九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

X線ディフラクトメーターによる格子常数の決定ーば 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 斉

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

By

Hitoshi Momor

(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_{\circ} value of rhodonite increases with increasing calcium content.

1. 緒 言

X線粉末データー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 0 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 すなわち, Vogel and による計算が試みられた。 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。彼等は始めてデイフラクトメー 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っ

たためか,詳しい議論はなされていない。現在,カメ ラよりもデイ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線粉末データ処理的問題にはな 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 (Рысов and Nилеки, 1963)。しかし、X線粉末データの諸性 質は充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、デイフラク 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 OK-ITAC-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,化学分析をし て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線粉末データー

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,デイフラクトメーターを使用し, 20 で 4°~ 90°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 20 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 は繰返えし計算の途中で自動的に除去すればよい。

上記の 2 θ 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つぎに問 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 (v) の精度は 大体似た値が得られるであろう。そこで 2 θ 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。

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





X線の波長 (λ) を Fe として, Δd を 0.05, 0.005, 0.0005Åとした場合について計算した。この図で分る ように, 15~90°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 0.001Å 程度の精度になるであうろ。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。

 $Q_i = \sum H_{ie} A_e \qquad (n = 1, 2, \dots, N)$

 $Qi \ \mathrm{d} \ 4 \ \sin^2 \theta / \lambda^2$, $H_{ie} \ \mathrm{d} \ h_i^2$, k_i^2 , l_i^2 , $k_i l_i$, $l_i h_i$, $h_i k_i$, $\delta(\theta) \ \mathrm{d} \mathrm{d}$, $A_e \ \mathrm{d} \ a^{*2}$, b^{*2} , c^{*2} , $2b^*c^* \ \cos a^*$, $2c^*a^* \cos \beta^*$, $2a^*b^* \cos \gamma^*$, $K \ cbso$, $K\delta(\theta) \ \mathrm{d} \mathrm{K}$ 統誤差函数である。

プログラムは Algol を使用し,入力は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) 繰返えし計算の数,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),20 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, 20, d, Q を計算値とともに印刷し,2)正逆格 子常数とパラメーター (Ae),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° $<20<90^\circ$, $d2\theta = 0.01^\circ$)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と

Table 1An example of the computation of lattice constants by rhodonite
from the Yanagaso mine, Yamaguchi Prefecture
ER: Ksin20, DQ: Qobs. -Q calc., CYCLE: times of iteration.

_								
<u>HKL</u>	I	P	20	d	Qobs.	Qcal,	ER	DQ
1 1 0	23	1	15.63	7.12	0.019705	0.019758	69	-52
001	5	1	16.71	6.66	0.022503	0.022525	73	-22
$\frac{1}{1}$	8	1	23.43	4.771	0.043938	0.043989	102	-50
1 2 1	4	1	29 38	3 820	0.068537	0.068655	125	-09
210	3	i	29.40	3.817	0.068629	0.068731	125	-101
200	3	1	30,50	3,683	0.073736	0.074060	130	-323
220	75	3	31.54	3.564	0.078721	0.078890	134	-168
211	.3	1	33.00	3.411	0.085971	0.086064	139	-93
201	15	3	33.13	3.339	0.089705	0.089756	142	-51
012	5	1	34.61	3.256	0.094301	0.094415	145	-113
210	5	1	54.65	3.255 z 1zr	0.094407	0.094877	145	÷469
230	33	3	36.50	3.093	0.104522	0.104535	152	-12
2 2 1	-	í	-	-	-	0.104854	1 52	-331
112	50	3	38.04	2.972	0.113196	0.113146	157	49
140	18	3	38,58	2,932	0,116309	0.116323	159	-14
122	5	2	40.29	2,019	0 128948	0 128859	167	= 151
220	12	2	41.07	2.761	0.131140	0.131176	168	-36
7 4 1		2	10 91	2 6 5 2	0 140145	0 1/1052	174	107
212	4	1	42.04	2,599	0.148013	0.148325	177	-311
310	3	2	44.75	2,545	0.154439	0.154666	180	-227
320	15	2	45.31	2,515	0.158124	0.158287	182	-163
122	2	0	46.54	2.451	0.166342	0.165802	186	539
330	8	3	48.18	2.373	0.177562	0.177391	190	170
310	2	0	49.27	2 267	0.19/50/	0,193873	194	209 630
250	10	ĭ	51,66	2,2231	0.202323	0,202265	200	58
103	14	1	52.79	2,1789	0.210630	0.210596	204	34
013	3	1	53.43	2.1547	0.215391	0.214914	205	476
251	8	2	54.47	2,1166	0.223211	0.223308	208	-96
311	3	1	55.17	2,0918	0.228533	0.228125	210	407
322	3	1	55.95	2,0650	0.234516	0.234366	212	149
2 1 2	2		59 38	1 9557	0.261466	0.262039	220	-573
332	8	3	61.42	1.8967	0.277962	0.277714	224	248
430	7	1	62.58	1.8651	0,287488	0.287211	227	276
203	2	0	63,50	1.8408	0.295115	0.296523	229	-1408
232	-	0	-	-	-	0.296150	229	-1035
322	4	1	64.08	1,8259	0.299954	0.299670	230	284
312	2	1	65.00	1,8028	0,307680	0.307289	232	391
4 2 1	2 5	ò	68.46	1.7220	0.337238	0.336477	238	760
352	10	ĭ	69.72	1.6947	0,348185	0.347927	240	257
243	-	0	-	-	-	0.347123	240	1062
361	2	1	69.93	1.6903	0.350018	0.350366	240	-347
2 2 2	2	1	70.48	1 6788	0.354831	0.354692	241	138
153	2	1	71.93	1.6494	0.367598	0.367181	242	416
161	-	0	72 64	1 6354	0 373888	0 372138	244	1740
412	2	õ	74.16	1.6065	0,387435	0,389292	244	-1856
433	2	ŏ	74.96	1,5919	0.394607	0.395234	247	-626
323	5	1	75.34	1,5850	0.398024	0.398519	247	-495
034	3	0	76.74	1.5605	0.410660	0.409471	249	1188
4 U Z 3 K o	2	1	77.52	1,5/72	0.417732	0.412040	249	-329
4 61	5	ò	79.65	1,5125	0.437149	0.436518	251	631
353	5	1	81,94	1.4774	0.458172	0.458228	253	- 55
500	8	0	82,18	1.4738	0.460383	0.462318	253	-1 934
214	15	3	85.12	1.4321	0,487556	0.487823	255	-267
5 74 1	3	1	85.20	1.4310	0.488297	0.488320	255	+22

Fe Kα λ= 1.9373 Å Cycle = 5

_	Normal cell		Reverse cell		Parameter	
	a 7.664424	0.001935	a* 0,135951	0.000018	0.01848258	0.00000476
	ъ 11.827207	0.004031	b* 0.087966	0.000020	0.00773799	0.00000357
	c 6.702706	0.001227	c* 0.149837	0.000021	0.02245124	0.00000641
	α 92 355594	0.022063	α* 86,440556	0.016362	0.00163661	0.00000812
	B 93.947861	0.018741	β* 85,235636	0.012779	0.00338387	0.00000997
	Y 105 627000	0.021516	Y* 74,152275	0.019770	0,00653157	0.00001029
	V 582,6181	0.0809	₩ 0.00171639	0.000000	24	

Systematic error	K= 0.000256	0.000135	∽ 0.0002743
Standard deviation	or 0.039386	& 0.003129	
Total reflection Used reflection	62 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 2 θ 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 10² 程度またはそれより大 きいことを考えれば, $\Delta 2\theta$ が ±0.01° 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 20 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 $\Delta \theta = -A^2 \sin$ 20/24 R^2 となる。また 20 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° 以下の時は, $\Delta 2\theta$ で 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, 0.02~0.06mm 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。 $\Delta \theta = -S \cdot \cos \theta/R_o$ 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 が必要なことがわかった。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 40,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が多い。 そこでシリコンを標準物質として使用したが,2010° ~90°の範囲では,3本の回折線しか得られず,20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

斉

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。

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

 $\delta(\theta) = K_1 \cdot \sin 2\theta + K_2 \cdot \sin 2\theta \cdot \cos \theta$ (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/σi²) 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, 20 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 のある面指数を何ケかえらび、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。

びら輝石の格子常数

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、Рысов 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

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	$\substack{11.8315\\0.0032}$	$\substack{11.8399\\0.0035}$	$11.8435 \\ 0.0045$	$\substack{11.8311\\0.0057}$	$\substack{11.8272\\0.0040}$	$\substack{11.8394\\0.0030}$	$\substack{11.8215\\0.0031}$
cÅ	$\substack{6.6981\\0.0012}$	$6.6963 \\ 0.0011$	$\substack{6.7127\\0.0016}$	$6.6885 \\ 0.0015$	$6.7027 \\ 0.0012$	$6.7158 \\ 0.0012$	$6.7057 \\ 0.0010$
a°	$\substack{92.601\\0.023}$	$92.593 \\ 0.020$	$92.675 \\ 0.035$	$\substack{92.546\\0.033}$	$\substack{93.356\\0.022}$	$92.360 \\ 0.022$	$\substack{92.372\\0.017}$
β°	$\substack{94.406\\0.018}$	$\substack{94.284\\0.018}$	$94.096 \\ 0.025$	$93.067 \\ 0.026$	$\substack{93.948\\0.019}$	$\substack{93.971\\0.020}$	$\substack{93.861\\0.016}$
γ°	$\begin{array}{c}105.678\\0.014\end{array}$	$\substack{105.641\\0.015}$	$\substack{105.643\\0.019}$	$105.533 \\ 0.029$	105.627 0.019	$\substack{105.651\\0.015}$	$\substack{105.667\\0.014}$
К	$-0.00073 \\ 0.00013$	$-0.00022 \\ 0.00013$	$\begin{array}{c} 0.00046 \\ 0.00015 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.00007 \\ 0.00016 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.00026 \\ 0.00014 \end{array}$	$egin{array}{c} -0.00018 \\ 0.00021 \end{array}$	$ \begin{array}{r} -0.00013 \\ 0.00012 \end{array} $
VÅ ³	$\begin{array}{c} 577.64\\0.07\end{array}$	579.02 0.08	$\substack{582.93\\0.13}$	$\begin{array}{c} 579.80\\0.12\end{array}$	582.62 0.08	$\begin{array}{c} 585.48\\ 0.05\end{array}$	583.36 0.07
σQ	0.00025	0.00024	0.00027	0.00028	0.00027	0.00027	0.00024
No. of reflect.	45	44	38	37	48	46	49

Table 2 Lattice constants and standard deviations of rhodonites

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えし計 算を行った。構造因子の値が 50 以上の回折線では大 部分が粉末データーと一致するが,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、FeKa、30KV、10 mA、フィルターなし、走査速度 $1/2\sim1/4$ 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 ℃ で合成したも ので純粋な MnSiO₃ の化学組成を有する。No. 67 は 福井県藤井鉱山産の試料で,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 (Momor, 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 $a \ge \beta$ が僅 かではあるが減小しているほか,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。畑鉱山産(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 3a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。蔵目木鉱山産(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,天然で加熱膨脹している のかも知れない。



* Momor (1964) No. 109 と同一試料。

斉

	ture.			
1	Wt. %	At)	
SiO_2	46.41	Si	9.928	
${\rm TiO}_2$	0.02	Ti	0.004	10,000
Al_2O_3	0.24	Al	0.062	10.000
Fe_2O_3	0.23	Fe ³⁺	0.036	
FeO	1.52	Fe^{2+}	0.273	
MnO	43.27	Mn	7.841	8.564
MgO	1.32	Mg	0.420	
CaO	6.32	Ca	1.449)	
Na_2O	0.02	Na	0.008 }	1.465
K_2O	0.03	K	0.008 J	
$H_2O +$	0.11			
H_2O-	0.11	Analy	st K. Ishi	bashi
P_2O_5	0.01		1967	
Total	99.62			

Table 3Chemical composition of rhodonite
from the Fujii mine, Fukui Prefec-
ture.

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線粉末データー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 20 (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*。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 photo graphs. 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.
- Момог, 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 KEMFTER, C. P. (1961): A math ematical technique for the precision determination of lattice parameters. Acta Crystal., 14, 1130-1134.