

コンピュータ処理による白頭山天池の 北側にある浮石の定量分析

沢 勲
劉 忠 傑
河野 久征

1 は じ め に

白頭山の形成は、第4世紀に属する1990万年前から始まり、310万年前までに約16回の火山噴出があり、厚さ200～400mの玄武岩台地になった。火山活動の最終時期は1400年前、1000年前および300～400年前に丸い白色の浮石が火山噴出した時期である^{1)～5)}。白頭山の地理的位置として、北緯はS (41° 15' - 42° 00') からN (42° 10' - 42° 40') までであり、また、東経はW (127° 15' - 128° 00') からE (128° 15' - 129° 00') までである。白頭山の中心に天池がある。天池の中心は北緯 (42° 00') および東経 (128° 03') である¹⁾。

天池の北側にある浮石分析用の試料は、それぞれ上層部 (B 8) と下層部 (B 10) の2段階グループに採集した。ここで、それぞれの試料に対して蛍光X線分析による自動定性オーダー分析とグループ定量分析を行った。グループ定量分析を行った2段階 (上層部と下層部) グループの全平均値は、次のとおりである。

(1) Na₂O (5.31Wt%) (2) MgO (0.12Wt%)
(3) Al₂O₃ (11.57Wt%) (4) SiO₂ (68.94Wt%)
(5) P₂O₅ (0.04Wt%) (6) K₂O (4.63Wt%)
(7) CaO (0.40Wt%) (8) Ti

O₂ (0.29Wt%) (9) MnO (0.08Wt%) (10) Fe₂O₃ (4.25Wt%)

この中でケイ酸および酸化アルミニウムの重量百分率の合計は、全体の8割以上である。この蛍光X線分析値^{4)～9)}は、白頭山群における溶岩の成分分析値との比較を行ったものである。浮石のケイ酸は、白頭山群における天池瀑布周辺や鹿鳴峰側洞窟の成分よりも多く、気象台東側の成分よりは少ない値である。一方、浮石の酸化アルミニウムは、白頭山群における天池瀑布周辺・鹿鳴峰側洞窟の周辺または気象台東側の成分よりは少ない値である。この浮石の分析値は、白頭山群における溶岩の成分分析値よりも少ないデータの含有率である。

この浮石の結晶構造はX線回折法によって単斜晶系と非晶質成分系の混晶構造である。これに対して、白頭山群における溶岩の結晶構造は、場所によって多少異なっているが、天池瀑布や気象台の周辺は六方晶系・単斜晶系が主であり、または、鹿鳴峰側における洞窟周辺の成分は六方晶系・単斜晶系・三斜晶系の混合した結晶構造である。

2 実験方法と分析方法

本実験に用いた材料は、化学的な前処理を行

Table 1 Relation between Peak Point and Back Ground (BG.1 and BG.2)
on Spectrum Measurement for the Automatic Order Analysis on
the North of Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group

Element Name	元 素	F～Mg	Al, Si	P, S	Cl	K, Ca	Ti～U
Spectrum	スペクトル	K α					
X-ray Tube	X 線 管	Rh－End					
Voltage Current	kV － mA	50－50					
Crystal	分 光 結 晶	TAP	PET	Ge			LiF
Detector	検 出 器	F－PC					SC
Path	通 路	Vac.					
PHA	P. H. A.	Diff.					
Filter	フ ィ ル タ ー	out					
Slit	ス リ ッ ト	Coarse			Fine		
Attenuator	ア ッ テ ネ ー タ	out					
Diaphragm	測定試料径	30mm ϕ					

わずに、メノウ乳鉢を用い、200メッシュ以下になるように粉碎しながら混合させた。粉末では分析誤差が大きいため、その分析誤差を小さくする方法を用いた。それがガラスビート法である。希釈率としてガラスビート法は、サンプルには0.400gとLiB₄O₇（4ホウ酸リチウム）を融剤として4.000gを加えた。

試料：融剤（四ホウ酸リチウム）(LiB₄O₇)
= 1 : 10 = 0.4g : 4.0g

これらを十分に混合させてから白金ルツボ内に入れて、白金ルツボの蓋をかぶせ、高周波炉の熔融温度を1200℃とした。高周波炉内の加熱時間は7分である。すなわち、最初は2分間1200℃に加熱して、その後、加熱したまま5分間に内揺動させた。隔離剤としてはハロンガスを

使用した。これを分析用の試料として用いた。測定にはステンレスマスクの測定試料径（30mm ϕ ）を用いた。

分析に用いた装置は、理学電機工業（株）製／全自動蛍光X線分析装置（R I X 2000）である。この装置には、ファンダメンタル・パラメーター（F P）法のコンピュータのプログラムを組み込んだものを使用した。このF P法のプログラムでは、オーダー分析と主成分定量分析を行った。

自動定性オーダー分析における18成分の測定条件はTable 1で、各スペクトルに対するピーク角度のX線強度はFig. 1である。スペクトル（k α 線）、X線管（Rh-End）、X線管内の印

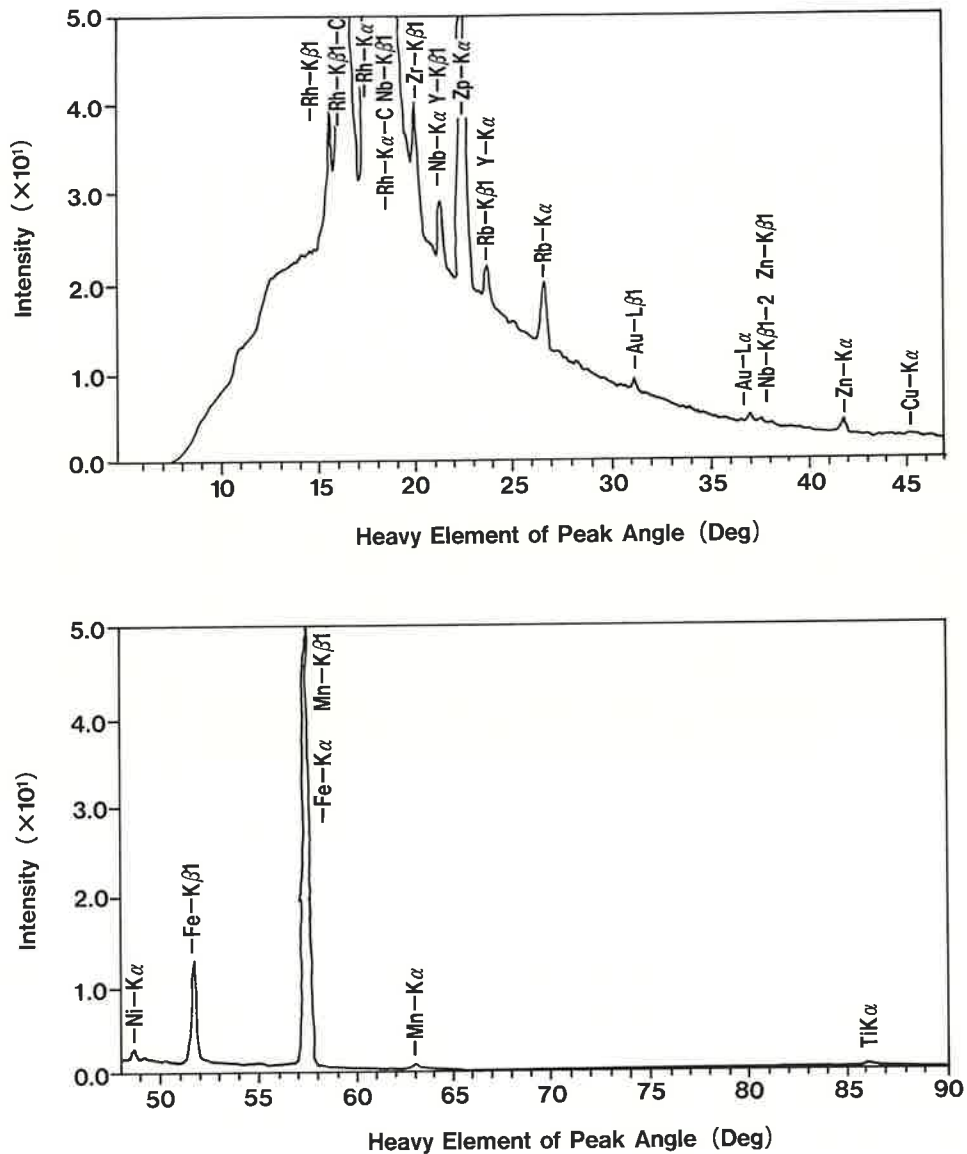


Fig. 1 Relation between the X-Ray Fluorescent Intensity and Heavy Element of Peak Angle for Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group

加電圧 (50KV) と管内電流 (50mA)、分光結晶としては、TAP (フッ素～マグネシウム)、PET (アルミニウムとケイ素)、ゲルマニウ

ム (隣、カリウムとカルシウム) および LiF (チタン、マンガンと鉄)、検出器 (F-PCあるいはSC)、通路は真空中、PHA (微分法)、

Table 2 The Periodic Table of Elements for the North of Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group

		軽金属		重金 属								半金属 半導体		非金属	
族 周期	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII		I b	II b	III b	IV b	V b	VI b
1	1 H 1.008														
2															8 O 15.999
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305										13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064
4	19 K 39.098	20 Ca 40.080		22 Ti 47.88			25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37				
5	37 Rb 85.47		39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91										
			遷移金属元素									典型金属元素 (水素包含)			
	典型金属元素														

フィルター (Out)、スリット (CoarseあるいはFine)、アッテネータ (Out)、測定試料径 (30mmφ) などである。この分析に関する各元素の一覧表は、Table 2のとおりである。

主成分定量分析であるグループ定量分析における10成分の測定条件はTable 3のとおりである。スペクトル (Kα線)、X線管 (Rh-End)、X線管内の印加電圧 (40KV) と管内電流 (70 mA)、分光結晶としては、TAP (ナトリウムとマグネシウム)、PET (ケイ素とアルミニウム)、ゲルマニウム (隣、カリウムとカルシウム) および LiF (チタン、鉄とマンガン)、検出器 (F-PCあるいはSC)、通路 (真空中)、PHA (微分法)、フィルター (Out)、

スリット (Coarse)、アッテネータ (Out)、測定試料径 (30mmφ) などである。この実験方法によって得られた10成分のスペクトル線は、それぞれ上層部 (B 8) をFig. 2および下層部 (B10) をFig. 3に表示した。

各コンポネントに対して、スペクトラムはKα線を用い、分光結晶はそれぞれTAP、PET、Ge、LiFを用いた。PHAの下限は100と150であり、上限は300である。ピークの角度、バックグラウンド1の角度およびバックグラウンド2の角度2θに対して、それぞれ設定の測定時間 (ET) は20,40,50,60および100secに設定したのがピークポジションである。バックグ

Table 3 *Relation between Peak Point and Back Ground (BG.1 and BG.2) on Spectrum Measurement for the Group Qualitative Analysis on the North of Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group*

Element Name	元 素	Na	Mg	Si	Al	P	K	Ca	Ti	Fe	Mn
Spectrum	スペクトル	K α									
X-ray Tube	X 線 管	Rh-End									
Voltage Current	kV - mA	40-70									
Crystal	分 光 結 晶	TAP		PET		Ge			LiF		
Detector	検 出 器	F-PC							SC		
Path	通 路	Vac.									
PHA	P. H. A.	Diff.									
Filter	フィルター	out									
Slit	ス リ ッ ト	Coarse									
Attenuator	アッテネータ	out									
Diaphragm	測定試料径	30mm ϕ									

ラウンド1と2のピークポジションの前と後ろのベースラインを、それぞれ BG.1とBG.2とした。

各スペクトルのX線強度に対して、Peak、BG.1およびBG.2の値から正味の蛍光X線強度（*Net Intensity* = *I_{net}*）を算出した。すなわち、正味の蛍光X線強度は、次のとおりである。

$$I_{net} = I_{Peak} - (IBG.1 \sim IBG.2) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、*I_{net}*は正味の蛍光X線強度、*I_{Peak}*はピークポジションでの蛍光X線強度、IBG.1はバックグラウンド1の蛍光X線強度、または、IBG.2はバックグラウンド2の蛍光X線強度で

ある。

以上のような条件にしたがって、各成分のスペクトラムに対して、Peak、BG.1およびBG.2の蛍光X線強度を測定した。この測定値が、生の蛍光X線強度（*Raw Intensity*）である。この生の蛍光X線強度（*Raw Intensity*）を式(1)に代入して計算処理を行うと、正味の蛍光X線強度（*Net-Intensity*）の値になる。この正味の蛍光X線強度（*Net-Intensity*）の値を用いて、規格化前の分析値（*Unnormalized*）の含有率を算出した。この規格化前の分析値は、収束条件を満たした最後のデータ値である。この規格化前の分析値から全体を100Wt%になるように換算すれば、規格化された分析値（*Normalized*）という含有率になる。このよう

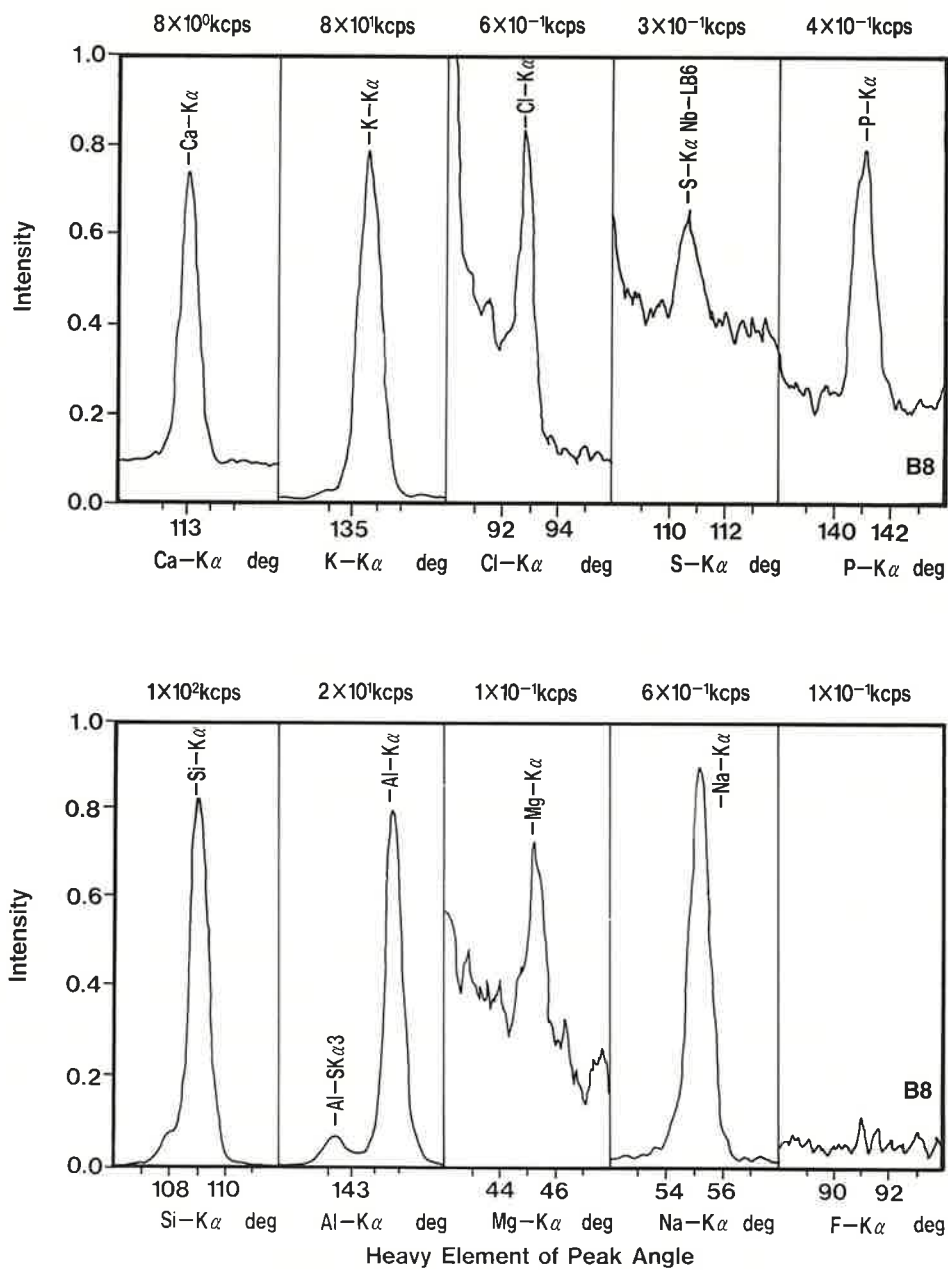


Fig. 2 The Qualitative Analysis Plotter Chart Recording of X-Ray Fluorescent Lines by Upper Area on the North of Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group

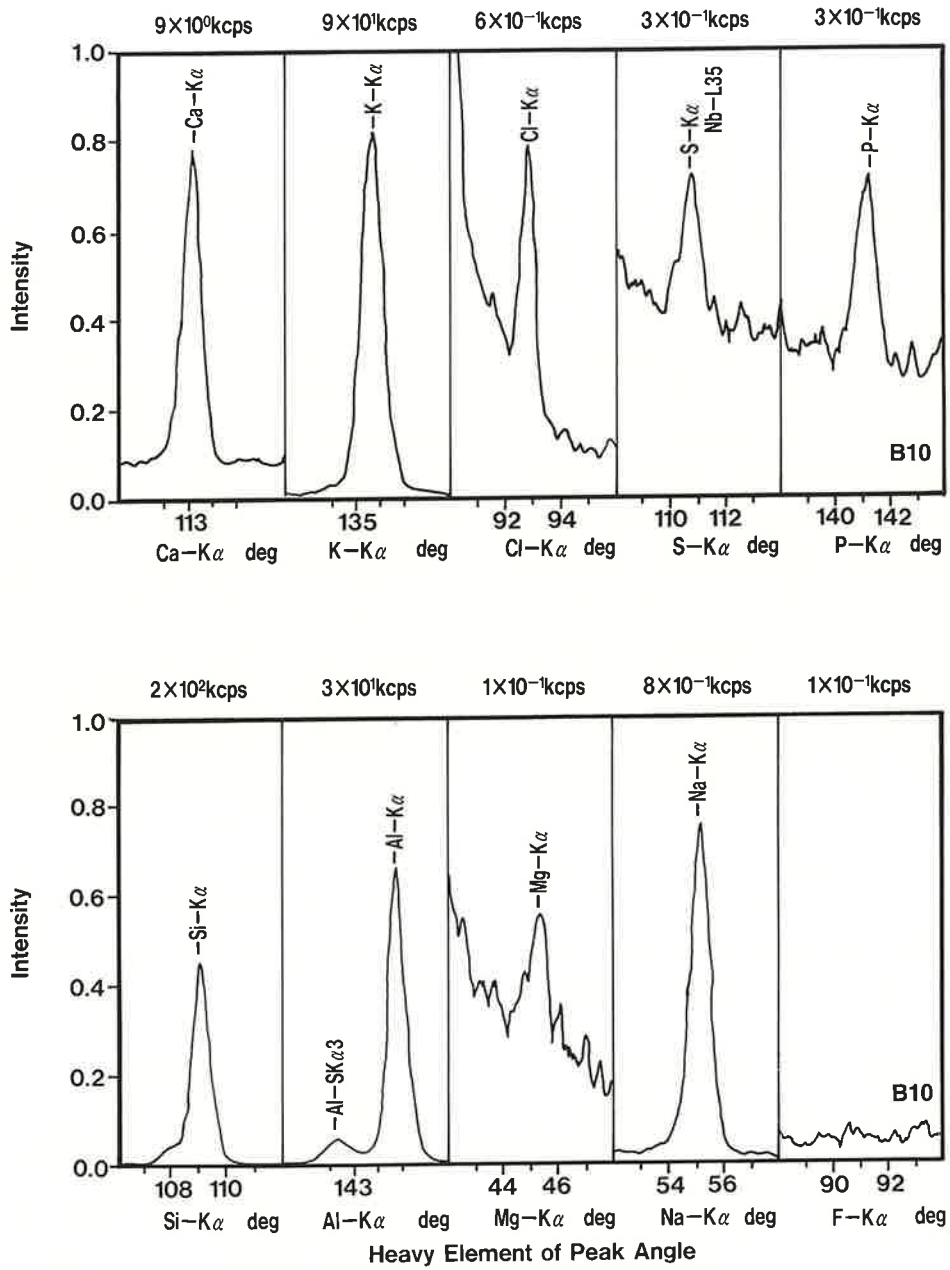


Fig. 3 The Qualitative Analysis Plotter Chart Recording of X-Ray Fluorescent Lines by Lower Area on the North of Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group

な条件から情報処理を行った最終的な値が、分析結果 (Results) のデータである。この分析結果 (Results) のデータは、化学分析の結果と同様にな信頼性のある処理方法である。

3 実験結果

3.1 酸化ナトリウム (Na_2O) の分析

原子番号11のナトリウムは、Table 2のように第3周期のⅠa属であり、22.990の原子量である。酸化ナトリウムの実験条件としては、Table 3にしたがって結晶 (TAP)、PHA (LL=100とUL=300)、ピーク角度 ($2\theta = 55.20\text{deg}$ とFT=100sec)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta = 53.50\text{deg}$ とFT=50sec) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta = 56.88\text{deg}$ とFT=50sec) がある。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、上層部 (B8) のFig. 2と下層部 (B10) のFig. 3の⑨である。このピーク角度 $2\theta = 55.20\text{deg}$ のとき、NaK α 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では0.7493kcpsと5.178Wt%、および下層部では0.8328kcpsと5.442Wt%である。

3.2 酸化マグネシウム (MgO) の分析

原子番号12のマグネシウムは、Table 2のように第3周期のⅡa属であり、24.305の原子量である。酸化マグネシウムの実験条件としては、Table 3にしたがってPHA (LL=100とUL=300)、ピーク角度 ($2\theta = 45.28\text{deg}$ とFT=100sec)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta = 43.35\text{deg}$ とFT=50sec) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta = 47.23\text{deg}$ とFT=50sec) である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、上層部 (B8) のFig. 2と下層部 (B10)

のFig. 3の⑩である。このピーク角度 $2\theta = 45.28\text{deg}$ のとき、MgK α 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では0.0470kcpsと0.154Wt%、および下層部では0.0235kcpsと0.090Wt%である。

3.3 酸化アルミニウム (Al_2O_3) の分析

原子番号13のアルミニウムは、Table 2のように第3周期のⅢb属であり、26.982の原子量である。酸化アルミニウムの実験条件としては、Table 3にしたがって結晶 (PET)、PHA (LL=100とUL=300)、ピーク角度 ($2\theta = 144.78\text{deg}$ とFT=40sec)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta = 141.00\text{deg}$ とFT=20sec) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta = 147.00\text{deg}$ とFT=20sec) である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、上層部 (B8) のFig. 2と下層部 (B10) のFig. 3の⑪である。このピーク角度 $2\theta = 144.78\text{deg}$ のとき、AlK α 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では14.2000kcpsと10.900Wt%および下層部では16.8290kcpsと12.230Wt%である。

3.4 ケイ酸 (SiO_2) の分析

原子番号14のケイ素は、Table 2のように第3周期のⅣb属であり、28.086の原子量である。ケイ酸の実験条件としては、Table 3にしたがって結晶 (PET)、PHA (LL=100とUL=300)、ピーク角度 ($2\theta = 109.10\text{deg}$ とFT=40sec)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta = 106.50\text{deg}$ とFT=20sec) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta = 111.10\text{deg}$ とFT=20sec) である。

この実験方法によって得られたスペクトル線

は、上層部（B 8）のFig. 2と下層部（B 10）のFig. 3の⑥である。このピーク角度 $2\theta = 109.10\text{deg}$ のとき、SiK α 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では81.3580kcpsと68.600Wt%および下層部では86.1710kcpsと69.280Wt%である。

3.5 五酸化リン（P₂O₅）の分析

原子番号15のリンは、Table 2のように第3周期のVb属であり、30.974の原子量である。五酸化リンの実験条件としては、Table 3にしたがって結晶（Ge）、PHA（LL=150とUL=300）、ピーク角度（ $2\theta = 141.00\text{deg}$ とFT=40sec）、バックグラウンド1の角度（ $2\theta = 139.35\text{deg}$ とFT=20sec）およびバックグラウンド2の角度（ $2\theta = 142.55\text{deg}$ とFT=20sec）である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、上層部（B 8）のFig. 2と下層部（B 10）のFig. 3の⑤である。このピーク角度 $2\theta = 141.00\text{deg}$ のとき、PK α 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では0.1533kcpsと0.050Wt%および下層部では0.0859cpsと0.025Wt%である。

3.6 酸化カリウム（K₂O）の分析

原子番号19のカリウムは、Table 2のように第4周期のIa属であり、39.098の原子量である。酸化カリウムの実験条件としては、Table 3にしたがって結晶（LiF）、PHA（LL=150とUL=300）、ピーク角度（ $2\theta = 69.95\text{deg}$ とFT=100sec）、バックグラウンド1の角度（ $2\theta = 67.50\text{deg}$ とFT=50sec）およびバックグラウンド2の角度（ $2\theta = 71.93\text{deg}$ とFT=50sec）である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、上層部（B 8）のFig. 2と下層部（B 10）のFig. 3の②である。このピーク角度 $2\theta = 69.95\text{deg}$ のとき、KK α 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では14.4870kcpsと4.376Wt%および下層部では16.8290kcpsと4.881Wt%である。

3.7 酸化カルシウム（CaO）の分析

原子番号20のカルシウムは、Table 2のように第4周期のIIa属であり、40.080の原子量である。酸化カルシウムの実験条件としては、Table 3にしたがって結晶（LiF）、PHA（LL=150とUL=300）、ピーク角度（ $2\theta = 61.93\text{deg}$ とFT=60sec）、バックグラウンド1の角度（ $2\theta = 60.35\text{deg}$ とFT=30sec）およびバックグラウンド2の角度（ $2\theta = 63.38\text{deg}$ とFT=30sec）である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、上層部（B 8）のFig. 2と下層部（B 10）のFig. 3の①である。このピーク角度 $2\theta = 61.93\text{deg}$ のとき、NaK α 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では1.8254kcpsと0.373Wt%および下層部では2.1725kcpsと0.425Wt%である。

3.8 酸化チタニウム（TiO₂）の分析

原子番号22のチタンは、Table 2のように第4周期のIVa属であり、47.880の原子量である。酸化チタニウムの実験条件としては、Table 3にしたがって結晶（LiF）、PHA（LL=100とUL=300）、ピーク角度（ $2\theta = 86.16\text{deg}$ とFT=100sec）、バックグラウンド1の角度（ $2\theta = 85.56\text{deg}$ とFT=50sec）およびバックグラウンド2の角度（ $2\theta = 86.84\text{deg}$ とFT=

50sec)である。このスペクトラムのピーク角度 $2\theta = 86.16\text{deg}$ のとき、 $\text{TiK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 0.4856kcps と $0.323\text{Wt}\%$ および下層部では 0.4051kcps と $0.262\text{Wt}\%$ である。

3.9 酸化マンガン (MnO) の分析

原子番号25のマンガンは、**Table 2**のように第4周期のVIIa属であり、54.938の原子量である。酸化マンガンの実験条件としては、**Table 3**にしたがって結晶 (LiF)、 PHA ($\text{LL} = 100$ と $\text{UL} = 300$)、ピーク角度 ($2\theta = 63.01\text{deg}$ と $\text{FT} = 40\text{sec}$)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta = 62.12\text{deg}$ と $\text{FT} = 20\text{sec}$) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta = 63.99\text{deg}$ と $\text{FT} = 20\text{sec}$) である。このスペクトラムのピーク角度 $2\theta = 62.97\text{deg}$ のとき、 $\text{MnK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 0.8277kcps と $0.086\text{Wt}\%$ および下層部では 0.7636kcps と $0.077\text{Wt}\%$ である。

3.10 酸化第二鉄 (Fe_2O_3) の分析

原子番号26の鉄は、**Table 2**のように第4周期のVIII属であり、55.847の原子量である。酸化第二鉄の実験条件としては、**Table 3**にしたがって結晶 (LiF)、 PHA ($\text{LL} = 100$ と $\text{UL} = 300$)、ピーク角度 ($2\theta = 57.55\text{deg}$ と $\text{FT} = 40\text{sec}$)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta = 56.68\text{deg}$ と $\text{FT} = 20\text{sec}$) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta = 58.41\text{deg}$ と $\text{FT} = 20\text{sec}$) である。このスペクトラムのピーク角度 $2\theta = 57.55\text{deg}$ のとき、 $\text{FeK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 61.0260kcps と $4.531\text{Wt}\%$ および下

層部では 55.2560kcps と $3.959\text{Wt}\%$ である。

4 検 討

4.1 自動定性オーダーの分析の検討

白頭山天池の北側にある浮石成分を自動定性オーダー分析で行った。この自動定性オーダー分析に関する各元素は、**Table 2** のとおりである。**Table 2** に表示している各元素のグループは、次のとおりである。すなわち、第Ia族の軽金属では、原子番号11のナトリウム、19のカリウムおよび37のルビジウムの3元素があり、第IIa族の軽金属では、原子番号12のマグネシウムと20のカルシウムの2元素がある。また、第IVa族の重金属では、原子番号22のチタンおよび40のジルコニウムの2元素などが含まれている。他は各族に対してそれぞれ1元素しか含まれていない。

一方、第3周期には、原子番号11のナトリウム、12のマグネシウム、13のアルミニウム、14のケイ素、15のリンおよび16のイオウの6元素が含まれている。同様に、第4周期には、原子番号19のカリウム、20のカルシウム、22のチタン、25のマンガン、26の鉄、28のニッケル、29の銅や30の亜鉛などの8元素が含まれている。さらに、第5周期には、それぞれ原子番号37のルビジウム、39のイットリウム、40のジルコニウムおよび41のニオブの4元素が含まれている。したがって、第3周期から第4周期にわたって、特に、多いことが確認できる。

これらの各成分に対して、自動定性オーダー分析を行った結果を**Table 4**と**Fig. 4**に表示した。**Table 4**と**Fig. 4**において、 $10\text{Wt}\%$ 以上の重量百分率は次のとおりである。 SiO_2 は上層部 ($71.00\text{Wt}\%$)と下層部 ($70.00\text{Wt}\%$) で、

Table 4 Results of the Automatic Order Estimation for the North of Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group (Wt%)

Components	Spectrum	Upper Area (B8)		Lower Area (B10)		Average (Wt%)	B8-B10 (Wt%)	Atomic Number
		X-Ray Intensity (KCPS)	Analysis Results (Wt%)	X-Ray Intensity (KCPS)	Analysis Results (Wt%)			
Na ₂ O	Na K _α	0.5214	6.300	0.5618	6.300	6.300	0.000	③ 11
MgO	Mg K _α	0.0469	0.180	0.0262	0.094	0.137	0.086	③ 12
Al ₂ O ₃	Al K _α	15.7897	12.000	18.9850	13.000	12.500	-1.000	③ 13
SiO ₂	Si K _α	81.9410	71.000	87.0490	70.000	70.500	1.000	③ 14
P ₂ O ₅	P K _α	0.2199	0.065	0.1202	0.033	0.049	0.032	③ 15
SO ₃	S K _α	0.0691	0.021	0.0968	0.027	0.024	-0.006	③ 16
K ₂ O	K K _α	61.9132	4.700	71.8690	5.100	4.900	-0.400	④ 19
CaO	Ca K _α	5.1211	0.450	6.1132	0.500	0.475	-0.050	④ 20
TiO ₂	Ti K _α	0.4298	0.400	0.3021	0.270	0.335	0.130	④ 22
MnO	Mn K _α	0.6827	0.100	0.7080	0.100	0.100	0.000	④ 25
Fe ₂ O ₃	Fe K _α	11.2017	5.000	10.3115	4.300	4.650	0.700	④ 26
NiO	Ni K _α	1.1541	0.048	1.1019	0.043	0.046	0.005	④ 28
CuO	Cu K _α	0.3415	0.011	0.2762	0.008	0.010	0.003	④ 29
ZnO	Zn K _α	1.7710	0.042	1.5256	0.034	0.038	0.008	④ 30
Rb ₂ O	Rb K _α	6.9236	0.046	5.9935	0.037	0.042	0.009	⑤ 37
Y ₂ O ₃	Y K _α	4.2682	0.025	3.6900	0.020	0.023	0.005	⑤ 39
ZrO ₂	Zr K _α	49.8972	0.290	43.8878	0.240	0.265	0.050	⑤ 40
Nb ₂ O ₅	Nb K _α	6.1421	0.034	5.0720	0.026	0.030	0.008	⑤ 41

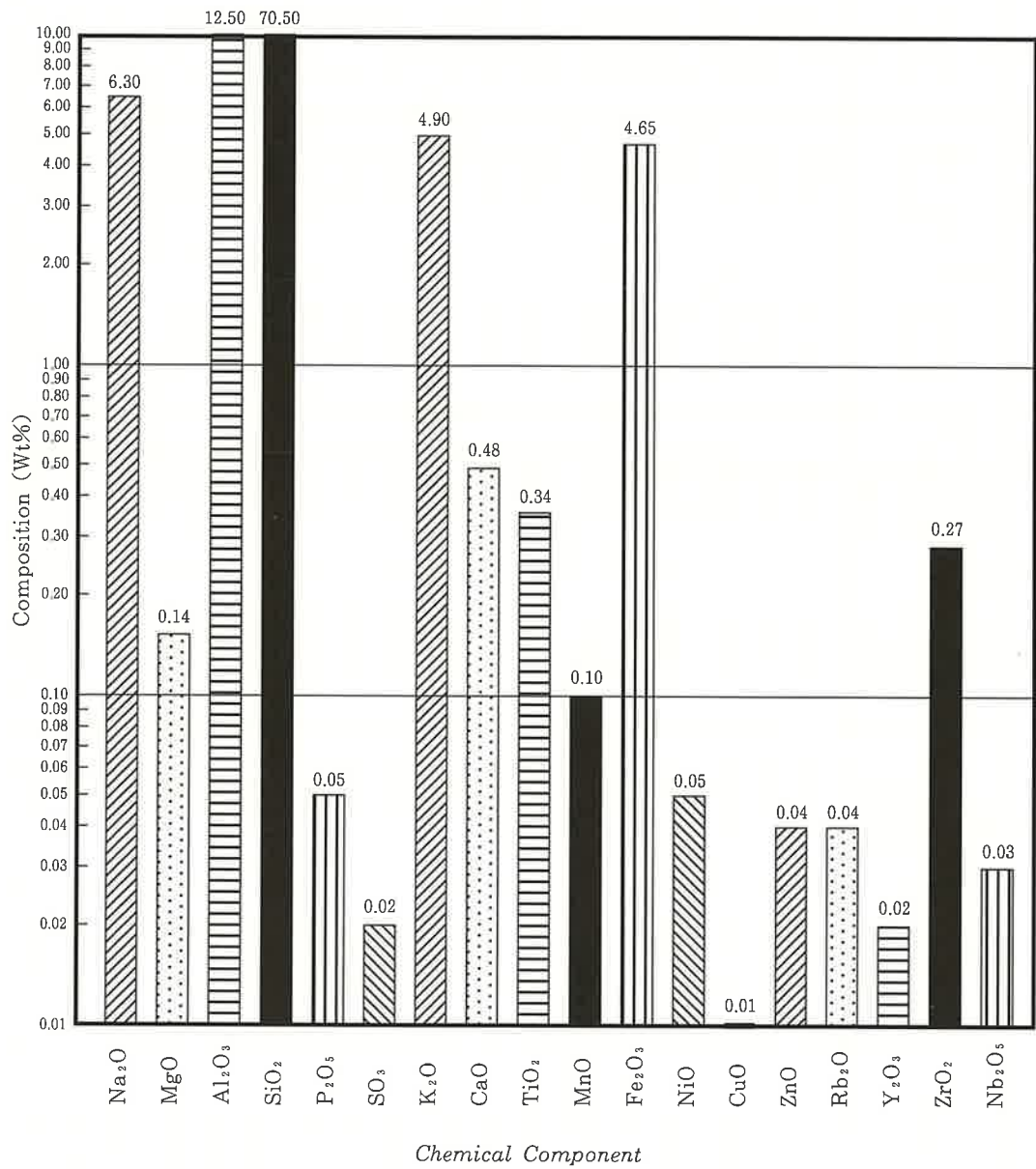


Fig. 4 Relation between the X-Ray Fluorescent Composition Data and Chemical Components for the Order Analysis on the North of Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group

平均値は(70.50Wt%)である。また、 Al_2O_3 は上層部(12.00Wt%)と下層部(13.00Wt%)で、平均値は(12.50Wt%)である。この2成分の重量百分率を合わせると、それぞれの上層部は83.00Wt%と下層部は73.00Wt%である。18成分の中で SiO_2 および Al_2O_3 合計は全体の8割以上も含まれている。次に、4 Wt%以上の重量百分率は、Fig. 4のとおりである。

Na_2O では、上層部と下層部は共に6.30Wt%である。 K_2O では、上層部(4.70Wt%)および下層部(5.10Wt%)である。この平均値は4.90Wt%である。 Fe_2O_3 では、上層部(5.00Wt%)および下層部(4.30Wt%)である。この平均値は4.65Wt%である。この3成分の合計は、それぞれ上層部(16.00Wt%)および下層部(15.70Wt%)であり、その平均値は15.85Wt%で、約2割弱である。その他の各成分に対しては1 Wt%以下である。

浮石の上層部・下層部における重量百分率の比較・検討を行った(Table 4)。下層部よりも上層部の方が大きい含有率の成分は、第3周期の MgO 、 SiO_2 および P_2O_5 の3成分で、第4周期の TiO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CuO または ZnO の5成分であり、さらに、第5周期の Rb_2O 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 または Nb_2O_5 の4成分を合わせると、全体の3分の2を占め、合計12成分である。下層部よりも上層部が小さい含有率の成分は、第3周期の Al_2O_3 と SO_3 の2成分、第4周期の K_2O と CaO の2成分を合わせると、合計4成分である。さらに、上層部と下層部がほぼ同様な含有率の成分は、第3周期の Na_2O と第4周期の MnO の2成分である。すなわち、原子番号が小さいところでは、大小の区別が鮮明ではないけれども、原子番号が大きくなるにつれ原子量が大きくなり、上層部の含有率が下層部よりも

多いことが認められた。

浮石の上層部と平均値における重量百分率の比較・検討を行った(Table 4とFig. 4)。これは上記の上層部と下層部と同じ傾向の結果である。

浮石の下層部と平均値における重量百分率の比較・検討を行った(Table 4とFig. 4)。その結果としては、上記の上層部と平均値との逆の現象である。すなわち、原子番号が小さいところでは、下層部や平均値間の大小の区別が鮮明でないけれども、原子番号が大きくなるにつれ、下層部の含有率は平均値よりも小さいことが認められた。

4.2 グループ定量分析の検討

グループ定量分析を行うため、まずコンピュータのプログラムに測定条件を設定した。グループ定量分析には、18個のコンポネントを用いた。ここでは、小さい含有率は省略して10個のコンポネントを選んだ。この10個のファンダメンタル・パラメーター法によって測定を行った。測定条件をTable 3のとおりに表示した。

これらの各成分に対して、グループ定量分析を行った結果をTable 5とFig. 5で表示した。ここで、10Wt%以上の重量百分率は次のとおりである。 SiO_2 は、上層部では68.600Wt%および下層部では69.280Wt%であり、その平均値は68.940Wt%である。 Al_2O_3 は、上層部では10.900Wt%および下層部では12.230Wt%であり、その平均値は11.565Wt%である。この2成分の重量百分率を合わせると、それぞれ上層部では79.500Wt%および下層部では81.510Wt%であり、その平均値は80.505Wt%である。したがって、10成分の中で SiO_2 および Al_2O_3 合計は全体の8割以上も含まれている。

Table 5 *The Group Analytical Results by Fundamental Parameter Model on the North of Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group (Wt%)*

Components	Spectrum	Upper Area (B8)			Lower Area (B10)			Average (Wt%)	B8-B10 (Wt%)	Atomic Number
		Net-Intensity (KCPS)	Unnormalized (Wt%)	Results (Wt%)	Net-Intensity (KCPS)	Unnormalized (Wt%)	Results (Wt%)			
Na ₂ O	Na K _α	0.7493	5.178	5.178	0.8328	5.442	5.442	5.310	-0.264	③ I a 11
MgO	Mg K _α	0.0470	0.154	0.154	0.0235	0.090	0.090	0.122	0.064	③ II a 12
Al ₂ O ₃	Al K _α	14.2000	10.900	10.900	16.8290	12.230	12.230	11.565	-1.330	③ III b 13
SiO ₂	Si K _α	81.3580	68.600	68.600	86.1710	69.280	69.280	68.940	-0.680	③ IVb 14
P ₂ O ₅	P K _α	0.1533	0.050	0.050	0.0859	0.025	0.025	0.038	0.025	③ Vb 15
K ₂ O	K K _α	14.4870	4.376	4.376	16.8290	4.881	4.881	4.629	-0.505	④ I a 19
CaO	Ca K _α	1.8452	0.373	0.373	2.1725	0.425	0.425	0.399	-0.052	④ II a 20
TiO ₂	Ti K _α	0.4856	0.323	0.323	0.4051	0.262	0.262	0.293	0.061	④ IVa 22
MnO	Mn K _α	0.8277	0.086	0.086	0.7636	0.077	0.077	0.082	0.009	④ VIIa 25
Fe ₂ O ₃	Fe K _α	61.0260	4.531	4.531	55.2560	3.959	3.959	4.245	0.572	④ VIII 26

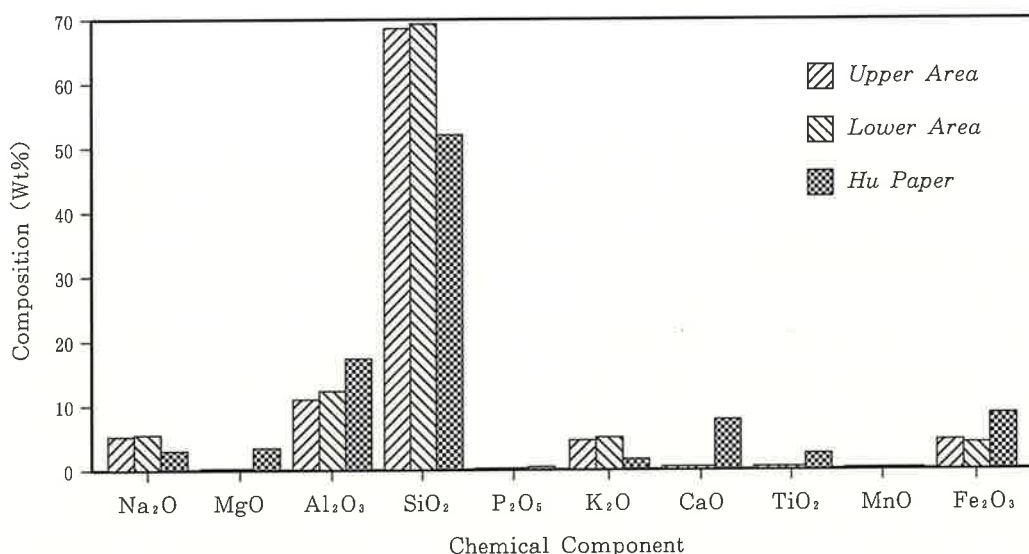


Fig. 5 Relation between the X-Ray Fluorescent Composition Data and Chemical Components for the Group Analysis on the North of Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group

次に、4 Wt%以上の重量百分率はFig. 5のとおりである。Na₂Oでは、上層部 (5.178Wt%) および下層部 (5.442Wt%) であり、その平均値は5.310Wt%である。K₂Oでは、上層部 (4.376Wt%) および下層部 (4.881Wt%) であり、その平均値は4.629Wt%である。そして、Fe₂O₃では、上層部 (4.531Wt%) および下層部 (3.959Wt%) である。その平均値は4.245 Wt%である。この3成分の合計は、それぞれ上層部 (14.085Wt%)、下層部 (14.282Wt%) および平均値 (14.184Wt%) である。その他の各成分に対しては1 Wt%以下である。

浮石の上層部と下層部における重量百分率の比較・検討を行った (Table 5)。下層部よりも上層部の方が大きい含有率の成分は、第3周期におけるMgOが0.064Wt%とP₂O₅が0.025Wt

%の2成分で、第4周期におけるTiO₂が0.061 Wt%、MnOが0.009Wt%またはFe₂O₃が0.572 Wt%の3成分を合計すれば5成分である。一方、下層部よりも上層部の方が小さい含有率の成分は、第3周期におけるNa₂Oが0.264Wt%、Al₂O₃が1.330Wt%またはSiO₂が0.680Wt%の3成分である。第4周期におけるK₂Oが0.505 Wt%およびCaOが0.052Wt%の2成分である。合計すれば5成分である。したがって、原子番号が小さいところの第3周期では、大小の区別が鮮明でないけれども、原子番号が大きくなるにつれ第4周期では、上層部の含有率が下層部よりも多いことが認められた。浮石の上層部と平均値における重量百分率は、上記の上層部と下層部と同様な傾向である。

4.3 自動定性オーダーとグループ定量分析の比較・検討

自動定性オーダー (Table 5) とグループ定量分析 (Table 6) を比較するために上層部および下層部の傾向について検討を行った。その結果はつぎのとおりである。

(A) 浮石の上層部と下層部における重量百分率の比較・検討を行った。下層部よりも上層部が大きい含有率の成分は、第3周期の酸化マグネシウム・五酸化リンと第4周期の酸化チタニウム・酸化第二鉄の2成分で、合計すれば4成分である。一方、下層部よりも上層部が小さい含有率の成分は、第3周期の酸化アルミニウムと第4周期の酸化カリウム・酸化カルシウムの3成分である。これらは、共に、自動定性オーダーとグループ定量分析において一致している。一致しないのは酸化ナトリウム・ケイ酸や酸化マンガンの3成分である。

(B) 浮石の上層部と平均値における重量百分率の比較・検討を行った。平均値よりも上層部が大きい含有率の成分は、上記の (A) と共通している。共通しないのは酸化ナトリウム・ケイ酸や酸化マンガンの3成分である。原子番号が大きくなるにつれ、原子量が大きくなるため、上層部の含有率は平均値よりも大きくなっている傾向がある。

(C) 浮石の下層部と平均値における重量百分率の比較・検討を行った。平均値よりも下層部が大きい含有率の成分は、上記の (B) と逆の傾向である。平均値よりも下層部が大きい含有率の成分は、第3周期の酸化アルミニウムと第4周期の酸化カリウム・酸化カルシウムの3成分である。一方、平均値よりも下層部が小さい含有率の成分は、第3周期の酸化マグネシウム・五酸化リンの2成分と第4周期の酸化チタニウム・酸化第二鉄の2成分で、合計すれば4成分である。

分である。

4.4 天池瀑布の東側にある溶岩と浮石との検討⁹⁾

白頭山群における天池瀑布の東側にある溶岩成分と浮石に対する定量分析の検討を行った (Table 6 と Fig. 6)。白頭山群の溶岩成分よりも大きい含有率をもつ浮石の成分は、第3周期において酸化マグネシウム・ケイ酸・五酸化リンの3成分と第4周期の酸化カルシウムを合わせると4成分である。一方、小さい含有率をもつ浮石の成分は、つぎの6成分である。すなわち、第3周期における酸化ナトリウム・酸化アルミニウムの2成分と第4周期における酸化カリウム・酸化チタニウム・酸化マンガンまたは酸化第二鉄の4成分の合計である。

4.5 白頭山群における気象台の東側にある溶岩と浮石との検討⁹⁾

白頭山群における気象台の東側にある溶岩成分と浮石に対する定量分析の検討を行った (Table 6 と Fig. 6)。気象台の東側にある溶岩成分よりも大きい含有率をもつ浮石の成分は、つぎの9成分である。すなわち、第3周期における酸化ナトリウム・酸化マグネシウム・酸化アルミニウム・五酸化リンの4成分であり、第4周期における酸化カルシウム・酸化チタニウム・酸化マンガン・酸化第二鉄の4成分である。気象台の東側にある溶岩成分よりも小さい含有率をもつ浮石の成分は、第3周期におけるケイ酸のみである。ここで、ケイ酸を除くならば浮石の方が大きい含有率であることが理解できる。

4.6 白頭山群における鹿鳴峰の北側にある洞窟の溶岩と浮石との検討⁹⁾

白頭山群、鹿鳴峰の北側にある洞窟の溶岩成

Table 6 Comparing of the Group Analytical Results by Fundamental Parameter Model on Areas in Mt. Peakdu-san Group (Wt%)

Compo- nent	Atomic Number	HWS			HW			CAVE			FR		
		Heaven Weather Station			Heaven Waterfall			Lu-Ming Feng			Fragmented Rock		
		Upper Area (B4)	Lower Area (B5)	Average	Upper Area (B1)	Middle Area (B2)	Lower Area (B3)	Average	South Area (B6)	Middle Area (B9)	North Area (B7)	Average	富徳義
Na ₂ O	③ 11	5.306	4.993	5.150	5.688	6.103	5.776	5.856	3.662	3.488	2.823	3.291	5.30
MgO	③ 12	0.044	0.039	0.042	0.057	0.058	0.178	0.098	4.121	4.501	3.222	3.948	5.32
Al ₂ O ₃	③ 13	11.010	11.220	11.115	12.900	13.170	14.580	13.550	18.410	17.290	17.230	17.643	10.09
SiO ₂	③ 14	70.820	72.870	71.845	66.420	66.570	65.250	66.080	50.230	49.790	51.840	50.620	70.75
P ₂ O ₅	③ 15	0.006	0.008	0.007	0.016	0.022	0.055	0.031	0.380	0.413	0.288	0.360	0.05
K ₂ O	④ 19	4.668	4.689	4.679	4.952	5.029	5.545	5.175	1.280	1.354	1.483	1.372	4.18
CaO	④ 20	0.197	0.307	0.252	0.237	0.157	0.355	0.250	9.169	8.886	7.643	8.564	0.69
TiO ₂	④ 22	0.219	0.247	0.233	0.371	0.382	0.450	0.401	2.309	2.435	2.374	2.373	0.30
MnO	④ 23	0.075	0.081	0.078	0.161	0.181	0.141	0.161	0.117	0.122	0.091	0.110	0.07
Fe ₂ O ₃	④ 24	4.044	4.304	4.174	5.882	6.208	5.394	5.828	9.048	9.749	8.548	9.116	2.02
結晶構造		単斜 六方	六方 単斜		六方 単斜	六方 単斜	単斜 六方		三斜 単斜 六方	三斜 単斜 六方	単斜 三斜 六方		
年代 (万年前)	9				21	44	200or58			16			

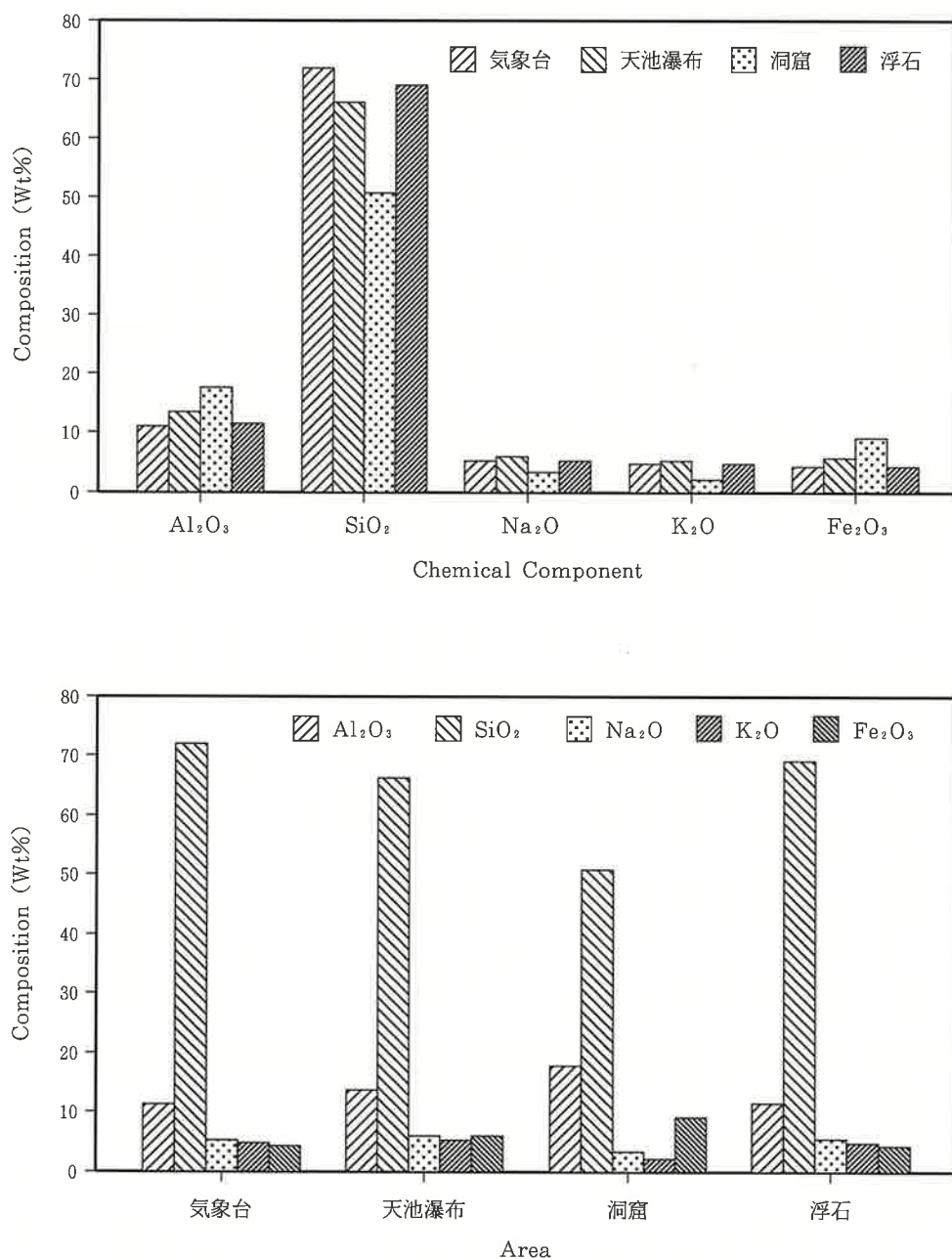


Fig. 6 Relation between the X-Ray Fluorescent Composition Data and Chemical Components (Upper) or Areas (Lower) the Group Analysis on the North of Peakdu-pool in Mt. Peakdu-san Group

分と浮石に対する定量分析の検討を行った (Table 6とFig. 6)。鹿鳴峰の北側にある洞窟の溶岩成分よりも大きい含有率をもつ浮石の成分は、つぎの3成分である。すなわち、第3周期における酸化ナトリウム・ケイ酸の2成分と第4周期における酸化カリウムのみである。鹿鳴峰の北側にある洞窟の溶岩成分よりも小さい含有率をもつ浮石の成分は、つぎの7成分である。すなわち、第3周期における酸化マグネシウム・酸化アルミニウム・五酸化リンの3成分と第4周期における酸化カルシウム・酸化チタニウム・酸化マンガン・酸化第二鉄の4成分の合計である。原子番号が大きくなるにつれ、浮石よりも洞窟の方が小さくなる傾向がみられた。

4.7 白頭山群における富徳義などによる火山灰からなる浮石との検討⁷⁾

白頭山群における溶岩分析に関する論文として、つぎの3編がある。まず、中国科学院長春地理研究所の富徳義氏などによる玄武岩の報告データ (Q 1) であり、第2編には、中国吉林省地質局による粗面岩の報告データ (Q 2) である。また、第3編には、中国科学院長春地理研究所の富徳義氏などによる火山灰からなる浮石の報告データ (Q 4) がある。

Q 4の浮石とこの研究の浮石に対する定量分析の比較・検討を行うためにTable 6とFig. 5に表示した。Q 4の浮石よりも大きい含有率をもつ浮石の成分は、つぎの5成分である。すなわち、第3周期における酸化ナトリウム (0.010 Wt%)・ケイ酸 (0.475 Wt%) の2成分と第4周期における酸化カリウム (0.449 Wt%)・酸化マンガン (0.012 Wt%)・酸化第二鉄 (2.225 Wt%) の3成分である。Q 4の浮石よりも小さい含有率をもつ浮石の成分は、5成分である。すなわち、第3周期における酸化マグ

ネシウム (0.198 Wt%)・ケイ酸 (1.810 Wt%)・五酸化リン (0.012 Wt%) の3成分と第4周期における酸化カルシウム (0.291 Wt%)・酸化チタニウム (0.007 Wt%) の2成分である。

5 お わ り に

浮石の10 Wt%以上の含有率は、酸化アルミニウム (10.900~12.230 Wt%) とケイ酸 (68.600~69.280 Wt%) である。この両者の合計は (79.500~81.510 Wt%) の範囲内に含まれている。ここで、数 Wt% 範囲の含有率は、酸化ナトリウム (5.178~5.442 Wt%)、酸化カリウム (4.376~4.881 Wt%) および酸化第二鉄 (3.959~4.531 Wt%) である。その他は1 Wt%以下である。これらの成分分析の結果を次のようにまとめることができる。

(A) 化学周期律表から分類すれば、第3周期では原子番号11のナトリウム、12のマグネシウム、13のアルミニウム、14の珪素、15の燐および16のイオウの6元素であり、第4周期では原子番号19のカリウム、20のカルシウム、22のチタン、25のマンガン、26の鉄、28のニッケル、29の銅または30の亜鉛の8元素であり、そして、第5周期では、原子番号37のルビジウム、39のイットリウム、40のジルコニウムおよび41のニオブなどの4元素である。これらの元素を合わせると18元素である。

(B) この2元素以上含まれている典型金属元素は、軽金属では第I a族の原子番号11のナトリウム、19のカリウムおよび37のルビジウムの3元素であり、第II a族の原子番号12のマグネシウムおよび20のカルシウムの2元素である。遷移金属元素では、第IV a族の原子番号22のチ

タンおよび40のジルコニウムの2元素である。

(C) 自動定性オーダー分析では、10Wt%以上の重量百分率は、つぎのとおりである。SiO₂は、上層部と下層部では、それぞれ71.00Wt%と70.00Wt%あり、また、Al₂O₃は、上層部と下層部では12.00Wt%と13.00Wt%である。この2成分の重量百分率を合わせると、共に83.00Wt%である。浮石に含まれている19成分の中でSiO₂およびAl₂O₃合計は全体の8割以上も含まれている。浮石の上層部と下層部における上層部が大きい含有率の成分は、第3周期のMgO、SiO₂とP₂O₅の3成分、第4周期のTiO₂、Fe₂O₃、NiO、CuOとZnOの5成分で、または、第5周期のRb₂O、Y₂O₃、ZrO₂とNb₂O₅の4成分で、または、合計12成分である。浮石の上層部と平均値における上層部が大きい含有率の成分と小さい含有率の成分は 上記の上層部と下層部と同様の傾向である。浮石の下層部と平均値における上層部が大きい含有率の成分と小さい含有率の成分は、上記の上層部と下層部と逆の傾向である。

(D) グループ定量分析においては、10Wt%以上の重量百分率は次のとおりである。SiO₂は、上層部では68.60Wt%および下層部では69.28Wt%であり、その平均値は68.940Wt%である。Al₂O₃は、上層部では10.90Wt%および下層部では12.23Wt%であり、その平均値は11.565Wt%である。この2成分の重量百分率を合わせると、それぞれ上層部では89.50Wt%および下層部では81.51Wt%であり、その平均値は80.505Wt%である。したがって、10成分の中でSiO₂およびAl₂O₃合計は全体の8割以上も含まれている。

浮石の上層部と下層部における上層部が大きい

い含有率の成分は、第3周期のMgO、SiO₂とP₂O₅の3成分または第4周期のTiO₂、Fe₂O₃の2成分を合わせると5成分である。一方、小さい含有率の成分は、Na₂O、Al₂O₃、SiO₂、K₂OまたはCaOの5成分である。この関係は、自動定性オーダー分析の傾向と同様な傾向である。浮石の上層部と平均値における上層部が大きい含有率の成分と小さい含有率の成分は上記の上層部と下層部と同様の傾向である。浮石の下層部と平均値における上層部が大きい含有率の成分と小さい含有率の成分は、上記の上層部と下層部と逆の傾向である。

(E) 気象台の溶岩とこの浮石に対する定量分析に対する比較を行った。気象台の溶岩とこの浮石の関係から気象台の方が大きい含有率の成分は、第3周期のMgOとP₂O₅の2成分または第4周期のCaOとTiO₂の2成分を合わせると4成分である。一方、小さい含有率の成分は、第3周期のSiO₂のみである。なお、この両者の関係に混合されている成分は、第3周期のNa₂OとAl₂O₃の2成分であり、第4周期のK₂O、MnOとFe₂O₃の3成分を合わせると5成分である。

(F) 天池瀑布の溶岩とこの浮石に対する定量分析に対する比較を行った。天池瀑布の溶岩とこの浮石の関係から天池瀑布の方が大きい含有率の成分は、第3周期のNa₂OとAl₂O₃の2成分であり、第4周期のK₂O、TiO₂、MnOとFe₂O₃の4成分を合わせると6成分である。一方、小さい含有率の成分は、第3周期のSiO₂と第4周期のCaOの2成分である。なお、この両者の関係に混合されている成分は、第3周期のMgOとP₂O₅の2成分である。

(G) 洞窟の溶岩とこの浮石に対する定量分析に対する比較を行った。天池瀑布の溶岩とこの浮石の関係から洞窟の方が大きい含有率の成分は、第3周期の MgO と Al_2O_3 の2成分であり、第4周期の CaO 、 TiO_2 、 MnO と Fe_2O_3 の4成分を合わせると6成分である。これは原子番号が大きくなるにつれ洞窟の方が大きいことが明確にされたのである。一方、小さい含有率の成分は、第3周期の Na_2O 、 SiO_2 また P_2O_5 の3成分と第4周期の K_2O の1成分であり、この両者を合わせると4成分である。

(H) 白頭山群における富徳義などによる火山灰からなる浮石との関係を比較した。中国科学院長春地理研究所の富徳義氏などによる火山灰からなる浮石の報告データ(Q4)がある。Q4の浮石よりも大きい含有率をもつ浮石の成分は、5成分である。この5成分の範囲は0.001から2.225Wt%である。一方、Q4の浮石よりも小さい含有率をもつ浮石の成分は5成分である。この5成分の範囲は-0.007から-1.810Wt%までである。

(I) 白頭山群におけるケイ酸と酸化アルミニウムの分布との比較を行った。含有率が10Wt%以上であるケイ酸と酸化アルミニウムに関して、天池瀑布、气象台、洞窟と浮石の比較(Fig. 6)を行った。まず、ケイ酸の含有率が少ない地域から多い順にすれば、洞窟が少なく、天池瀑布、浮石の順になり、气象台側の方が多いことが認められた。つぎに、酸化アルミニウムの含有率が少ない地域から順にすれば、气象台側が少なく、浮石、天池瀑布の順になり、洞窟側の方が多いことが認められた。この両者を合わせた含有率は、洞窟が一番少ない値であり、天池瀑布、浮石から气象台側の順にしたがって

多くなっている。ここでは、天池瀑布と洞窟側ではケイ酸が少ないのに、酸化アルミニウムは多いことが確認されたことは良い成果である。

(J) 酸化ナトリウム・酸化カリウム・酸化第2鉄の分布に対する比較を行った。含有率が5Wt%以上である酸化ナトリウム・酸化カリウムと酸化第2鉄に関して、天池瀑布、气象台、洞窟と浮石の比較(Fig. 6)を行った。まず、酸化ナトリウムの含有率が少ない地域から多い地域の順にすれば、洞窟が少なく、气象台側、浮石の順になり、天池瀑布側の方が多いことが認められた。酸化カリウムの含有率が少ない地域から多い地域の順にすれば、洞窟が少なく、浮石、气象台側の順になり、天池瀑布側の方が多いことが認められた。酸化第2鉄の含有率が少ない地域から多い地域の順にすれば、气象台側が少なく、浮石、天池瀑布側から洞窟の順にしたがって多いことが認められた。ここでは、洞窟の酸化ナトリウムと酸化カリウム含有率は、最も少ないのに対して、天池瀑布の含有率は最も多い結果になっている。

この3者を合わせた含有率は、气象台側が一番少ない値であり、浮石、洞窟から天池瀑布側の順にしたがって多くなっている。ここでは、洞窟側では酸化ナトリウムや酸化カリウムが少ないのに、酸化第2鉄は多いことが確認されたことは良い成果である。

謝 辞

この試料の採集などには、中国延辺大学地理学部の田景・任英路先生および本学学生部の藤田智慶主任に感謝の意を表します。この論文のデータ作成に当たって、ご協力をいただいた理学電機工業科の関歳浩平氏ならびにKKリガ

クの入江成夫氏を始め、また、第1回白頭山国際共同研究調査団員（板谷徹丸博士、洪始煥博士、傍島茂雄氏、鄭大聲博士、中岡愛彦氏、中島保教授ならびに林信太郎博士）の関係各位に感謝の意を表します。この論文は、本学の研究助成金の成果である。

参 考 文 献

- (1) 王季平主編『白頭山誌』 吉林文史出版社、1989年
- (2) 浅野五郎「1942-1943年の白頭山探検により発見された諸事執実(1)-(6)」、『鉱物と地質 1』、1948年、23-31~267-270ページ
- (3) 洪永國「白頭山の地質」、『Jour.Goel.Soc. Korea 26』、1990年、119-126ページ
- (4) 林信太郎・沢勲・劉忠傑・林哲浩「白頭山、鹿鳴峰付近の洞窟構成岩石ならびにその周辺の地形観察」、『白頭山への道』大阪経済法科大学出版部、1992年、104-110ページ
- (5) 沢勲・劉忠傑・林哲浩「白頭山天池についての若干の知見」、『大阪経済法科大学創立20周年記念論文集 4』、1992年、104-110ページ
- (6) 沢勲・劉忠傑・林哲浩・河野久征「白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析」、『大阪経済法科大学論集 56』、1994年、45-68ページ
- (7) 富徳義・朱顔明他「長白山区岩石化学組成およびその環境意義」、『長白山火山研究』、中国延辺大学出版部、1990年、62-76ページ
- (8) 沢勲・劉忠傑・河野久征「白頭山、天池気象駅の東側にある溶岩と済州火山島の定量分析」、『大阪経済法科大学論集 57』、1994年、59-84ページ
- (9) 沢勲・劉忠傑・河野久征「白頭山、鹿鳴峰の北側にある溶岩洞窟と済州火山島の萬丈窟の定量分析」、『大阪経済法科大学論集 58』、1994年、7-38ページ