集片双晶における逆格子主軸安定の問題

The problem of the stability of reciprocal main axis
in polysynthetic twin

高野 幸雄 (Yukio Takano)*

高野 琴代 (Kotoyo Takano)**

Abstract : In the course of the crystal analyses of autunite and xanthophyllite several common crystallographical properties, in particular, constancy of reciprocal main axes observed across the stage of crystal transition were found. Similar character were also observed in silicate minerals such as quartz, feldspars and pyroxenes, and in sulfide minerals such as digenite and sphalerite.

Writers discussed also the relation between twinning axis and reciprocal main axis, and proposed to introduce a conception of reciprocal lattice for clear and accurate descriptions of twinning, especially for those of monoclinic or triclinic crystals.

1. 擬対称の結晶形態

結晶というのは一般にはその結晶構造にふさわしい結晶形態をなして成立しているものである。つまり結晶構造の所属する空間群は、外形の属する点群すなわち晶族の中の一員であるはずである。ところが天然に産出する鉱物の中には、その結晶構造の所属しない晶族の対称をもつた形態で産出するものが非常に多く存在する。しかも一般には形態の所属する晶族は、構造の属する晶族とは異なる結晶系に属することが多く、また形態の対称の方が構造の対称より高いことが多い。このような現象を擬対称という。たとえば黄銅鉱・ペロフ石・ルソン銅鉱及び灰十字沸石は擬等軸、ソーダ沸石・トムソン沸石は擬正方、霞石・雲母・クリソベリル・輝沸石及び東沸石は擬六方、斜長石類は擬単斜の形態をなして産出する¹⁾。これらは結晶の転移による同質仮晶と考えられるものが多く、たとえば方礫石は 265°C 以上では等軸結晶であるが、この温度で転移して斜方晶系の低温型になった後も、複雑な双晶作用によつて高温型の外形が維持されている²⁾。

この双晶作用の週期が非常に細くなつて、単位胞の数倍程度の規則的な繰り返しとなれば、X線に対しても協連性となり、超格子をもつたいわゆる多型として観測される。ところが双晶作用の週期がそれ程細かくなく、しかも低対称の分域の一つ一つを分離して測定を行うのには小さすぎるという中間の段階もかなり存在することが充分に予想され

* 東京大学教養学部地学教室

** 東京大学理学部鉱物学教室

1) 原田準平：鉱物概論（岩波全書），41～57，160～194，1958。

2) Ito, T., Morimoto, N. and Sadanaga, R. : Acta Cryst. 4, 310～316, 1951.

第1図 六角板状ザンソフィライトのワイセンベルグ写真 (c 軸回転 0 層線) 第2図 六角板状ザンソフィライトのノンスクリーン・プリセクション写真 (c 軸基準)

る。このような鉱物では、規則的な双晶作用が高対称の輪廓の中で繰り返えされているためと、一つ一つの分域の構造の高対称のものからのずれも非常に小さいために、その結晶構造を高対称のものと認定した例もあると思われる。光学異常という未解決の問題も、このことと大きな関係をもっていると思われるが、最近の X 線による結晶解析技術の進歩に伴い、ペロフス石¹⁾・方沸石²⁾・ジルコン³⁾ 及びザンソフィライト⁴⁾などについて、

- 1) Kay, H. F. and Bailey, P. C. : Acta Cryst. **10**, 219~226, 1957.
- 2) 桐山良一・安積政昭 : 鉱物, **3**, 418~423, 1958.
- 3) Ueda, T. : Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, B**23**, 297~304, 1956.
- 4) 高野幸雄・高野琴代 : 鉱物, **3**, 674~692, 1958.

第3図 正方形板状燐灰ウラン石のプリセッション写真 (c 軸基準)

(a) 0 層線 (b) 第1層線 (c) 第2層線

これらの関係が少しずつ明らかになるようになって来た。光学異常と結晶構造の関係については、筆者等が別に報告を行つた¹⁾ので、ここでは深く触れないことにする。

筆者等は現在燐灰ウラン石及びザンソフィライトの結晶構造解析を行っているが、一見なんの関係もなさそうなこの両鉱物に数多くの結晶学的な共通性が存在することがつぎつぎに発見された。すなわち前者は四角板状、後者は六角板状のいずれも

雲母状の結晶として産出するが、これらの底面に垂直な薄片をとると、いずれも多角形の各頂点より中心に向う対角線によつていくつかの分域に分たれ、その分域の一つ一つが周縁の稜と関係をもつものであることが分つた。このことからこれらの鉱物は高温の熔融状態から、はじめは高温型の結晶構造とそれにふさわしい外形をもつて生れたものが、周囲の条件が変つたために、外側の輪廓をほとんどそのままに残したまま、主として多角形の周縁部より内側に向けてその結晶構造が低温安定型に転移したものであろうと推論した。このことからこのような転移がそれほど顕著でない他の多くの鉱物では、内部の結晶構造も低温安定型の分域の集合から成り立っているにもかかわらず、これらがもとの高対称の輪廓の中で維持されているために、分域の一つ一つが低対称のものよりなることに気

1) 高野幸雄・高野孝代：地質，65，237～248，1959。

附かない鉱物も数多いものと思われる。斜長石におけるベルト石構造¹⁾などは、このような性格が顕著にあらわれたものとも考えられる。ことに最近 Kay 等によりその結晶構造が明らかにされたペロフス石²⁾は、このようなものの典型的な例と言えるであろう。このように考えて来ると転移の前後における結晶方位がどのような関係になつているかということが大きな問題として起つて来る。現在筆者等が実験を行つている燐灰ウラン石及びザンソフィライトにおいては、主たる層構造をもつ平面に垂直な方向、すなわちこの平面に関する逆格子軸がほぼ共有されるという結果が得られた。斜方晶系より高対称の結晶系では逆格子軸は結晶軸と一致するが、単斜晶系以下では逆格子軸と結晶軸とは必ずしも一致しない。そこで転移の前後を通じて共通な方向を指示するために、このような方向を逆格子主軸と呼び、本実験を中心として他の鉱物にも適用されるかどうかを探究して見たいと思う。

2. ザンソフィライトの集片双晶

ザンソフィライトの分域の構造とその外形との関係については、筆者等はすでに詳しい報告を行つた³⁾。したがつてここでは主として転移前後における結晶方位の関係についてだけ述べよう。第1回は秩父鉱山石灰沢産ザンソフィライトの六角板状のものについての c 軸 O 層綿のワイセンベルグ写真である。このものは各個体が 120° ごとに輪転双晶をなして、各個体の逆格子点が互いに重なり合うので、あたかも六方晶系の対称をもつた単体であるような観を呈している。この関係をさらに分り易くするために第2図に同じものの c 軸基準のノンスクリーン・プリセクション写真を示した。この写真では明らかに c 軸の方向に3回対称軸をもつように見える。しかしこの試料について高次の層線の写真を撮影すると、各回折斑点が3つずつに増え、また a 軸基準の写真をとると各回折斑点が主として c 軸の方向に拡散するので、この試料が輪転双晶よりなることがわかる。

筆者等はさきにザンソフィライトは SiO_4 四面体の2重層をずらして低温安定型に転移して生じたものであらうと述べたが、もしこのような転移が六角柱の輪廓の中で行われたとすれば、2重層に垂直な方位、換言すれば六角柱の母線の方向は、六方晶系のものから単斜晶系の結晶に転移した後も全くそのままに保存されることになる。いゝかえれば a b 面に垂直な方向すなわち c^* 軸方向は転移前の六方晶系の結晶の場合も、転移後いくつかの分域に分れた単斜晶系の個体のいずれにも共通な方位であるということにより、第1図及び第2図の写真において逆格子点が擬六方に分布するという謎は解かれるわけである。ただ転移の際に生じた面や面の彎曲のために、集片双晶をなす個体の中には歪んだ方位をもつものも多く、これがザンソフィライトの回折斑点が拡散する原因であらうと考えられる。したがつて実際の集片双晶における c^* 軸の分布は、もとの c^* 軸を中心としてある角範囲の倒立円錐型の中になるものと思われる。

秩父産のザンソフィライトは ab 面内に含まれる結晶軸すなわち a 軸及び b 軸の方位にも個体相互に簡単な関係にあつたが、Crestmore 産のザンソフィライトやセイバートイト・クリントナイトのいわゆる脆雲母族鉱物は、X線ディフラクトメーターを用い

1) 坪井誠太郎：岩石学，1，(岩波全書)，191～192，1939.

2) Kay, H. F. and Bailey, P. C.：前出，1957.

3) 高野幸雄・高野孝代：前出，1957.

た X 線粉末回折像は秩父産のものに近似しているが、その劈開片のプリセクション写真及びワイセンベルグ写真は非常に多数の回折斑点をもち凝六方の対称をしめさない。これらの鉱物の外形は秩父産のもののように正六角板状の輪廓をしめさずに不規則形状を呈しているので、転移の際に薄層ごとに独立の方位をもち、鱗雲母のように簡単な関係にない分域の集合となったものと考えられる。しかしこれらのものの c 軸基準のプリセクション写真を撮影すると、 c^* 軸だけは秩父産のものと同じくほぼ共通の方位をもつことがわかる。

3. 燐灰ウラン石の集片双晶

Daybreak 産の燐灰ウラン石は矩形板状のものが多く、人形峠産のものはほとんど正方形に近い板状で産出する。この正方形板状の結晶の c 軸基準プリセクション写真を第3図に示した。燐灰ウラン石の空間群は $I4/mmm$ の体心格子であるので、 $h+k+l=2n$ 以外の逆格子点は出現しないはずである。したがって第3図 (a) の O 層線及び (c) の第2層線では $h+k=2n+1$ は消滅し、同図 (b) の第1層線では $h+k=2n$ は消滅することになる。ところが同図の写真では、周縁部においてこの消滅則に違背する逆格子点の出現し、この傾向はとくに高次の層線において顕著に認められる。このことは燐灰ウラン石が体心格子ではなくて単純格子であることを思わせる。

しかしこの正方形板状結晶を偏光顕微鏡下で観察すると、第4図 (a) に示すように2つの面对角線によって僅かずつ傾きの異なる分域に分れていることが認められる。またこの分域の1つの薄片の X 線写真を撮影すると四角板状のものよりずっと鮮明な斑点をもった写真が得られる。これらのことからさきほどの四角板状のものは、第4図 (b) に示すように僅かずつ傾きの異なつた結晶の輪転及び集片双晶から成り立っていると推測することが出来る。燐灰ウラン石では c_0 がいちじるしく大きく、したがって c_0^* がいちじるしく短いために、僅かずつ傾きの異なつた結晶体の集合であつても、周縁部では他の個体の第1層線の逆格子点が、基準の個体の O 層線の写真の上にあるものと考えられる。プリセクションカメラはワイセンベルグカメラに比してスクリーンスリットの幅がかなり広いのもこの原因と考えられる。これが単純格子ではなく体心格子であることは、

第4図 (a) 正方形板状燐灰ウラン石の分域構造 (c 軸に垂直)

(b) 正方形板状燐灰ウラン石における集片双晶の方位

とくに低次の層線の中央部附近には空間群に違背する逆格子点は全くなく、また周縁部の違背した逆格子点の回折強度が、隣接層線の該当逆格子点の強度に比例することから諒解されよう。燐灰ウラン石の結合水は非常に脱水し易いが、この四角板状の結晶においても、周囲の乾燥のために板の周縁部においてだけ層間の結合水が去つたために、中心部に向けて僅か盛り上つた四角錐状の分域に分れたとも考えられる。これらのことを確認するために加熱装置のついた偏光顕微鏡¹⁾と加熱した試料についてのX線実験を行つている。またメタ燐灰ウラン石Iが単純格子とされているのも、今述べたこととも関係が深いので、併せて吟味を行つて行く予定である。しかしいかなる形の転移であるにせよ、燐灰ウラン石においては、第4図(b)に示すように逆格子主軸 c^* 軸は倒立円錐内に分布することになる。

4. 水晶および digenite の分域構造

さて、ここで今までに報告された鉱物の転移における結晶軸の関係について考察しよう。

水晶のドフィネ双晶については、かつて神津俊祐等により実験による転移の結果が報告されている²⁾³⁾。神津等が加熱実験を繰り返し検討した結果によればドフィネ双晶は 573°C 以下でのみ観察される。そしてドフィネ双晶が細小個体で密に発達すると、そのラウエ斑点は六方対称をしめし、理論上は三方対称をしめすはずであるにもかかわらず、外観上はこれを区別することは出来ない。しかし双晶上相対する個体の重量を不平均ならしめると、ラウエ斑点の濃度から容易に三方対称性を認めることが出来ると報じている。低温型分域集合体のラウエ斑点のもつ擬六方は、さきに述べたザンソフィライトの場合と酷似しているが、水晶の場合は転移の際の入り面や歪みなどの生成が遙かに少いので、これらの逆格子主軸 c^* 軸は倒立円錐型というよりも誤差の範囲内で、その母線の方向すなわちもとの c 軸の方向を指向するものと思われる。紫水晶の転移については、すでに筆者等がザンソフィライトの転移に関係させて論じたが、ドフィネ双晶の場合よりはかなり広い範囲に亘る累帯構造の分域が発達しているので、倒立円錐内に各分域の c^* 軸が存在することになる。

最近 Donnay 等は digenite の構造解析を行つて、今まで考えられていた $a_0=5.54\text{\AA}$ の単位胞に代えて、稜長がその5倍すなわち $a_0=27.71\text{\AA}$ の超格子構造のものであらうと結論した⁴⁾。この構造解析は一応妥当のようにも思えるが、もし本当に正しい超格子構造のものであるならば、彼等のしめしたプリセジョン写真の解説図 (Am. Min., 43, 第5図) のしめすように菱形の逆格子の枠の中に、新称 (111) より (444) に至る16個の逆格子点のうち、少くともいくつかは出現しなければならない。ところが実際のプリセジョン写真 (Am. Min., 43, 第2図) ではこれに相当する部分にはストリークの外は逆格子斑点は全く認められない。僅かに (444) と覚しき点の近辺に小さな斑点らしいもの

1) 柏木高明・西尾 滋・今井秀喜：鉱山地質，5，9～15，1955。

2) 神津俊祐・渡辺新六：岩鉱，17，167～175，1937。

3) 神津俊祐・高根勝利・待場 勇：岩鉱，18，103～137，1937。

4) Donnay, G., Donnay, J.D.H. and Kullerud, G.: Am. Min. 43, 230～242, 1958。

第5図 Digenite を分域構造からなると考えた場合の逆格子

が認められるに過ぎない。しかも菱形の逆格子の周縁においても $(332) \cdot (443)$ に相当する逆格子点などが規則的に消滅している。しからば今まで筆者等が他の鉱物について考えて来たように $5.54\text{\AA}$ の格子の数多の分域の双晶作用によると考えた場合はどうか。これにはいろいろの場合が考えられるが、その一つの例は第5図にしめたように少しずつ傾きの異なる分域の集合体であるために、各稜長が5分割された超格子構造のような様相を呈していると考えることが出来る。ただこの際本当の超格子と異なるところは、もとの (111) より内側の逆格子点は1つ位しか認められず、また菱形枠の外側にもプリセション・スクリーンが傾斜した個体の逆格子点をも閉ざすブラインド・エリアが出来ることが予想されるが、これらのことも Donnay 等のプリセション写真とよい一致をしめし、彼等の解釈よりはるかに妥当のようにも思える。ただ逆格子点間が丁度5等分されていることに問題は残るが、複雑な双晶作用をなす数多くの試料から回転写真法によつて美しい層線をもつものだけが抽出されて本格的な実験に供されることが多いので、各層線とも極端に反射点が欠けている回転写真 (Am. Min., 43, 第3図) がそもそも双晶の結果、たまたま見かけ上5倍の層線間隔になったと解釈することも出来る。前にしめた鱗灰ウラン石の場合と同じくくに双晶の場合のプリセション写真の解釈は困難なのでいずれとも決定することは出来ない。彼等はワイセンベルグ写真の結果については深く触れていない。しかし筆者等が第5図にしめたような双晶作用によつて構成されてい

るものとすれば、図の紙面に垂直な逆格子軸はやはり倒立円錐形状に共有されることになり、digenite の結晶の生成から現在に至るまでの履歴を物語っているものと言えよう。また Donnay 等の解釈が正しい場合においても、こういう層の積み重なるの週期が非常に短かく規則的であるところの多型と考えることが出来るので、こういう積み重なり方について同じことが言えるであろう。ただしこの場合には、他の等軸晶系の多くのものに見られるように、前後における共通な逆格子主軸の方向を (111) と考えた方が妥当であるかも知れない。

転移における共通な逆格子主軸を (111) と考えた方が適当と思われる例は等軸晶系のものに多く見られる。足尾産の閃亜鉛鉱の中にはウルツ鉱の仮像をなして産出するものがあるが、これは六角柱状のウルツ鉱の c 軸を、等軸結晶の (111) 晶帯の方向とした扁平な個体の双晶が何度も繰り返されている¹⁾。柘榴石についても光学異常を呈するものが、低対称の低温安定型のものであるとするならば、これまでの光学性的研究からは (110) または (111) を転移前後における共通な軸方向と考えた方がよいようである。硫砒鉄鉱もその結晶構造は明確にされておらないが、菱形柱の底面が陥没しているものの多い²⁾ ことなどから、転移による分域の不規則集合体であるとも考えられるが、この場合も各分域の逆格子主軸の傾きは陥没底面の傾斜の範囲内と考えられるので、ここでも逆格子主軸は倒立円錐状に共有されているといえよう。

5. 双晶面・双晶軸という考え方

これまで双晶を形態的に記載する方法として双晶面・双晶軸という術語が広く使われて来た。いずれも簡単な指数でしめされるのが普通で、双晶の共通する面を双晶面、共通する軸あるいは稜の方向を双晶軸と呼んでいた³⁾。しかしこれらはあくまでも鉱物の記載の中心が形態にあつた時の呼称であつて、厳密にはそのような結晶数学的な関係にない例も数多く報告されるようになって来た現在、このような術語についても再検討を要するのではないかも知れる。ことに双晶軸という表現法は単斜晶系以下においては軸角が直角でないものを含むから逆格子軸とは必ずしも一致せず、したがつて結晶幾何学的な意義も薄弱となることが多い。すなわちこれまでの記載では一般には双晶面・双晶軸の2つの術語が併用されているが、とくに低対称の双晶様式の理解に困難なものに限つて双晶軸という術語による記載が少くなる所以である。結晶構造が中心の記載になつた現在、これらの表現にも逆格子の概念を導入すれば、転移前後における高対称のものと低対称のものにも共通な軸を考えることが出来るとともに、単斜晶系以下のこれまで双晶面か双晶軸かの一方でしか表現出来なかつた双晶の記載にも、双晶面とともに双晶軸 (101)* というような明確な表現を用いられることが期待される。形態的な双晶面・双晶軸と逆格子の関係、さらには多型・多形との関係について一般的に論ずるためには、さらに多くの紙数を要するので稿を改めて論じたいと思う。

6. 論 議

1) 伊藤貞市：日本鉱物資料，続 1，24~26，1935。

2) 渡辺新六：岩鉱，19，318~327，1938。

3) 原田準平：鉱物概論，(岩波全書)，41~57，160~194，1958。

最近 Hellner は硫化鉍物の結晶構造による詳細な分類を確立した¹⁾。これは方鉛鉍型を基準として数多くの複雑な構造型までも導き出せることをしめしているが、とくにS原子の六方及び等軸などの最稠密充填型に注目して分類が行われている。かつて筆者等は黄鉄鉍についてS原子の配列が成因的及び形態的に重要な役割を演じたであろうことを指摘した²⁾が、このHellnerの綜説はこのような考え方を硫化鉍物全般に普遍化したものとも言えよう。同時に硫化鉍物一般について最稠密充填からいくばくかのずれという考え方は、繰り返えしの週期の単位のとりに方に相違があるとはいえ、これまで述べて来たことと表裏の関係にあるとも言えよう。すなわちこれら硫化鉍物が最初に晶出した時には、高温高压状態における原子の熱振動により許容範囲が大きいために、六方または等軸晶のような単純な構造及び形態として成立したものが、環境の変化に伴って低温低压状態になるとこのような許容が許されなくなり、僅かずつの成分比の違いでもそれに応じて基本の構造から僅かずつ変形した構造となつたものと思われる。ただこれらはいずれも不透明鉍物であるので、鏡下などで簡単に単体であるか分域構造をもつたものであるかを明確にすることが出来ない。したがって筆者等がdigeniteについて考察したように、これらの繰り返えしの週期がずつと大きなもの、すなわち双晶や難熔の行われているものもまだあるかも知れない。これにつけてもマイクロ・ビームX線の普遍化が待たれるわけである。

こういう意味からは透明鉍物では古くよりかなり明瞭にされたものが多い。伊藤貞市等は月長石のb軸回転写真では、葉片構造をなす3つの個体の a^*c^* 面が完全に重なっていることから、b軸のみが数個の個体に共通なものであることを指摘した³⁾のを始め、輝石類など多くの珪酸塩鉍物にも同様の現象が認められる。もちろんここでも斜方輝石などについて論議されて来た⁴⁾ように多型の問題と交錯するものも多いが、巨視的な繰り返えしのものにあつては、b軸は単斜結晶の対称面に垂直であるので b^* 軸と一致することになる。

また生成後に難熔の行われたと思われる鉍物の中にも、それらの異なつた種類の構成鉍物がたがいに主要な逆格子軸を共通にするものが多いと思われる。とくに繰り返えしの週期がドフィネ双晶のように細かい場合には、これら主要な軸が共通であるために、一つの個体相と誤認される可能性も強いと思われるので、綿密な検討が望まれる。

本稿を終えるにあたり、たえず種々有益な御教示を賜り筆者等に本問題を探究する契機を与えて下された、東大理学部地質学教室渡辺武男教授及び都城秋穂助教授等に対し深い敬意を表する。さらに筆者等に加熱顕微鏡を使用させて下された東大工学部鉍山学教室今井秀喜助教授に対し、また燐灰ウラン石についていろいろと論議を賜り実験試料を提供して下さい、岡山大学逸見吉之助助教授及び地質調査所河田町分室佐藤良昭技官に厚い謝意を表する。本研究は東大教養学部地学教室片山信夫教授及び岩生周一教授以下諸先輩・同僚のあたゝかい御援助により遂行されているものであり、これらの方々に対し深く感謝する次第である。

1) Hellner, E. : Jour. Geol. 66, 503~525, 1958.

2) 高野幸雄・高野琴代：岩鉍, 40, 57~64, 1956.

3) 伊藤貞市・沢田弘貞：X線, 4, 165~173, 1942.

4) 伊藤貞市：地質, 41, 604~627, 1934.