアー法と赤外分光法で検討し, Mn は Fe^{2+} よりも M4 に強い選択性をもち, M1, M2, M3 にも少量分布することを示した。また, Papike ら¹⁶⁾ は $C2/m$ および $P2_1/m$ の含 Mn カミングトン閃石の構造を精密化し,

同様な結果を得た。佐藤ら¹⁷⁾は含 Na・Mn カミングトン閃石では、(Mn+Fe²⁺) 量が M3, M1, M2, M4 の順に増加し、従来の結果とはやや異った陽イオン分布を示すことを報告した。

本邦のマンガン鉱床から産する Mg-Fe-Mn 系単斜角閃石は、Mn に富むものが多く、 $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ - $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ - $\text{Mn}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ の三角ダイアグラムでほぼ $\text{Mn}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ - $\text{Mn}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 線の付近にあり、チロド閃石 (tirodite)ーダンネモル閃石 (dannemorite) 系に属する^{15), 22)}。

今回、本邦のマンガン鉱床から産した Fe²⁺/(Fe²⁺+Mg) 比の広い範囲にわたる 7 種のチロド閃石ーダンネモル閃石を、化学分析、赤外およびメスバウアー分光法で調べた。化学組成は主に EPMA で決定し、OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルから (M1, M3) の (Fe²⁺+Mn)/(Fe²⁺+Mn+Mg) 比を求めた。次に、⁵⁷Fe のメスバウアースペクトルから、(M1, M2, M3) と M4 の Fe²⁺ 量を決定した。以上のデータから、(M1, M3), M2, M4 の陽イオン分布を見積ったのでその結果を報告する。

2. 試 料

実験に供した試料は、山口県蓮華鉱山、福巻鉱山、久杉鉱山 (蔵目木坑)、および愛知県田口鉱山の各マンガン鉱床から産した 7 種の Mg-Fe-Mn 系単斜角閃石で、それらの産状、物理的性質および記載論文を Table 1 に示す。赤外およびメスバウアー実験に用いた試料 F および R2 は双眼鏡下で針状部分を手選し、他は 100~150 メッシュに粒度をそろえ、Franz 型鉱物磁選機およびクレリチ重液で分離して準備した。分離試料のうち、R1 にはガーネット、R2 にはオウドウ鉱とジリュウテッ鉱が少量混入している。また、試料 R3 はバラキ石の微晶 (30 μ 以下) をつねに伴っていることが EPMA による反射電子線像で示されたが、角閃石から完全に取り除くことは困難であった。

重量法または EPMA で得られた化学分析値、それを基準に算出した陽イオン数を Table 2 に示す。蓮華鉱山産の試料 R1, R2, R3, R4 については、重量法による白水晴雄^{23, 24)}の分析があるが、今回 EPMA によって再分析を行った (福岡正人分析)。陽イオン数は、重量法で分析した試料 F のデータ⁹⁾は 24(O, OH) を基準とし、その他の EPMA で分析したデータは 23(O) を基準にして求めた。これらの化学組成を Mg-Fe-Mn 三角ダイアグラムにプ

Table 1. Sample examined.

Sample	Locality	Description(Reference)
T	Taguchi mine, Aichi Prefec.	Occurs with rhodonite. Long prismatic,translucent. Frequently twinning. $\alpha=1.634, \beta=1.647, \gamma=1.657$.
F	Fukumaki mine, Yamaguchi Prefec.	Occurs with quartz. Fibrous,with silky luster. (Geol. Surv. Japan,1963)
R1	Renge mine, Yamaguchi Prefec.	Occurs with rhodonite and garnet. Long prismatic,with grayish color. $d=3.34-3.36, \alpha=1.622, \beta=1.679_{\text{calc}}, \gamma=$ $1.693, \gamma-\alpha=0.031, cAz=16. (-)2V=79. (Yoshimura \& Shirozu,$ $1947)$
R2	Renge mine, Yamaguchi Prefec.	Occurs with rhodonite and garnet. Fibrous,with silky luster. $d=3.09-3.12, \alpha=1.658, \gamma=1.687, \gamma-\alpha=0.029, cAz=0. (Yoshimura \& Shirozu,1947)$
R3	Renge mine, Yamaguchi Prefec.	Occurs with pyrrhotite,rhodonite,and garnet. Long prismatic, with greenish color. Hot dil. HCl makes its green color translucent. (Yoshimura,1952)
R4	Renge mine, Yamaguchi Prefec.	Occurs with rhodonite. Long prismatic, with light brownish color. Hot dil. HCl makes its brown color translucent. (Yoshimura,1952)
Z	Zomeki drift, Kusugi mine, Yamaguchi Prefec.	Occurs with rhodonite and garnet. Long prismatic,translucent. Frequently twinning.

Table 2. Chemical analyses and cation compositions.

	T	F	R1	R2	R3	R4	Z
SiO ₂	54.60	51.16	51.91	51.07	51.32	50.71	53.74
TiO ₂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00
Al ₂ O ₃	0.14	3.91	0.27	0.17	0.39	0.04	0.07
Fe ₂ O ₃		1.86					
FeO	5.37*	11.09	21.20*	25.61*	22.62*	25.10*	9.26*
MnO	17.97	9.80	16.43	17.40	15.32	15.62	15.39
MgO	18.84	15.22	9.19	5.24	8.21	6.64	17.26
CaO	0.55	1.73	0.48	0.32	0.55	0.22	1.95
Na ₂ O	0.09	0.17	0.09	0.06	0.11	0.06	0.03
K ₂ O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
H ₂ O ⁺		1.50					
H ₂ O ⁻		0.26					
others		3.05					
Total	97.58	99.78	99.59	99.89	98.54	98.41	97.70
Numbers of ions							
Si	7.950	7.739	7.945	7.945	7.966	7.994	7.912
Al	0.025	0.261	0.048	-	0.034	0.006	0.012
Al	-	0.436	-	0.032	0.037	0.001	-
Ti	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000
Fe ³⁺	-	0.212	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	0.654	1.403	2.714	3.355	2.936	3.309	1.140
Mn	2.216	1.256	2.130	2.309	2.014	2.085	1.919
Mg	4.089	3.432	2.096	1.222	1.899	1.559	3.786
Ca	0.086	0.280	0.079	0.053	0.092	0.037	0.307
Na	0.026	0.050	0.026	0.018	0.033	0.018	0.010
K	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000

*Total iron as FeO.

Fig. 1 Chemical composition plotted on a triangular amphibole composition diagram. B: Bancroft et al. (1967).

ロットすれば, Fig. 1 に示すように, $\text{Mn}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ – $\text{Mn}_2\text{Fe}_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 線の近くに落ちることがわかる。

3. 実験方法

a. OH 領域の赤外吸収スペクトル

試料 4~7 mg を 300 mg の KBr と混合して加圧成型したものを, 日立 260-216 型赤外分光光度計により測定した。測定条件は, スリット幅 0.1 mm (分解能 1.5 cm^{-1} 以上), 波数軸拡大 $\times 40$ 倍, ABS(absorbance) モードの拡大は連続的で $\times 2\sim 5$ 倍とし, $3720\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 間を測定した。吸収強度は, ベースの補正をして, 半値幅とピーク強度の積から算出した面積強度を用いた。

b. メスbauerスペクトル

試料を澱粉(化学試薬特級)と共に濃度 $3\sim 5\text{ mgFe/cm}^2$ の吸収体として, 5 cm^2 の穴のあいたシンチュウ製の試料ホルダーに固定した。線源は約 5 m Ci の ^{57}Co を Pd 箔表面に拡散処理したものをを用い, 吸収体を透過した γ 線は比例計数管で測定し, 波高分析後の計数値を 1024 チャンネルのマルチチ

ャネルアナライザー（島津製）に1チャンネルあたり10万カウント以上記憶積算した。室温で測定したミラーイメージのスペクトル計数値を、左右別々にコンピューターに入力し、吸収曲線はローレンツ型曲線の重なりとして最小二乗近似した後、吸収の中心位置、強度、半値幅、および面積を求めた。

これらの最終的な値は左右のスペクトルの平均値を使った。線源と試料の相対速度の決定は ^{57}Fe の金属箔で行った。

4. 実験結果

a. 赤外吸収スペクトル

OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。A:3670(1), B:3656(1), C:3642(1), D:3623(1) cm^{-1} の最大4本のほぼ対称的なスペクトルが観測された。角閃石類の OH 伸縮振動は、M1 と M3 を占める陽イオンの種類、割合、分布等によって強度や形が変わる。今回の試料では、少量含まれる Ca は M4 を占めるとすれば、M1 と M3 を占める陽イオンは Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Al などが考えられる。Wilkins and Ito²¹⁾ によれば、合成した Mg- Fe^{2+} タルクと Mg-Mn タルクの間では OH 伸縮振動の波数にほとんど差異が認められない。 Fe^{3+} , Al を含む場合は波数の少い方に新たな吸収バンドが現われるが (Burns and Law, 1970)⁴⁾, 試料 F 以外は Fe^{3+} , Al はほとんど含まれず、測定したスペクトルにもその影響はほとんど認められない。したがって、今回の OH 吸収バンドは、それぞれ、A:[Mg][Mg][Mg], B:[Mg][Mg][$\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}$], C:[Mg]

Fig. 2 Infrared absorption spectra of tirodite-dannemorite series.

Table 3. $(\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn})$ in (M1,M3) sites determined from ratios of integrated intensities of OH stretching bands.

Sample	$N_A^{N_B}$	$N_B^{N_C}$	$N_C^{N_D}$	Mean composition
T	0.299	0.310	—	0.31
F	0.384	0.410	(0.409)	0.40
R1	(0.708)	0.670	0.595	0.63
R2	—	(0.838)	0.795	0.80
R3	(0.669)	0.691	0.663	0.68
R4	—	0.763	0.762	0.76
Z	0.359	0.423	(0.439)	0.39

The values in parentheses were not used.

Fig. 3 Mg distribution in (M1, M3) sites determined by infrared spectroscopy. ▲: anthrophyllite. ○: cummingtonite-grunerite. ●: tirodite-dannemorite.

$[\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}][\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}]$, $D: [\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}][\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}][\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}]$ の組み合わせによるものと考えられる。これらの強度関係は、M1 と M3 の陽イオン分布が無秩序、あるいは無秩序に近い場合に相当しており、無秩序分布と考えて矛盾はないので、式 $1:3x(1-x):3(x/(1-x))^2:(x/(1-x))^3$ (Vedder, 1964)¹⁹⁾ を用いて、面積強度比から Mg と $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}$ の原子数を算出した (Table. 3)。得られた (M1, M3) の $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})$ 量を全 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})$ に対してプロットすれば、Fig. 3 に示すように、(M1, M3) に入る Mg 量は全 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})$ の増加につれて 1:1 よりも多くなる傾向がある。この傾向は Mg-Fe 系角閃石と同じであり、Mg は (M2, M4) よりも (M1, M3) に濃集していくことを示している。

b. メスバウアースペクトル

メスバウアースペクトルでは、少量混入する不純物による吸収と、 Fe^{3+} に

Fig. 4 Mössbauer spectra.

Left: Sample T from Taguchi mine.

Right: Sample R3 from Renge mine.

Both spectra are plotted with constrained line widths and peak intensities of AA' and BB'.

よる弱い吸収(試料 F, R2) が認められたが, 主要な吸収は Fe^{2+} による良く分離した2対のダブルレット計4本であった (Fig. 4). Fe^{3+} による1対のダブルレットは低速度部の Fe^{2+} による A, B の2本の吸収と重なり解析が困難であった。そこで, Fe^{2+} のみによる2対のダブルレットを4本のローレンツ型曲線の重複したものとして, 1回目は半値幅とピーク強度を等しいと束縛し, 2回目でその束縛を解いて解析した。得られたアイソマーシフト, 四極子分裂, 半値幅, 面積強度比, および χ^2/F の値を Table. 4 に示す。試料 R1, R2, R4 の χ^2/F の値が良くないのは, 不純物と Fe^{3+} の影響と考えられる。試料 R2 の面積強度は高速度部の2本のピークのみから算出し, 他の試

Table 4. Mössbauer parameters for tirodite-dannemorite series.

Sample	Doublet	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Peak	Γ (mm/s)	Relative area	χ^2/F
T	AA'	1.13	2.81	A ₁	0.35(2)	1.03(5)	1.24
				A ₂	0.34(1)	1.05(4)	
	BB'	1.07	1.72	A ₃	0.44(6)	0.46(6)	
				A ₄	0.33(5)	0.27(4)	
F	AA'	1.15	2.76	A ₁	0.36(1)	1.84(6)	1.23
				A ₂	0.32(2)	1.34(6)	
	BB'	1.15	1.71	A ₃	0.32(3)	0.63(6)	
				A ₄	0.49(6)	0.70(8)	
R1	AA'	1.16	2.77	A ₁	0.34(1)	13.4(2)	7.54
				A ₂	0.32(1)	10.9(1)	
	BB'	1.09	1.59	A ₃	0.37(2)	3.3(1)	
				A ₄	0.32(1)	2.3(1)	
R2	AA'	1.17	2.80	A ₁	—	—	4.37
				A ₂	0.31(1)	6.1(1)	
	BB'	1.00	1.55	A ₃	—	—	
				A ₄	0.41(1)	1.4(1)	
R3	AA'	1.15	2.77	A ₁	0.34(1)	2.63(4)	1.24
				A ₂	0.33(1)	2.33(3)	
	BB'	1.08	1.58	A ₃	0.29(2)	0.55(3)	
				A ₄	0.31(3)	0.47(3)	
R4	AA'	1.15	2.72	A ₁	0.38(1)	3.35(6)	2.71
				A ₂	0.34(1)	2.92(5)	
	BB'	1.09	1.55	A ₃	0.32(2)	0.83(5)	
				A ₄	0.38(3)	0.80(5)	
Z	AA'	1.13	2.78	A ₁	0.36(2)	0.80(5)	1.21
				A ₂	0.34(2)	0.74(3)	
	BB'	1.08	1.73	A ₃	0.43(8)	0.30(5)	
				A ₄	0.30(6)	0.18(3)	

δ : isomer shift measured with respect to metallic iron.

Δ : quadrupole splitting. χ^2/F : kai-square per freedom.

The isomer shift and quadrupole splitting have a maximum error of ± 0.04 mm/s.

The number in parentheses is standard deviation (ρ).

料は4本のピークについて求めた。

Mg-Fe-Mn 系角閃石のメスbauerアスペクトルは、Mg-Fe 系角閃石の場合と同様に解釈できる²⁾。すなわち、アイソマーシフト $\delta=1.13\sim 1.17$ mm/s, 四極子分裂 $\Delta=2.72\sim 2.81$ mm/s の外側のダブルレット (Fig. 4, AA') は M1, M2, M3 サイトの Fe^{2+} による吸収であり、これら3種のサイトを占める Fe^{2+} のメスbauerパラメーターはほぼ一致していると考えられる。 $\delta=1.00\sim 1.15$ mm/s, $\Delta=1.55\sim 1.75$ mm/s の内側のダブルレット (Fig. 4, BB') は M4 を占める Fe^{2+} による吸収であり、AA' より四極子分裂の値が小さいことから、より電場勾配の歪んだサイトであることがわかる。 δ は AA', BB' のいずれも組成の相違による変化をほとんど示さないが、 Δ は、Fig. 5 に示すように、BB' では含有する全 Fe^{2+} の原子数の増加につれて減少する。この $\Delta_{\text{BB}'}$ が減少するのは、電場勾配のゆがみが増加するためと解釈できるので、 Fe^{2+} の増加につれて M4 の八面体のゆがみも大きくなっていくものと考えられる。

吸収強度比から (M1, M2, M3) と M4 の Fe^{2+} 原子数を算出する際に問題になる試料の厚みと無反跳分率の影響は次のような理由により考慮外とした。

Fig. 5 Quadrupole splitting of tirodite-dannemorite.

すなわち、用いた試料は $3\sim 5\text{ mgFe/cm}^2$ と希薄であり、面積強度はピーク強度に比べて飽和に達するのが遅いので、計算に面積強度を用いることとすれば吸収体の厚みの影響は僅少になる。また、Virgo and Hafner²⁰⁾ は FeSiO_3 の M1 と M2 の無反跳分率はほぼ等しいことを報告しており、カミングトン閃石の (M1, M2, M3) と M4 のサイトの状況もこの場合に類似するので、無反跳分率は等しいとしても大きな支障はないと考えられる。以上のことから、面積強度と化学組成から直ちに Fe^{2+} のモル数を算出した (Table. 5)。

得られた値を Mg-Fe 系角閃石のデータとともに Fig. 6 に示す。Mg-Fe 系角閃石では、 Fe^{2+} が M4 の 60% 近くを占めるに至るまでは、(M1, M2, M3) に入る Fe^{2+} は 5% 以下である。一方、チロド閃石—ダンネモル閃石系では、 Fe^{2+} の含有量が増すにつれて Fe^{2+} は (M1, M2, M3) に急激に濃集するようになり、試料 F 以外は 1:1 の線より上の領域にプロットされる。試料 F は湿式分析によれば Fe_2O_3 を 1.86% 含んでおり、 Fe^{3+} が (M1, M2, M3) に入るとすればやはり 1:1 の線より (M1, M2, M3) 側に落ちるので、Mg-Fe 系角閃石とは著しく異っている。これらの結果から、Mg-Fe-Mn 系角閃石では、Mn が M4 への選択性が強いいため、M4 には Ca, Mn の他に Fe^{2+} が

Fig. 6 Fe^{2+} distribution obtained by Mössbauer spectroscopy.

入っており、Mg はほとんど入っていないことを示すものと考えられる。

5. ま と め

チロド閃石-ダンネモル閃石系の陽イオン分布を、赤外およびメスbauer法で調べた。化学分析値とこれら2つの実験値から(M1, M3), M2, M4の陽イオン比を算出した。すなわち、赤外のOH伸縮振動から(M1, M3)のMgと $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}$ の原子数を算出し、これと分析値による陽イオン組成から(M2, M4)のMgと $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}$ を求めた。次に、メスbauer実験値を加えて、(M1, M2, M3)とM4を占める Fe^{2+} の割合を、メスbauerスペクトルの面積強度比と化学分析値から算出した。ここで、M4にCa, Mn, Fe^{2+} が入り、Mgは(M1, M2, M3)に分布することが知られたので、(M1, M3), M2, M4を占めるイオンの原子数を得ることができた(Table. 6)。このデータは、少量含まれるNa, Kの分布や、化学分析、赤外・メスbauer実験によるデータの精度を考慮すれば、10%程度の誤差は避けられないが、以下のような点を指摘することができる。

Table 5. Fe^{2+} site occupancies obtained by Mössbauer spectroscopy.

Sample	$n^{\text{Fe}^{2+}}$	$(A_1 + A_2)/\Sigma A$	$x_{\text{M4}}^{\text{Fe}^{2+}}$	$x_{\text{M123}}^{\text{Fe}^{2+}}$
T	0.654	0.740	0.085	0.097
F	1.403	0.705	0.207	0.198
R1	2.714	0.813	0.254	0.441
R2	3.355	0.815	0.310	0.547
R3	2.936	0.829	0.251	0.487
R4	3.309	0.794	0.341	0.525
Z	1.140	0.762	0.136	0.174

$n^{\text{Fe}^{2+}}$: the number Fe^{2+} per formula unit.

- (1)(M1, M3)とM2に入るMgは、(M1, M3)よりもむしろM2へ強い選択性をもつ傾向があり、これはMg-Fe系角閃石の場合と同様である。
- (2)Fig. 7に示すように、Mn含有量の少ない試料F以外は、MnはM4だけでなく(M1, M2, M3)にも入る。これはBancroftら²⁾およびPapikeら¹⁶⁾が示したことと一致する。また、チロド閃石-ダンネモル閃石系のよう

Table 6. Site occupancies of tiroddite-dannemorite.

Sample	(M1, M3)	M2	M4
T	0.69Mg	1.01Mg	0.05Ca
	0.31(Mn+Fe)	0.02(Mn+Fe)	0.09Fe
			0.87Mn
F	0.60Mg	0.82Mg	0.14Ca
	0.07Fe ³⁺	0.22Al	0.21Fe
	0.33Fe		0.63Mn
R1	0.37Mg	0.50Mg	0.04Ca
	0.63(Mn+Fe)	0.52(Mn+Fe)	0.25Fe
			0.72Mn
R2	0.20Mg	0.31Mg	0.03Ca
	0.80(Mn+Fe)	0.66(Mn+Fe)	0.31Fe
		0.02Al	0.67Mn
R3	0.32Mg	0.47Mg	0.05Ca
	0.68(Mn+Fe)	0.50(Mn+Fe)	0.25Fe
		0.02Al	0.71Mn
R4	0.24Mg	0.42Mg	0.02Ca
	0.76(Mn+Fe)	0.58(Mn+Fe)	0.34Fe
			0.64Mn
Z	0.61Mg	0.98Mg	0.16Ca
	0.39(Mn+Fe)	0.10(Mn+Fe)	0.14Fe
			0.71Mn

Mn量はほぼ一定で $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ 比が大きく変化する系においては、 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ 比の小さい試料 (T, Z) では M4 に Mn が多く濃集し、 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ 比の大きい試料 (R2, R4) では M4 に入る Mn が少なくなる傾向がある。このことから、チロド閃石—ダンネモル閃石系では、

の相内交換平衡が成り立っていると考えられる。

- (3) 四極子分裂の $\Delta_{AA'}$ は (M1, M2, M3) に入る $\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}$ の変化に、ほとんど影響を受けないが、 $\Delta_{BB'}$ は全 Fe^{2+} の増加につれて減少する。従って、全 Fe^{2+} の増加は M4 の八面体のゆがみを増大させると考えられる。

Fig. 7 Mn distribution estimated by infrared and Mössbauer spectroscopy.

謝 辞

試料提供を始め原稿の校閲に至るまで終始ご指導いただいた九州大学理学部白水晴雄教授，赤外分光光度計の使用を快諾された小宮秀一助教授，試料を恵与された広渡文利教授，解析プログラムを使用させていただいた同教養部進野 勇助教授，EPMA による化学分析をしていただいた福岡正人博士にお礼申し上げる。メスバウアースペクトルは九州大学理学部 RI 総合実験室で測定し，九州大学電算機センターで計算した。なお，研究費の一部に文部省科学研究費補助金を使用した。

文 献

- 1) Bancroft, G. M. Maddock, A. G. Burns, R. G. and Strens, R. G. J.: *Nature*, **212**, 913 (1966)
- 2) Bancroft, G. M. Burns, R. G. and Maddock, A. G.: *Amer. Miner.*, **52**, 1009 (1967)
- 3) Buckley, A. N. and Wilkins, R. W. T.: *Amer. Miner.*, **56**, 90 (1971)

- 4) Burns, R. G. and Law, A. D.: *Nature*, **226**, 73 (1970)
- 5) Finger, L. W. and Zoltai, T. *Trans. Amer. Geophys. Union*, **48**, 233 (1967)
- 6) Finger, L. W.: *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, **2**, 95 (1969)
- 7) Finger, L. W.: *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **68**, 283 (1970)
- 8) Fischer, K. F.: *Amer. Miner.*, **51**, 814 (1966)
- 9) 地質調査所: 地調報告, **202**, 87 (1963)
- 10) Ghose, S. and Hellner, E.: *Jour. Geol.* **67**, 691 (1959)
- 11) Ghose, S.: *Acta Cryst.*, **14**, 622 (1961)
- 12) Ghose, S. and Weidner, J. R.: *Earth Planet. Sci. Letters*, **16**, 346 (1972)
- 13) Hafner, S. S. and Ghose, S.: *Zeit. Krist.*, **133**, 301 (1971)
- 14) Matui, Y. and Banno, S.: *Proc. Jap. Acad.*, **41**, 461 (1967)
- 15) 南部松夫・谷田勝俊・北村 強: 鉱物雑, **14** (特—3), 98 (1980)
- 16) Papike, J. J. Ross, M. Clark, J. R.: *Miner. Soc. Amer. Spec., Pap.*, **2**, 117 (1969)
- 17) 佐藤 元・竹内慶夫・芳賀信彦・高野幸雄: 日本鉱物学会年会講演要旨集, 61 (1976)
- 18) Seifert, F.: *Amer. Jour. Sci.*, **278**, 1323 (1978)
- 19) Vedder, W.: *Amer. Mineral.*, **49**, 736 (1964)
- 20) Virgo, D. and Hafner, S. S.: *Earth Planet. Sci. Letters*, **4**, 265 (1968)
- 21) Wilkins, R. W. T and Ito, J.: *Amer. Miner.*, **52**, 1648 (1967)
- 22) 吉村豊文・桃井 斉: 九大理研報 (地質), **5**, 99 (1961)
- 23) 吉村豊文・白水晴雄: 地質雑, **53**, 58 (1947)
- 24) 吉村豊文: 日本のマンガン鉱床, p. 111 (1952)