

論文

メリライトにおける陽イオン分布と結晶構造に関する諸問題

濱田 麻希*・赤坂 正秀**

The subjects on melilite: the relationship between ionic distribution and crystal structure.

Maki Hamada*, Masahide Akasaka**

Abstract

The melilite group is one of the feldspathoid minerals and important rock-forming minerals. Crystal structure of melilite group (tetragonal system with the space group $P4_2/m$) consists of 8-coordinated W site, and structurally independent two tetrahedral $T1$ and $T2$ sites. Main end-members of melilite are åkermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), ferro-åkermanite ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$), gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}^{3+}_2\text{SiO}_7$), soda melilite ($\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$), ferri-gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_7$), ferri-aluminum gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Al}^{3+}\text{SiO}_7$), hardystonite ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$), gugiaite ($\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$), and okayamalite ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) components. Moreover, Sr and Ba substitute for Ca, and, thus, chemical compositions of melilite group vary in a wide range. Essential subjects for the melilite group are 1) cation distributions in the $T1$ and $T2$ sites and their controlling factors, and 2) the effect of ionic substitutions at the W , $T1$ and $T2$ sites on the crystal structure, especially on the incommensurate structure. These subjects have been studied systematically using X-ray diffraction, electron diffraction and Mössbauer spectroscopic methods. In this paper, the authors review the studies on 1) the controlling factor for distribution of cation in the $T1$ and $T2$ sites, and 2) the relationship between ionic distributions and incommensurate structure.

Key words: melilite group, incommensurate structure, ionic substitution, crystal chemistry

はじめに

メリライト(黄長石)は準長石族鉱物の一種である。メリライト族鉱物の構造式は ${}^{\text{VIII}}\text{W}_2{}^{\text{IV}}\text{T1}{}^{\text{IV}}\text{T2O}_7$ で、正方晶系、空間群は $P4_2/m$ である(Warren, 1930; Raaz, 1931)。 W 席は8配位席、 $T1$ 席および $T2$ 席は二つの結晶構造学的に独立した4配位席である(図1)。 T1O_4 四面体は、すべての頂点で近接する T2O_4 四面体と頂点共有をしている。また、二つの T2O_4 四面体は連結して $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ユニットを形成するため、メリライトはソロケイ酸塩(Si_2O_7)グループに分類される。 T1O_4 四面体および T2O_4 四面体は(001)面に平行な波打ったシート(四面体シート)を形成し、四面体シートの間に WO_8 配位多面体の稜共有によって形成されるシートがはさまれる(Deer *et al.*, 1986)。

メリライト族鉱物は、カーボナタイトマグマ起源の溶岩(Dawson *et al.*, 1989; Mitchell, 2005; Mitchell and Dawson, 2007; Rass, 2008; Wiedenmann *et al.*, 2009 など)、メリライト玄武岩(Neuvoenen, 1952 など)、霞岩(Fujii, 1974; Fitton and Hughes, 1981; Dawson, 1998; Bindi *et al.*, 2001; Wiedenmann *et al.*, 2009; Hamada, 2011 など)、スカルン鉱床(逸見ほか, 1971; Konev,

1978; Pascal *et al.*, 2001 など)、ゼノリス(Donaldson and Dawson, 1978; Valley and Essene, 198)、隕石(Grossman, 1975; Deer *et al.*, 1986 など)に産出する。

造岩鉱物としてのメリライト族鉱物では、 W 席に Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ などの2価や1価の陽イオン、 $T1$ 席に Be^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} のような2価と3価の陽イオン、 $T2$ 席には Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} が分布する。これらの配位席で最も多い陽イオンによって、オケルマン石(Åkermanite 理想式 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)、ゲーレン石(Gehlenite 理想式 $\text{Ca}_2\text{AlAlSiO}_7$)、ソーダメリライト(Soda melilite 理想式 $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$)(Bindi *et al.*, 2001)、ハーディストン石(Hardystonite $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$)、グギア石(Gugiaite $\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$)(Peng *et al.*, 1962)、アルモオケルマン石(Alumo-åkermanite(Ca , Na) $_2(\text{Al}$, Mg , $\text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_7$)(Wiedenmann *et al.*, 2009)、岡山石(Okayamalite $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)(Matsubara *et al.*, 1998)が鉱物種として存在する。天然に産するメリライトの主要な端成分は以下のものである(Sahama, 1967): オケルマン石成分($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)、フェロオケルマン石成分(Ferro-åkermanite $\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$)(Seifert, 1974)、ゲーレン石成分($\text{Ca}_2\text{AlAlSiO}_7$)、ソーダメリライト成分($\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$)。現在では、これらの他に、ハーディストン石成分($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$)、グギア石成分($\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$)、岡山石成分($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)が加わり、仮想端成分としてフェリゲーレン石成分(Ferri-gehlenite $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{SiO}_7$)(Huckenholtz and Ott, 1978)、フェリアルミニウムゲーレン石成分(Ferri-aluminum-gehlenite $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{AlSiO}_7$)(Akasaka and Ohashi, 1985)などが存在する。

メリライトは8配位席の W 席、二つの4配位席の $T1$ および

* 920-1192 金沢大学理工学研究域自然システム学系
School of Natural System, College of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa, 920-1192, Japan.

** 690-8504 島根大学大学院総合理工学研究科地球資源環境学領域
Department of Geoscience, Shimane University, Matsue 690-8504, Japan.

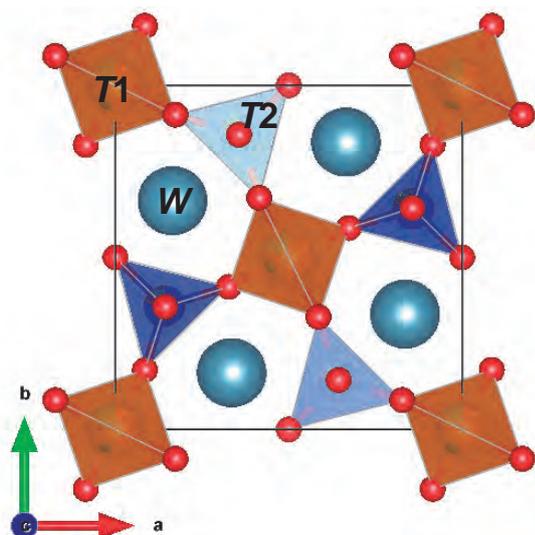


図1 メリライトの結晶構造

W席は8配位席，T1，T2席は4配位席である。描画にはVESTA (Momma and Izumi, 2008)を使用した。

びT2席においてイオン置換が起こり，さまざまな固溶体を形成する。メリライト族鉱物のW席はほとんどがCaによって占められるが，NaやSrがCaを置換するものもある。さらに，W席をSr (Akasaka and Ohashi, 1985; Kimata, 1985a) やBa (Kimata, 1985a; Seifert, 1986) が完全に占めたメリライトが合成されている。したがって，WにはCa²⁺に限らず，イオン半径の大きな2価あるいは1価の陽イオンが入る。また，4配位席におけるイオン置換によって以下の固溶体系列が形成される：Ca₂MgSi₂O₇ (Åkermanite: Ak) - Ca₂Fe²⁺Si₂O₇ (Ferro-Åkermanite: Fe²⁺Ak)系列，Ak - Ca₂Al₂SiO₇ (Gehlenite: Geh)系列，Ak - Ca₂Fe³⁺SiO₇ (Ferri-gehlenite: FGeh)系列，Ak - Ca₂Fe³⁺AlSiO₇ (Ferri-aluminum-gehlenite: FAGeh)系列。

天然のメリライトはFe²⁺，Fe³⁺を含むため，鉄を含む端成分とAk端成分あるいはGeh端成分との系列のメリライトの安定領域と，メリライト中でのFeイオンの結晶内分布の研究が行われてきた (Seifert, 1974; Huckenholz and Ott, 1978; Akasaka and Ohashi, 1985; Akasaka *et al.*, 1986)。この結果，Fe²⁺は大きい方の4配位席であるT1席に分布するが，Fe³⁺とAl³⁺のような3価の陽イオン同士の4配位席における分布はイオン半径だけによって決定されるのではないことが分かっている (Akasaka and Ohashi, 1985; Akasaka *et al.*, 1986; Hamada and Akasaka, 2013)。メリライトの結晶構造は比較的単純であるため各陽イオン席におけるイオン分布に敏感であり，また，常温で変調構造を持つことから，イオン置換と構造変化の関係の解明に関する研究も多く行われてきた (Seifert *et al.*, 1987; Hamada and Akasaka, 2013 など)。著者は特に4配位席におけるイオン置換と陽イオン分布の決定要因，およびイオン置換が結晶構造に与える影響に注目してこれまでメリライトの研究を行ってきた。したがって，本論文においてはメリライト中の4配位席におけるイオン置換と陽イオン分布，および結晶構造，特に変調構造に関する諸問題について解説する。

メリライトにおける諸問題

著者は，メリライトに関して解明されるべき課題として二つ設定している。ひとつは，メリライトの4配位席におけるイオン置換による遷移金属イオンの分布とそれを支配する要因の解明，もう一つは，メリライト固溶体における陽イオンの分布が結晶構造に与える影響，特に変調構造に与える影響の解明である。以下に，それぞれの問題について述べる。

1. 4配位席におけるイオン置換による陽イオン分布とその支配要因

オケルマン石 Ca₂MgSi₂O₇では，大きな4配位席のT1席をMg²⁺(イオン半径0.57 Å)が，小さな4配位席であるT2席をSi⁴⁺(イオン半径0.26 Å)が占めており，遷移金属イオンが入る場合はT1席のMg²⁺をFe²⁺(0.63 Å)，Zn²⁺(0.60 Å)，Co²⁺(0.58 Å)，Mn²⁺(0.66 Å)などが置換する。この場合は，遷移金属イオンはT1席およびT2席の配位多面体の大きさと陽イオンの大きさによってイオン置換が規制されている。また，オケルマン石成分とフェリゲーレン石成分Ca₂Fe³⁺SiO₇の固溶体系列 (Ak - FGeh 固溶体)においては，T1席のMg²⁺とT2席のSi⁴⁺のそれぞれをFe³⁺(0.49 Å)が置換する。オケルマン石ではT1席はT2席より著しく大きい，T1席，T2席をAl³⁺(0.39 Å)が占めるゲーレン石が安定であることから分かるように，T1O₄四面体とT2O₄四面体の大きさはある範囲でバランスをとって変動することが可能である。そのため，T1席のMg²⁺とT2席のSi⁴⁺をFe³⁺が置換する複合置換は，T1O₄四面体が収縮し，T2O₄四面体が膨張することによって可能となる。

このような結果に基づいて，Ak - FAGeh (Ca₂Fe³⁺Al³⁺SiO₇)系固溶体においては，Fe³⁺がT1席に，Al³⁺がT2席に秩序配列すると予想された。しかし，Akasaka and Ohashi (1985)が行ったメスバウアー分光法による合成のAk - FAGeh系固溶体の4配位席におけるFe³⁺とAl³⁺のイオン分布の解析結果は，Fe³⁺とAl³⁺はT1，T2席間で無秩序配列をしており，かつ，イオン半径の大きいFe³⁺がT1席より小さいT2席の方に入りやすいというものであった。さらに，Akasaka and Ohashi (1985)はGeh₅₀FAGeh₅₀-メリライト固溶体においても同様の結果を得た。これらの結果は，T1席およびT2席の配位多面体の大きさと陽イオンの大きさでは説明がつかない。Akasaka and Ohashi (1985)はメスバウアー変数のひとつであるアイソマーシフトによってT2席の陽イオン-酸素イオン結合の共有結合性がT1席の陽イオン-酸素イオン結合よりも強いことを見だし，「イオン半径からすればT1席に入りやすいFe³⁺イオンは，Alより大きな電気陰性度を持つためにAl-O結合より共有結合性の強いFe-O結合を形成するため，共有結合性の強いT2席でSi-O結合を形成するSi原子を置換し，無秩序配列状態になる」との仮説を提唱した。さらにAkasaka *et al.* (1986)はAl³⁺を，よりイオン半径および電気陰性度の大きいGa³⁺イオンで置き換えたフェリガリウムゲーレン石成分Ca₂Fe³⁺GaSiO₇ (Ferri-gallium-gehlenite FGeh)とAk成分とのメリライト固溶体，あるいはFGeh成分とガリウムゲーレン石成分Ca₂Ga₂SiO₇ (Gallium-gehlenite GGeh)の固溶体にお

表1 メリライト族鉱物の4配位席の占有元素と格子定数

文献	T1席	T2席	化学組成	鉱物名	天然/合成	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Giuli et al. (2000)	Si	B	Ca ₂ SiB ₂ O ₇	Okayamalite	天然	7.1248(2)	4.8177(2)	244.56(1)
Bartram (1969)	Si	Be	Y ₂ SiBe ₂ O ₇		合成	7.283(2)	4.755(1)	252.29*
Kimata (1985b)	Mn	Si	Sr ₂ MnSi ₂ O ₇		合成	8.118(1)	5.142(1)	338.8(1)
Ito and Peiser (1969)	Cu	Si	Sr ₂ CuSi ₂ O ₇		合成	8.087*	5.076*	331.9*
Ito and Peiser (1969)	Cd	Si	Sr ₂ CdSi ₂ O ₇		合成	8.228*	5.188*	351.2*
Kimata (1983)	Co	Si	Ca ₂ CoSi ₂ O ₇		合成	7.8258(4)	5.0148(5)	307.13(4)
Iishi et al. (1989)	Mg,Co	Si	Ca ₂ Mg _{1-x} Co _x Si ₂ O ₇		合成	7.8329(2)-7.8436(4)	5.0074(2)-5.0256(3)	307.23(3)-309.19(4)
Hagiya et al. (1992)	Co	Si	Ca ₂ CoSi ₂ O ₇		合成	7.8417(6)	5.0249(3)	308.99*
Hagiya and Ohmasa (1993)	Co	Si	Ca ₂ CoSi ₂ O ₇		合成	7.8417(6)	5.0249(3)	308.99*
Louisnathan (1969)	Zn	Si	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	Hardystonite	天然	7.8279(10)	5.0137(6)	-
Bagautdinov et al. (2002)	Zn	Si	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	Hardystonite	合成	7.840(4)	5.0159(5)	-
Armbruster et al. (1990)	Zn	Ge	Ca ₂ ZnGe ₂ O ₇		合成	7.950(1)	5.186(1)	-
Louisnathan (1970)	Al	Si	CaNaAlSi ₂ O ₇	Soda melilite	合成	7.6344(6)	5.0513(6)	-
Louisnathan (1971)	Al	Al, Si	Ca ₂ Al(Al, Si) ₂ O ₇	Gehlenite	天然	7.706(5)-7.7195(16)	5.069(7)-5.092(5)	-
Kimata and Ii (1982)	Al	Al, Si	Ca ₂ Al(Al, Si) ₂ O ₇		合成	7.6770(3)	5.0594(3)	298.18(2)

*誤差の記載がない。

る Fe³⁺ と Ga³⁺ の4配位席の分布をメスbauer-分光法によって決定し、やはり Fe³⁺ と Ga³⁺ が無秩序配列をしていることを見いだした。これによって Akasaka *et al.* (1986) は Akasaka and Ohashi (1985) による仮説が証明されたと述べた。

しかし、この時期とほとんど時を同じくしてメリライトが常温で変調構造を持つことが発見され、これは常温では変形度の程度が異なる二つの TiO₄-四面体が存在するためと解釈された (Hemingway *et al.*, 1986; Seifert *et al.*, 1987)。Seifert (1988) はこの結果に基づいて、「Akasaka and Ohashi (1985), Akasaka *et al.* (1986) によって発見された二つの Fe³⁺ によるメスbauer-ダブレットは T1 席, T2 席における Fe³⁺ によるものではなく、変形度の異なる二つの T1 席における Fe³⁺ によるものであり、したがって、Fe³⁺ は T1 席にのみ分布し、Al³⁺ および Ga³⁺ は T2 席にのみ分布する、秩序配列をしている」との解釈を提案した。

Hamada and Akasaka (2013) はこれらの異なる解釈に決着をつけるために、X線回折法とメスbauer-分光法を用いて、Ak-FAGeh系合成メリライト固溶体における Fe³⁺ と Al³⁺ イオンの4配位席における分布に関して再検討を行った。この研究で、Ak₁₀₀, Ak₈₀FAGeh₂₀, Ak₇₀FAGeh₃₀, Ak₅₀FAGeh₅₀ (モル%) 組成のメリライトを合成し、X線リートベルト解析を行った結果、Fe³⁺ と Al³⁺ が T1 席および T2 席の間で無秩序配列をしていることが確定され、Akasaka and Ohashi (1987) および Akasaka *et al.* (1986) によるメスbauer-ダブレットの T1 および T2 席の Fe³⁺ への帰属が本質的に正しいことを証明すると共に、Seifert (1988) の「イオン半径から見ると Fe³⁺ は小さい T2 席には存在できず、大きな T1 席にのみ存在するはず」との主張を否定した。

さらに、Al³⁺ を Ga³⁺ で置き換えた Ak-FGGe系合成メリライトの X線結晶構造解析とメスbauer-分光法による再研究も濱田・赤坂 (2014) によって行われており、4配位席の Fe³⁺ および Al³⁺ あるいは Ga³⁺ は無秩序配列をしていることと、T1 席および T2 席における陽イオン-陰イオンの化学結合性とそれらの電気陰性度が4配位席の陽イオン分布を決定する支配要因のひとつであることを示した。今後は、メリライトの4配位席における陽イオン分布に関する上記の要因と、

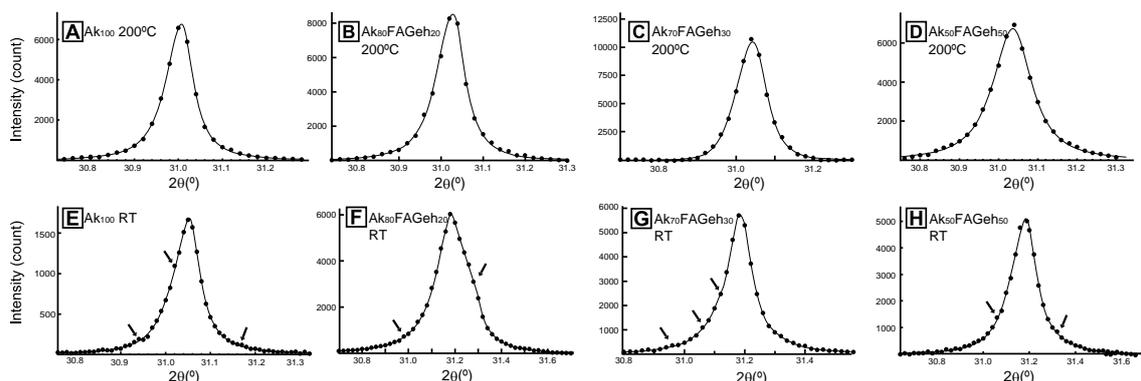
TiO₄四面体および T2O₄四面体の大きさとイオン半径効果との関係をより体系付け、それを証明するための研究が必要である。これによって解明される4配位席における陽イオン分布の支配要因は、輝石族鉱物や角閃石族鉱物のような、6配位席と4配位席の間での陽イオン分布にも適用できる普遍性を持つ。

2. 4配位席におけるイオン置換と変調構造

メリライトのもうひとつの課題は、メリライトにおける変調構造の形成要因、およびイオン置換と変調構造を含めた結晶構造変化の問題である。

天然および合成のオケルマン石、ゲーレン石などのメリライトの結晶構造については多く研究がなされ (表1)、早くから長周期構造は正方晶系、空間群は P4₂m と決定されている (Warren, 1930; Louisnathan, 1970; Kimata, 1980; Kimata and Ii, 1981 など)。1で述べたように、Akasaka and Ohashi (1985) および Akasaka *et al.* (1986) は Fe³⁺ を含む合成メリライトのメスbauer-スペクトルにおける二つの Fe³⁺ のダブレットによって解析を行い、メリライトの長周期結晶構造モデルに基づき、それぞれを T1 席と T2 席の Fe³⁺ に帰属した。さらに大きな電気陰性度を持つ元素が、より共有結合性の強い T2 席に強い選択性を持つことを提案した。しかし、Hemingway *et al.* (1986) による X線回折法を用いた研究によって合成オケルマン石が変調構造を持つことが発見され、さらに、Seifert *et al.* (1987) はオケルマン石の T1 席における Fe²⁺ が二つのメスbauer-ダブレットを生じることを見だし、異なる変形度の複数の T1 席が存在すること、それによってオケルマン石は室温で変調構造を持つことを報告した。Seifert *et al.* (1987) は、[(Mg, Al, Fe³⁺)Si₂O₇]⁴⁺四面体シートと WO₈配位多面体シートとの構造的ミスフィットによって変調構造が生じると説明した。Gemmi *et al.* (2007) は Ak-Ge系メリライト固溶体の放射光 X線による粉末および単結晶構造解析と高分解能透過型電子顕微鏡を用いた研究を行い、このメリライト固溶体が超構造を持つことを報告した。また、変調構造に関する研究は Ak-Ge系の固溶体に限らず、様々な組成のメリライト固溶体について行われている。Hagiya *et al.* (1992) は合成

1. Profile of 211-reflection



2. Profile of 312-reflection

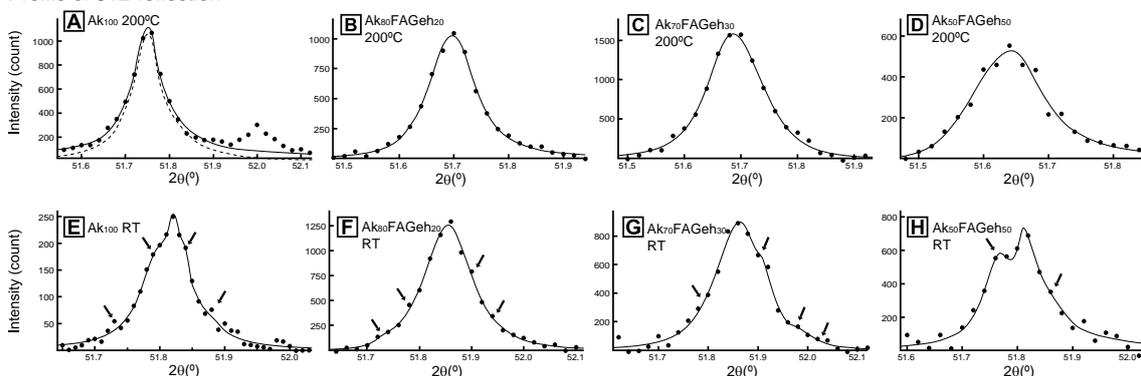


図2 室温 (RT) および 200 度における $\text{CuK}\alpha_1$ 線を用いて測定した Ak_{100} , $\text{Ak}_{80}\text{FAGeh}_{20}$, $\text{Ak}_{70}\text{FAGeh}_{30}$, $\text{Ak}_{50}\text{FAGeh}_{50}$ の 211 回折線 (最強線) および 312 回折線のプロファイル. RT では矢印の部分にもピークが見られるが 200 度では消えている. (Hamada and Akasaka, 2013 の Figure 2 を引用)

$\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ メリライトの単結晶 X 線回折像に空間群 $P42_1m$ の結晶構造による主反射のほかに変調構造による衛星反射を観測している. T1 席を Zn が占めるハーディストナイトの組成と結晶構造の関係, および結晶構造の変調についての研究は Bagautdinov *et al.* (2002) によって行われている. メリライト族鉱物の変調構造に関するさまざまな実験方法による研究については, Yang *et al.* (1997) によるレビューで紹介されているが, それに続く研究も多くなされてきた (McConnell *et al.* 2000; Bindl and Bonnazzi, 2005; Merlini *et al.*, 2005; Merlini *et al.*, 2008; Merlini *et al.*, 2009; Ardit *et al.* 2012). しかし, ほとんどの長周期構造および変調構造の研究がオケルマン石タイプの端成分についてであり, T1 席と T2 席間のイオン置換の効果が構造, 特に変調構造に及ぼす効果はあまり研究されていないのが現状である.

このような研究状況の中で, Ak-FAGeh 系メリライト固溶体におけるイオン置換と変調構造の関係を系統的に追求した研究がある. Akasaka *et al.* (2005) は, Akasaka and Ohashi (1985) および Akasaka *et al.* (1986) のメスバウアースペクトル解析結果と Seifert (1988) の主張の不一致を解決するために, 合成 $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_7$ メリライトの結晶構造を精密化し, メスバウアースペクトルを再測定・解析を行った. その結果, Akasaka *et al.* (2005) は, Akasaka and Ohashi (1985) によって一つの T1 席の Fe^{3+} によるダブルレットとして報告さ

れた T1 席の Fe^{3+} によって得られるメスバウアーダブルレットは著しくオーバーラップした二つのダブルレットによって構成されていること, それらがわずかに変形度の異なる二種類の T1 席の存在によるものであることを認めた. 同時に, 彼らは二つの T1 席の Fe^{3+} に帰属されるダブルレットのメスバウアーパラメーターは Akasaka and Ohashi (1985) で報告された T1 席の Fe^{3+} に帰属されたダブルレットの値とよく一致しており, T2 席の Fe^{3+} に帰属されたメスバウアーダブルレットの値とは異なっていることを示した. これらの結果は Akasaka and Ohashi (1985) および Akasaka *et al.* (1986) による T1 席と T2 席の Fe^{3+} ダブルレットの帰属を支持した.

しかし, この結果は変調構造が T2 席の Fe^{3+} のメスバウアーダブルレットに与える影響を直接解明したものではなかった. Hamada and Akasaka. (2013) は, この問題に最終的な答えを与えた. Hamada and Akasaka. (2013) は $\text{CuK}\alpha_1$ 線によるこれらのメリライト固溶体の粉末 X 線回折測定の結果, 常温における各回折線は 2θ 位置が少しずれた複数のピークが重なっているプロファイルであるのに対し, 200°C では単独のプロファイルを示すことから, これらのメリライトが常温で変調構造を持ち, 200°C では変調構造が消えることを明らかにした (図 2). 粉末 X 線回折の結果に基づいて常温で測定したメスバウアースペクトルの解析を行った結果, Akasaka and Ohashi (1985) および Akasaka *et al.* (1986) が T1 席および T2

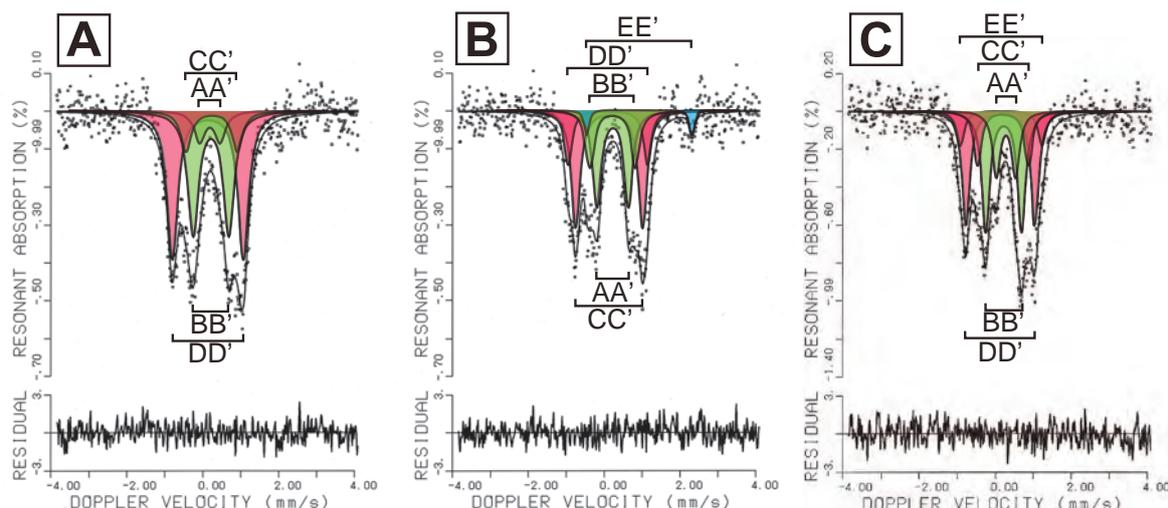


図3 オケルマン石-フェリアルミニウムゲーレン石固溶体のメスバウアースペクトル。A: Ak₈₀FAGeH₂₀, B: Ak₇₀FAGeH₃₀, C: Ak₅₀FAGeH₅₀。緑のダブルレットはT1席のFe³⁺に帰属され、ピンクのダブルレットはT2席のFe³⁺に帰属される。水色のダブルレットはFe²⁺による。(Hamada and Akasaka, 2013のFigure 3を改変)

席のFe³⁺に帰属したダブルレットが、それぞれ更に複数のダブルレットに分離されることが明らかとなり、メスバウアースペクトルにおける変調構造の影響が解明された(図3)。オケルマン石のT1席のFe²⁺によるメスバウアースペクトルの変調構造による常温での分離はSeifert *et al.* (1987)によって発見され、報告されていたが、変調構造によるT2席のFe³⁺によるダブルレットの分離は初めての報告であると共に、変形度の異なる複数のT2O₄四面体の存在も新たな発見である。これによって、1で述べたメリライトの4配位席におけるFe³⁺とAl³⁺イオンの分布に関するAkasaka and Ohashi (1985)およびAkasaka *et al.* (1986)とSeifert (1987)の異なる解釈の問題が解決し、さらにSeifert *et al.* (1987)による「変調構造は変形度の異なる複数のT1席の存在による」という理論が、「メリライトにおける常温での変調構造はT1席およびT2席がそれぞれわずかに変形度の異なる複数のT1席およびT2席に分裂するために生じる」と拡張された。このようなモデルはメリライトに限られるものではなく、広く鉱物一般において成り立っていると考えられる。また、変形度の異なる複数の4配位席のみに起こることではなく、検出できるかできないかにかかわらず、すべての配位席で起こる現象であり、従来の長周期構造のみによる鉱物の理解でなく、変調構造の有無、あるいはその影響を常に念頭に置いた鉱物の解明が必要である。

文 献

Akasaka, M. and Ohashi, H., 1985, ⁵⁷Fe Mössbauer study of synthetic Fe³⁺-melilites. *Phys. Chem. Miner.*, **12**, 13-18.
 Akasaka, M., Ohashi, O. and Shimno, I., 1986, The distribution of Fe³⁺ and Ga³⁺ between two tetrahedral sites in melilites, Ca₂(Mg, Fe³⁺, Ga, Si)₃O₇. *Phys. Chem. Miner.*, **13**, 152-155.
 Akasaka, M., Nagashima, M., Makino, K. and Ohashi, H., 2005, Distribution of Fe³⁺ in a synthetic (Ca, Na)₂(Mg, Fe³⁺)Si₂O₇-melilite: ⁵⁷Fe Mössbauer and X-ray Rietveld studies. *J. Miner. Petrol. Sci.*, **100**, 229-236.
 Ardit, M., Dondi, M., Merlini, M. and Cruciani, G., 2012, Melilite-type

and melilite-related compounds: structural variations along the join Sr_{2-x}Ba_xMgSi₂O₇ (0 ≤ x ≤ 2) and high-pressure behavior of the two end-members. *Phys. Chem. Miner.*, **39**, 199-211.
 Armbruster, T., Röthlisberger, F. and Seifert, F., 1990, Layer topology, stacking variation, and site distortion in melilite-related compounds in the system CaO-ZnO-GeO₂-SiO₂. *Am. Miner.*, **75**, 847-858.
 Bagautdinov, B., Hagiya, K., Noguchi, S., Ohmasa, M., Ikeda, N., Kusaka, K. and Iishi, K., 2002, Low-temperature studies on the two-dimensional modulations in äkermanite-type crystals: Ca₂MgSi₂O₇ and Ca₂ZnSi₂O₇. *Phys. Chem. Miner.*, **29**, 346-350.
 Bartram, S.F., 1968, Crystal structure of Y₂SiBe₂O₇. *Acta Crystallogr.*, **B25**, 791-795.
 Bindi, L., Bonazzi, P. and Fitton, J.G., 2001, Crystal chemistry of strontian soda melilite from nephelinite lava of Mt. Etinde, Cameroon. *Eur. J. Miner.*, **13**, 121-125.
 Bindi, L. and Bonazzi, P., 2005, Incommensurate-normal phase transition in natural melilite: an in situ high-temperature X-ray single-crystal study. *Phys. Chem. Miner.*, **32**, 89-96.
 Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J., 1986, Rock-forming minerals. Vol. 1B: Disilicate and ring silicates. Long man Group UK, 2285-334.
 Dawson, J.B., Smith, J.V. and Steele, I.M., 1989, Combeite (Na_{2.33}Ca_{1.74}others_{0.12})Si₃O₉ from Oldoinyo Lengai, Tanzania. *J. Geol.*, **97**, 365-372.
 Dawson, J.B., 1998, Peralkaline nepheline-natrocyanite relationships at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *J. Petrol.*, **39**, 2077-2094.
 Donaldson, C.H. and Dawson, J.B., 1978, Skeltal crystallization and residual glass compositions in a cellular alkali pyroxene nodule from Oldoinyo Lengai. *Contr. Miner. Petrol.*, **67**, 139-149.
 Fujii, T., 1974, Petrology of Hamada nephelinites and associated ultramafic and mafic inclusions. *Unpublished D. Sc. thesis, Univ. Tokyo.*
 Fitton, J.G. and Hughes, D.J., 1981, Strontian melilite in a nephelinite lava from Etinde, Cameroon. *Miner. Mag.*, **44**, 261-264.
 Gemmi, M., Merlini, M., Giuseppe, C. and Artioli, G., 2007, Non-ideality and defectivity of the äkermanite-gehlenite solid solution: An X-ray diffraction and TEM study. *Am. Miner.*, **92**, 1685-1694.
 Grossman, L., 1975, Petrography and mineral chemistry of Ca-rich inclusions in the Allende meteorite. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **39**, 433-454.
 Guili, G., Bindi, L. and Bonazzi, P., 2000, Rietveld refinement of okayamalite, Ca₂SiB₂O₇: Structural evidence for the B/Si ordered distribution. *Am. Miner.*, **85**, 1512-1515.

- Hagiya, K., Ohmasa, M. and Iishi, K., 1992, Modulation in Co-åkermanite. *Proc. Japan Acad.*, **69**, 25-29.
- Hagiya, K. and Ohmasa, M., 1993, The modulated structure of synthetic Co-Åkerkannite, $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$. *Acta Crystallogr.*, **B49**, 172-179.
- Hamada, M., 2011, Sr-Na-bearing åkermanite and nepheline in nephelinite from Nagahama, Hamada, Shimane Prefecture, Southwest Japan. *J. Miner. Petrol. Sci.*, **106**, 187-194.
- Hamada, M. and Akasaka, M., 2013, Distribution of cations at two tetrahedral sites in $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ - $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{AlSiO}_7$ series synthetic melilite and its relation to incommensurate structure. *Phys. Chem. Miner.*, **40**, 259-270.
- 濱田麻希・赤坂正秀, 2014, 合成 Ga メリライトの 4 配位席における Fe^{3+} の分布および変調構造の関係. 日本鉱物科学会 2014 年度年会講演要旨集, R2-09, 73.
- 逸見吉之助・草地功・沼野忠之, 1971, 広島県東城町久代産の接触鉱物 (1) ゲーレン石およびハイドログロッシュラー. 鉱物学雑誌, **10**, 160-169.
- Hemingway, B.S., Evans, H.T. Jr., Nord, G.L. Jr., Haselton, H.T. Jr., Robie, R.A. and McGee, J.J., 1986, A study of phase transitions in the heat capacity and thermal expansion of åkermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, and revised values for the thermodynamic properties of åkermanite. *Can. Miner.*, **24**, 425-434.
- Huckenholtz, H.G. and Ott, W.D., 1978, Synthesis, stability, and aluminum-iron substitution in gehlenite-ferrigehlenite solid solutions. *Neues. Jahrb. Miner. Mon.*, **12**, 521-536.
- Iishi, K., Fujimoto, K. and Fujino, K., 1989, Single crystal growth of åkermanites $\text{Ca}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2\text{O}_7$ with modulated structure. *Neues. Jahrb. Miner. Mon.*, **5**, 219-226.
- Ito, J. and Peiser, H.S., 1969, Distorted tetrahedral in strontium copper åkermanite. *J. Res. National Bureau of std.*, **73A**, 69-74.
- Konev, A.A., 1978, Les minéraux de titane et de zirconium dans le skarns du massif alcalin de Tagérame (Baïkal, Sibérie). *Bull. Min.*, **101**, 387-389.
- Kimata, M., 1980, Crystal chemistry of Ca-melilite on X-ray diffraction and infrared absorption properties. *Neues. Jahrb. Miner. Abh.*, **139**, 43-58.
- Kimata, M., 1983, The crystal structure and stability of Co-åkermanite, $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$, compared with the mineralogical behavior of Mg cation. *Neues. Jahrb. Miner. Abh.*, **146**, 221-241.
- Kimata, M., 1985a, Syntheses of new $\text{Ba}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ melilites -crystallo-chemical guidance for optimal combination of cations to the melilite structure. *Neues. Jahrb. Miner. Mon.*, **H.7**, 305-321.
- Kimata, M., 1985b, Syntheses of new $\text{Ba}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ melilites -crystallo-chemical guidance for optimal combination of cations to the melilite structure. *Neues. Jahrb. Miner. Mon.*, **H.7**, 305-321.
- Kimata, M. and Ii, N., 1981, The crystal structure of synthetic åkermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. *Neues. Jahrb. Miner. Abh.*, **15**, 1-10.
- Kimata, M. and Ii, N., 1982, The structural property of synthetic gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. *Neues. Jahrb. Miner. Abh.*, **144**, 254-267.
- Louisnathan, S.J., 1969, Refinement of the crystal structure of hardystonite, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$. *Z. Kristallogr.*, **130**, 427-437.
- Louisnathan, S.J., 1970, The crystal structure of synthetic soda melilite, $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$. *Z. Kristallogr.*, **131**, 314-321.
- Louisnathan, S.J., 1971, Refinement of the crystal structure of a natural gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_7$. *Can. Miner.*, **10**, 822-837.
- Matsubara, S., Miyawaki, R., Kato, A., Yokoyama, K. and Okamoto, A., 1998, Okayamalite, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$, a new mineral, boron analogue of gehlenite. *Miner. Mag.*, **62**, 703-706.
- McConnell, J.D.C., McCammon, C.A., Angel, R.J. and Seifert, F., 2000, The nature of the incommensurate structure in åkermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, and the character of its transformation from the normal structure. *Z. Kristallogr.*, **215**, 669-677.
- Merlini, M., Gemmi, M. and Artioli, G., 2005, Thermal expansion and phase transitions in åkermanite and gehlenite. *Phys. Chem. Miner.*, **32**, 289-296.
- Merlini, M., Gemmi, M., Cruciani, G. and Artioli, G., 2008, High-temperature behavior of melilite: in situ X-ray diffraction study of gehlenite-åkermanite-Na melilite solid solution. *Phys. Chem. Miner.*, **35**, 147-155.
- Merlini, M., Gemmi, M., Hanfland, M. and Crichton, W., 2009, High-pressure behavior of åkermanite and gehlenite and phase stability of the normal structure in melilites. *Am. Miner.*, **94**, 704-709.
- Mitchell, R.H. (2005) Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *Can. Miner.*, **43**, 2049-2068.
- Mitchell, R.H. and Dawson, J.B., 2007, The 24th September 2007 ash eruption of the carbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania: mineralogy of the ash and implications for formation of a new hybrid magma type. *Miner. Mag.*, **71**, 483-492.
- Momma, K. and Izumi, F., 2008, VESTA: a three dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Jour. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653-658.
- Neuvonen, K.J., 1952, Thermo chemical investigation of the åkermanite-gehlenite series. *Bull. Comm. Géol. Finlande*, **26**, 50pp.
- Pascal, M.L., Fontelles, M., Verkaeren, J., Piret, R. and Marincea, S., 2001, The melilite-bearing high-temperature skarns of the Apseni mountains, Carpathians, Romania. *Can. Miner.*, **39**, 1405-1434.
- Peng, C.J., Tao, R.L. and Zou, Z.R., 1962, Gugiaite, $\text{Ca}_2\text{BeSi}_2\text{O}_7$; a new beryllium mineral and its relation to the melilite group. *Scientia Sinica*, **11**, 977-988.
- Raaz, F., 1931, Bemerkungen zur Gehlenit-struktur. *Cent. Min., Abt. A*, 250-253.
- Rass, I.T., 2008, Melilite-bearing and melilite-free rock series in carbonatite complexes: derivatives from separate primitive melts. *Can. Miner.*, **46**, 951-969.
- Sahama, T.G., 1967, Iron content of melilite. *CR Soc. Géol. Finlande*, **39**, 17-28.
- Seifert, F., 1974, The join åkermanite-ferroåkermanite. *Carnegie. Inst. Washington Yearb.*, **73**, 500-502.
- Seifert, F., 1986, Synthesis of $\text{Ba}_2\text{CdSi}_2\text{O}_7$, an end member of the $\text{X}^{2+}\text{-Z}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$ melilites. *Neues. Jahrb. Miner. Mon.*, 1986, 8-12.
- Seifert, F., Czank, M., Simons, B. and Schmahl, W., 1987, A commensurate-incommensurate phase transition in iron-bearing Åkermanites. *Phys. Chem. Miner.*, **14**, 26-35.
- Seifert, F., 1988, Recent advances in the mineralogical applications of the ^{57}Fe Mössbauer effect. In Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Physical Properties and Thermodynamic Behavior of Minerals (Salje, E.K.H. Ed.), pp. 707, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Netherlands, 687-703.
- Valley, J.W. and Essene, E.J., 1980, Åkermanite in the Cascade slide xenolith and its significance for regional metamorphism in the Adirondacks. *Contr. Miner. Petrol.*, **74**, 143-152.
- Warren, B.E., 1930, The structure of melilite $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Al})_1(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$. *Z. Kristallogr.*, **74**, 131-138.
- Wiedenmann, D., Zaitsev, A.N., Britvin, S.N., Krivovichev, S.V. and Keller, J., 2009, Alumoåkermanite, $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Si}_2\text{O}_7)$, a new mineral from the active carbonatite-nephelinite-phonolite volcano Oldoinyo Lengai, northern Tanzania. *Miner. Mag.*, **73**, 373-384.
- Yang, H., Hazen, R.M., Downs, R.T. and Finger, L.W., 1997, Structural change associated with the incommensurate-normal phase transition in åkermanite, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, at high pressure. *Phys. Chem. Miner.*, **24**, 510-519.