

(MgFe)₂SiO₄ 固溶体中の陽イオン配列について

進野, 勇
九州大学教養部地学教室

<https://doi.org/10.15017/4495924>

出版情報：九州大学理学部研究報告．地質学．13（2），pp.217-224，1980-02-29．九州大学理学部
バージョン：
権利関係：



(MgFe)₂SiO₄ 固溶体中の陽イオン配列について

進 野 勇*

On the distribution of cation in (MgFe)₂SiO₄ solid solution

I. SHINNO

Abstract

Mössbauer spectra of some natural olivines have been measured as two mirror images at 310°C, 1×10^{-4} Torr in the oven, which was specially made of copper housing with the Mylar window to resolve the two superimposed doublets. And the Fe²⁺ site occupancies (X_{M1}^{Fe}) in the crystallographically nonequivalent sites, M1 and M2 of olivine have been obtained from the equation (1). It is confirmed that olivines of plutonic or similar origins exhibit relative enrichment of Fe²⁺ in M1, whereas olivines of volcanic origin exhibit preferential ordering of Fe in M2. However, olivines that occurred as megacryst in calc-alkaline rock show the same site preference of Fe²⁺ to M1 as in plutonic origin.

The annealing experiments show conflicting results: i. e., Fe²⁺ enrichment occurs progressively as annealing temperature increases in the synthetic samples (SHINNO *et al.*, 1974), and the reverse relation occurs mostly in naturals.

I. は じ め に

(MgFe)SiO₃ 固溶体 (Opx) の陽イオン席 M1 と M2 の間での Mg/Fe 交換反応は VIRGO and HAFNER (1969) や SAXENA and GHOSE (1971) によって解析された。(MgFe)₂SiO₄ 固溶体 (Ol) は八面体陽イオン席，centrosymmetric な特異点上の結晶学的な席 M1 と noncentrosymmetric な鏡映面上にある M1 より M-O 距離が大きな M2 席とをもち，これらの間で Mg/Fe はほぼ無秩序に配列していると考えられているが，Opx に比べて結晶内陽イオン交換平衡の解析は全く遅れている。BURNS (1970) は Opx の知識を Ol に応用して，Mg より大きなイオン半径の Fe はより大きな体積で，しかも Oh 対称からより大きく歪んでいる M2 席を選択していると考えた。このように考えるとイオンと席のサイズ効果や結晶場安定化エネルギー (CFSE) の観点から，Ol 中の Fe の M2 席選択性は合理的に説明できるように思えた。しかし ROBINSON *et al.* (1971) は珪酸塩中の四面体や八面体席の歪みを定量的に指示する新しい状態量を導いた。そうして Ol の八面体席の場合 M2 より M1

の方がより大きく Oh 対称より歪んでいることを示した。一方 FINGER and VIRGO (1971) は席の多重度も変数にした最少自乗法で結晶学的データを求め，Ol の場合 Fe はよりサイズの小さな M1 席を選択していることを示した。著者は M1 中の Fe は四極子分裂が M2 のものより小さく，温度依存性が大きいという Ol 中の Fe のメスバウアー効果の測定から，M1 席がより配位子場分裂の大きな，換言すると Oh からの歪みが大きい席であり，Fe はこの席を選択して濃集することを確認した (進野，1974)。VIRGO and HAFNER (1972) は Ol 中の Fe のメスバウアー効果を報告しているがスペクトルの帰属を誤った。これは BURNS (1970) の Ol の紫外吸収スペクトルの帰属を誤らせた原因と同じであって，Opx での常識を過信したためと思われる。Ol 中の Mg/Fe の配列に関してはこのような混乱があったがさらに次のような事実があって結晶中の陽イオン配列に関する問題は多くの人の興味の対象になった。

Mg-Ol，Ni-Ol や Opx においては CFSE とサイズ効果から考えて Ni は Opx の M1 に最も濃集するはずである。しかし Ni は Ol の M1 に強く濃集するにもかかわらず，Opx の M1 にはわずかに席選択している事実が示された (玉田，1974; RAJAMANI

Table 1 Fe site occupancies of some natural olivines

Sample No.	2 Fe/Fe+Mg	X_{M1}^{Fe+1}	X_{M2}^{Fe}	Kd	Remarks
C1	0.210	.119	.092	1.34	
C1-2		.118	.093	1.32	1000- 1hour* 3
C1-2		.121	.090	1.40	1000- 2days
C1-3		.093	.117	.77	700- 8d
M3	0.133	.080	.054	1.54	
M3-1		.068	.065	1.04	700- 8d
M3-2		.081	.053	1.59	1150- 4d
M3-3		.077	.057	1.40	1240- 2d
M4	0.397	.241	.159	1.68	
M4-1		.235	.164	1.57	700- 8d
M4-2		.231	.167	1.50	1150- 1d
M5	0.200	.113	.088	1.33	
M6	0.325	.146	.178	.79	
M6-1		.182	.144	1.32	1000- 1d
M61	nd	.169	.156	1.07	
M61-9	nd	.162	.163	.99	900-25h
M8	0.340	.189	.152	1.30	
M9	0.185	.103	.083	1.27	
H1	0.222	.104	.118	.87	
K1	0.469	.244	.226	1.11	
Y1	0.150	.080	.070	1.16	
O3	0.455	.251	.205	1.30	
N5	0.546	.253	.292	.82	
N56	0.586	.314	.272	1.23	
N56-1		.335	.253	1.49	800-25d
P8A	0.535	.264	.271	.97	
P8B	0.541	.294	.248	1.26	
FA-3	1.926	1.00	.929	∞	
Ho-A	1.480	0.78	.702	1.51	(1)*2
Rockport	1.94	1.00	.940	∞	(2)
12018	0.66	.464	.260	1.93	(2)
12018-1		.359	.303	1.29	1155- 7d, (2)
Modoc	0.44	.226	.214	1.07	(2)
B1	0.36	.202	.158	1.35	(1)
B1-1		.203	.157	1.36	1055- 5d, (1)
S14	0.20	.106	.094	1.14	(2)
W103	0.015	.006	.009	.66	(3)
W59	0.099	.053	.054	.97	(3)
W12070	0.319	.167	.156	1.10	(3)
W10085	0.300	.187	.171	1.13	(3)
12052	0.60	.325	.285	1.21	(4)
OG2B	0.58	.292	.288	1.02	(4)
12018-B	0.35	.186	.164	1.17	(4)
135	0.96	.485	.475	1.04	(5)
57	0.79	.402	.383	1.08	(5)
121	0.64	.320	.320	1.00	(5)
125	0.54	.275	.265	1.05	(5)

* 1 The site occupancy of Fe in the M_1 site (X_{M1}^{Fe+1}) is deduced from the equation (1), where A_{M1} is Mössbauer spectral area of the M_1 site and $K=1.028$ was obtained from synthetic Fe_2SiO_4 (SHINNO et al.1974).

X_{M1}^{Fe+1} quoted from the references is also corrected in the same manner.

* 2 Data from

(1) BUSH et al. (1970)

(2) VIRGO and HAFNER (1972)

(3) WENK and RAYMOND (1973) (X ray data)

(4) BROWN and PREWITT (1973) (X ray data)

(5) MOKEYEVA et al. (1976) (X ray data)

* 3 Annealing condition in $CO_2/H_2=1$

et al., 1975). GHOSE and WAN (1974) は遷移金属-酸素, Mg-O の各々共有 および イオン結合力の強さのかね合いで, イオンの席選択の強さが決まるという定性的な説明を与えた. 玉田 (1976~1977) は Opx や Ol の精密結晶構造解析データを基に, それらの静電エネルギーと各陽イオン席の静電ポテンシャルを計算した. これにより各イオンが各種陽イオン席を占める時の安定性が比較できるようになった. さらに CFSE とサイズ効果をこれに加味して, 各イオンの Opx や Ol 中における 席選択 エネルギー図が与えられ, この図を基に Ol, Opx 中での陽イオンの席選択の特性が合理的に説明できるようになり, かつての混乱が完全に解決した. しかし Ol 中での陽イオンの交換平衡は未だに解析されず, 単純な化学組成として広く天然に産出するにもかかわらず不明の点が多い.

SCHULIEN et al. (1970) は (FeMg)Cl₂ 溶液と Ol の間の Mg/Fe 分配平衡の研究をして, 低温では著しい非理想的固溶体であることを示し, Ol の二相分離する可能性が指摘されている (SAXENA, 1973). 一方 BROWN and PREWITT (1973) は温度の上昇と共に M1 席の歪みが M2 に比較して大きくなり, それと共に Fe が M1 に濃集する可能性のあることを述べている. 著者も合成した Ol についてこのようなデータを報告した (SHINNO, 1974; SHINNO et al., 1974). しかし天然の Ol に関しては逆の現象を示すものもあることを示した.

今回は Ol 中の Fe のキャプセル中への逸散や焼成中の酸化, スペクトル測定中の酸化を充分検討して, 各種産状の Ol の Fe の席占有率を求めた結果を報告する.

II. 試料の準備, メスバウエースペクトルの測定, 解析

天然産の Ol を純粋に分離し, メスバウエー法で陽イオン席中の Fe 占有率を求めた.

試料の分離はまず磁性を利用してなるべく均一な化学組成のもののみを集めた. 最終的にはこの試料は重液処理を行って同一岩石中のものでも, 均一な化学組成になるようわずかな重液に対する性質の差異でグループ分けをした. その Ol の産地や化学組成は格子面間隔 d_{130} と共に報告した (進野, 林, 1976).

BROWN and PREWITT (1972) も述べているように火山岩中の Ol の化学組成は特に不均一であるので注意を要した. Ol の熟成は CO₂/H₂ 混合ガス中で PtRh (60:40) 容器につめて行った. この PtRh 容器

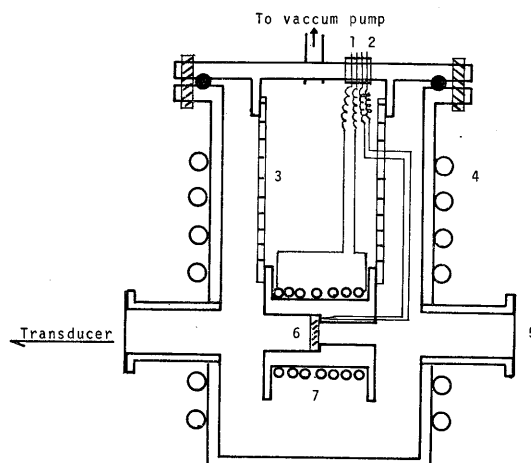


Fig. 1. Absorber oven made of copper for high temperature (~500°C) measurement of Mössbauer spectra

1. power input regulated by PID thermo-controller
2. AC thermocouple
3. electrical and thermal insulator
4. water cooling pipe
5. Mylar (polyethylene terephthalate) window
6. absorber pressed by 10 ton in Al leaf
7. MgO sheathed nickel chromel heater

は予め同一試料あるいは Fe₂SiO₄ で Fe を固溶させ, 実験試料からの Fe の逸散を最小限にした. 900°C 以下での熟成は石英管に PtRh 容器につめ込んだものを真空封入して行った.

メスバウエースペクトルは米国 TM 社製のトランスデューサーと東芝製のマルチチャンネルアナライザーと 14.4 KeV の γ -線の波高分析は日本医療無線社製の PC-シングルチャンネルアナライザーとを組合せて測定した. PC は γ -線のエネルギーが大きいので約 1 ヶ月で性能が落ちてくるが SC よりは分解能が良い. 特に Ol の場合, 高速度部での四極子分裂のダブルレットの重複を分離するためには PC が有効であり, その有効期間は約 1 ヶ月であった. さらにスペクトルの分離を良くするために 310°C で測定したが Ol の酸化はこのような低温においても短時間に起ることが Fe³⁺ スペクトルの出現から判明した. そこで温度分布の均一な真空加熱容器を特別に設計製作した. それを第 1 図に示した. Ol (Absorber) は Al 箔に 10 トンで圧着させて, 炉の中心部に置いた. γ -線の通り道は Be 金属板を使うと CPS が小さくなると共に分解能が落ちた. そこでこの窓にはマイラー箔を使用した. これは約 500°C まで耐えるが長時間の使用で γ -線による損傷

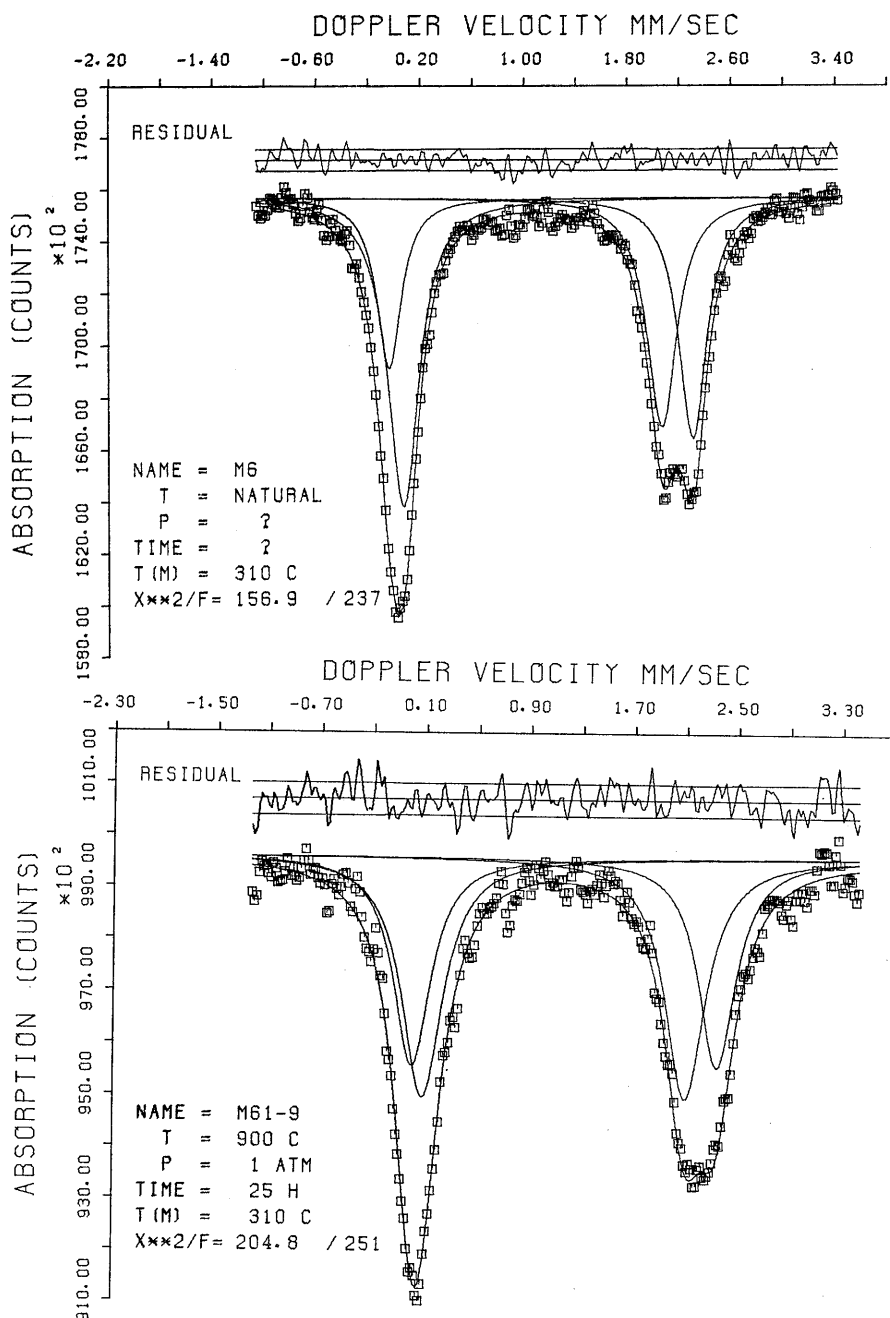


Fig. 2. Some examples of Mössbauer spectra of olivine M61: 4 Lorentzian curve fittings with no constraint. χ^2 -value was not acceptable because of coexisting superimposed absorption spectra of low velocity parts. M61-9: The fitting with constraints having each doublet with equal line width and intensity. χ^2 -value is acceptable. Line broadening occur remarkably. To obtain accurate absorption, intensity and line width for Fe site occupancy calculation, the fittings were separately done for only well-resolved parts of doublets.

とともに小さな穴があくので注意を要した。測定中は常時真空ポンプを回転させた。

スペクトルの解析はスペクトルをローレンツ曲線型に最少自乗近似して正確なスペクトルの位置、強度、線幅やバックグラウンドを求める必要があった。そのスペクトルの解析例や結果を第2図と第2表に示した。

VIRGO and PREWITT (1972) は低速度部のスペクトルの分離が悪く、初期値を見つけ難いので、OI のメスバウエースペクトルを3本として扱っている。しかしまず各々線幅と強度が相等しい2組のダブルレットとして適当な初期値を入力して最少自乗近似を行うと計算は収束し正確なスペクトル変数が求まる。この値をさらに初期値として用い全く独立な四本のローレンツ曲線として扱うと計算は収束した。その結果は χ^2 検定を用いて検討した。第2図の M61 は低速度部のスペクトルの分離が悪いので χ^2 値は統計的に信頼できないがそのまま図示した。高速部のみを最少自乗近似すれば χ^2 値は正常となる。M61-9 は線幅と強度の

相等しいダブルレットの重複として計算したもので χ^2 値はこの場合正常であるが Fe 占有率は高速部だけの再計算から求めている。各々のサイトの Fe 占有率は高速部の分解のよいスペクトルのみをローレンツ曲線解析して面積比より求めた。しかし実際的には M1 と M2 の Fe の無反跳分率は異なると考えられるので M1 と M2 に Fe が完全に1対1で入っているとした合成 Fe₂SiO₄ の面積比を基に次の式で補正した。

$$X_{M1}^{Fe} = 2 \cdot Fe/Fe + Mg \cdot K \cdot \frac{\sum_{i=1}^2 A_{Mi}}{\sum_{i=1}^4 A_{Mi}} \quad \dots\dots\dots(1)$$

但し $K=1.028$ (進野, 1974),

$$A_{Mi} = I_{Mi} \times W_{Mi} \quad (i \text{ 席の面積})$$

ここで i が1から4まで変るのは ⁵⁷Co のドプラー振動の往復時のデータを全部マルチに入力蓄積して、いわゆる“Mirror image”のスペクトルの高速部を四本使うからである。このようにするとトランスデュー

Table 2 Mössbauer parameters of M61 olivine and its annealed equivalent (at 310°C)

Parameters		M61	M61 - 9
Position (mm/sec)	P ₁	2.300 (4)	2.339 (10)
	P ₂	.041 (41)	.007 (11)
	P ₃	2.065 (4)	2.096 (10)
	P ₄	.067 (14)	.073 (10)
Width (mm/sec)	W ₁	.260 (10)	.334 (19)
	W ₂	.229 (30)	.346 (21)
	W ₃	.278 (11)	.329 (19)
	W ₄	.285 (12)	.376 (19)
Absorption (cps)	I ₁	9291 (246)	4402 (338)
	I ₂	6575 (2306)	4031 (289)
	I ₃	8853 (236)	4248 (328)
	I ₄	11908 (2200)	4635 (281)
Off-resonance count (cps)		175667 (39)	99602 (38)
X ² /F		157/237	204.8/249
ΔQM ₁		1.998	2.002
ΔQM ₂		2.341	2.346
ISM ₁		1.071	1.090
ISM ₂		1.135	1.171
AM ₁		2461.2	1397.6
AM ₂		2415.7	1470.4

As palladium source gave a minimum line width, all spectra were taken using the ⁵⁷Co doped in Pd source in this work.

Isomer shift (IS) are relative to 0 mm/sec of sodium nitroprusside. Area of the spectra of each site (AM_i) was calculated using the line width (W₁, W₃) and absorption intensity (I₁, I₃) of the high doppler velocity parts. The mirror image spectra were initially fitted to 8 Lorentzian line shapes with constraints and finally 4 Lorentzian for well-resolved parts with no constraint. Statistically acceptable χ^2 values to freedom F were obtained for all. The standard deviations in parentheses are expressed in units of the last digit stated.

サーの機械誤差がスペクトルに与える影響を打ち消すことができる。また吸収体の Fe 濃度による線幅や強度の著しい変動のないことも確かめた。X線法で求めたものとこのような方法によるものとは大差のないことは FINGER and VIRGO (1972) の結果にも表れている。

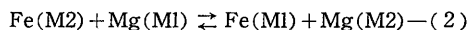
III. 考 察

今回上記のような点を注意して求めた Ol 中の Fe 占有率と今までに報告されたものを第1表に示した。メスバウアー法による Fe 占有率は(1)式で計算しているのでこれまで文献に載っている値はわずかに変更されている。

Ol 中の Fe の四極子分裂や化学シフトについての議論は既に報告したものと変らないので省略する (SHINNO et al., 1974)。しかし天然の Ol の熱成に伴うメスバウアー変数の変動に関しては未だに考察さ

れていないので別の機会に行う予定である。

Ol 中での Mg/Fe 結晶内交換平衡は(2)式に基づいて考察する。



この交換平衡係数は(3)のように書くことができる。

$$K_d = X_{\text{M1}}^{\text{Fe}}(1 - X_{\text{M2}}^{\text{Fe}}) / X_{\text{M2}}^{\text{Fe}}(1 - X_{\text{M1}}^{\text{Fe}}) \quad (3)$$

この K_d は化学組成に対して点示すると著しく散在してしまう。また同一岩石中のものでもこの傾向のあるものがある。月の石の中の 12018 や P8, N5, M6 系の火山岩中のデータは K_d の値に著しい変化がみられるが統一性がない。SHINNO et al. (1974) が示した合成 Ol においては K_d の組成依存性はあってもこのような変動はない。Ol 固溶体は著しい非理想的な熱化学的性質をもっていることが推測される。しかし天然の岩石中で Ol は種々の熱履歴を受け、しかもそれに敏感なものと考えれば説明がつくものもあるが今の段階では明らかではない。合成 Ol の結果に対応

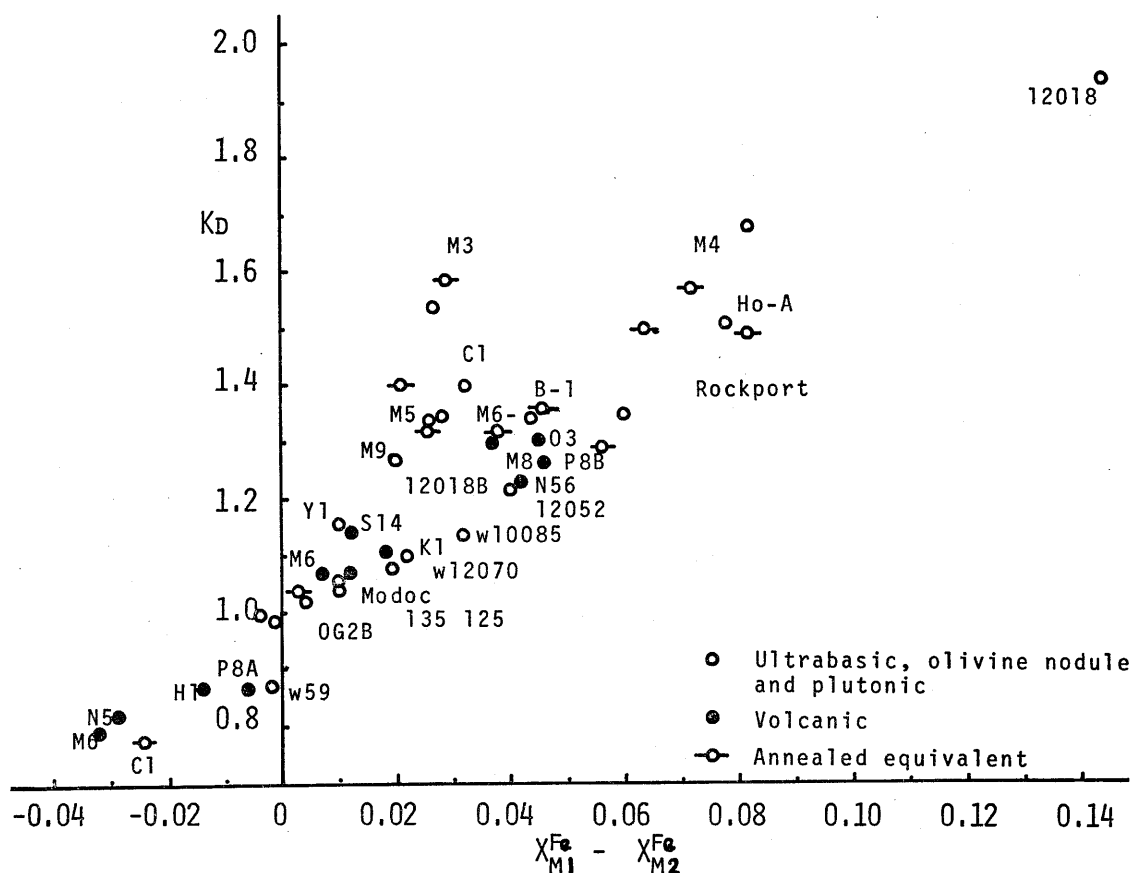


Fig. 3. K_d plotted against $(X_{\text{M1}}^{\text{Fe}} - X_{\text{M2}}^{\text{Fe}})$ in olivine

して考えることも種々問題があって不可能である。例えば合成 Ol はオープンな PO₂ 雰囲気下で熟成されたものでこの結晶中の欠陥はクローズドなものと異っていると考えられる。そのような影響がメスバウアースペクトル上にも現れる (未発表)。

K_d の特徴を見やすくするために第3図のような座標系に各々の Ol の値を点示した。また Opx では低温で生成したもの程 Mg/Fe の秩序度が高くなって、岩石の生成条件を明瞭に反映していることが分っているので、Ol も座状を2通りに分けて点示した。

SHINNO et al. (1974) が既に報告したように一般的に超塩基性岩やノジュール中の Ol の Fe は M1 をより多く選択している。それに対し M6, M5, P8A, や H1 などソレイト玄武岩中の Ol は Mg/Fe 配列がほぼ無秩序か逆に M2 席を選択している。一方カルクアルカリ岩中の Mg に富んだ Ol である O3 や K1 においては Fe は M1 を選択していて超塩基性岩のものと区別がつかない。これらの Ol は安山岩質のカルクアルカリ岩にメガクリストとして特徴的に産し、捕獲結晶という考え方もあるがこの事実を指示するものかも知れない。

Ol 中で Fe の秩序度の最も高いものは 12018 の $K_D=1.93$ である。Opx においては $K_D=3.4$ 位までである。Ni の場合は Ol において $K_D=9.2$, Opx において 1.5 位で対照的である。これらの事実を考え合せると Ol 中の Mg/Fe はほぼ無秩序に配列していて、生成条件によっては両サイトのどちらにでも選択して入りうるというのが特徴であろう。

天然の Ol を熟成した時 Fe はどのように動くか数個の実験結果を見てみよう。第2表に M61 の熟成試料のスペクトル解析例を示した。一般に熟成すると試料は純白に変化し、スペクトルの線幅が広がっていて解析精度が悪くなる。これは明らかに M1 と M2 の間で Mg/Fe は再配列を起し、両者の席の差異がボケたものになっていることは確かである。この変化の過程を実験容易な粉末 X 線回折法で追跡してみたが短時間で一定値を示した。また低温で容易に酸化して Fe³⁺ を M2 サイトに濃集させる事実 (未発表) などと考え合せると M1 と M2 の間での Mg/Fe 交換反応速度は Opx に比べたら早いものと考えられる。Ol 中の Fe は温度の上昇と共に M1 をより選択するという Opx と全く逆の可能性が指摘されているのでこの事実の検証は重要である。静電ポテンシャルの観点からも M1 席中の Fe は M2 に対して温度の上昇と共により安定化するらしい (玉田氏談)。合成 Ol においては一様

に上述の傾向を示していることは既に明らかであるが今回の実験では相反する現象がみられた。M6 や N56 においては温度の上昇と共に Fe が M1 に動き、M3 や 12018 などでは逆である。これらの事実は測定回数を上げて検証された。天然産 Ol においては統一的な実験結果の規則性が見い出されない。RAJAMANNI et al. (1975) は強く Fe の M1 選択性が温度の上昇と共に起る可能性を述べているが定説になるには未だに実験不十分である。今後 Ol の混合ガス中での熟成に伴う問題点やあるいは著者が既に発表したように Ol は未知包有物を持っているのかも知れないなどの点を十分に検討しなければならない。

謝 辞

筆者は霧島火山の岩石学的研究に引き続いて造岩鉱物の研究を行ってきたがテーマを与えられご指導を戴いた種子田定勝教授に感謝の意を表する。なおメスバウアースペクトルの測定と解析は九州大学 箱崎地区 RI 実験室と大型計算機センターを利用した。当機関に感謝する。

引用文献

- BROWN, G. E. and PREWITT, C. T. (1973): High temperature crystal chemistry of hortonolite. *Amer. Mineral.*, **58**, 577-587.
- BURNS, R. G. (1970): Crystal field spectra and evidence of cation ordering in olivine minerals. *Amer. Mineral.*, **44**, 1608-1632.
- Bush, W. R., HAFNER, S. S. and VIRGO, D. (1970): Some ordering of iron and magnesium at the octahedrally coordinated sites in a magnesium-rich olivine. *Nature*, **227**, 1339-1341.
- FINGER, L. W. and VIRGO, D. (1971): Confirmation of Fe/Mg ordering in olivines. *Carnegie Inst., Year Book*, **70**, 221-225.
- GHOSE, S. and WAN, C. (1974): Strong site preference of Co²⁺ in olivine, Co_{1.10}Mg_{0.90}SiO₄. *Contrib. Mineral. Petrol.* **47**, 131-140.
- MOKEYEVA, V. T., SIMONOV, M. A., BELOKONEVA, E. L., MAKAROV, E. S., IVAROV, V. I. and RANNEV, V. V. (1976): X-ray study of details of atomic structure and distribution of magnesium and iron atoms in lunar and terrestrial olivines. *Geochem. Interna.* 50-57.
- RAJAMANNI, V., BROWN, G. E. and PREWITT, C. T. (1975): Cation ordering in Ni-Mg olivine. *Amer. Mineral.* **60**, 292-299.
- ROBINSON, K., GIBBS, G. V. and RIBBE, R. H. (1971): Quadratic elongation: A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science*, **172**, 567-570.
- SAXENA, S. K. and GHOSE, S. (1971): Mg²⁺-Fe²⁺ order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution. *Amer. Mineral.*, **56**, 532-559.

- SAXENA, S. K. (1973): *Crystalline Solutions*, Springer-Verlag, p.188, Berlin.
- SCHULIEN, S., FRIEDRICHSEN, H. and HELLNER, E. (1970): Das Mischkristallverhalten des olivins zwischen 450° und 650°C bei 1 kb Druck. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsch.*, 4, 141-147.
- 進野 勇 (1974): カンラン石のメスバウアー法による研究—変数の温度依存性とスペクトルの帰属. 岩鉱, 69, 354-363.
- , and 林正雄 (1976): カンラン石の化学組成と格子面間隔 d_{130} , 鉱物誌, 12, 特別号, 194-205.
- SHINNO, I., HAYASHI, M. and KURODA, Y. (1974): Mössbauer studies of natural olivines. *Mineral. Jour.*, 7, 4, 344-358.
- SHINNO, I. (1974): Mössbauer studies of olivine. —The relation between Fe^{2+} site occupancy number TM_1 and interplanar distance d_{130} — *Mem. Geol. Soc. Jap.*, 11, 11-17.
- 玉田 攻 (1974): 鉱物における結晶場スペクトルと Ni-Mg カンらん石への応用. シンポジウム鉱物の電子状態について. GDP 国内委員会, 23-27.
- (1976): M_2SiO_4 型多型 ($M=Mg, Mn, Co, Ni, \dots$) における結晶とそれを構成する原子の静電エネルギー, 鉱物物性研究, 39-44.
- (1976): カンらん石, 斜方輝石における陽イオンの席選択. 造岩鉱物総研, 造岩鉱物の物理・化学的性質と生成環境, 東北大学, 49-55.
- VIRGO, D. and HAFNER, S. S. (1970): Fe^{2+} , Mg order-disorder in natural orthopyroxenes. *Amer. Mineral.*, 55, 201-223.
- , and ——— (1972): Temperature dependent Mg, Fe distribution in a lunar olivine. *Earth Planet. Sci. Letters*, 14, 305-312.
- WENK, H. R. and RAYMOND, K. N. (1973): Four new structure refinements of olivine. *Zeit. Krist.*, 137, 86-105.