

X線ディフракトメーターによる格子常数の決定一ば ら輝石の例

桃井, 斉
九州大学理学部

<https://doi.org/10.15017/4706224>

出版情報：九州大学理学部研究報告. 地質学之部. 9 (1), pp. 59-65, 1969-03-15. 九州大学理学部
バージョン：
権利関係：

X線ディフラクトメーターによる 格子常数の決定 — ばら輝石の例

桃 井 齊

Determination of lattice constants by X-ray diffractometer,
with an example applied to rhodonite

By

Hitoshi Momoi

(Abstract)

Computation methods of lattice constants by the least square method were developed and applied to the diffractometer powder data of a triclinic crystal. Indexing was simultaneously tried in the iterative calculation. In the case of the diffractometer data corrected by an internal standard, systematic errors may be negligibly small, but there still remains an error term of $K \sin 2\theta$ in the observation equations, which has been taken into account for the calculation.

Data for seven rhodonites were computed with this method using an OKITAC 5090 H Algol code. The results reveal that the a_c value of rhodonite increases with increasing calcium content.

1. 緒 言

X線粉末データから最小二乗法により格子常数を決定する方法は、COHEN (1936 a) により系統誤差函数を導入することによって確立された。HESS (1951) は重さの因子を θ の函数として計算を行い精度を向上させた。これらの方法はいずれもカメラ法のデータを使用し対称性の高い結晶に適用された。HESS の方法は各種の系統誤差を同時に考慮したり、対称性の低い結晶系まで拡張するのに便利である。しかし多元連立方程式の数値解法の困難さから当然つぎに電子計算機による計算が試みられた。すなわち、VOGEL and KEMPTER (1961) は実際の計算例をかかげ、重さの因子をさらに解析的に考察し、斜方および六方晶系までこの方法を拡張した。彼等は始めてディフラクトメーターによるデータ処理も行ったが、24例中の1例であり、カメラ法によるデータ以上の精度がえられなかつ

たためか、詳しい議論はなされていない。現在、カメラよりもディフラクトメーターの方が広く普及しているにもかかわらず、X線粉末データ処理の問題にはなお多くの検討すべき点があるように思われる。

ばら輝石は三斜晶系に属し複雑な結晶構造を有するが、その精密な構造解析まで完成している (PEACOR and NIIZEKI, 1963)。しかし、X線粉末データの諸性質は十分に理解されていない。本文はばら輝石を例とし、従来の計算方法を三斜晶系に拡張し、ディフラクトメーターのデータを使用して格子常数の計算を行った。計算には九州大学中央計数施設の電子計算機 OKITAC-5090H を使用した。

謝辞：まず永年にわたり鉱物学・鉱床学について懇切なる御指導を給わった吉村豊文教授に心より感謝の意を表したい。また本報文の有益な御批判と討論をいただいた白水晴雄教授・島田允堯氏に、化学分析をいただいた石橋澄氏にあわせて謝意を表する。なお、本研究の一部に文部省科学研究費を使用した。

2. X線粉末データ

近年における鉱物の記載中に現われるX線粉末データは、ディフラクトメーターを使用し、 2θ で $4^\circ \sim 90^\circ$ の範囲を取扱っているものが多い。これは 90° 付近より高角度側では回折線の強度が弱くなることに原因すると思われるが、鉱物の同定にはこの範囲で充分である。従ってこのようなデータを使用して格子常数を計算することにした。また格子常数の計算には粉末データの指数付けが完成していることが条件である。対称性の高い鉱物では、比較的容易に高角度側まで指数付けが可能であるが、対称性が低くなるにつれて、また 2θ が大きくなるにつれて困難となる。計算に使用する回折線の数が少ないと、指数付けの間違いはとくに大きな誤差の原因になる。そこで出来るだけ多くの回折線を用いれば、間違った指数の回折線も増加するが、正しいものも増加すると考えて、多少の間違いは繰返し計算の途中で自動的に除去すればよい。

上記の 2θ 範囲で、出来るだけ多くの回折線を使用する場合、どの程度の有効数字が得られるがにつき問題となる。単斜・三斜晶系のように格子角が含まれる時には計算が複雑になるが、対称性の高いものでは $\Delta d/d = \Delta a/a$ となり、格子面間隔(d)と格子常数(a)の精度は大体似た値が得られるであろう。そこで 2θ の読取り誤差 $\Delta 2\theta$ と Δd の関係を図示すると第1図のようになる。計算式は次のとおりである。

$$\Delta 2\theta = -4 \sin^2 \theta \cdot \lambda c / \Delta d \cos \theta$$

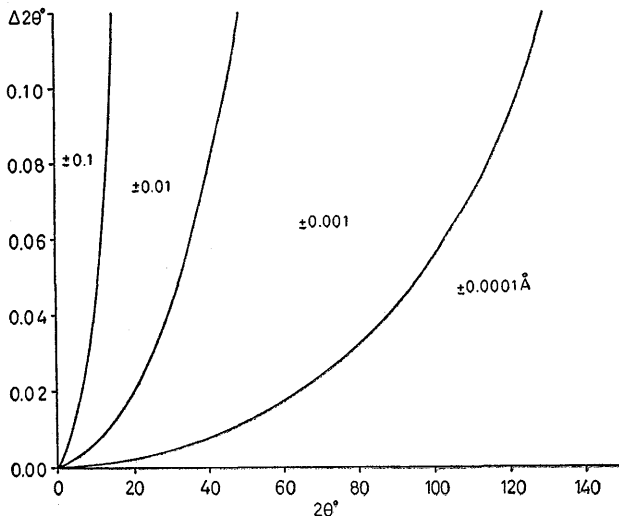


Fig. 1 Relation of the error in diffraction angle to d-spacing. Curves show $\Delta d = 0.05, 0.005,$ and 0.0005 \AA .

X線の波長(λ)をFeとして、 Δd を0.05, 0.005, 0.0005 Åとした場合について計算した。この図で分るように、 $15 \sim 90^\circ$ の間の回折線を使用し、 0.01° の読取り誤差であれば、計算によって得られる格子常数は多分0.001 Å程度の精度になるであろう。この程度の有効数字が得られれば、結晶化学的議論が充分に行えるものと考えられる。

3. 計算方法とプログラム

計算方法はすでに開発されている最小二乗法のプログラムを三斜晶系まで拡大して行った。観測方程式は次のとおりである。

$$Q_i = \sum_e H_{ie} A_e \quad (i=1, 2, \dots, N)$$

Q_i は $4 \sin^2 \theta / \lambda^2$, H_{ie} は $h_i^2, k_i^2, l_i^2, k_i l_i, l_i h_i, h_i k_i, \delta(\theta)$ とし、 A_e は $a^{*2}, b^{*2}, c^{*2}, 2b^*c^* \cos \alpha^*, 2c^*a^* \cos \beta^*, 2a^*b^* \cos \gamma^*$, K である。 $K\delta(\theta)$ は系統誤差函数である。

プログラムはAlgolを使用し、入力1) X線の波長, 2) 結晶系, 3) 系統誤差函数の指定, 4) 重さの指定, 5) 繰返し計算の数, 6) 異なるデータの有無, 7) 観測された回折線の h, k, l, P (重さ), 2θ である。

出力は第1表に示すとおりで、1) 各回折線の $h, k, l, P, 2\theta, d, Q$ を計算値とともに印刷し、2) 逆格子常数とパラメーター(A_e), 3) 系統誤差函数の係数とそれらの標準偏差である。

4. 誤差と重さ

最小二乗法による計算では、系統誤差の函数と、観測値の重さをどのように決定するかによって結果が異なってくる。そこでX線ディフラクトメーターの場合について考察を行ってみたい。

a) 系統誤差

X線ディフラクトメーターによる粉末データの誤差についてはあまり議論がなされていない。Klug and Alexander (1954, p. 243-257)の教科書は最良の手引きと思われるので、これに従って前述の条件($10^\circ < 2\theta < 90^\circ, \Delta 2\theta = 0.01^\circ$)を満足させるにはどのような補正が必要かを考察してしよう。まず実際の読取り誤差は偶然誤差に入り、他の原因によって生ずる偶然誤差と

Table 1 An example of the computation of lattice constants by rhodonite from the Yanagaso mine, Yamaguchi Prefecture
ER: $K\sin 2\theta$, DQ: $Q_{obs.} - Q_{calc.}$, CYCLE: times of iteration.

H	K	L	I	P	2θ	d	$Q_{obs.}$	$Q_{calc.}$	ER	DQ
1	1	0	23	1	15.63	7.12	0.019705	0.019758	69	-52
0	0	1	5	1	16.71	6.66	0.022503	0.022525	73	-22
1	1	1	8	1	23.43	4.771	0.043938	0.043989	102	-50
1	2	1	4	1	27.16	4.125	0.058759	0.058829	117	-69
1	3	0	3	1	29.38	3.820	0.068537	0.068655	125	-117
2	1	0	3	1	29.40	3.817	0.068629	0.068731	125	-101
2	0	0	3	1	30.50	3.683	0.073736	0.074060	130	-323
2	2	0	75	3	31.54	3.564	0.078721	0.078890	134	-168
2	1	1	3	1	33.00	3.411	0.085971	0.086064	139	-93
2	0	1	15	3	33.73	3.339	0.089705	0.089756	142	-51
0	1	2	5	1	34.61	3.256	0.094301	0.094415	145	-113
2	1	0	5	1	34.63	3.255	0.094407	0.094877	145	-469
1	0	2	20	3	35.99	3.135	0.101718	0.101670	150	47
2	2	0	33	3	36.50	3.093	0.104522	0.104535	152	-12
2	2	1	-	1	-	-	-	0.104854	152	-331
1	1	2	50	3	38.04	2.972	0.113196	0.113146	157	49
1	4	0	18	3	38.58	2.932	0.116309	0.116323	159	-14
1	2	2	5	2	40.29	2.813	0.126411	0.126563	165	-151
2	3	1	8	2	40.71	2.785	0.128948	0.128859	167	89
2	2	0	12	2	41.07	2.761	0.131140	0.131176	168	-36
1	4	1	4	2	42.84	2.652	0.142145	0.141952	174	193
2	1	2	8	1	43.76	2.599	0.148013	0.148325	177	-311
3	1	0	3	2	44.75	2.545	0.154439	0.154666	180	-227
3	2	0	15	2	45.31	2.515	0.158124	0.158287	182	-163
1	2	2	2	0	46.54	2.451	0.166342	0.165802	186	539
3	3	0	8	3	48.18	2.373	0.177562	0.177391	190	170
3	1	1	2	1	49.37	2.319	0.185887	0.185647	194	239
3	1	0	2	0	50.58	2.267	0.194504	0.193873	197	630
2	5	0	10	1	51.66	2.2231	0.202323	0.202265	200	58
1	0	3	14	1	52.79	2.1789	0.210630	0.210596	204	34
0	1	3	3	1	53.43	2.1547	0.215391	0.214914	205	476
2	5	1	8	2	54.47	2.1166	0.223211	0.223308	208	-96
3	1	1	3	1	55.17	2.0918	0.228533	0.228125	210	407
3	2	2	3	1	55.95	2.0650	0.234516	0.234366	212	149
2	1	3	3	1	58.63	1.9784	0.255487	0.255491	218	-4
3	5	0	2	0	59.38	1.9557	0.261466	0.262039	220	-573
4	3	2	8	3	61.42	1.8967	0.277962	0.277714	224	248
4	3	0	7	1	62.58	1.8651	0.287488	0.287211	227	276
2	0	3	2	0	63.50	1.8408	0.295115	0.296523	229	-1408
2	3	2	-	0	-	-	-	0.296150	229	-1035
3	2	2	4	1	64.08	1.8259	0.299954	0.299670	230	284
3	1	2	2	1	65.00	1.8028	0.307680	0.307289	232	391
4	3	1	2	1	66.24	1.7728	0.318184	0.318295	234	-110
1	6	0	5	0	68.46	1.7220	0.337238	0.336477	238	760
3	5	2	10	1	69.72	1.6947	0.348185	0.347927	240	257
3	4	3	-	0	-	-	-	0.347123	240	1062
3	2	1	2	1	69.93	1.6903	0.350018	0.350366	240	-347
3	3	2	2	1	70.48	1.6788	0.354831	0.354692	241	138
0	1	4	14	2	71.16	1.6648	0.360805	0.360653	242	151
1	5	3	2	1	71.93	1.6494	0.367598	0.367181	243	416
1	6	1	2	0	72.64	1.6354	0.373888	0.372138	244	1749
4	1	2	2	0	74.16	1.6065	0.387435	0.389292	246	-1856
4	3	3	2	0	74.96	1.5919	0.394607	0.395234	247	-626
3	2	3	5	1	75.34	1.5850	0.398024	0.398519	247	-495
0	3	3	3	0	76.74	1.5605	0.410660	0.409471	249	1188
4	0	2	2	0	76.84	1.5588	0.411565	0.412846	249	-1280
3	2	2	2	1	77.52	1.5472	0.417732	0.418061	250	-329
4	6	1	5	0	79.65	1.5125	0.437149	0.436518	251	631
3	5	3	5	1	81.94	1.4774	0.458172	0.458228	253	-55
5	0	0	8	0	82.18	1.4738	0.460383	0.462518	253	-1934
2	1	4	15	3	85.12	1.4321	0.487556	0.487823	255	-267
5	4	1	3	1	85.20	1.4310	0.488297	0.488320	255	-22

Fe K α $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$
Cycle = 5

Normal cell	Reverse cell	Parameter
a 7.664424	a* 0.135951	0.000018
b 11.827207	b* 0.087966	0.000020
c 6.702706	c* 0.149837	0.000021
α 92.355594	α^* 86.440556	0.016362
β 93.947861	β^* 85.235636	0.012779
γ 103.627000	γ^* 74.152275	0.019770
V 582.6181	V* 0.00171639	0.0000024

Systematic error K= 0.000256 0.000135
Standard deviation σ_r 0.039386 σ_θ 0.003129 σ_ϕ 0.0002743

Total reflection 62
Used reflection 48

もに、最小二乗法はこの誤差の最小値を与えてくれるはずである。回折角に与える系統誤差は、ALEXANDERによればつぎの3つが重要である。(1)偏心誤差、(2)平板試料による誤差、(3)試料の吸収による誤差である。

吸収による誤差は上記の 2θ 範囲では、 $\Delta\theta = \sin \theta / 4\mu R$ に近似できる。 μ は線吸収係数、 R はゴニオメーターの半径 (通常の装置では 170mm) である。普通の珪酸塩では μ の値が 10^2 程度またはそれより大きいことを考えれば、 $\Delta 2\theta$ が $\pm 0.01^\circ$ 程度の実験では考慮しなくてよい。

平板試料による誤差は 2θ が 90° より低角度側で、全試料面をX線が照射する場合には、試料の幅を A 、ゴニオメーターの半径を R とすれば $\Delta\theta = -A^2 \sin 2\theta / 24R^2$ となる。また 2θ が増加すると試料面は発散スリット角によって制限をうけて、 $\Delta\theta = -\epsilon^2 \cot \theta / 12$ となる。 ϵ は発散スリット角。両者の函数形を見て最大の誤差を生ずるのは、ちょうどX線が全試料面を照射する時である。今発散スリットの 4° 、 2° 、 1° を使用する時は、 $\Delta\theta$ が約 0.03、0.02、0.01° となり、この補正の必要なことがわかる。この関係を第2図に示す。しかし、発散スリットが $1/2^\circ$ 以下の時は、 $\Delta 2\theta$ が 0.01° 以下となる。そこで注意して実験を行えばこの誤差も省略できる。

偏心誤差はもっとも重要である。単に機械の工作や

調整によって生ずるばかりでなく、試料面の状態によって大きく影響するものである。実際に標準試料を用いて実験をすれば、 $0.02 \sim 0.06 \text{ mm}$ 程度の偏心は容易に検出できる。そこで第2図に $\Delta 2\theta$ との関係を示した。 $\Delta\theta = -S \cdot \cos \theta / R$ 。 S : 偏心距離 mm、 R : ゴニオメーター半径。しかし、内部標準法を使用し、標準試料の格子常数の精度までを目標とするならば、この項も除外できる。この内部標準法の際には、前記の平板試料による誤差も同時に除去できる点で好都合である。ただこの補正を行う際に特に注意したいのは、よく使用されるシリコンや石英では低角度側の反射数が少ないので、第2図の曲線に従って補正するのが望ましい。

以上の系統誤差以外に今回の実験でもう1つの補正が必要ながわかった。記録紙上の角度マークと試料回転角・計数管回転角間相互の調整誤差で、これは規則的な $\Delta\theta$ 、すなわち常数の形で入ってくる。これも内部標準法で除去できそうである。しかし、今回実験を行ったばら輝石のような物質では非常に多くの弱い回折線があり、石英では回折線が重なる度合いが多い。そこでシリコンを標準物質として使用したが、 2θ $10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲では、3本の回折線しか得られず、 2θ の補正もこの3点で行うことになった。この場合、第2図の補正曲線を使用しても曲線の引き方に上下移動が

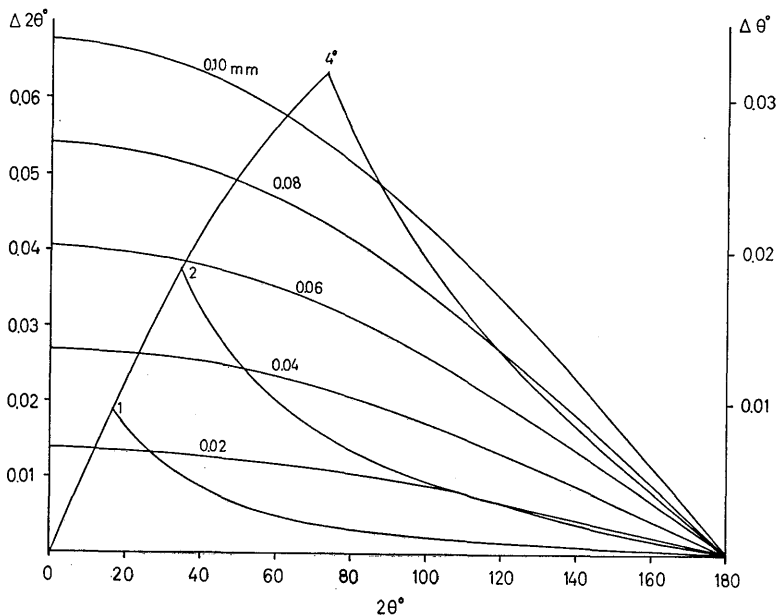


Fig. 2 Relations of the errors by eccentricity and flat specimen to diffraction angle

でき、前述の常数項の補正が必要となった。すなわち内部標準法の採否にかかわらず、この項の補正は有効であると考えられる。しかし、カメラ法ではこのような誤差は生じない筈である。したがって、今回の最小二乗法による格子常数の計算では、次のような系統誤差函数を考慮した。

$$\delta(\theta) = K \cdot \sin 2\theta$$

$$\delta(\theta) = K_1 \cdot \sin 2\theta + K_2 \cdot \sin 2\theta \cdot \cos \theta \quad (\text{偏心誤差を含む場合})$$

b) 重さ

重さの取扱いは、系統誤差函数の選択と同様に、とくに繰返し計算の場合には重要である。Hess (1951) が提唱したように各観測値の分散の逆数 ($1/\sigma_i^2$) をその重さとする方法は、Vogel and Kempter (1961) によって再び強調された。しかし、これはいずれも試料の対称性が高い、いいかえれば指数付けが正しく行えて、背面反射も明瞭な場合である。指数付けの困難な低対称性結晶のディフラクトメーターでは、Cohen (1936 b) がすでに指摘したように、高角度側では格子計算に都合のよい1組の反射をえらび出すことは困難である。今回は指数付けのあいまいさ、回折線の形(回折強度が弱いということとは違う)、回折線の重なり

の有無等を考慮して、1~3の整数で重さを与えた。

指数付けの不完全な回折角の重さを0とする時は、格子常数の計算にはもちろん無関係である。これを計算された Q 値と比較することにより、面指数の間違いか、 2θ の測定誤差か、回折線の重なりによる誤差かを判定する手掛りを与えてくれる。そこで繰返し計算ごとにつぎのような重さの変更を行った。重さ0の回折線であるにもかかわらず計算とよく一致する場合には重さを1に変え、1よりも大きい重さの回折線で大きな誤差を生じた時には1を減じた。したがって指数付けのあいまいなものは、その回折角に近い可能性のある面指数を何ヶかえらび、同一の回折角で重さを0として計算させれば、計算終了時には指数付けを行っていることになる。この規準、すなわち Q の最大誤差を一応0.0005として計算した。この誤差の幅を、Q の標準偏差の2または3倍にとることの良否は、重さに分散を導入した場合ともに現在検討中である。

5. ばら輝石の格子常数

ばら輝石のX線粉末データは、まだ指数付けが完成していないので、Peacor and Niizeki (1963) の結晶構造解析における構造因子の値を参考にして大体の指

Table 2 Lattice constants and standard deviations of rhodonites

No.	S-4	55	58	52	48	79	64
Locality	Synthetics	Taguchi	Zomeki	Hata	Yanagaso	Fujii	Hsihutsun
Ca mol. %	0	3.5	6.0	10.0	13.2	14.7	15.0
Fe	0	3.2	1.3	12.0	4.0	2.7	3.4
Mg	0	1.7	2.5	5.6	7.7	4.2	7.3
aÅ	7.6112 0.0016	7.6228 0.0017	7.6518 0.0020	7.6405 0.0024	7.6644 0.0019	7.6803 0.0018	7.6751 0.0016
bÅ	11.8315 0.0032	11.8399 0.0035	11.8435 0.0045	11.8311 0.0057	11.8272 0.0040	11.8394 0.0030	11.8215 0.0031
cÅ	6.6981 0.0012	6.6963 0.0011	6.7127 0.0016	6.6885 0.0015	6.7027 0.0012	6.7158 0.0012	6.7057 0.0010
α°	92.601 0.023	92.593 0.020	92.675 0.035	92.546 0.033	93.356 0.022	92.360 0.022	92.372 0.017
β°	94.406 0.018	94.284 0.018	94.096 0.025	93.067 0.026	93.948 0.019	93.971 0.020	93.861 0.016
γ°	105.678 0.014	105.641 0.015	105.643 0.019	105.533 0.029	105.627 0.019	105.651 0.015	105.667 0.014
K	-0.00073 0.00013	-0.00022 0.00013	0.00046 0.00015	0.00007 0.00016	0.00026 0.00014	-0.00018 0.00021	-0.00013 0.00012
VÅ ³	577.64 0.07	579.02 0.08	582.93 0.13	579.80 0.12	582.62 0.08	585.48 0.05	583.36 0.07
σ_Q	0.00025	0.00024	0.00027	0.00028	0.00027	0.00027	0.00024
No. of reflect.	45	44	38	37	48	46	49

数付けを行なった。次に前記のプログラムを使用し、格子常数の計算と指数付けのあてはめとの繰返し計算を行った。構造因子の値が 50 以上の回折線では大部分が粉末データと一致するが、高角度側では必ずしも一致しない。粉末ディフラクトメーター法の場合、ばら輝石の劈開による方位性は構造因子との対応を一層困難にしている。指数付けの結果は第 1 表中に示されている。今回のように、できるだけ化学組成の異なる試料を同時に利用する時は、かなりの精度で指数付けが可能である。

格子常数の計算結果を第 2 表に示す。シリコンを内部標準として使用し、測定条件は、FeK α , 30KV, 10 mA, フィルターなし、走査速度 1/2~1/4 deg/min, スリット 1°-0.4 mm-1°, 1/2°-0.4 mm-1/2°である。2 θ 15°-85°の範囲で、約 50~60 ケの回折線を利用して計算を行った。繰返し計算の結果は 45~49 ケの線が残った。この数は格子常数の計算に使用した数であり、第 2 表の下段に示した。

第 2 表中、S-4 は常圧下で 1100 °C で合成したもので純粋な MnSiO₃ の化学組成を有する。No. 67 は

福井県藤井鉾山産の試料で、化学分析は石橋澄によって行われた。分析結果を第 3 表に示す*。この 2 つの試料を除いた他のばら輝石の鉱物学的諸性質についてはすでに報告した (Momoi, 1964)。

化学組成中とくに Ca 量との関係を第 3 図に示した。この図より、ばら輝石の格子常数と Ca 量との間には密接な関係がある。すなわち Ca 量の増加とともに a 軸方向の格子の増加は著しい。格子角の α と β が僅かではあるが減少しているほか、他の格子常数の変化がほとんど認められないのは興味深い。畑鉾山産 (No. 52) は他とほぼ同数の回折線を入力としたにもかかわらず、他のばら輝石に比べて平均の曲線よりかなりずれている。しかし、標準偏差が大きく、ばらつきを 3σ までとれば他のばら輝石との区別は困難である。この原因については検討中である。蔵目木鉾山産 (No. 58) は標準偏差を考慮しても、明らかに他のばら輝石と異なる。Ca 量に比して大きな a 軸と体積をもっているのは、ばら輝石の生成以後、天然で加熱膨張しているのかも知れない。

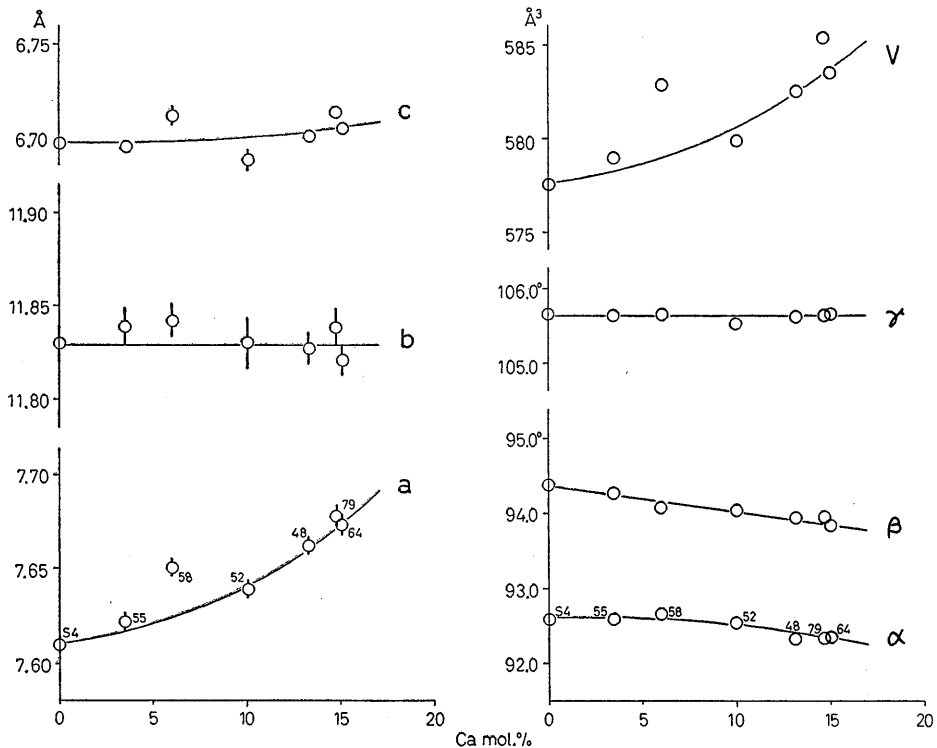


Fig. 3 Relations of the lattice constants to calcium contents of rhodonite. The length of vertical line shows 3σ .

* Momoi (1964) No. 109 と同一試料。

Table 3 Chemical composition of rhodonite from the Fujii mine, Fukui Prefecture.

Wt. %		Atomic ratio 0=30.000	
SiO ₂	46.41	Si	9.928
TiO ₂	0.02	Ti	0.004
Al ₂ O ₃	0.24	Al	0.062
Fe ₂ O ₃	0.23	Fe ³⁺	0.036
FeO	1.52	Fe ²⁺	0.273
MnO	43.27	Mn	7.841
MgO	1.32	Mg	0.420
CaO	6.32	Ca	1.449
Na ₂ O	0.02	Na	0.008
K ₂ O	0.03	K	0.008
H ₂ O+	0.11		
H ₂ O-	0.11	Analyst K. Ishibashi	1967
P ₂ O ₅	0.01		
Total	99.62		

6. 結 語

最小二乗法を用いてX線粉末データから格子常数を決定する方法は、従来等軸~斜方晶系の結晶について、行なわれている。これを三斜晶系まで拡張し、特にディフラクトメーターのデータによって計算する際に生ずる問題点と計算方法について議論した。(1)指数付けの不確かなものは、重さを0として入力に与え、計算値との比較を行いながら繰返し計算をさせるプログラムを作り、X線粉末データの指数付けを同時に試みた。(2)X線ディフラクトメーターを使用し、内部標準物質により修正された粉末データにおいても系統誤差

を生ずる。その誤差は観測方程式の中では $K \sin 2\theta$ (Kは1組の粉末データでは常数)となる。

ばら輝石を用いて計算した結果は満足すべきものであり、その格子常数中とくに a_c だけがCaの含有量とともに著しく増加することを明らかにした。

引 用 文 献

- COHEN, M. U. (1936a): The elimination of systematic errors in powder photographs. *Z. Kristal.*, **94**, 288-298.
- COHEN, M. U. (1936b): The calculation of precise lattice constants from X-ray powder photographs. *Z. Kristal.*, **94**, 306-310.
- HESS, J. B. (1951): A modification of the Cohen procedure for computing precision lattice constants from powder data. *Acta Cryst.*, **4**, 209-215.
- KLUG, H. P. and ALEXANDER, L. E. (1954): *X-ray diffraction procedures*. 716p., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- MOMOI, Hitoshi (1964): Mineralogical study of rhodonites in Japan, with special reference to contact metamorphism. *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ.*, [D], **15**, (1), 39-63.
- PEACOR, D. R. and NIIZEKI, Nobukazu (1963): The redetermination and refinement of the crystal structure of rhodonite, (Mn, Ca) SiO₃. *Z. Kristal.*, **110**, 98-116.
- VOGEL, R. E. and KEMPTER, C. P. (1961): A mathematical technique for the precision determination of lattice parameters. *Acta Crystal.*, **14**, 1130-1134.