〔トピックス〕

複 合 多 型

—ゾノトライト $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ の例—

東大理・鉱物 工藤康弘, 竹内慶夫

Yasuhiro KUDOH & Yoshio TAKÉUCHI: 'Compound Polytypism': The Case of Xonotlite, $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$.

In xonotlite, which has a structure built up of a column parallel to b , various polytypic structural variants may occur which have various periodicities along a and c . Since this phenomenon may be looked upon as a specific polytypism which occurs in two directions, a term 'compound polytypism' has been suggested.

In order to represent the polytypic variants of xonotlite, the use has been proposed of a set of three symbols ' E , A , C ' each specifying a stacking mode of columns. The number of the possible polytypes and the space groups were enumerated and listed based on a new version of the Gard's notation. [J. Cryst. Soc. Japan 22, 311 (1980)].

1. はじめに

SiC が一つの方向に異った周期を持つ種々の構造型をとる現象は1912年に Baumhauer¹⁾ によって見出され, この様な現象が polytypism (多型) と呼ばれているのは周知の事である. 多型現象はその後多くの物質について発見され, その生成の機構, 結晶成長の機構等について議論が展開されている. 一方, 一つの多型シリーズは, 一つの共通の層構造を単位とし, その種々の積み重りの相違の結果と見なすことが出来るから, その層構造自身の持つ対称が結晶構造の中で局所対称 (local symmetry²⁾) として残る可能性があり, 積み重りの様式如何によって回折対称の上昇^{3,4)} をひき起こすことが少くない. その他, 与えられた多型シリーズの構造型, 対称等を適切に表現出来る様な記号法 (symbolism) の考案等, 多型現象は結晶学的に極めて興味ある種々の問題を提供する.

この様な多型に対してゾノトライトは「二つの方向」に多型を起し得る特殊な構造を持っている. この物質は天然に産する他にセメント化学上において極めて重要な物質の一つであるが, その擬対称および双晶の存在等の困難からその結晶構造に関する完全な知識は今まで得られていなかった. 最近我々はその一つの構造型について構造解析に成功し, その構造の基本単位についての知識を明らかにすることが出来た¹¹⁾. その構造単位は層ではなく, 一つのコラムを形成するものであるが, この様な二つの方向に起こり得る多型現象を今仮りに複合多型 (compound polytypism) と呼ぶことにし, 以下にこの新しい形式の多型についてその性格を紹介しようと思う.

2. ゾノトライトの結晶構造

2.1 ゾノトライトについて

X線による単位格子の決定は最初 Berman⁵⁾ により 1935 年に報告され、 $\beta=90^\circ$ の単斜晶系として記載された。この鉱物の X 線回折像における著しい特徴には、 b 軸方向の強い擬並進 (pseudo-halving), k が奇数の X 線反射には強い散漫散乱が見られ回折斑点の位置の識別が困難である事等がある。このため結晶構造の決定は、Mamedov & Belov⁶⁾ により k が偶数の X 線反射のみを用いて 1955 年に初めてなされ、 Si_6O_{17} 二重鎖が構造中に存在する事が明らかにされた。Mamedov & Belov は単斜晶系の単位格子をとり空間群を $P2/a$ としたが、 k が奇数の反射を解析していないので真の単位格子、空間群は未確定のまま残された。ゾノトライトの化学組成、X 線回折像の特徴等から、その結晶学的特徴はケイカイ石、 CaSiO_3 のそれと極めて類似しており、それより類推すれば、ケイカイ石に単斜晶系ケイカイ石と三斜晶系ケイカイ石の二種類ある⁷⁾⁸⁾と同様にゾノトライトにも単斜晶系のものと三斜晶系のものの二種類ある事が予想されるが、そのどちらであるかは k が奇数の反射を解析しなければ決定し得ない。 k が偶数の反射は単斜晶系の対称を満たしていても、 k が奇数の反射が満たしていなければ三斜晶系となるからである。

このような部分的回折対称の昇⁴⁾⁸⁾が見られる鉱物にはしばしば多型が観察されるが、Gard⁹⁾ は 1966 年に電子線回折を用いてゾノトライトの多型を観察し、 a 軸方向、 c 軸方向の二方向に周期の異なる多型が存在する事を明らかにした。従来知られている多型は全て一方の周期のみが変化するもので、このゾノトライトの様に二方向の周期が変化する例はそれまで知られていなかった。第 1 図(アート頁)にゾノトライトの電子線回折写真の例を示す。

2.2 双晶および擬対称

我々はゾノトライトの、 k が奇数の X 線反射を調べ、その結果三斜晶系のゾノトライトを見出し、その結晶構造を解析した¹⁰⁾¹¹⁾。用いた試料は千葉県平群産ゾノトライトで、この試料¹²⁾はその化学組成が理想式に極めて近い事、 k が奇数の X 線反射が比較的明瞭である事等の特徴がある。我々の取り扱った試料は全て双晶していて、良い単結晶が手に入らなかったため、双晶した結晶の X 線回折強度データを用いて構造解析を行う事となった。この場合には逆格子点のうち一部が完全に重なり、残りは分離している(第 2 図)。これは Friedel¹³⁾ の分類によれば *Twinning by Reticular Merohedry* という事になる¹⁴⁾。

このゾノトライトの場合、双晶個体 (twin individual) の体積比の異なるいくつかの試料について調べた結果、 k が偶数の反射には常

に 2 回対称が成立している。これは、 k が偶数の反射に関して本来 2 回対称が存在する事を意味している。双晶個体の体積比は k が奇数の反射の強度から求められるわけである。

この様にゾノトライトにおいては、 k が偶数の反射のみに 2 回対称が成り立つという逆空間における部分対称²⁾が存在するので、我々は試料結晶が双晶であるにもかかわらず、二つの双晶個体の逆格子点が一致する k が偶数の反射については、観測強度を分割する必要はな

第 2 図 c^* 方向から見たゾノトライトの逆格子の双晶パターン。白丸と黒丸は各々双晶個体の右側(R), 左側(L)の逆格子点。 k が偶数の反射では双方の逆格子点は完全に一致、 k が奇数の逆格子点では完全に分離している

く, また k が奇数の反射については, 各々の逆格子点は完全に分離しているので, 双晶個体の一方の反射強度のみを観測すればよい. また双晶個体の体積比は未知であるが, これは k が偶数の反射と k が奇数の反射で各々独立にスケール因子を与えればよい. 吸収等による誤差を無視し得るなら, このスケール因子の比が体積比に相当する.

この様に, 天然の鉱物の結晶構造を解析しようとする時, X線解析用試料として良い結晶はほとんど皆双晶していて, 単結晶が手に入らないという例はしばしばある. 我々はホウ酸塩鉱物でも同様の経験をしている¹⁵⁾.

双晶^{16)~22)}, あるいは二種類以上の結晶が共存し²³⁾²⁴⁾, X線の回折線がオーバーラップしたままの結晶を用いても, 原理的には構造解析が可能であるが, むろん単結晶を用いる場合に比べ大きな不利はまぬがれ得ない.

ゾノトライトの場合は, 前述の様に特殊な対称が存在するので, 双晶であるにもかかわらず, 単結晶を用いた場合とほとんど同じ位の精度で構造解析を行う事が可能であった.

3. 複合多型

3.1 ゾノトライトの多型と水素の位置

ゾノトライトはその化学組成からも明らかな様に (OH) が単位胞中に 2 個存在する. この様な場合, どの酸素に水素が配位しているかを簡単に求める方法に Donnay-Allmann の方法²⁵⁾ がある. これは原理的には Pauling の規則の第 2 則 (電気的中性則²⁶⁾) によるものであり, 結合距離と静電結合の強さとの関係を経験式を用いて半定量的に求めたものである. これは単に (OH) を見出すためのみならず, 構造解析の結果が妥当なものであるかどうかの検証にも用いるのに便利である.

Donnay-Allmann の方法ではあらかじめ係数を決めるために結合距離の平均値と配位数をその都度与えなければならないが, 最小 2 乗法等により共通の係数を決めておき, その都度与える必要のない方法もある^{27)~30)}. 第 1 表にはゾノトライトの各酸素における静電結合の強さの総和を Donnay-Allmann の方法で求めた結果と, Brown-Shannon の方法²⁷⁾ で求めた結果を比較して示した. Brown-Shannon の方法ではあらかじめ共通の係数を最小 2 乗法で求めておくので, 陽イオンサイトに入っている陽イオンの占有率や価数が完全にわかって

第 1 表 静電結合の強さの総和 (ΣV)

	$\Sigma V^{(1)}$	$\Sigma V^{(2)}$
O (1)	2.02	2.14
O (2)	1.95	1.93
O (3)	1.90	1.77
O (4)	1.94	1.88
O (5)	2.07	2.06
O (6)	2.11	2.06
O (7)	1.96	1.90
O (8)	1.95	1.91
O (9)	2.07	2.13
O (10)		
= (OH)	1.07	1.11

(1) Donnay-Allmann の方法で計算

(2) Brown-Shannon の方法で計算

第 3 図 (001) 面上に投影したゾノトライトの結晶構造. 太線で囲まれた部分は構造単位 (proto-zonotrite), 構造単位同士は $1/4 b$ ずれている, 局対称の鏡面を太線で示す

いない様な時でも使用出来るという利点があるが、もしわかっているなら Donnay-Allmann の方法による方が比較的良好値を示す。

第3図はゾノトライトの結晶構造を(001)面上に投影したものであるが、図の太線で囲まれた部分がゾノトライトの多型における構造単位で局部対称の鏡面が存在する。構造単位のア軸方向への積み重なり方は $1/4b$ のずれによるが、この局部対称の鏡面の存在により、 $+1/4b$ のずれと $-1/4b$ のずれでは構造単位の接合面において、第一、第二近接の原子配置は共に変わらないという特徴がある。これは、ずれの方向を一から十へ変えたとき、変える前の構造とくらべてちょうど双晶の位置関係になるためである。

c軸方向についても、(OH) 同士の相対的位置関係を無視すれば、構造単位の接合面における第一近接の原子配置は、構造単位が $b/2$ ずれてもずれなくとも変わらない。したがってc軸方向にも多型が出現する事が可能となる。ただし、c軸方向の場合、構造単位の接合面における第二近接の原子配置は異なり、水素同士の相対的位置関係も異なる。この水素同士の相対的位置関係は構造単位が $b/2$ ずれるかずれないかによって第4図の(a)と(b)の二つのタイプがある。

第4図 (100) 面上に投影したゾノトライトの結晶構造。c軸方向への積み重なり方の二通りのタイプを示す。黒丸は(OH)を示す

Gard⁹⁾は電子線回折によるゾノトライトの多型の観察結果から、 c 軸方向の多型の出現頻度には、ゾノトライト結晶の生成条件(温度)に関連して有意の差が認められると報告し、その原因は(OH)同士の相対的配置の差にあるであろうと述べている。Gardの観察結果によれば、比較的低い温度で合成された試料の c 軸方向の周期は2倍、高い温度で合成された試料の c 軸方向の周期は1倍である。原理的には、1倍、2倍以外にも可能な周期は無限にあるが、実際に観察されたもののほとんどはその二種類であって、他はほとんど観察されなかったという事実は、 c 軸方向の周期は試料の合成温度に依存するという前記Gardの仮説が正しい事を示している様に思われるが、この点に関してはさらに多くの試料を調べる必要がある。

3.2 複合多型の表記法

従来知られている多型は一方向の周期のみが異なるもので、その記載には Ramsdell³¹⁾の方式がよく用いられる。これは積層のくりかえし周期を表わす数字と格子タイプを示すローマ字とを組合せたもので、例えば $6H$, $15R$ 等の様に示す。そしてそれら単位層の積層の仕方を示すには Zhdanov symbol³²⁾ がよく用いられている。このほかにも多くの表記法があるが、それらはいずれも一方向に周期の異なる多型を表記するためのもので、ゾノトライトの様に二方向に周期の異なる多型を表記するには新しい表記法が必要となる。前述の Gard⁹⁾は「 $LUVW$ 」なる方式を提案した。これは、 L はブラベ格子タイプ、 U, V, W は、各々 a^* , b^* , c^* 方向における並進周期を表わす。例えば逆空間において、 a^* 方向の周期を2倍にする様な所に新たな逆格子点を出現させる様な多型の場合、すなわち、 $h=1/2$ の所に新たな逆格子点が出る様な場合、 $U=2$ となる。この方式では、全ての多型はその基本の構造単位を記載する a, b, c 三本の結晶軸と同じ座標軸で記載される。すなわち、基本構造の単位格子の a, b, c 軸と方向は同じで、長さが各々 U 倍、 V 倍、 W 倍の単位格子をとる事になる。この Gard 方式は逆格子のパターンを記載するには簡単で便利である。電子線、X線等の回折パターンを記載するのに、そのパターンが、ある基準のパターン(基本構造の逆格子パターン)にくらべ a^* , b^* , c^* 方向の周期が各々何倍になるかを記述するわけである。

しかし、実際に Gard 方式を用いてみると、いくつかの問題がある。対象とする結晶の基本構造が直交単位格子を有し、その多型も全て直交単位格子をもつ場合は、逆格子軸の方向と実格子軸の方向が一致しているので混乱はない。Gard がゾノトライトの多型を記述した時、彼は Mamedov & Belov⁹⁾の単位格子を用いていた。Mamedov & Belov の単位格子は $\beta=90^\circ$ の単斜晶系格子で事実上直交格子であった。しかしゾノトライトの真の単位格子は直交格子ではない¹⁰⁾。ゾノトライトの多型相互間で共通なのは b 軸のみで、 a 軸、 c 軸の方向は多型毎に異なる。この様な場合、Gard の「 UVW 」は逆空間における見かけ上の並進周期を表わし、真の並進周期を直接的に表わしているわけではない。実際に用いてみると「 $LUVW$ 」から実格子の並進周期を知ろうとすると、結局逆格子パターンをもう一度描いてみる事になり、二度手間である。

そこで我々は、この「 UVW 」を実格子における並進周期を表わすものと変えれば、この混乱はさけられるであろうと考えた。対象とする結晶の単位格子が直交格子ならば Gard の方式そのままと全く同じ事であるが、直交格子でない場合にはこの方が解りやすい。可能な多型の種類数とその構造を系統的に導出する様な目的のためには、その多型の a, b, c 軸方向の周期、すなわち構造単位が何個で一周期を成すのかを知る必要がある。我々はそのため、

Gard 方式の「**UVW**」を各々逆格子軸に沿った並進周期ではなく、 a, b, c 実格子軸方向に構造単位が何個で一周期を成すかを表す数とする事に定義を変える事にした。これを「**LPQR**」とする。

ゾノトライトの多型における構造単位として Gard が考えたのは、 b 軸の長さが $1/2$ 、 a 軸の長さが 2 倍の pseudo-cell であったため、これを真の構造単位 (proto-xonotlite¹¹⁾) に基づく上記「**LPQR**」と比較すると、第 2 表のようになる。Gard 方式で $A122$ と表示されるものの a 軸方向の周期は構造単位が 2 個で一周期となり、 $F222$ は実は 1 個で一周期となる。すなわち $F222$ の a 軸方向の周期の方が $A122$ の a 軸方向の周期より短いという矛盾がある。これは Grad 方式が、共通の a^*, b^*, c^* 軸を用いて全ての多型を表示しようとするために起っている矛盾である。この事からも、多型の系統的導出という我々の目的のためには Grad の方式は適当ではない。

それでは、**LPQR** で周期を指定される多型の構造を表現する方法と、そのような構造型の可能な数等について次に述べる。

3.3 ゾノトライトの多型の系統的導出とその構造の表記法

ゾノトライトのように積層面が二方向にある場合には、先づ (100) 面における積層を考え、あらかじめ a 軸方向に周期の異なる何種類の多型が存在するかを知っておけば、次にその a 軸方向に種々の周期を有する層を (001) 面で積み重ねる事により全ての多型を導出し得るわけである。その際、その多型を表記する記号に要請される事は、その記号が

I a 軸および c 軸方向の並進周期

II 構造単位の積み重なり方

の二つを同時に表現し得るものでなければならない。

基本的な考え方としては、ゾノトライトの多型における構造単位は、層状構造ではなく柱状構造であるから、 a 軸方向、 c 軸方向の周期が 1 倍の、いわゆる基本構造と比較すると、種々の多型は、結局この柱状の構造単位 (コラム) が b 軸方向に $b/2$ だけずれるか、ずれない

第 2 表 Gard 方式 (**UVW**) と **LPQR** 方式の対応例

L U V W	L P Q R
<i>A</i> 1 2 2	<i>A</i> 2 1 2
<i>F</i> 2 2 2	<i>A</i> 1 1 2
<i>P</i> 1 2 1	<i>P</i> 2 1 1

表中同一行のものは同一の多型を示す

第 5 図 構造単位の $b/2$ のずれと a 軸方向の周期との関係。灰色の部分は $b/2$ ずれている。(a) 1 倍周期 (基本構造)。(b) 2 倍周期。(c) 1 倍周期 ((a) とは双晶の関係になる)

かだけで決まる．それはちょうど碁盤上に白石と黒石を置き，全てが白のときが基本構造，所々に黒石 ($b/2$ だけずれたものに相当) が混じっているものが多型と考えてよい．そうすると種々の多型の問題はこの碁盤上の白石と黒石の並べ方の問題に置きかえる事が出来る．

こうすると確かに考え方は簡単になるが，黒石と白石をただ並べて記しただけでは，先のⅡの要請は満してもⅠの要請は満していない．例えば， a 軸方向に「白黒白黒」の様に並べると，その周期は2倍ではなく実は1倍(第5図c)，「白白黒黒」の様なとき2倍(第5図b)，「白白黒白白黒」の様なとき3倍という具合に，白黒の並びの周期は真の周期を直接示しているわけではない．そのわけは，ゾノトライトの場合，基本構造が，実は構造単位が(100)面で $-b/4$ だけずれながら積み重なったものであるため，もしここに $b/2$ のずれが加わると $-b/4$ が $+b/4$ のずれに逆転したと同じ結果を与える．すなわち双晶の関係になるためである(第5図a, c)．これが，白黒の石の並びが直接に a 軸方向の周期を示さない理由である．(001) の積層の場合には，このような特殊な条件がないから，白石と黒石の並びは直接 c 軸方向の周期を示す．

したがって，二方向に周期の異なる多型を表記する方法としては，白石と黒石の方法はこの場合には適当でない．そこで第二の方法として，構造単位の b 軸方向へのずれを基本構造との相対位置で比較するのではなく，すぐ隣りとの相対位置で比較する事にする．すなわち積み重なり方が「同じ」か「異なる」かを問題にする．そうすれば，先の例の「白黒白黒」の並びは，常に異なる色が隣りに来るので，積み重なり方としては「同同同……」となり周期は1倍となり，実際の構造との対応がうまくいく．ちなみに，「白白黒黒」の場合は「同異同異……」となり2倍周期となるわけである．

実はこの考え方は Hägg's notation³⁹⁾ あるいは Zhdanov symbol³²⁾ の考え方と同じである．Hägg や Zhdanov の場合には一方向に周期の異なる多型を考察の対象としていたわけであるが，我々の場合には， a 軸方向と c 軸方向の二方向を同時に考えなければならない．そこで我々は次の様な表記法を考えた．すなわち，(100) 面での積み重なり方が基本構造のそれと「同じ」時「E」，「異なる」時「A」とする(第6図)．もし異なる仕方が二通り以上ある時は $A_1, A_2, \dots$ 等とする．また(001)面での積み重なり方が基本構造のそれと「同じ」時は「E」，「異なる」時「C」とする(第6図)．もし異なる仕方が二通り以上あるときは $C_1, C_2, \dots$ 等とする．また a 軸方向の積み重なり方が「異なり」かつ c 軸方向の積み重なり方も「異なる」場合を「AC」で表わす事にする(第6図)．そうすれば，自明の事ではあるが，

第6図 構造単位の a 軸， c 軸方向への積み重なり方．
四通りのタイプを模式的に示す

隣り合う仕方は、 E, A, C, AC の四通りの場合しかないから、ゾノトライトの全ての多型をこの E, A, C の記号で表現する事が出来る。第5図の例では (E) (第5図a), (A) (第5図c), (E, A) (第5図b) の様に表わされる。

この E, A, C は構造単位の積み重なり方を示す記号であるが、それはそのまま積層ベクトル (stacking vector) としての意味を有している。すなわち、構造単位 (ゾノトライトの場合には proto-xonotlite¹¹⁾) の単位格子の軸方向の並進ベクトルを a_p, b_p, c_p とすれば

$$E_a = a_p - \frac{1}{4} b_p$$

$$E_c = c_p$$

$$A = a_p + \frac{1}{4} b_p = E_a + \frac{1}{2} b_p$$

$$C = c_p + \frac{1}{2} b_p$$

の様な関係がある。積み重なり方を示す記号として用いるときは E_a と E_c は特に区別する必要はないから、添え字を省いて単に E とする。したがって、我々は E, A, C の記号から、ただちにその多型の単位格子の結晶軸の方向と長さを知る事が出来る。よって、この E, A, C の記号による表記法は先の I, II との要請の両方を満たしている。

例えば、 (E, A) で表わされる多型の場合、その a 軸方向の周期は

$$E + A = (a_p - \frac{1}{4} b_p) + (a_p + \frac{1}{4} b_p) = 2a_p$$

すなわち2倍周期であり、もしこの上に (E) で表わされる1倍周期のものを (001) 面を接合面として c 軸方向に積み重ねると(第7図)、その全体の周期は

$$A + A = E + E + b \text{ なる関係を利用して}$$

$$2(E + A) = (E + A) + (E + A)$$

$$= E + E + A + A$$

$$= E + E + E + E + b$$

$$= 4E + b = 4E$$

すなわち4倍周期である事がわかる。また c 軸方向の周期は当然2倍周期である。

つまり、 E, A は a 軸方向における積層ベクトルであるから、その和が第1の層と第2の層で等しくなるような最小の周期が a 軸方向の周期となる。これは層が三層以上あるときでも同様であり、また c 軸方向の周期に関しても同様に考えればよい。

ここで実際にゾノトライトの例について、その多型の種類と構造を求めてみる。先ずあらかじめ (100) 面における積み重なり方の種類数を求めるが、 a 軸方向での積み重なり方は E と A の2通りしかないから、この E と A の組合せの数を計算すればよい。

例えば4倍周期の場合、構造単位が4個続くうち A の積み重なり方を1回含むものの種類数は

$${}_4C_1$$

2回含むものの種類数は

$${}_4C_2$$

3回含むものは実は1回含むものと双晶の関係にあり構造としては同じものなので数えない。

第7図 ゾノトライト- $P412(E, A)$ なる層の上に (E) の層が重なり、全体として (E, A, C, AC) $(2E, 2C)$ の、 a 軸方向の周期が4倍、 c 軸方向の周期が2倍の構造となる

第3表 ゾノトライトの可能な多型の数
(N)と空間群

PQR	N	空間群
1 1 1	1	$P\bar{1}$
2 1 1	1	$P2/a$
3 1 1	1	$P\bar{1}$
4 1 1	2	$P\bar{1}, P2/a$
5 1 1	3	$3 \times P\bar{1}$
6 1 1	6	$3 \times P\bar{1}, 2 \times P2, P2/a$
1 1 2	2	$P\bar{1}, A\bar{1}$
2 1 2	2	$P2/a, A2/a$
3 1 2	2	$P\bar{1}, A\bar{1}$
4 1 2	4	$P\bar{1}, A\bar{1}, P2/a, A2/a$
5 1 2	6	$3 \times P\bar{1}, 3 \times A\bar{1}$
6 1 2	12	$3 \times P\bar{1}, 3 \times A\bar{1}, 2 \times P2, 2 \times A2, P2/a, A2/a$

表中 $3 \times P\bar{1}$ 等は $P\bar{1}$ のものが三通りある事を示す

また

$${}_4C_2$$

のなかには2倍周期のもの, すなわち構造単位が2個続くうちにAを1回含むものが入っているのを差し引き, 結局

$${}_4C_1 + {}_4C_2 - {}_2C_1$$

となる. さらに結晶構造を考える場合はどの構造単位に原点を置いてもよく, 可能な原点の位置は四通りあるから, 全体を4で割り

$$({}_4C_1 + {}_4C_2 - {}_2C_1)/4 = 2$$

となる. 他の場合も同様な要領で計算すればよい.

なお, この数え上げの問題に関しては, パターンの在庫式 (pattern inventory³⁴⁾) を用いて計算しても同様の結果を得る. 第3表に, 上記の方法で計算した, 可能な多型の数(N)とその空間群を $P=1\sim 6, R=1\sim 2$ の範囲で記した. 第4表には $P=1\sim 3, R=1\sim 2$ の範囲でその構造を示す.

さて今まで, ゾノトライトの多型の表記法に関して述べて来たが, ここでゾノトライトの多型の構造的特徴を, 構造単位の積み重なり方の面から見ると, 従来の多型と著しく異なる点がいくつかある. 従来の多型は層構造を基本構造として, その積み重なり方の変調によって多型が出現するのに対して, ゾノトライトの場合は, 基本となる構造が層構造ではなく, 柱状構造である点が大きな違いである. すなわち, 従来の多型は, 基本構造が層構造であるから層に平行な面内の二方向の軸周期は一定に保たれ, 残る一つの軸方向の周期が異なるのに対し, ゾノトライトの場合には, 基本となる構造が柱状構造(コラム)であるから, 保存されるのはコラムの伸長方向に平行な一つの結晶軸方向の周期のみで, 残る二つの軸方向の周期が異なるわけである.

さらに, ここで結晶学的に興味ある問題は, もし構造単位が層状構造でもなく, 柱状構造でもなく, 直方体の様な平行六面体である様なモデルを考えると, a, b, c 軸の三方向に周期

第4表 ゾノトライトの多型とその構造

型	空間群	構造
$P1111$	$P\bar{1}$	(E)
$P2111$	$P2/a$	(E, A)
$A1112$	$A\bar{1}$	(C)
$A2112$	$A2/a$	(C, AC)
$P2112$	$P2/a$	(E, AC) (A, C)
$P2122$	$P\bar{1}$	(E, C) (A, AC)
$P3111$	$P\bar{1}$	(E, E, A)
$P3112$	$P\bar{1}$	(C, C, AC)
$P3122$	$P\bar{1}$	(E, E, AC) (E, A, C)
$P3122$	$P\bar{1}$	(E, C, A) (A, AC, A)
$P3122$	$P\bar{1}$	(E, C, AC) (A, C, AC)

表中 (E, AC) 等は (E, AC) なる層に (A, C) なる層が (001) 面を接合面として積み重なる事を示す

の異なる多型も可能となる。全体の構造がこの平行六面体の構造単位の積み重ねから成る様なモデルを考えると、規則的に構造単位の向きを変える事により、 a, b, c 軸三方向の周期が長くなる様な、すなわち、 a, b, c 軸の三方向に周期の異なる多型も原理的には可能である。現実の結晶にその様なものが実在するか否かは別として、結晶学的には興味ある問題である。

4. 関連した問題

ゾノトライト ($6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) に化学組成のよく似た鉱物にヒレブランドイト (Hillebrandite, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、フォツシアジイト (Foshagite, $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 等がある。Mamedov & Belov はゾノトライトの結晶構造解析の結果見出された Si_6O_{17} 二重鎖 (xonotlite chain) が上記の鉱物にも存在するであろうと、その化学組成の類似性から推定し、結晶構造モデルを提案した。ヒレブランドイトに関する Mamedov & Belov のモデル³⁵⁾は、「Hillebrandite, $\text{Ca}_{12}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2(\text{OH})_4 \cdot 12\text{Ca}(\text{OH})_2$ は Xonotlite, $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ と Portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の (001) 面を接合面とした互層より成る」というもので、これはいわば混合層構造³⁶⁾であり、(001) 面の完全へき開と化学組成をうまく説明し得る様に思われるが、この鉱物の結晶構造はまだ決定されていない。その理由は、天然に産するヒレブランドイトの試料は、ほとんどは微細な結晶の集合体で、X線で構造解析を行うのに必要な大きさの単結晶を手に入れる事が困難なためである。

Mamedov & Belov はフォツシアジイトについても Si_6O_{17} 二重鎖の存在を推定し、その化学式を $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_6$ として結晶構造を提案した³⁷⁾が、Gard & Taylor による結晶構造解析の結果³⁸⁾構造中に Si_6O_{17} 二重鎖は存在せず、 Si_3O_9 単鎖より成る事が明らかとなった。すなわち、その化学式は Gard & Taylor の結果によれば $\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$ となる。Gard & Taylor はフォツシアジイトにもゾノトライトと同様に a 軸、 c 軸の二方向に周期の異なる多型が存在する可能性を指摘しているが、実際に見つかっているのは二種類のみである。

文 献

- 1) H. Baumhauer : Z. Krist, **50**, 33 (1912).
- 2) 定永両一 : 鉱物学雑誌 **4**, 1 (1959).
- 3) 定永両一 : 日本結晶学会誌 **5**, No. 2, 10 (1963).
- 4) R. Sadanaga and H. Takeda : Acta Cryst. **B 24**, 144 (1968).
- 5) H. Berman : in Ch. Palache, U. S. Geol. Surv. Prof. Paper **180**, 113 (1935).
- 6) Kh. S. Mamedov and N. V. Belov : Dokl. Acad. Nauk SSSR **107**, 615 (1955).
- 7) M. A. Peacock : Am. J. Sc., **30**, 495 (1935).
- 8) T. Ito : *X-ray Studies on Polymorphism*, Maruzen, Tokyo (1950).
- 9) J. A. Gard : Nature **211**, 1078 (1966).
- 10) 工藤康弘, 竹内慶夫 : 日本鉱物学会年会講演要旨集, 78 (1975).
- 11) Y. Kudoh and Y. Takéuchi : Mineral. Journ. **9**, 349 (1979).
- 12) A. Kato and S. Matsubara : Intern. Miner. Assoc. Ninth General Meeting, Berlin-Regensburg, Abstract, 96 (1974).
- 13) G. Friedel : *Leçons de Cristallographie*. Paris : Berger-Levrault (1926).
- 14) R. W. Gahn : Advances in Physics, **3**, 363 (1954).
- 15) Y. Takéuchi and Y. Kudoh : Amer. Mineral, **60**, 273 (1975).

- 16) A. Zalkin, J. D. Forrester and D. H. Templeton : Acta Cryst. **17**, 1408 (1964).
- 17) C. T. Grainger : Acta Cryst. **A 25**, 427 (1969).
- 18) C. T. Grainger and J. F. McConnell : Acta Cryst. **B 25**, 1962 (1969).
- 19) C. T. Grainger and J. F. McConnell : Acta Cryst. **A 25**, 422 (1969).
- 20) C. Sabelli : Acta Cryst. **B 25**, 2231 (1969).
- 21) K. K. Wu and I. D. Brown : Acta Cryst. **B 29**, 2009 (1973).
- 22) M. Catti and G. Ferraris : Acta Cryst. **A 32**, 163 (1976).
- 23) W. C. Hamilton and J. A. Ibers : Acta Cryst. **16**, 1209 (1963).
- 24) S. T. Freer and J. Kraut : Acta Cryst. **19**, 992 (1965).
- 25) G. Donnay and R. Allmann : Amer. Mineral, **55**, 1003 (1970).
- 26) L. Pauling : *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed., Cornell Univ. Press (1960).
- 27) I. D. Brown and R. D. Shannon : Acta Cryst. **A 29**, 266 (1973).
- 28) Y. A. Pyatenko : Soviet. Physics Cryst. **17**, 677 (1973).
- 29) G. Ferraris and M. Catti : Acta Cryst. **B 29**, 2006 (1973).
- 30) I. D. Brown and K. K. Wu : Acta Cryst. **B 32**, 1957 (1976).
- 31) L. S. Ramsdell : Amer. Mineral. **32**, 64 (1947).
- 32) G. S. Zhdanov : Compt. Rend Acad. Sci. URSS **48**, 43 (1945).
- 33) G. Hägg : Arkiv. För Kemi, Mineralogi Och Geolgi **16 B**, 1 (1943).
- 34) C. L. Liu : *Introduction to Combination Mathematics*, McGraw-Hill, Inc., New York (1968).
(伊理正夫, 伊理由美 共訳 : 組合せ数学入門 I , 共立全書 (1972)).
- 35) Kh. S. Mamedov and N. V. Belov : Dokl. Akad. Nauk. SSSR **123**, 741 (1958).
- 36) J. W. Gruner : Amer. Mineral ., **19**, 557 (1934).
- 37) Kh. S. Mamedov and N. V. Belov : Dokl. Akad. Nauk. SSSR **121**, 901 (1958).
- 38) J. A. Gard and H. F. W. Taylor : Acta Cryst. **13**, 785 (1960).