

### 3. 輝石の構造タイプの導き方

—特に  $C2/c$  単斜輝石からの導き方を中心に—

松 本 崧 生\*

#### 1. はじめに

主要造岩鉱物の一つである輝石の空間群は、 $C2/c$ -diopside<sup>①</sup>の構造決定以来、単斜輝石6種 ( $C2/c$ ,  $P2_1/c$ ,  $P2_1/n$ ,  $P2/n$ ,  $C2$ ,  $P2$ ), 斜方輝石1種 ( $Pbca$ ), プロト輝石1種 ( $Pbcn$ , または  $P2_1cn$ ) が報告されている。特に  $P2_1/c$  は、ITO (1950) により、双晶理論より、その存在が予想され、MORIMOTO (1956) によって発見されたものであり、 $C2$  (APPLEMAN, 1969),  $P2/n$  (MATSU-MOTO & BANNO, 1970, a, b) は、最近見出されたものである。また  $P2_1/c$  も、高温では  $C2/c$  に転移する。以上のように輝石の変形タイプが見出されてきているが、これ等の関係、また可能な構造型を予測するためにも、統一的に構造タイプをまとめ直す必要がある。本稿では特に  $C2/c$ -単斜輝石を例として、可能な構造型の導き方を中心に述べる。

#### 2. 輝石における基本型と変形型構造

輝石の基本構造タイプは、 $Pbcn$ -プロト型、 $Pbca$ -斜方型、 $C2/c$ -単斜型の3種が存在する。これ等基本型構造は、原子特に金属原子の置換により、また  $SiO_3$  鎖の歪み、ねぢれ、あるいは陽イオンの多面体心位置からの移動によって変形し、その対称性変わる。また金属原子の秩序化による二次転移では、たとえ変形しなくても、その対称性は低下する。本稿では、以上のような変形構造をとりあつかうが、双晶構造、あるいは、単位格子を数倍に拡大する超構造タイプは考慮しない。

変形型構造タイプは、基本型構造の空間群をもとにして、群一部分群関係を用いて導くことができる。

#### 3. 導き方

対称性の理論を応用するため、まず空間群の基本的代数的構造のうち、必要なものを簡単に述べる。〔詳しくは、SADANAGA (1962), JASWON (1965), BRADLEY & CRACKNELL (1972) 等を参照のこと〕。

空間群において構造を自身に同位させる操作、すなわち対称の操作を元とし、これらの操作を連続して行なうのを結合、あるいは積と定義すれば、これらの集合は、群をなす。

集合  $G$  が次の条件を満たすとき、群という。

i)  $G$  に含まれる任意の元、 $a$  と  $b$  との間で結合が定義され、この結合の結果も、また  $G$  の元のいづれかである。すなわち

$$a \in G, b \in G \text{ ならば } a \cdot b = c \in G$$

ii) 結合則が成立つ。すなわち

$$(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$$

iii)  $G$  の任意の元  $a$  に対して

$$a \cdot e = e \cdot a = a$$

を満足する単位元  $e$  が  $G$  の中に存在する。

iv)  $G$  の任意の元  $a$  に対して

$$a \cdot a^{-1} = a^{-1} \cdot a = e$$

を満足する逆元  $a^{-1}$  が  $G$  の中に存在する。

おのおの空間群は、結晶格子を自分自身に重ね合わせるような無限箇の並進の部分群 (無限アーベル群\*) を含む (3次元周期性を表わす)。空間群の全体は、この並進群に、回転、鏡映 (proper, improper rotation) 等、広義の回転と、さらに並進成分操作を伴ったラセン、映進等の広い意味での回転操作を添加することによって得られる。一般に群は、部分群という言葉で表わされる内部構造をもつ。

群  $G$  の部分集合  $H$  が、群をなすとき、 $H$  を  $G$  の部分群という。すなわち、集合  $H$  が次の条件を満たせば、 $H$  は  $G$  の部分群となる。

i) 集合  $H$  の各元は  $G$  の元である。

ii)  $H$  は群である。

特に群  $G$  の部分群  $N$  に共役な部分群が  $N$  自身なるとき、すなわち

$$t^{-1} \cdot N \cdot t = N$$

が  $G$  の任意の元  $t$  に対して成立するとき、 $N$  を  $G$  の

\* アーベル群：群において、 $a \cdot b = b \cdot a$  が常に成立つもので可換群とも云う。

正規部分群という。

また、とくに  $G$  が有限群であれば、任意の部分群  $H$  に関して異なる剰余類の和として分解が可能であり、 $G$  の位数  $g$  は、 $H$  の位数  $h$  と、剰余類の個数  $r$  の積となる。

すなわち、 $G$  を部分群  $H$  により、次の如く右分解、あるいは、左分解でき、 $a_i$  をその代表元という。

$$\left. \begin{aligned} G &= a_1 H + a_2 H + \cdots + a_r \cdot H, \\ G &= H a_1 + H a_2 + \cdots + H \cdot a_r \end{aligned} \right\} \cdots \cdots (1)$$

特に、 $H$  が  $G$  の正規部分群であれば、各剰余類をそれぞれ 1 つの元と考えた集合が、その類に含まれる元に従って定義された算法に関して群をなすので、これを  $H$  を法とする  $G$  の剰余群または因子群と呼び、 $G/H$  と書き表わす。

空間群  $S$  は、無限群であるが、上述の並進群は無限群であり、かつ、 $S$  の正規部分群であるから、この並進部分群  $T$  を法とする因子群  $S/T$  が存在し、 $S/T$  の元の数は有限となる。

$T$  が群  $S$  の正規部分群で  $S_i$  が  $T$  を含む  $S$  の部分群とすれば、 $S_i/T$  は  $S/T$  の部分群となる。従って有限群である因子群  $S/T$  のすべての部分群を枚挙すれば、ただちに  $S$  の  $T$  を含むすべての部分群がわかることになる。

部分群の例を挙げると、初めの因子群自身も、やはりその因子群の部分群である。それに対応する  $S$  の部分群は、もちろん  $S$  自身である。因子群の部分群のうち最小の群である恒等元だけからなる群に対応する空間群は  $P1$  である。

因子群の部分群をみつめるには因子群の乗積表を作成しておけば容易である。

以上のようにして求めた  $S$  の部分群は、初め空間群の一つの並進部分群を法とする因子群で導いているので、単位格子の並進成分を不変に保った部分群である。

このとき数えあげられた部分群は単位格子のセッティングが一定で、構造タイプとしてはすべて相異なるものである。その中には、抽象群としての構造が同型のものはもちろん、空間群として同一のものや、さらに HERMANN-MAUGUIN の記号で同一のものが多数個含まれ得る。

同じ空間群  $S$  の部分群でも法として用いた並進群  $T$  よりも大きな格子を有する群は数えられない。ここで導いたものは、単位格子を不変に保つ Zellengleich 及び Klassengleich (WONDRATSCHEK, 1972) な部分群のすべてを含む。

金属の ordering 等でみられる格子の拡大を伴う部分群は、法とする並進群に  $T$  の部分群である大きな格子  $T'$  を用いれば、容明に得られる。しかし、輝石では大きな長周期構造は知られないから、プロト型、斜方型では基本構造と同じ  $P$  格子、単斜型では基本構造の  $C$  格子の大きさの  $P$  格子を法とすれば十分な枚挙ができる。

なお、HERMANN-MAUGUIN の記号は、この因子群  $S/T$  の生成元既約系を示し、International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I の一般座標より、 $S/T$  の代表元を導き得る。

この因子群代表元の要素の特性を表示するには、SEITZ (1934, 1935, 1936) の記号 (MEIJER, 1964) に従って、 $\{\alpha|\alpha\}$  で表わすのが好都合である。記号  $\{\alpha|\alpha\}$  の意味は、まず結晶に  $\alpha$  なる広義の回転を施したのちに、 $\alpha$  なる並進を行なう対称操作である。3次元のベクトル空間を考え、操作を実行してみると

$$\{\beta|\mathbf{b}\}\{\alpha|\alpha\} = \{\beta \cdot \alpha | \beta \alpha + \mathbf{b}\} \cdots \cdots (2)$$

$$\{\alpha|\alpha\}^{-1} = \{\alpha^{-1} | -\alpha^{-1} \alpha\} \cdots \cdots (3)$$

なる演算規則が得られる。

なお、単純並進  $\alpha$  は  $\{\varepsilon|\alpha\}$  で  $\varepsilon$  は単位行列であり、原点の周りの回転は、 $\{\alpha|\mathbf{O}\}$  であり、単位元は  $\{\varepsilon|\mathbf{O}\}$  である。

#### 4. $C2/c$ 単斜輝石より導かれる構造タイプ

$C2/c$  より導かれる構造タイプは、MATSUMOTO and Banno (1970b), HAHN & BEHRUZI (1968?), BROWN (1972) によって独立に導かれた。

HAHN 等の結果は具体的には未発表であり、BROWN のは、単斜型 11 種のみで不完全である。MATSUMOTO 等は、16 種の構造タイプの空間群のみ示したが、ここで具体的に導いてみる。

まず、 $C2/c$  の  $P$  格子 ( $C$  格子でない) の並進群を法とする因子群の代表元は、下記 8 種の要素となる。

$$\left. \begin{aligned} A &= \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}, & B &= \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right\} \\ C &= \left\{ \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right\}, & D &= \left\{ \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right\} \\ E &= \left\{ \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right\}, & F &= \left\{ \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \right\} \\ G &= \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \right\}, & H &= \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \right\} \end{aligned} \right\} \cdots \cdots (4)$$

第1表  $C2/c$ - 単斜輝石から導かれる16種の構造タイプ  $C2/c$  とその部分群. 剰余類に分解して表示してある.

| Atomic sites                         | Chain (general position)                          |                                                         |                                                                     |                                                                     |                                                               |                                                                     |                                                   |                                                         |                                      |       | Metal (Special position) |        |           |   |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|--------------------------|--------|-----------|---|
|                                      | A                                                 |                                                         | B                                                                   |                                                                     | C                                                             |                                                                     | D                                                 |                                                         | Chain type                           | $M_1$ | $M_1(1)$                 | $M_1H$ | $M_1(1)H$ |   |
|                                      | $T_1$                                             | $T_2$                                                   | $T_1$                                                               | $T_2$                                                               | $T_1$                                                         | $T_2$                                                               | $T_1$                                             | $T_2$                                                   |                                      |       |                          |        |           |   |
|                                      | x                                                 | x                                                       | 1-x                                                                 | 1-x                                                                 | 0.5-x                                                         | 0.5-x                                                               | 0.5+x                                             | 0.5+x                                                   | Chain type                           | 0     | 0                        | 0.5    | 0.5       |   |
|                                      | y                                                 | -y                                                      | y                                                                   | -y                                                                  | 0.5+y                                                         | 0.5-y                                                               | 0.5+y                                             | 0.5-y                                                   |                                      | y     | 1-y                      | 0.5+y  | 0.5-y     |   |
|                                      | z                                                 | 0.5+z                                                   | 0.5-z                                                               | 1-z                                                                 | 0.5-z                                                         | 1-z                                                                 | z                                                 | 0.5+z                                                   |                                      | 0.25  | 0.75                     | 0.25   | 0.75      |   |
|                                      | $\begin{pmatrix} 100 \\ 010 \\ 001 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 100 \\ 0\bar{1}0 \\ 001 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \bar{1}00 \\ 0\bar{1}0 \\ 00\bar{1} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \bar{1}00 \\ 0\bar{1}0 \\ 00\bar{1} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \bar{1}00 \\ 010 \\ 00\bar{1} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \bar{1}00 \\ 0\bar{1}0 \\ 00\bar{1} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 100 \\ 010 \\ 001 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 100 \\ 0\bar{1}0 \\ 001 \end{pmatrix}$ | Chain type                           |       |                          |        |           |   |
|                                      | $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$       | $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$           | $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0.5 \end{pmatrix}$                       | $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$                         | $\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$             | $\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 1 \end{pmatrix}$                     | $\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$   | $\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$       |                                      |       |                          |        |           |   |
| Space group                          |                                                   |                                                         |                                                                     |                                                                     |                                                               |                                                                     |                                                   |                                                         |                                      |       |                          |        |           |   |
| $C2/c$                               | 1                                                 | 1                                                       | 1                                                                   | 1                                                                   | 1                                                             | 1                                                                   | 1                                                 | 1                                                       | $A^{\pm}=B^{\pm}=C^{\pm}=D^{\pm}$    | 1     | 1                        | 1      | 1         | S |
| $P2_1/c$                             | 1                                                 | 1                                                       | 2                                                                   | 2                                                                   | 1                                                             | 1                                                                   | 2                                                 | 2                                                       | $A^{\pm}=C^{\pm}, B^{\pm}=D^{\pm}$   | 1     | 1                        | 1      | 1         | S |
| $P2_1/n$                             | 1                                                 | 2                                                       | 2                                                                   | 1                                                                   | 1                                                             | 2                                                                   | 2                                                 | 1                                                       | $A=C=B^-=D^-$                        | 1     | 1                        | 1      | 1         |   |
| $P2/c$                               | 1                                                 | 1                                                       | 1                                                                   | 1                                                                   | 2                                                             | 2                                                                   | 2                                                 | 2                                                       | $A^{\pm}=B^{\pm}, C^{\pm}=D^{\pm}$   | 1     | 1                        | 2      | 2         | S |
| $P2/n$                               | 1                                                 | 2                                                       | 1                                                                   | 2                                                                   | 2                                                             | 1                                                                   | 2                                                 | 1                                                       | $A=B=C^-=D^-$                        | 1     | 2                        | 2      | 1         | S |
| $C\bar{1}[\equiv 2 \times P\bar{1}]$ | 1                                                 | 2                                                       | 2                                                                   | 1                                                                   | 2                                                             | 1                                                                   | 1                                                 | 2                                                       | $A=D=B^-=C^-$                        | 1     | 1                        | 1      | 1         |   |
| $C2[\equiv C2_1]$                    | 1                                                 | 2                                                       | 1                                                                   | 2                                                                   | 1                                                             | 2                                                                   | 1                                                 | 2                                                       | $A=B=C=D$                            | 1     | 2                        | 1      | 2         | S |
| $Cc[\equiv Cn]$                      | 1                                                 | 1                                                       | 2                                                                   | 2                                                                   | 2                                                             | 2                                                                   | 1                                                 | 1                                                       | $A^{\pm}=D^{\pm}, B^{\pm}=C^{\pm}$   | 1     | 1                        | 1      | 1         |   |
| $P\bar{1}(i=0)$                      | 1                                                 | 2                                                       | 2                                                                   | 1                                                                   | 3                                                             | 4                                                                   | 4                                                 | 2                                                       | $A=B^-, C=D^-$                       | 1     | 1                        | 2      | 2         |   |
| $P\bar{1}(i=0.25)$                   | 1                                                 | 2                                                       | 3                                                                   | 4                                                                   | 2                                                             | 1                                                                   | 4                                                 | 2                                                       | $A=C^-, B=D^-$                       | 1     | 2                        | 2      | 1         |   |
| $P2_1$                               | 1                                                 | 2                                                       | 3                                                                   | 4                                                                   | 1                                                             | 2                                                                   | 3                                                 | 4                                                       | $A=C, B=D$                           | 1     | 2                        | 1      | 2         |   |
| $P2$                                 | 1                                                 | 2                                                       | 1                                                                   | 2                                                                   | 3                                                             | 4                                                                   | 3                                                 | 4                                                       | $A=B, C=D$                           | 1     | 2                        | 3      | 4         | S |
| $PC$                                 | 1                                                 | 1                                                       | 2                                                                   | 2                                                                   | 3                                                             | 3                                                                   | 4                                                 | 4                                                       | $A^{\pm}, B^{\pm}, C^{\pm}, D^{\pm}$ | 1     | 1                        | 2      | 2         |   |
| $Pn$                                 | 1                                                 | 2                                                       | 3                                                                   | 4                                                                   | 4                                                             | 3                                                                   | 2                                                 | 1                                                       | $A=D^-, B=C^-$                       | 1     | 2                        | 2      | 1         |   |
| $C1[\equiv 2 \times P1]$             | 1                                                 | 2                                                       | 3                                                                   | 4                                                                   | 3                                                             | 4                                                                   | 1                                                 | 2                                                       | $A=D, B=C$                           | 1     | 2                        | 1      | 2         |   |
| $P1$                                 | 1                                                 | 2                                                       | 3                                                                   | 4                                                                   | 5                                                             | 6                                                                   | 7                                                 | 8                                                       | $A, B, C, D$                         | 1     | 2                        | 3      | 4         |   |

これら,  $A, B, C, D, \dots, G, H$  は, それぞれまた第1表の  $AT_1, AT_2, BT_1, BT_2, \dots, DT_1, DT_2$  の座標に対応する. ここで  $A = \{\varepsilon | O\}$  で単位元となる. これ等8元素の乗積表を第2表に示す.

第2表  $C2/c$  の  $P$  格子を法とする因子群の乗積表.  $A = \{\varepsilon | O\}$  で単位元を表わす.

|   | A | B | C | D | E | F | G | H |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | A | B | C | D | E | F | G | H |
| B | B | A | D | C | F | E | H | G |
| C | C | D | A | B | G | H | E | F |
| D | D | C | B | A | H | G | F | E |
| E | E | F | G | H | A | B | C | D |
| F | F | E | H | G | B | A | D | C |
| G | G | H | E | F | C | D | A | B |
| H | H | G | F | E | D | C | B | A |

さて, この因子群の部分群の位数は, 8, 4, 2, 1 であり, 部分群は常に単位元  $A = \{\varepsilon | O\}$  を含む故, 第2表より, 各位数の部分群を求めるのは容易に行なえる. 位数4の集合でも, 例えば, 集合  $\{A, B, E, G\}$  は群をつくらない.

しかし, 集合  $\{A, B, C, D\}$  は群をつくる. 一旦, この集合が部分群をつくることが分れば, 残りの集合  $\{E, F, G, H\}$  は  $E, F, G, H$  のいずれか一元と, 部分群  $\{A, B, C, D\}$  の積で表現できることも分る. かくして

$$G = \{A, B, C, D\} + \{E, F, G, H\}$$

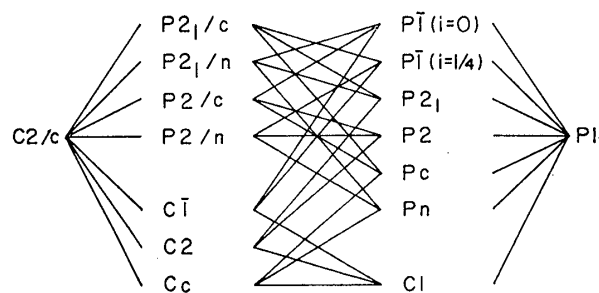
の剰余類の和に分解できた. これは第1表の  $P2/c$  に相当する. 表中, 同じ数字は同じ剰余類に属する元を表わし, とくに1のみの元の集合が部分群をつくる. 従って, ここの最高数字は, その部分群の同価点の組の数を意味する.  $P2/c$  の場合,  $C2/c$  の1同価点が, 2組の同価点の集合となる.

以上のようにして,  $C2/c$  の  $P$  格子並進群を法とする因子群のすべての部分群を求めると, 第1表に示す16種が得られる. すなわち16種の構造タイプが導かれる.

したがって16種の  $C2/c$  の部分群が得られた. これらの群のうち, 2種が HERMANN-MAUGUIN 記号で  $P\bar{1}$  となるので, それらは保存される対称要素の  $x, y$  座標 ( $1/4$ ) を附記して区別することとし, 他の14種は, HERMANN-MAUGUIN 記号で一義に表わされるので, この記号で命名する. この16種の構造タイプは, HERMANN-MAUGUIN 記号で15種, SCHÖENFLIES 記号で10種, (抽

象群で10種) となる.

これら16種の群一部分群関係を第1図に示す. 因子群の位数は, 左より右に8, 4, 2, 1となる. また直線で結ばれている右側の空間群は, 左側の空間群の maximal subgroup (最高位の部分群) を表わしている.



第1図  $C2/c$  の群一部分群関係

$P$  格子並進群を法とする因子群の位数は左より右へ8, 4, 2, 1となる.

直線で結ばれる右側の空間群は, 左側の空間群の maximal subgroup を表わす.

第1表の原子位置は, BURNHAM *et al.* (1969) の記号で表わしたもので,  $C2/c$ -輝石の Si の位置は一般位置, 金属イオンの位置は特殊位置にある (第2図). 特に S と記したのは, その空間群で金属イオン位置が特殊位置になることを示している.  $C2/c$ -輝石には, 単位格子内に4本の  $SiO_3$  鎖があり, 各鎖には2ケの4面体がある. Si 位置は,  $T_1, T_2$  と2種の site があるので, 4ケの鎖  $A, B, C, D$  に, これら2 site を表わす ( $\pm$ ) の符号を付けるとすれば, 8ケの Si の一般位置の同価関係によって, 16種の構造の特徴を表わすことができる. (+) 既ち  $T_1$  のみ考慮すれば充分な場合には符号無しで代表させると, 16種の構造の鎖のタイプが簡単に表現できる. (第1表中列)

これより, 直ちに1種の鎖をもつもの5タイプ, 2種の鎖をもつもの9タイプ, 4種の鎖をもつもの2タイプであることがわかる.

現在まで報告されている単斜輝石の構造タイプ, あるいは空間群は, これら16種中, 下記の6種である (表中 S で示す).

$$A^{\pm} = B^{\pm} = C^{\pm} = D^{\pm} \quad C2/c$$

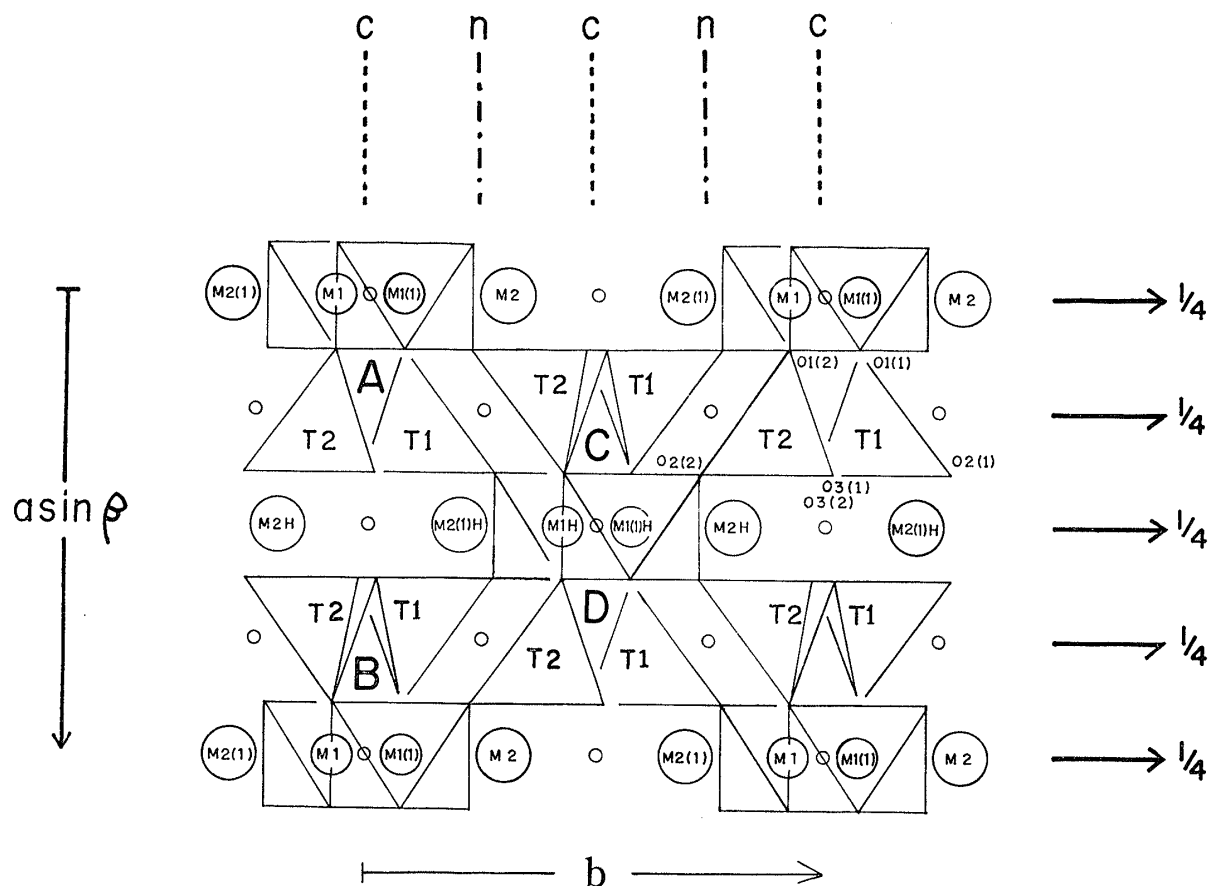
..... diopside, jadeite, high-pigeonite, high-omphacite 等

$$A = C = B^{-} = D^{-} \quad P2_1/n$$

.....  $\gamma$ -MgSiO<sub>3</sub>(?), LiAlGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

$$A = B = C^{-} = D^{-} \quad P2/n$$

..... omphacite



第2図  $C2/c$ -jadeite 構造の  $c$  軸方向から眺めた模式図  
 BURNHAM *et al.* (1967) の図を改良し、対称の要素を加えてある。

$A = B = C = D$   $C2$

..... spodumene,  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

$A^\pm = C^\pm$ ,  $B^\pm = D^\pm$   $P2_1/c$

..... low pigeonite, low-clinoenstatite 等

$A = B$ ,  $C = D$   $P2$

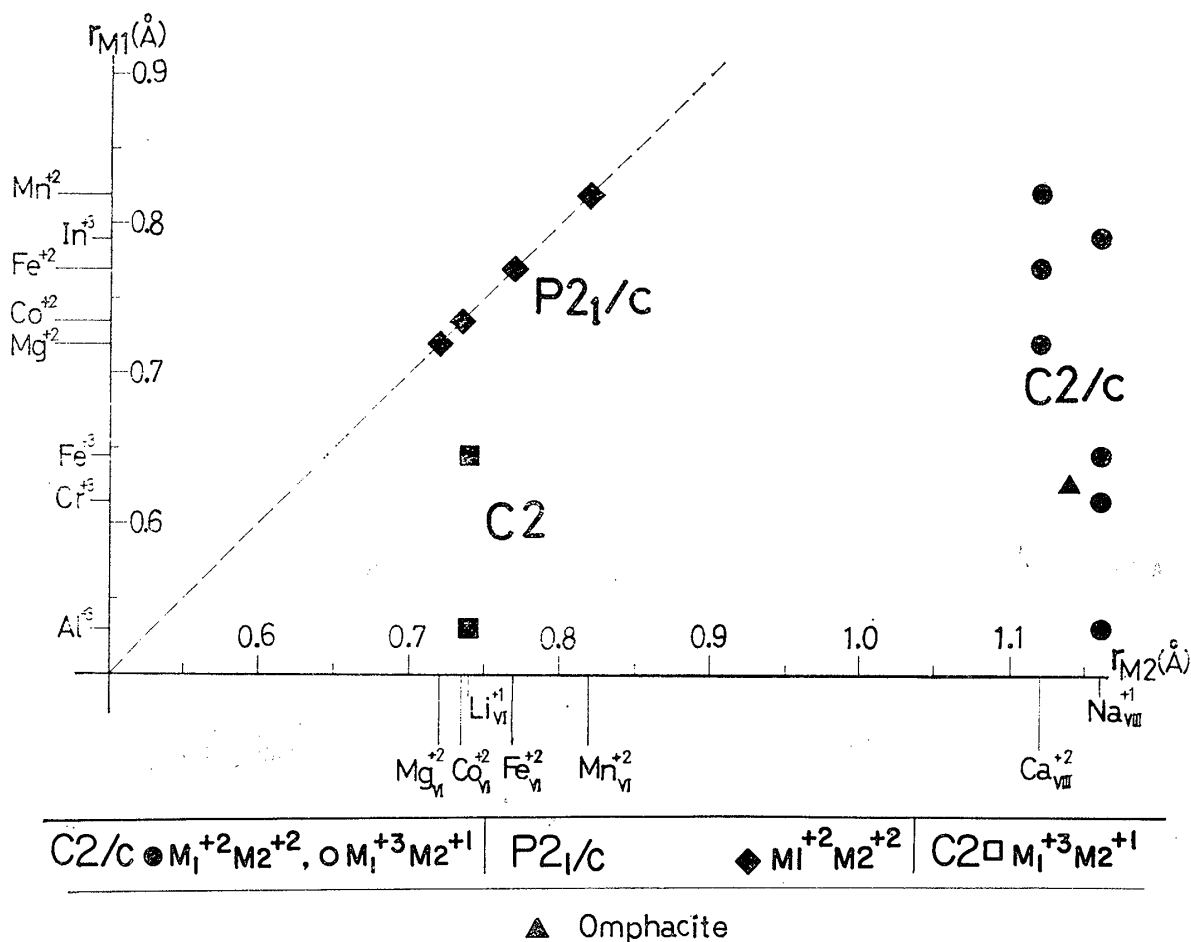
..... omphacite (?)

このうち、前4者は1種のための  $\text{SiO}_3^-$  鎖、後2者は2種の鎖が単位格子内に存在する。なお、 $r\text{-MgSiO}_3$  (LINDEMANN, 1961), および、California の  $P2$ -omphacite (CLARK *et al.*, 1968) について、前者は、SMITH (1969), MORIMOTO (1970) により、また後者は MATSUMOTO *et al.* (1972) より、その空間群に疑問が出されている。

端成分の単斜輝石の構造タイプと金属イオン半径 ( $r_{M1}$ ,  $r_{M2}$ ), 電荷の関係を第3図に示す。イオン半径は、SHANNON & PREWITT (1969) の値を用いている。CLARK *et al.* (1969) が指適しているように、置換による構造型を決める主因は、 $M2$  の半径と電荷であろう。 $r_{M2}$  の大きい領域は、 $C2/c$ -タイプであり、 $r_{M2} \approx r_{M1}$

の小さい領域は  $P2_1/c$ -タイプである。特に  $P2_1/c$ -タイプのもは、更に  $Pbcn$ -プロトタイプや  $Pbca$ -斜方タイプもつくる。 $r_{M2}$  も小さく、 $r_{M1}$  の非常に小さい領域では、 $C2$ -タイプであるが、 $M_1^{+2}$ ,  $M_2^{+3}$  のものだけなので、あるいは、電荷の影響もあるかもしれない。いずれにしても、 $M1$  と  $M2$  のイオン半径によって、主たる構造タイプは定まる。更に、 $P2_1/c$ -タイプは、高温では  $C2/c$  となる。[SMITH (1969), SMYTH (1969), SMITH & BURNHANS (1971), BROWN *et al.* (1972)].

一方、Omphacite は、高温型は  $C2/c$  であるが、低温型は  $P2/n$  となる。この  $P2/n$  型は  $M$ -site における金属イオンの ordering が主因で対称が下ると考えられる。(MATSUMOTO *et al.* (1972)).  $P2/n$ -omphacite は、金属サイトが、 $M1$ ,  $M2$  とともに2種類づつ、合計4サイトあるが、 $M1$  及び  $M2$  のイオン半径の平均値をとって、第3図内に黒色三角印で示す。先述の如く、California 産の  $P2$ -omphacite の空間群は再検討の結果、多重反射によることが判明し、 $P2/n$  が正しい、(MATSUMOTO *et al.*, 1972)



第3図 端成分単斜輝石の構造型と、M-site のイオン半径 ( $r_{M1}$ ,  $r_{M2}$ ) 電荷の関係。

### 5. *Pbca*- 斜方輝石及び *Pbcn*- プロト輝石より導かれる構造タイプ

*Pbca*- 斜方輝石は、*P2₁/c*- 単斜輝石の格子単位の集片双晶として、伊藤により解釈され、(Ito, 1950). 更に、構造的にもかなりよい近似で成立することが確認された (MORIMOTO & KOTO, 1969).

この *Pbca* から、*C2/c* より導いた同様の方法で、16種の部分群、あるいは16種の構造タイプが導き出せる。詳細な点は、他に発表する予定であるので、その主要結果のみ示す。(MATSUMOTO, 1974)

*Pbca* から導かれる16種の空間群・構造タイプは下記の如くなる。

斜方晶系 (5種)

*Pbca*, *Pbc2₁*, *Pb2₁a*, *P2₁ca*, *P2₁2₁2₁*

単斜晶系 (9種)

$P11 \frac{2_1}{a}$ ,  $P1 \frac{2_1}{c} 1$ ,  $P \frac{2_1}{b} 11$ ,  $P11a$ ,  $P1c1$ ,  $Pb11$ ,  $P112_1$ ,  $P12_11$ ,  $P2_111$

三斜晶系 (2種)

$P\bar{1}$ ,  $P1$

この16種の構造タイプのうち、5タイプ (*Pbca*, *Pb2₁a*, *P2₁2₁2₁*,  $P11 \frac{2_1}{a}$ ,  $P \frac{2_1}{b} 11$ ) は、結晶学的に独立な2種の  $\text{SiO}_3$ - 鎖をもち、2タイプ ( $P1c1$ ,  $P1$ ) は8種の鎖を、残り9タイプは4種の  $\text{SiO}_3$ - 鎖をもつ。

THOMPSON (1970) は、四面体と八面体との幾何学的モデル (PAPIKE *et al.*, 1973) より、*Pbca*- 斜方輝石の変形タイプとして、*Pbca*, *P2₁ca*,  $P \frac{2_1}{c}$ , *Pc* の4種を予言しているが、これら4種は、ここに導いた16タイプのうちに含まれる。

現在まで、*Pbca*- 斜方輝石に対して確実な変形型の報告は無い。最近、富田・山口 (1970), 山口・富田 (1972) は Horoman peridotite 中の離溶を有する斜方輝石のホスト、及び Swiss の garnet peridotite 中の斜方輝石は、*Pbca* の消滅則を破り、*Pbcm* 相当のものを見出した。もし、これらの空間群が *Pbcm* とすると、全く異なった構造となり、輝石としては考え難い。上記の

変形型16タイプより考察すると、 $Pbc2_1$  (回折群は  $Pbcm$  と同じ) あるいは、これら16種のいずれかである可能性が強い。なお、現在、富田・山口両氏は筆者の意見に同意している。(山口・富田, 1974)

また、佐々木・松本 (1974) は、東赤石と三栄の harzburgite 中の enstatite, 一の目潟の lherzolite 中の bronzite も、 $Pbca$  を否定する回折反射を示すことを見出しているが、多重反射等によるものかどうか検討中である。

また  $Pbcn$ -プロト輝石に関しても、斜方晶系5種、単斜晶系9種、三斜晶系2種、合計16種の  $Pbcn$  の部分群が導ける。プロト型は、 $Pbcn$  (SMITH, 1969; SADANAGA *et al.*, 1969) と、 $P2_1cn$  (SMITH, 1971) との報告があるが、いずれか的一种なのか、プロト型に2種あるかは不明で、今後の研究を待ちたい。

## 6. おわりに

上述の如く、群一部分群関係を用いて、可能な輝石の構造 (変形型) を導くことができる。現在までこのうちの一部しか実存の報告はない。しかし、特に金属原子は、低温高圧の下で秩序化する傾向があるゆえ、対称性は基本型の部分群のいずれかに下ると思われる。従って、低温高圧下の輝石には、今後新しい構造のものが見出される可能性があるが、その構造は今導いたものがいずれかであろう。そのどれがでやすいかは、群論のみでは関知し得ない。但し、前述の如く、並進群を数倍に変える格子の部分群 (超構造型) は、本稿では取扱っていない。しかし、これも並進部分群を変えて、同様の方法で、すべての部分群、すなわち、可能な超構造型の構造タイプを導くことが可能である。他の鉱物、例えば amphibole についても、本稿で述べた様な方法で、可能な構造型を導くことができる (他に発表予定)。

本稿を終えるに当たり、輝石に関する議論をしていただいた、金沢大学坂野昇平・木原国昭両氏、東大武田弘氏、京大富田克敏・山口佳昭両氏、阪大森本信男・床次正安両氏並びに、図を書いて下さった当大学中村健二氏に感謝する。

## References

- APPLEMANN, D. E. and STEWART, D. B. (1966, 1968) Crystal chemistry of spodumene-type pyroxenes. [abstr.] *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* No. 101, p. 5-6.
- BROWN, W. L. (1972) La symetrie et les solutions solides des clinopyroxenes. *Bull. Soc. fr. Mineral Cristallogr.* vol. 95, p. 574-582.
- BURNHAM, C. W., CLARK, J. R., PAPIKE, J. J. and PREWITT, C. T. (1967) A proposed crystallographic nomenclature for clinopyroxene structures. *Z. Kristallogr.* vol. 125, p. 109-119.
- BRADLEY, C. J. and CRACKNELL, A. P. (1972), *The mathematical theory of symmetry in solids, Representation theory for point groups and space groups.* Clarendon, Press, Oxford.
- BROWN, G. E., BREWITT, C. T., PAPIKE, J. J. and SUENO, S. (1972) A comparison of the structures of low and high pigeonite. *J. Geophysical Research*, Vol. 77, p. 5778-5789.
- CLARK, J. R., APPLEMAN, D. E. and PAPIKE, J. J. (1969), Crystal chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements. *Min. Soc. Amer. Spec. Paper.* vol. 2, p. 31-50.
- CLARK, J. R. and PAPIKE, J. J. (1968), Crystal-chemical characterization of omphacite. *Amer. Mineral.* vol. 53, p. 840-868.
- HAHN, Th. and BEHRUZI, M. (1968), New germanates with chain structures. *Z. Kristallogr.* vol. 127, p. 160-163.
- International Tables for X-ray Crystallography*, vol. 1, Kynoch Press, Birmingham, 1965.
- ITO, T. (1950), *X-ray Studies on Polymorphism.* Maruzen, Tokyo.
- JASWON, M. A. (1965), *Mathematical crystallography.* Longmans, London.
- LINDEMANN, W. L. (1961), Beitrag zur Klärung von Strukturen und Stabilitätsbeziehungen der für die Elektrokeramik wichtigen magnesiumhaltigen Ketensilikate. *Sprechsaal für Keramik, Glass, Email.* vol. 19, p. 1-7.
- MATSUMOTO, T. and BANNO, S. (1970a), A natural pyroxene with the space group  $C_{2h}^2-P2_1/n$ . *Proc. Japan Acad.* vol. 46, p. 173-175.
- MATSUMOTO, T. and BANNO, S. (1970b),  $P2_1/n$ -omphacite and the possible space groups of clinopyroxenes. *IMA-IAIGOD Meeting 1970, Collected Abstracts*, 171.
- MATSUMOTO, T., TOKONAMI, M. and MORIMOTO, N. (1972), On the crystal structure of omphacite. *Acta. Cryst. A* vol. 28, S4, p. 71.
- MATSUMOTO, Takeo (1974), Possible structure types derived from  $Pbca$ -orthopyroxene. *Miner. Journ.* vol. 7, 4, p. 374-380.
- MEIJER, P. H. E. (1964), *Group theory and solid state physics. A selection of papers*, vol. 1. Gordon and Breach, New York.
- MORIMOTO, N. (1956), The existence of monoclinic pyroxenes with the space group  $C_{2h}^2-P2_1/c$ . *Proc. Japan Acad.* vol. 32, p. 750-752.
- MORIMOTO, N. and GÜVEN, N. Refinement of the crystal structure of pigeonite. *Amer. Mineral.* vol.

- 55, p. 1195-1209.
- MORIMOTO, N. and KOTO, K. (1969) The crystal structure of orthoenstatite. *Z. Kristallogr.*, Vol. 29, p. 65-83.
- PAPIKE, J. J., PREWITT, C. T., SUENO, S. and CAMERON, M. (1973), Pyroxenes: comparisons of real and ideal structural topologies. *Z. Kristallog.* vol. 138, p. 254-273.
- 定永両一(1962), 空間群の拡張, I 空間群の構造, 日本結晶学会誌, 4, 2, 24-35.
- 佐々木聰・松本崧生(1974), 変形斜方輝石について, 日本鉱物学会講演要旨集(1974), 26
- SEITZ, F. (1934, 1935, 1936), Matrix-algebraic development of the crystallographic groups. Part 1- Part 4. *Z. Kristallogr.* vol. 88, p. 433-459. vol. 90, p. 289-313., vol. 91, p. 336-366., vol. 94, p. 100-130. reprinted: Meijer (1964).
- SMITH, J. V. (1969), Crystal structure and stability of  $\text{MgSiO}_3$  polymorphs; physical properties and phase relations Mg, Fe pyroxenes. *Min. Soc. Amer. Spec. Paper.* No. 2, p. 3-29.
- SMITH, J. V. (1969), Magnesium pyroxene at high temperature; Inversion in clinoenstatite, *Nature*, vol. 222, p. 256-257.
- SMYTH, J. R. (1969), Orthopyroxene, high-low clinopyroxene inversions. *Earth. Planet. Sci. Letter.* vol. 6, p. 406-407.
- SMYTH, J. R. and BURNHAM C. W. (1971), The crystal structure of high clinoenstatite. (abstract). *Prog. Geol. Soc. Amer.*, vol. 3(7), 711-712.
- 富田克敏, 山口佳昭(1970), 超塩基性岩中の斜方輝石の(100)ラメラ 鉱物学雑誌 10, 2, 107.
- THOMPSON, J. B. Jr. (1970), Geometrical possibilities for amphibole structures: model biopyriboles. *Amer. Mineral.* vol. 55, p. 292-293.
- WONDRATSCHEK, H. (1972), On subgroups of crystallographic groups. *Acta. Cryst. A* vol. 28, S110.
- 山口佳昭, 富田克敏(1972), Bushveld 型の古銅輝石の結晶格子解析
- 山口佳昭・富田克敏(1974), Granet peridotite 中に共存する斜方輝石-単斜輝石における陽イオンの site occupancy, exsolution および stacking mistakes. 日本鉱物学会講演要旨集(1974), 23.

(Received Feb. 12, 1974)

# THE METHOD TO DERIVE THE POSSIBLE STRUCTURE TYPES FOR PYROXENES

## —Chiefly in the case of $C2/c$ -monoclinic pyroxene—

TAKEO MATSUMOTO

### (Abstract)

Useful information about the distorted and deformed structure types for pyroxenes can be obtained by using the relation of super-subgroups.

The sixteen structure types from the  $C2/c$ -clinopyroxene, the sixteen structure types from the  $Pbcn$ -orthopyroxene and also the

sixteen structure types from the  $Pbcn$ -proto-pyroxene are derived respectively, as subgroups of each original group.

The method to derive the possible structure types, namely the subgroups, is given in the case of the  $C2/c$ -pyroxene.