

オホーツク石における Fe^{3+} および Mn^{3+} の席選択性

木村佳央*・赤坂正秀**・榊原正幸***・進野 勇****・戸莉賢二*****

Distribution of Fe^{3+} and Mn^{3+} in okhotskite

Yoshio Kimura*, Masahide Akasaka**, Masayuki Sakakibara***
Isamu Shinno**** and Kenji Togari*****

Abstract

Distribution of Mn^{3+} and Fe^{3+} in the X and Y-sites of okhotskite, an Mn^{3+} -dominant pumpellyite group mineral, has been investigated. The okhotskite sample was separated from the mangiferous iron ore in the Tokoro belt, Hokkaido, Japan. Very small amounts of hematite and piemontite remained as impurity. The average values of 32 point analyses are 33.55 SiO_2 , 0.15 TiO_2 , 7.85 Al_2O_3 , 0.10 V_2O_3 , 5.08 total Fe_2O_3 , 25.44 total Mn_2O_3 , 0.02 NiO , 1.68 MgO , 20.68 CaO , 0.15 SrO and 0.04 Na_2O . Total Fe_2O_3 and total Mn_2O_3 range 1.14–6.95 and 22.52–29.56 wt.%, respectively. H_2O content given by TG analysis is 6.25 wt.%, which corresponds to the weight loss at 717 and 829°C. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the sample consists of two doublets by Fe^{3+} in the X and Y-sites of okhotskite and very weak peaks by hematite. The doublet of $IS=0.363$ mm/s and $QS=1.16$ mm/s is attributed to Fe^{3+} in the X-site and that of $IS=0.43$ mm/s and $QS=2.18$ mm/s to Fe^{3+} in the Y-site. Area ratio of the doublets shows that 95 atomic % of total Fe^{3+} distributes in the X-site and remaining Fe^{3+} is in the Y-site. By using the average composition, H_2O content and results by Mössbauer analyses of okhotskite, the $\text{Mn}^{3+}_Y/\text{Mn}^{3+}_X$ ratio is derived to be 19.5. Thus the site preference of Al, Mn^{3+} and Fe^{3+} in the Y-site is $\text{Al} > \text{Mn}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$. On calculating structural formula of pumpellyite-okhotskite series minerals, the Y-site should be filled by Al, Mn^{3+} and Fe^{3+} in this order.

はじめに

パンペリー石族鉱物は、一般式が $\text{W}_8\text{X}_4\text{Y}_8\text{Z}_{12}\text{O}_{56-n}$ ($\text{OH})_n$ であらわされ、Y 席でもっとも優勢な陽イオンによって命名されている (Passaglia and Gottardi, 1973).

Al が Y 席でもっとも優勢なものがパンペリー石 (pumpellyite) (Palache and Vassar, 1925) であり、他に Fe^{3+} が優勢なジュルゴルダイト (julgoldite) (Moor, 1971), Cr が優勢なシュイスカイト (shuiskite) (Ivanov et al., 1981), Mn^{3+} が優勢なオホーツク石 (okhotskite)

(Togari and Akasaka, 1987) が存在する。さらに、 V^{3+} が Y 席で優勢と思われる、 V_2O_3 に極めて富む V-パンペリー石 (V-dominant pumpellyite) も見出されている (Pan and Fleet, 1992).

pumpellyite-julgoldite 系パンペリー石族鉱物では Y 席における Al と Fe^{3+} の席選択性は $\text{Al} > \text{Fe}^{3+}$ であり、3 価の陽イオンのうちイオン半径の小さいものが Y 席を優先的に占有することが明らかにされている (Gottardi, 1965; Galli and Alberti, 1969; Allmann and Donnay, 1971; Yoshiasa and Matsumoto, 1985). pumpellyite-okhotskite 系パンペリー石族鉱物の場合は、6 配位席における Fe^{3+} および Mn^{3+} のイオン半径はそれぞれ 0.645 Å および 0.65 Å (Shannon, 1976) であることから、Y 席における席選択性は、イオン半径の小さい順に $\text{Al} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{3+}$ と想定されて構造式が求められてきた (Kato et al., 1981; Togari and Akasaka, 1987). しかし、 Fe^{3+} と Mn^{3+} の Y 席における席選択性は直接確かめられたことがなく、また Fe^{3+} と Mn^{3+} のイオン半径はほぼ同じ値であることから、 Fe^{3+} , Mn^{3+} の席選択性が上記の順である

* 島根大学理学部地質学教室
Department of Geology, Shimane University, Matsue, 690 Japan
** 島根大学総合理工学部地球資源環境学教室
Department of Geoscience, Shimane University, Matsue, 690 Japan
*** 愛媛大学理学部地球科学教室
Department of Earth Science, Faculty of Science, Ehime University, Matsuyama, 790 Japan
**** 九州大学比較社会文化研究科
Graduate School of Social and Cultural Study, Kyushu University, Fukuoka, 810 Japan
***** 005 札幌市南区真駒内緑町 2-3-7
2-3-7 Midori-machi, Makomanai, Sapporo, 005 Japan

か否かは明らかではない。

本研究では、メスバウアー分光法によりオホーツク石の X, Y 席における Fe^{3+} の量を求め、それによって Fe^{3+} と Mn^{3+} の席選択性を決定した。

試料の産状

オホーツク石試料は、北海道常呂帯国力鉱山東亜鉱床産の鉱石から分離した。本鉱床は常呂帯の上部ジュラ系である仁頃層群中に胚胎する含マンガン鉄鉱床のひとつであり (Fig. 1), 下位に枕状溶岩, ハイアロクラスタイト, 上位に微褶曲の著しい赤色チャートがある。赤色チャートと緑色岩の間にレンズ状の鉱床が分布する。チャート, 枕状溶岩, ハイアロクラスタイトと鉱床の境界は漸移的である (Bamba, 1984; Togari and Akasaka, 1987; Togari et al., 1988; Akasaka et al., 1988)。

採集した塊状緻密な高品位鉱は、赤鉄鉱が全体のほとんどを満たしており、ブラウン鉄, ピクスビ鉄を含む (Togari and Akasaka, 1987)。鉱石中の一部には、放散虫の殻を多量に含むチャートの岩片が含まれる。脈は鉱石の割れ目に沿って形成され、剪断を受けている。また脈の構成鉱物として石英, 紅簾石, Mn-パンペリー石, オホーツク石, ベメント石, 方解石が認められた。

オホーツク石は 0.02 mm 程の短柱状ないし 0.05 mm 程の長柱状結晶で、ガラス光沢を呈する。淡黄色～濃い

オレンジ色の多色性を示す。鉱石中では 0.02～1.0 mm 程度の脈幅の単一鉱物からなる脈を形成する。オホーツク石脈は Mn-パンペリー石脈を切る。約 0.3 mm の脈幅の脈では、櫛の歯状構造が見られる。その様な脈では、中心部の自形結晶は端部より色が濃い傾向がある (Fig. 2-a)。Mn-パンペリー石は繊維状結晶あるいは微細結晶で、脈幅が 0.05～0.1 mm 程の細脈として産出する。Mn-パンペリー石は紅簾石と共生しており、繊維状結晶のものでは淡黄色～山吹色の多色性を示す (Fig. 2-b)。紅簾石は繊維状結晶や微細結晶の集合体からなる脈として産し、Mn-パンペリー石と共生している。ベメント石脈は 0.02 mm 程度で、オホーツク石脈やパンペリー石脈を切る (Fig. 2-c)。方解石は 0.03～0.15 mm の脈として産出する。脈中に赤鉄鉱の微細な破片を多量に取り込んでいる。また他の鉱物の脈を切っている。

オホーツク石および共生鉱物の化学組成

島根大学汽水域センターの JEOL JXA 8800M EPMA を用いてオホーツク石および共生鉱物の化学分析を行った。加速電圧 15 kV, PCD 電流 2×10^{-8} A の条件で測定し、ZAF 補正を行った。標準試料は以下に示すものを使用した; $CaSiO_3$ (for Ca, Si), TiO_2 (Ti), Al_2O_3 (Al), Cr_2O_3 (Cr), $Ca_3(VO_4)_2$ (V), Fe_2O_3 (Fe), MnO (Mn), NiO (Ni), MgO (Mg), $SrBaNb_4O_{12}$ (Ba), $SrTiO_3$ (Sr), $NaAlSi_2O_6$ (Na), JEOL M 13 標準試料 (K)。

オホーツク石の分析結果を Table 1 に示す。分析点数は 32 である。後に示すように、メスバウアー分光法によって本試料の Fe はすべて 3 価であることがわかっているため、total Fe を Fe_2O_3 で表す。 Fe_2O_3 含有量については 1.14～6.95 wt.% の範囲であり、平均値は 5.08 wt.% である。また、total Mn_2O_3 含有量は 22.52～29.56 wt.% の範囲である。Mn-パンペリー石の 6 点の分析結果を Table 2 に示す。 Fe_2O_3 含有量は 3.40～7.60 wt.% で、平均値 5.13 wt.%、total Mn_2O_3 含有量は 13.44～18.31 wt.% である。オホーツク石, Mn-パンペリー石では、他元素に比べて Al, Fe^{3+} , total Mn^{3+} の組成にばらつきがみられる (Fig. 3)。紅簾石およびベメント石の分析結果をそれぞれ Table 3, Table 4 に示す。

分析試料の X 線粉末回折

岩石を約 1 cm 四方のチップにし、オホーツク石および Mn-パンペリー石脈が存在する面を研磨した。その後、超音波洗浄を行った。次に双眼実体顕微鏡下で、0.5～1.0 mm ほどのオホーツク石脈をデザインナイフで削りとった。この際、赤鉄鉱や紅簾石等の混入を避けるため主に脈の中心部から試料を採集した。ナイフの破片が

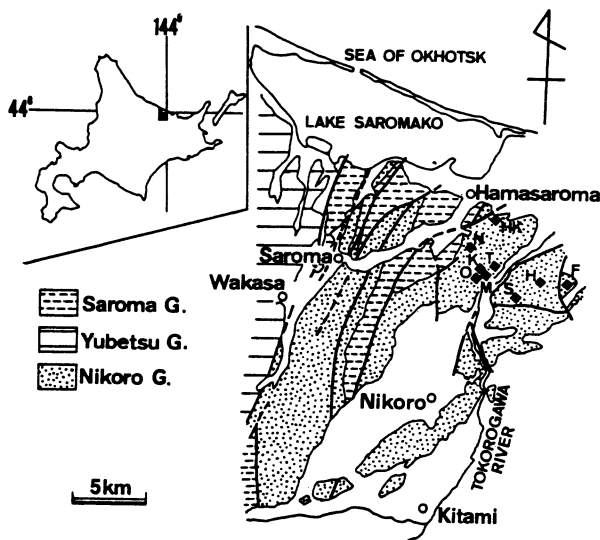


Fig. 1 Generalized geologic map of the Tokoro Belt and locality of manganiferous iron ore deposits (after Togari et al., 1988). F: Fukuyama mine, H: Horonai mine, Hk: Hokko mine, K: Kanisawa deposit of Kokuriki mine, M: Maeyama deposit of Kokuriki mine, O: Okuyama deposit of Kokuriki mine, T: Toa deposit of Kokuriki mine, N: Nikura mine, S: Shibayama mine.

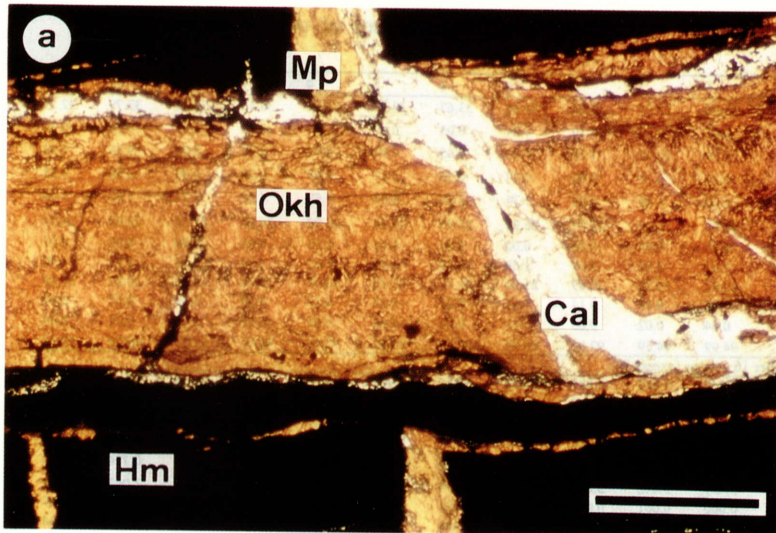


Fig. 2-a Euhedral crystals of okhotskite forming comb structure (one polar). Scale bar is 0.5 mm.
Okh : okhotskite, Mp : Mn-pumpellyite, Cal : calcite, Hm : hematite

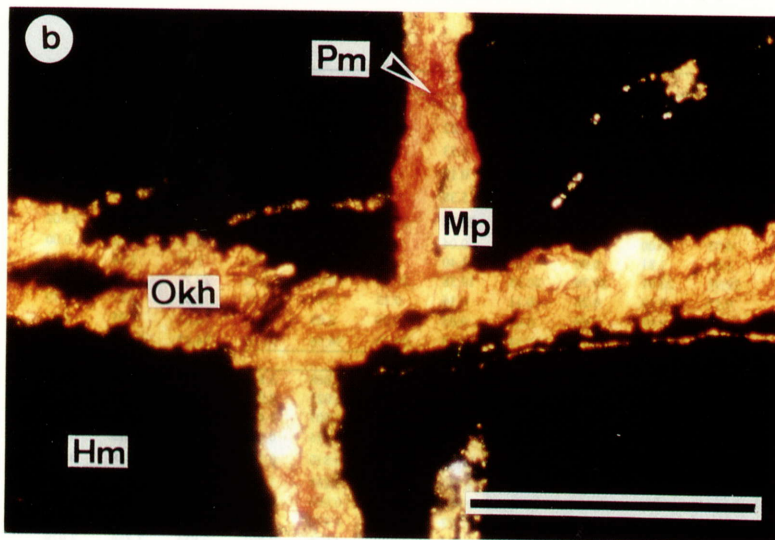


Fig. 2-b Mn-pumpellyite vein including piemontite (one polar). Scale bar is 0.5 mm.
Okh : okhotskite, Mp : Mn-pumpellyite, Cal : calcite, Hm : hematite

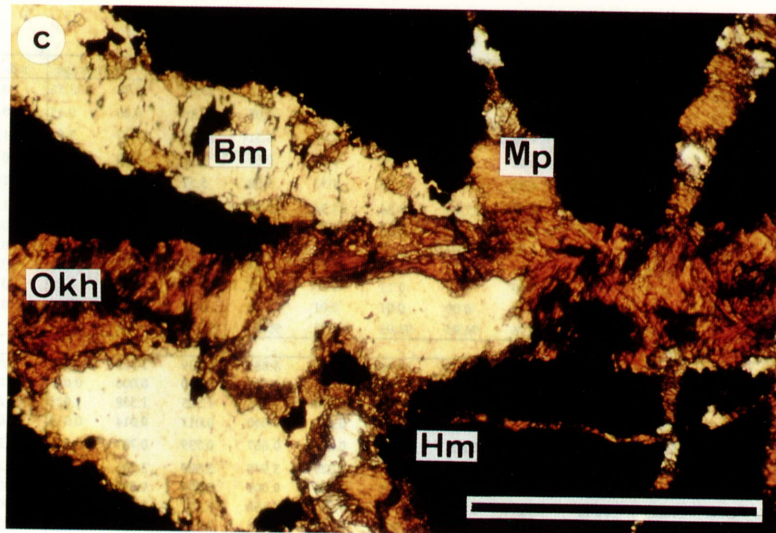


Fig. 2-c Bementite vein cross cutting okhotskite vein and pumpellyite vein (one polar). Scale bar is 0.5 mm.
Okh : okhotskite, Mp : Mn-pumpellyite, Bm : bementite, Hm : hematite

Table 1 EPMA analyses of okhotskite.

	1	2	4	5	6	7	9	11	12	13	18
SiO ₂	34.28	33.97	33.03	33.88	33.67	33.99	33.64	34.13	32.16	33.79	32.59
TiO ₂	0.01	0.03	0.10	0.04	0.05	0.02	0.04	0.13	0.37	0.14	0.34
Al ₂ O ₃	9.59	10.25	7.78	9.80	9.65	9.97	8.74	8.60	6.04	9.26	7.54
V ₂ O ₃	0.20	0.12	0.09	0.07	0.10	0.11	0.03	0.20	0.00	0.09	0.88
Fe ₂ O ₃	2.10	1.14	5.88	1.34	2.29	1.43	4.87	4.28	6.37	5.93	5.49
Mn ₂ O ₃ **	25.98	26.08	22.77	25.94	25.97	25.93	24.00	26.05	29.56	23.08	24.21
NiO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.06	0.00	0.08	0.05
MgO	1.67	2.02	2.09	1.68	1.79	1.80	1.61	1.56	1.20	1.91	1.70
CaO	20.91	20.76	20.89	21.04	21.10	21.16	20.79	20.78	19.20	20.81	20.19
SrO	0.21	0.19	0.14	0.11	0.21	0.17	0.14	0.19	0.19	0.07	0.04
Na ₂ O	0.04	0.02	0.05	0.02	0.02	0.03	0.06	0.03	0.06	0.04	0.09
total	94.99	94.59	92.82	93.92	94.86	94.62	93.93	96.01	95.15	95.20	93.12
Formula per 16 cations (except H)											
Si	5.949	5.890	5.887	5.930	5.850	5.900	5.927	5.912	5.754	5.861	5.833
Ti	0.001	0.004	0.013	0.005	0.007	0.003	0.005	0.017	0.050	0.018	0.046
Al	1.961	2.094	1.634	2.021	1.976	2.040	1.815	1.755	1.273	1.893	1.590
V	0.028	0.017	0.013	0.010	0.014	0.015	0.004	0.028	0.000	0.013	0.126
Fe ³⁺	0.274	0.149	0.789	0.176	0.299	0.187	0.646	0.558	0.858	0.774	0.739
Mn ³⁺	3.431	3.442	3.089	3.456	3.434	3.426	3.219	3.434	4.025	3.047	3.298
Ni	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.008	0.000	0.011	0.007
Mg	0.432	0.522	0.555	0.438	0.464	0.466	0.423	0.403	0.320	0.494	0.454
Ca	3.887	3.856	3.989	3.945	3.927	3.935	3.925	3.856	3.680	3.867	3.871
Sr	0.021	0.019	0.014	0.011	0.021	0.017	0.014	0.019	0.020	0.007	0.004
Na	0.013	0.007	0.017	0.007	0.007	0.010	0.021	0.010	0.021	0.013	0.031

** Total Mn as Mn₂O₃

	25	26	27	28	31	32	33	35	37	38	39
SiO ₂	33.84	33.25	32.75	33.92	33.43	33.14	33.35	33.30	33.16	33.91	34.28
TiO ₂	0.27	0.25	0.42	0.10	0.22	0.37	0.19	0.29	0.27	0.21	0.03
Al ₂ O ₃	7.75	6.78	6.30	8.02	6.53	6.97	7.75	7.06	6.35	7.91	7.68
V ₂ O ₃	0.08	0.04	0.12	0.02	0.12	0.06	0.11	0.10	0.13	0.09	0.00
Fe ₂ O ₃	6.19	6.36	6.95	5.87	5.38	6.59	6.12	5.96	6.01	6.48	6.90
Mn ₂ O ₃ **	25.12	24.41	26.89	24.84	27.74	27.37	24.18	25.86	26.11	23.83	23.02
NiO	0.03	0.00	0.02	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
MgO	1.63	1.81	0.90	1.62	1.40	1.24	1.79	1.61	1.57	1.98	2.44
CaO	20.91	20.01	20.79	20.55	19.38	20.44	20.88	20.62	20.77	20.85	21.22
SrO	0.12	0.16	0.20	0.11	0.16	0.13	0.14	0.21	0.06	0.07	0.19
Na ₂ O	0.05	0.03	0.04	0.05	0.05	0.09	0.05	0.07	0.04	0.07	0.01
total	95.99	93.10	95.38	95.13	94.45	96.40	94.56	95.08	94.47	95.43	95.77
Formula per 16 cations (except H)											
Si	5.883	5.970	5.815	5.938	5.968	5.796	5.868	5.866	5.892	5.899	5.925
Ti	0.035	0.034	0.056	0.013	0.030	0.049	0.025	0.038	0.036	0.027	0.004
Al	1.588	1.435	1.318	1.655	1.374	1.437	1.607	1.466	1.330	1.621	1.564
V	0.011	0.006	0.017	0.003	0.017	0.008	0.016	0.014	0.019	0.013	0.000
Fe ³⁺	0.810	0.859	0.929	0.773	0.723	0.867	0.810	0.790	0.804	0.848	0.897
Mn ³⁺	3.324	3.336	3.634	3.310	3.769	3.644	3.238	3.467	3.531	3.155	3.029
Ni	0.004	0.000	0.003	0.004	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000
Mg	0.422	0.484	0.238	0.423	0.373	0.323	0.470	0.423	0.416	0.513	0.629
Ca	3.894	3.849	3.955	3.854	3.707	3.830	3.936	3.891	3.954	3.886	3.929
Sr	0.012	0.017	0.021	0.011	0.017	0.013	0.014	0.021	0.006	0.007	0.019
Na	0.017	0.010	0.014	0.017	0.017	0.031	0.017	0.024	0.014	0.024	0.003

** Total Mn as Mn₂O₃

	40	41	44	46	48	49	50	51	52	55	Average*	s.d.*
SiO ₂	33.86	33.85	34.09	33.47	33.42	33.95	33.15	33.30	33.69	33.36	33.55	0.49
TiO ₂	0.13	0.10	0.06	0.16	0.06	0.02	0.07	0.08	0.15	0.00	0.15	0.12
Al ₂ O ₃	7.36	7.05	8.67	7.28	7.35	7.95	8.03	6.51	7.34	7.47	7.85	1.14
V ₂ O ₃	0.00	0.00	0.05	0.02	0.12	0.04	0.08	0.00	0.08	0.10	0.10	0.15
Fe ₂ O ₃	6.12	6.10	5.62	4.95	4.56	4.35	4.57	5.02	5.57	5.91	5.08	1.66
Mn ₂ O ₃ **	25.92	26.55	22.52	24.57	27.23	23.84	24.34	29.30	26.15	24.83	25.44	1.72
NiO	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.05	0.01	0.06	0.03	0.00	0.02	0.02
MgO	1.73	1.50	2.08	1.98	1.47	2.32	2.03	0.60	1.51	1.58	1.68	0.37
CaO	20.58	20.93	20.97	20.07	20.63	21.31	21.11	20.87	20.29	20.86	20.68	0.48
SrO	0.19	0.16	0.18	0.19	0.11	0.11	0.15	0.12	0.17	0.09	0.15	0.05
Na ₂ O	0.04	0.07	0.02	0.03	0.00	0.01	0.01	0.04	0.02	0.02	0.04	0.02
total	95.96	96.31	94.26	92.76	94.95	93.95	93.55	95.90	95.00	94.22	94.74	
Formula per 16 cations (except H)												
Si	5.901	5.890	5.963	5.999	5.893	5.956	5.864	5.883	5.939	5.905	5.897	0.053
Ti	0.017	0.013	0.008	0.022	0.008	0.003	0.009	0.011	0.020	0.000	0.020	0.016
Al	1.512	1.446	1.787	1.538	1.527	1.644	1.674	1.356	1.525	1.558	1.625	0.224
V	0.000	0.000	0.007	0.003	0.017	0.006	0.011	0.000	0.011	0.014	0.014	0.022
Fe ³⁺	0.803	0.799	0.740	0.668	0.605	0.574	0.608	0.667	0.739	0.787	0.673	0.220
Mn ³⁺	3.438	3.517	2.998	3.352	3.655	3.184	3.277	3.940	3.509	3.346	3.405	0.240
Ni	0.004	0.000	0.000	0.006	0.000	0.007	0.001	0.009	0.004	0.000	0.003	0.003
Mg	0.450	0.389	0.542	0.529	0.386	0.607	0.535	0.158	0.397	0.417	0.440	0.096
Ca	3.843	3.902	3.930	3.854	3.897	4.005	4.001	3.950	3.832	3.956	3.894	0.072
Sr	0.019	0.016	0.018	0.020	0.011	0.011	0.015	0.012	0.017	0.009	0.015	0.005
Na	0.014	0.024	0.007	0.010	0.000	0.003	0.003	0.014	0.007	0.007	0.014	0.008

*Average values and standard deviations (s.d.) of 32-point analyses

** Total Mn as Mn₂O₃

Table 2 EPMA analyses of Mn-pumpellyite.

	16	17	19	36	53	61	Average*	s.d.*
SiO ₂	32.84	32.04	31.25	32.45	32.67	33.24	32.42	0.70
TiO ₂	0.00	0.04	0.02	0.09	0.14	0.06	0.06	0.05
Al ₂ O ₃	14.63	10.80	12.24	13.47	12.37	12.10	12.60	1.31
V ₂ O ₃	2.31	2.58	2.17	2.40	2.95	1.00	2.24	0.66
Fe ₂ O ₃	3.40	4.81	7.60	4.79	4.76	5.39	5.13	1.38
Mn ₂ O ₃ **	14.86	18.31	13.44	15.42	16.95	15.37	15.73	1.70
NiO	0.11	0.13	0.04	0.09	0.05	0.04	0.08	0.04
MgO	3.42	2.86	3.18	3.20	3.06	3.15	3.15	0.18
CaO	20.64	20.15	20.57	20.50	20.81	21.01	20.61	0.29
SrO	0.18	0.19	0.18	0.17	0.13	0.00	0.14	0.07
Na ₂ O	0.03	0.08	0.08	0.05	0.08	0.03	0.06	0.02
total	92.42	91.99	90.77	92.63	93.97	91.39	92.20	
Formula per 16 cations (except H)								
Si	5.633	5.655	5.527	5.603	5.600	5.818	5.639	0.098
Ti	0.000	0.005	0.003	0.012	0.018	0.008	0.008	0.007
Al	2.958	2.247	2.552	2.741	2.499	2.497	2.583	0.242
V	0.318	0.365	0.308	0.332	0.405	0.140	0.312	0.091
Fe ³⁺	0.439	0.639	1.012	0.622	0.614	0.710	0.672	0.189
Mn ³⁺	1.940	2.460	1.810	2.027	2.212	2.048	2.083	0.227
Ni	0.015	0.018	0.006	0.013	0.007	0.006	0.011	0.005
Mg	0.875	0.753	0.839	0.824	0.782	0.822	0.817	0.043
Ca	3.794	3.811	3.899	3.793	3.822	3.941	3.841	0.062
Sr	0.018	0.019	0.018	0.017	0.013	0.000	0.014	0.007
Na	0.010	0.027	0.027	0.017	0.027	0.010	0.020	0.008

*Average values and standard deviations (s.d.) of 6-point analyses

** Total Mn as Mn₂O₃

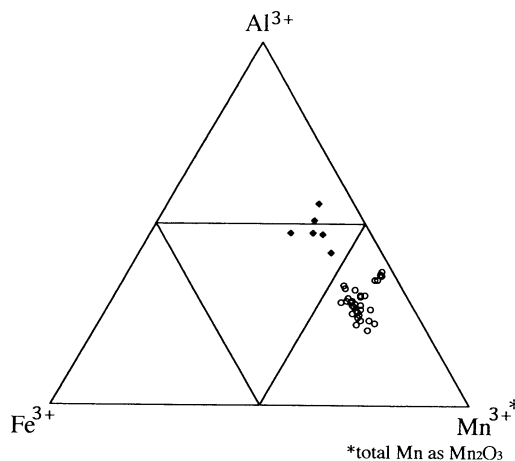


Fig. 3 Al-Fe³⁺-Mn³⁺ diagram (atomic %) of Mn-pumpellyite and okhotskite.

○ okhotskite ◆ Mn-pumpellyite

Table 3 EPMA analyses of piemontite.

	57	59	60	62	63	64	65	66	67	68	Average*	s.d.*
SiO ₂	38.24	37.97	38.52	37.75	36.78	37.93	37.09	37.57	37.51	36.59	37.60	0.62
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.08	0.00	0.09	0.00	0.05	0.02	0.04
Al ₂ O ₃	19.54	19.29	19.46	18.56	18.40	18.73	18.12	18.51	19.07	18.29	18.80	0.51
Cr ₂ O ₃	0.00	0.03	0.01	0.03	0.07	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03
V ₂ O ₃	0.04	0.03	0.01	0.06	0.15	0.00	0.13	0.06	0.05	0.07	0.06	0.05
Fe ₂ O ₃ **	3.04	3.18	3.15	3.41	4.78	4.13	5.19	4.30	4.59	4.60	4.04	0.78
Mn ₂ O ₃ ***	14.78	15.37	15.12	15.03	14.69	14.55	15.40	14.54	14.18	14.70	14.84	0.39
NiO	0.00	0.03	0.04	0.12	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.02	0.04
MgO	0.12	0.23	0.25	0.97	0.13	0.14	0.16	0.17	0.11	0.16	0.24	0.26
CaO	22.51	22.01	22.10	21.21	22.02	21.78	21.38	21.91	22.20	21.51	21.86	0.40
BaO	0.01	0.20	0.07	0.00	0.12	0.20	0.00	0.02	0.00	0.00	0.06	0.08
Na ₂ O	0.03	0.04	0.03	0.04	0.08	0.07	0.06	0.03	0.09	0.06	0.05	0.02
K ₂ O	0.07	0.04	0.06	0.02	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.03	0.05	0.02
total	98.38	98.42	98.82	97.22	97.29	97.74	97.58	97.26	97.84	96.06	97.66	
Cations per 12.5 oxygens (except H)												
Si	3.069	3.055	3.078	3.069	3.015	3.075	3.029	3.063	3.040	3.029	3.052	0.022
Ti	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.005	0.000	0.006	0.000	0.003	0.002	0.002
Al	1.848	1.829	1.832	1.778	1.778	1.790	1.744	1.778	1.822	1.784	1.798	0.033
Cr	0.000	0.002	0.001	0.002	0.005	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002
V	0.003	0.002	0.001	0.004	0.060	0.000	0.009	0.004	0.003	0.005	0.009	0.018
Fe ³⁺	0.184	0.193	0.189	0.209	0.295	0.252	0.319	0.264	0.280	0.287	0.247	0.050
Mn ³⁺	0.903	0.941	0.919	0.930	0.917	0.898	0.957	0.902	0.875	0.926	0.917	0.024
Ni	0.000	0.002	0.003	0.008	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.002	0.003
Mg	0.014	0.028	0.030	0.118	0.016	0.017	0.019	0.021	0.013	0.020	0.030	0.032
Ca	1.935	1.897	1.892	1.847	1.934	1.892	1.871	1.914	1.928	1.908	1.902	0.028
Ba	0.000	0.006	0.002	0.000	0.004	0.006	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.003
Na	0.005	0.006	0.005	0.006	0.013	0.011	0.010	0.005	0.014	0.060	0.014	0.017
K	0.007	0.004	0.006	0.002	0.007	0.006	0.005	0.004	0.003	0.003	0.005	0.002
total	7.968	7.965	7.958	7.974	8.044	7.956	7.963	7.963	7.979	8.025	7.980	

*Average values and standard deviations (s.d.) of 10-point analyses

** Total Fe as Fe₂O₃ *** Total Mn as Mn₂O₃

Table 4 EPMA analyses of bementite.

	22	24	42	43	54	Average*	s.d.*
SiO ₂	38.74	37.66	38.45	38.49	38.61	38.39	0.42
TiO ₂	0.00	0.00	0.03	0.08	0.00	0.02	0.03
Al ₂ O ₃	0.75	0.67	0.89	1.24	0.72	0.85	0.23
V ₂ O ₃	0.00	0.01	0.02	0.03	0.00	0.01	0.01
Fe ₂ O ₃ **	1.18	1.14	0.50	0.86	0.71	0.88	0.29
MnO***	51.79	50.37	51.37	50.13	51.24	50.98	0.70
NiO	0.05	0.00	0.06	0.00	0.01	0.02	0.03
MgO	0.77	0.68	0.72	0.90	0.73	0.76	0.08
CaO	0.16	0.11	0.32	0.09	0.14	0.16	0.09
SrO	0.17	0.19	0.24	0.17	0.18	0.19	0.03
Na ₂ O	0.00	0.01	0.05	0.06	0.00	0.02	0.03
K ₂ O	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
total	93.62	90.85	92.67	92.06	92.35	92.31	
Formula per 1 Si							
Si	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.001	0.001
Al	0.023	0.021	0.027	0.038	0.022	0.026	0.007
V	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Fe ³⁺	0.023	0.023	0.010	0.017	0.014	0.017	0.006
Mn ²⁺	1.018	1.018	1.017	0.991	1.010	1.011	0.012
Ni	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Mg	0.030	0.027	0.028	0.035	0.028	0.030	0.003
Ca	0.004	0.003	0.009	0.003	0.004	0.005	0.003
Sr	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.000
Na	0.000	0.001	0.003	0.003	0.000	0.001	0.002
K	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
total	2.102	2.096	2.101	2.093	2.081	2.095	

*Average values and standard deviations (s.d.) of 5-point analyses

** Total Fe as Fe₂O₃ *** Total Mn as MnO

混入する可能性があるため、試料をマグネットでなぞった。83.4 mg の試料を得、RIGAKU X線粉末回折デフレクトメーターを用いて試料の純度を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。試料の X線粉末回折線は Togari and Akasaka(1987)によるオホーツク石のものとほぼ一致した(Table 5)。紅簾石のピークも検出されたが、ピーク強度が極めて低いことから熱重量分析、メスバウアー分光分析に際しての影響は無視できる程度の量であると判断した。

115, 300, 311, 024, 313 のピークを用い、最小二乗法によって格子定数を決定した。その結果を Table 6 に示す。本研究の結果と Togari and Akasaka(1987)のオホーツク石の結果を比べて見ると、若干の組成の違いにより a, b, c は多少大きく、β は小さくなっている。

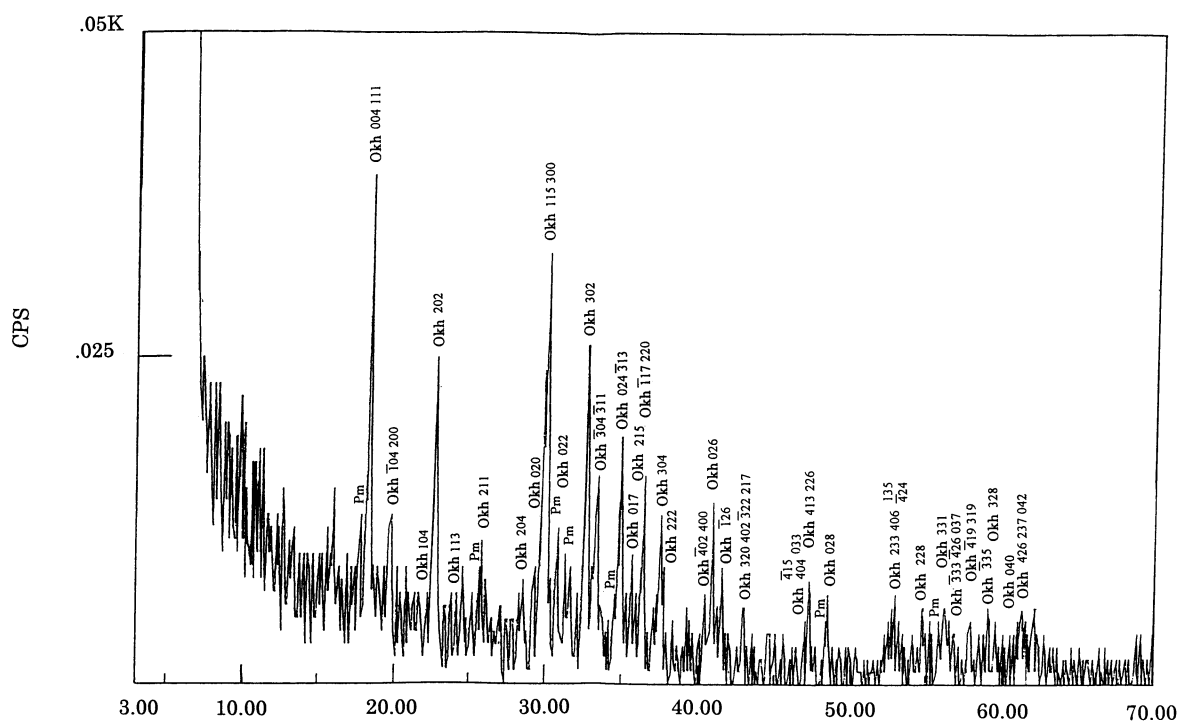


Fig.4 X-ray powder diffraction pattern of the sample.
Okh : okhotskite Pm : piemontite

Table 5 X-ray powder diffraction pattern of okhotskite.

I	d _{obs.}	d _{calc.}	hkl	I	d _{obs.}	d _{calc.}	hkl
92	4.827	4.885	004	28	2.510	2.508	$\bar{1}17$
99	4.813	4.773	111			2.502	220
35	4.521	4.511	$\bar{1}04$	35	2.464	2.462	$\bar{2}22$
35	4.469	4.458	200	32	2.390	2.417	304
32	3.939	4.088	104	25	2.376	2.386	222
67	3.905	3.888	202	25	2.232	2.230	$\bar{4}02$
28	3.608	3.589	113			2.229	400
39	3.439	3.471	211	46	2.202	2.215	026
21	3.110	3.117	204			2.191	$\bar{1}26$
35	3.003	3.023	020	25	2.170	2.170	224
78	2.972	2.987	115	18	2.104	2.109	217
92	2.963	2.972	300			2.107	$\bar{3}22$
35	2.893	2.887	022	25	1.919	1.925	033
74	2.736	2.755	302			1.924	226
46	2.673	2.681	$\bar{3}04$	18	1.875	1.868	133
		2.680	$\bar{3}11$	21	1.726	1.736	422
35	2.570	2.570	024			1.720	$\bar{5}11$
60	2.561	2.564	$\bar{3}13$			1.719	502

Table 6 Unit-cell parameters of okhotskite.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)
Togari and Akasaka(1987)	8.887(5)	6.000(4)	19.53(2)	97.08(6)	1033(3)
This study	8.976(7)	6.045(4)	19.672(6)	96.68(3)	1060(1)

熱 分 析

オホーツク石試料中の H₂O 含有量を決定するために、島津製示差熱・熱重量測定装置を用いて DTA-TG 測定を行った。試料中の Mn₂O₃ からの酸素流出による重量の減少を防ぐため、酸素ガスを流した雰囲気中で 10 °C/min の加熱速度で室温から 1000 °C まで加熱した。標準物質として α-Al₂O₃ を使用した。試料の量は 11.5 mg である。測定結果を Fig. 5 に示す。717 °C と 829 °C に吸熱ピークが、879 °C に発熱ピークが認められる。Coombs (1953) はパンペリー石の示差熱分析を行い、740 °C と 810 °C に吸熱ピークを見出しているが、本研究はそれとほぼ一致する。吸熱反応は OH の離脱に伴うもので、717 °C および 829 °C での減量はそれぞれ 3.84 wt.% および 2.41 wt.% であるから H₂O(+) は 6.25 wt.% となる。約 300 °C までに 2.2 wt.% 減量しているが、吸熱ピークが認められないことから、主に吸着水の脱水によるものと考えられる。879 °C の発熱ピークは、X 線粉末回折の結果より、オホーツク石が分解して輝石+ピクスビ鉱が生成したことによるものであることがわかった (Fig. 6)。

メスbauer分光分析

オホーツク石中の Fe の酸化数と X, Y 席における量を決定するためにメスbauer分光分析を行った。装置

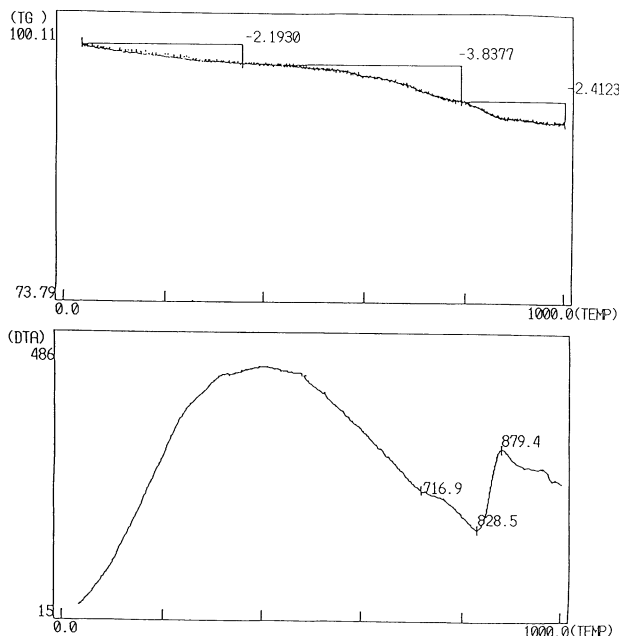


Fig. 5 DTA-TG curves of okhotskite in O₂ condition. Heating rate is 10 °C/min. Sample is 11.5 mg.

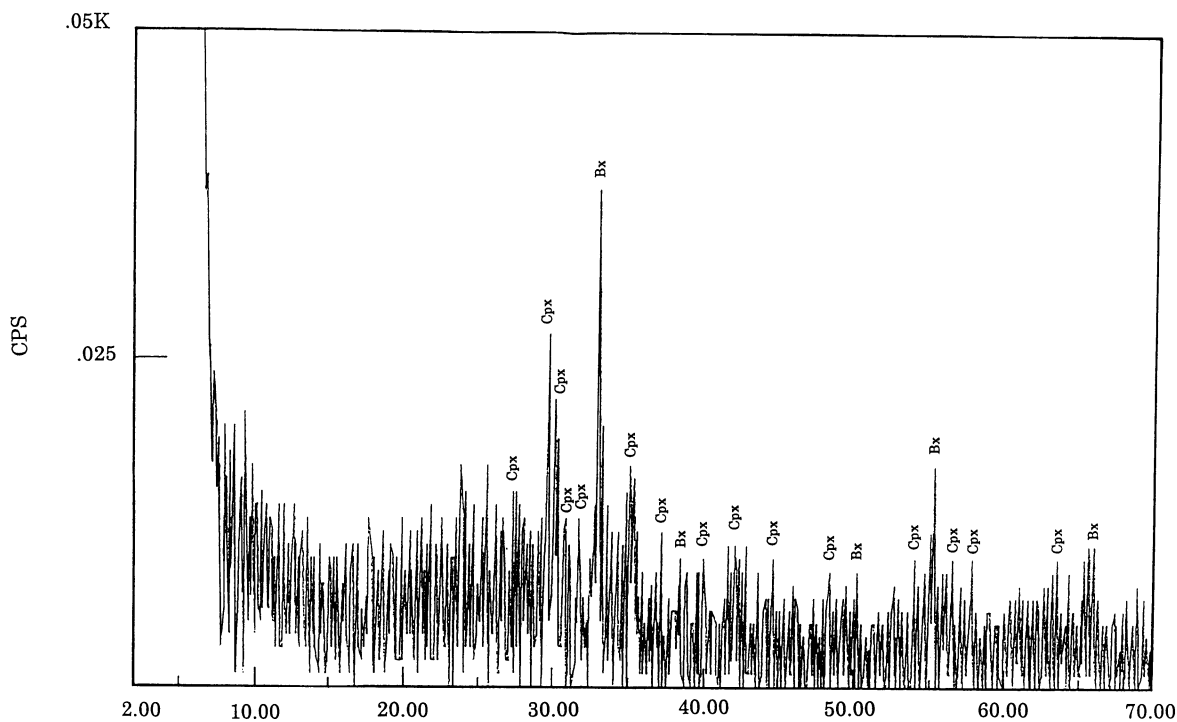


Fig. 6 X-ray powder diffraction pattern of product heated up to 1000 °C. Cpx : clinopyroxene Bx : bixbyite

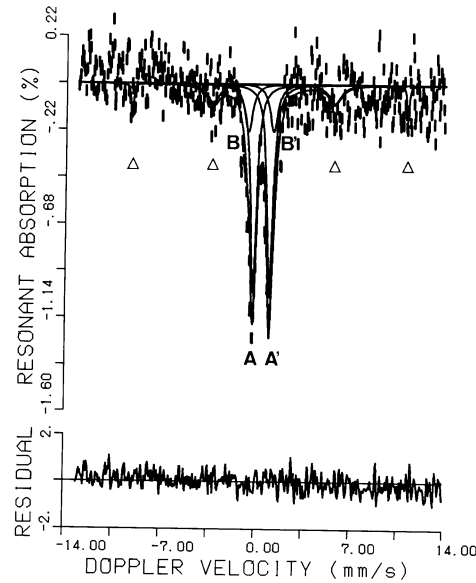


Fig. 7 ^{57}Fe Mössbauer spectrum of okhotskite. Lorentzian 100% AA', BB' : Fe^{3+} in okhotskite Δ : Fe^{3+} in hematite

Table 7 ^{57}Fe Mössbauer hyperfine parameters of okhotskite at room temperature.

	Lorentzian 100% Gaussian 0%	Lorentzian 100% Gaussian 0%	Lorentzian 75% Gaussian 25%	Lorentzian 50% Gaussian 50%	Lorentzian 25% Gaussian 75%
okhotskite					
AA'					
IS	0.374(6)	0.363(6)	0.365(7)	0.366(7)	0.367(8)
QS	1.13(1)	1.16(1)	1.14(1)	1.14(1)	1.12(2)
FWHH	0.58(2)	0.59(2)	0.61(2)	0.63(2)	0.65(2)
AR	90(5)	95(5)	94(4)	92(4)	89(4)
BB'					
IS	0.42(2)	0.43(2)	0.43(2)	0.43(3)	0.43(3)
QS	2.18(4)	2.18(5)	2.22(5)	2.25(5)	2.29(6)
FWHH	0.24(8)	0.21(8)	0.28(8)	0.35(8)	0.43(8)
AR	6(2)	5(2)	6(2)	8(2)	11(3)
hematite					
CC'					
IS	1.18(2)				
Splitting	3.18(4)				
FWHH	0.17(7)				
AR	4(2)				
χ^2/ν	0.72	0.75	0.73	0.72	0.73

IS : Isomer Shift (mm/s) relative to metallic iron

QS : Quadrupole Splitting (mm/s)

FWHH : Full Width at Half Height (mm/s)

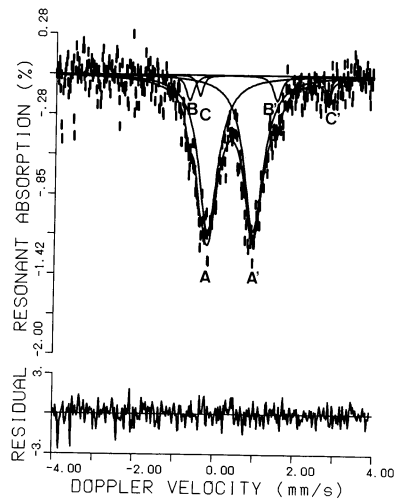
AR : Area Ratio (%)

は九州大学比較社会文化研究科に設置されているものを使用した(赤坂・進野, 1992)。測定は室温で行った。アイソマーシフト, ドップラー速度の基準物質として純鉄を用いた。粉末の分析試料を約 1 cm^2 の円形の穴をもつ真鍮製容器に入れ測定した。全試料中の Fe は平均 3.57 wt.% で, Fe 濃度は 2.98 mg/cm^2 である。

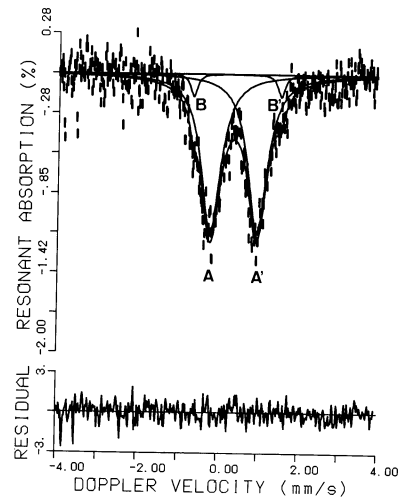
スペクトルの解析は, 赤坂・進野(1992)の MSBASIC Ver. 7.1 プログラムによって行った。その際, ダブレットの半値幅とピーク強度は等しいと制限を付けて計算した。メスバウアースペクトルはローレンツ曲線で近似さ

れるが, 試料の化学組成にばらつきがあるため(Fe_2O_3 1.14~6.95 wt.%), ローレンツ形成分とガウス形成分をあわせた pseudo-Voigt 関数による近似も試みた。

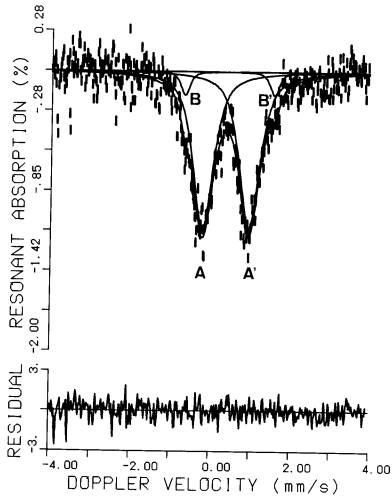
X 線粉末回折の結果では試料への赤鉄鉱の混入は認められなかったが, なお微量の混入の可能性があるため, ドップラー速度が $-14\sim 14\text{ mm/s}$ のレンジでスペクトルを測定した。その結果, オホーツク石のダブレットの他に赤鉄鉱によるピークが検出された (Fig. 7)。しかし, 赤鉄鉱のピークは非常に小さくほぼ残差の範囲内にあることより, ごく微量であると判断される。



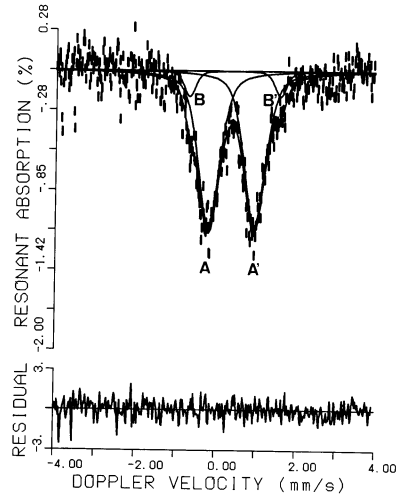
a. Lorentzian 100%
AA', BB' : Fe^{3+} in okhotskite
CC' : Fe^{3+} in hematite



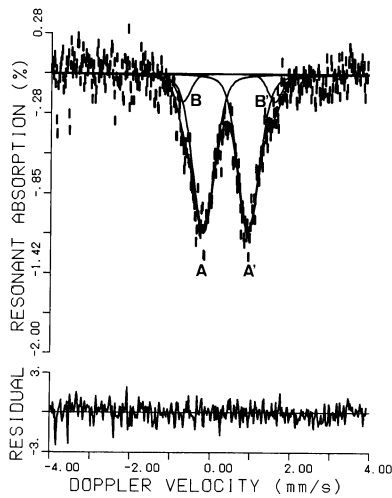
b. Lorentzian 100%
AA', BB' : Fe^{3+} in okhotskite



c. Lorentzian 75%+Gaussian 25%
AA', BB' : Fe^{3+} in okhotskite



d. Lorentzian 50%+Gaussian 50%
AA', BB' : Fe^{3+} in okhotskite



e. Lorentzian 25%+Gaussian 75%
AA', BB' : Fe^{3+} in okhotskite

Fig. 8 ^{57}Fe Mössbauer spectra of okhotskite.

Table 8 Assignment of Mössbauer doublets.

		pumpellyite-julgoldite (赤坂ほか, 1994)	okhotskite (This study)
Fe ³⁺ _X	IS(mm/s)	0.26–0.32	0.363(6)
	QS(mm/s)	1.2–1.4	1.16(1)
Fe ³⁺ _Y	IS(mm/s)	0.36–0.37	0.43(2)
	QS(mm/s)	1.9–2.1	2.18(2)
Fe ²⁺ _X	IS(mm/s)	1.1–1.4	—
	QS(mm/s)	2.7–2.9	—

ドップラー速度が−4~4 mm/s の範囲のスペクトルより、オホツク石による2対のダブルットと赤鉄鉱による2本のピークが得られた。ローレンツ形成成分100%で近似したときの結果を Fig. 8-a に示す。赤鉄鉱のダブルットは無視できるほどの強度なので、オホツク石試料の2対のダブルットについて、ローレンツ形成成分100%とpseudo-Voigt関数のローレンツ形成成分75%+ガウス形成成分25%、ローレンツ形成成分50%+ガウス形成成分50%、ローレンツ形成成分25%+ガウス形成成分75%の場合について計算を行った。その解析結果を Table 7 と Fig. 8-b, c, d, e に示す。ローレンツ形成成分100%とした場合、 χ^2/ν が0.75と最も1に近く、メスバウアー変数の標準偏差が他より小さいことにより、この解析結果を用いて、以下の検討を行う。

pumpellyite-julgoldite 系パンペリー石族鉱物の X, Y 席における Fe³⁺ のメスバウアーパラメーターは、赤坂ほか(1994)によって決定されている。それによれば、X席の Fe³⁺ の IS は0.26–0.32 mm/s、QS は1.2–1.4 mm/s、Y席の Fe³⁺ の IS は0.36–0.37 mm/s、QS は1.9–2.1 mm/s である。オホツク石のダブルット AA' および BB' のメスバウアーパラメーターはそれぞれ IS=0.363 mm/s、QS=1.16 mm/s および IS=0.43 mm/s、QS=2.18 mm/s であるからダブルット AA' は X 席の Fe³⁺、ダブルット BB' は Y 席の Fe³⁺ に帰属される (Table 8)。

X, Y 席における Fe³⁺ の存在比は、各ダブルットの面積比から求めることができる。Fe³⁺_X と Fe³⁺_Y のダブルットの面積比 ($A_{Fe^{3+}X}/A_{Fe^{3+}Y}$) は原子数の比 ($N_{Fe^{3+}X}/N_{Fe^{3+}Y}$) に比例し、次式で表される。

$$A_{Fe^{3+}X}/A_{Fe^{3+}Y} = C \cdot (N_{Fe^{3+}X}/N_{Fe^{3+}Y}) \quad (C: \text{比例定数})$$

本鉱物における C は未定であるが、多くのケイ酸塩鉱物の場合 C=1 と近似できる (赤坂・進野, 1992) ので、本研究の場合も C を1としてそれぞれの $N_{Fe^{3+}X}/N_{Fe^{3+}Y}$ 比を求めた。その結果 Fe³⁺ は、X 席に全 Fe³⁺ の95%、Y 席に5%存在することがわかった。

考 察

pumpellyite-okhotskite 系パンペリー石族鉱物中の Mn は W, X, Y 席に分布するので、Mn の酸化数は2+また

Table 9 Structural formula of okhotskite.

	Average
SiO ₂	33.55
TiO ₂	0.15
Al ₂ O ₃	7.85
V ₂ O ₃	0.10
Mn ₂ O ₃ ^{*1}	18.93
MnO ^{*1}	5.85
Fe ₂ O ₃ ^{*2}	5.08
NiO	0.02
MgO	1.68
CaO	20.68
SrO	0.15
Na ₂ O	0.04
H ₂ O ^{*3}	6.25
total	100.33
Cations per 56 Oxygens	
Si	11.795
Al	0.205
Z	12.000
Al	3.047
Ti	0.040
V	0.028
Fe ³⁺ ^{*2}	0.067
Mn ³⁺	4.818
Y	8.000
Fe ³⁺ ^{*2}	1.277
Mn ³⁺	0.247
Ni	0.006
Mg	0.880
Mn ²⁺	1.590
X	4.000
Mn ²⁺	0.153
Ca	7.789
Sr	0.031
Na	0.027
W	8.000
H	14.669

*1 Recalculated value based on charge balance

*2 Determined by Mössbauer spectroscopy

*3 Determined by TG

は3+と考えられる (Kato et al., 1981; Togari and Akasaka, 1987)。メスバウアー分光法により本オホツク石試料中の Fe はすべて Fe³⁺ であることがわかったので、熱重量測定によって決定された H₂O と EPMA 分析の平均値より Mn²⁺ および Mn³⁺ を推定することができる；①total Mn を MnO あるいは Mn₂O₃ として H 以外の陽イオンの合計が32となるように陽イオンの比を求める、②陽イオンの電荷の合計と陰イオンの電荷の差から Mn²⁺ および Mn³⁺ の原子数を求める。こうして求められた Mn²⁺ および Mn³⁺ は、それぞれ1.743 および5.065 であり、MnO および Mn₂O₃ に換算するとそれぞれ5.85 wt.% および18.93 wt.% となる。メスバウアー分光法により X および Y 席における Fe³⁺ の量は決定されているので、以下の手順で構造式が完成される；①Z席に Si を入れ、12に満たない分を Al で補充する ②残りの Al を Y 席に入れ、更に、Mn³⁺ および Fe³⁺ よりイ

オン半径の小さい Ti⁴⁺, V³⁺を Y 席に入れる ③X および Y 席にメスバウアー法で決定された Fe³⁺を入れ、Y 席の不足分を Mn³⁺でうめる ④残りの Mn³⁺, Ni, Mg を X 席に入れ、X 席の不足分を Mn²⁺で補う ⑤残りの Mn²⁺, Ca, Sr, Na を W 席に入れる。こうして得られた構造式を Table 9 に示す。この結果、Mn^{3+y}/Mn^{3+x} 比は 19.5 となり、Fe³⁺が優先的に X 席を占めるのにたいし、Mn³⁺は Y 席を優先的に占めることが明らかになった。したがって、pumpellyite-okhotskite 系パンペリー石族鉱物の構造式を求める際に、Y 席における Al の不足分を Mn³⁺, Fe³⁺の順に補充するように計算するべきである。

Mn³⁺が Y 席を優先的に占有するのは Y 席の歪みと関係があると考えられる。赤坂ほか(1994)が指摘したように、Y 席の angular distortion は X 席より大きい。Jahn-Teller 効果を示す Mn³⁺は歪んだ配位席で安定であるのに対し結晶場安定化エネルギーがゼロである Fe³⁺は結晶場効果の影響を受けずに幾何学のおよび静電的効果のみでその分布が決まるため(Burns, 1970)、Y 席における Mn³⁺の席選択性が Fe³⁺より高いことが説明される。したがって、パンペリー石族鉱物の X, Y 席における遷移金属イオンの席選択性を決定する要因として、イオン半径効果だけでなく結晶場効果を考慮する必要がある。

ま と め

パンペリー石族鉱物に関する従来の研究とオホーツク石に関する本研究の結果、オホーツク石の Y 席における Al, Mn³⁺, Fe³⁺の席選択性は Al>Mn³⁺>Fe³⁺であることが明らかとなった。したがって、pumpellyite-okhotskite 系パンペリー石族鉱物の構造式の計算は以下の手順でおこなうべきである；

1. Z 席に Si を入れる。Z 席が 12 に満たない場合、12 に達するまで Al を加える。
2. Y 席に残りの Al, Ti を入れる。Y 席が 8 に満たない場合、8 に達するまで Mn³⁺を加える。なお 8 に満たない場合は、Fe³⁺を加える。
3. X 席に残りの Mn³⁺, Fe³⁺を加える。更に、X 席が 4 に達するまで Ni, Mg, Mn²⁺を加える。
4. W 席に残りの Mn²⁺, Ca, Sr, Na, K を入れる。

謝 辞

九州大学比較社会文化研究科の石田清隆助教授には、メスバウアースペクトル測定に際して大変お世話になった。島根大学汽水域研究センターの高安克己教授には EPMA 測定の際にお世話になった。なお、本研究の一部に科学研究費補助金(課題番号 03640675；代表赤坂正

秀)を使用した。

文 献

- 赤坂正秀・大森佳子・榊原正幸・進野 勇, 1994, Pumpellyite-Julgoldite 系鉱物における X, Y サイトの Fe³⁺のメスバウアーパラメーター. 日本鉱物学会 1994 年度年会要旨
- Akasaka, M., Sakakibara, M. and Togari, K., 1988, Piemontite from the manganese hematite ore deposits in the Tokoro belt, Hokkaido, Japan. *Mineral. Petrol.*, **38**, 105-116.
- 赤坂正秀・進野 勇, 1992, メスバウアー分光学の鉱物学への最近の応用状況—とくにケイ酸塩鉱物を例にして—. *鉱物雑*, **21**, 3-20.
- Allmann, R. and Donnay, G., 1971, Structural relations between pumpellyite and ardennite. *Acta Cryst.*, **B 27**, 1871-1875.
- Bamba, T., 1984, The Tokoro belt, a tectonic unit of the central axial zone of Hokkaido. *Jour. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. IV*, **21**, 21-75.
- Burns, R. G., 1970, Mineral applications of crystal field theory. Cambridge University Press, Cambridge.
- Coombs, D. S., 1953, The pumpellyite mineral series. *Mineral. Mag.*, **30**, 113-135.
- Galli, E. and Alberti, A., 1969, On the crystal structure of pumpellyite. *Acta Cryst.*, **B 25**, 2276-2281.
- Gottardi, G., 1965, Die Kristallstruktur von Pumpellyite. *Tschermaks Min. Petr. Mitt., Ser. 3*, **10**, 115-119.
- Ivanov, O. K., Arkhangel'skaya, V. A., Miroshnikova, L. O. and Shilova, T. A., 1981, Shuiskite, the chromium analogue of pumpellyite, from the Bisersk deposit, Urals. *Zap. Vses. Mineral. Obsh.*, **110**, 508-512 [in Russian].
- Kato, A., Matsubara, S. and Yamamoto, R., 1981, Pumpellyite-(Mn²⁺) from the Ochiai mine, Yamanashi Prefecture, Japan. *Bull. Minéral.*, **104**, 396-399.
- Moore, P. B., 1971, Julgoldite, the Fe²⁺-Fe³⁺ dominant pumpellyite. *Lithos.*, **4**, 93-99.
- Palache, C. and Vassar, H. E., 1925, Some minerals of the Keweenawan copper deposits: pumpellyite, a new mineral; sericite; saponite. *Am. Mineral.*, **10**, 412-418.
- Pan, Y. and Fleet, M. E., 1992, Vanadium-rich minerals of the pumpellyite group from the Hemlo gold deposit, Ontario. *Can. Mineral.*, **30**, 153-162.
- Passaglia, E. and Gottardi, G., 1973, Crystal chemistry and nomenclature of pumpellyites and julgoldites. *Can.*

- Mineral., 12, 219–223.
- Shannon, R. D., 1976, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A 32, 751–767.
- Togari, K. and Akasaka, M., 1987, Okhotskite, a new mineral, an Mn^{3+} -dominant member of the pumpellyite group, from the Kokuriki mine, Hokkaido, Japan. *Min. Mag.*, 51, 611–614.
- Togari, K., Akasaka, M., Sakakibara, M. and Watanabe, T., 1988, Mineralogy of manganiferous iron ore deposits and chert from the Tokoro belt, Hokkaido. *Mining Geology Special Issue*, 12, 115–126.
- Yoshiasa, A. and Matsumoto, T., 1985, Crystal structure refinement and crystal chemistry of pumpellyite. *Am. Mineral.*, 70, 1011–1019.