

白頭山、天池気象台の東側にある 溶岩に関する六方晶系の格子定数

沢 勲
劉 忠 傑
河野 久征

[*The Lattice Constants with Hexagonal System by X-Ray diffraction Method of the Volcanic Rock on the East of Weather Station in Mt. Peakdu-san Group*]

ABSTRACT

Mt. Peakdu-san is situated in the north of the main peninsula, commanding the Korean strait, geographically coordinated between longitude W ($127^{\circ}15' - 128^{\circ}00'$) and E ($128^{\circ}15' - 120^{\circ}00'$), and between latitude S ($41^{\circ}15' - 42^{\circ}00'$) and N ($42^{\circ}10' - 42^{\circ}40'$).

It can be suggested that these facts are related to the crystal structure, lattice constants and lattice ratio of the volcanic rock on the east of Heaven Station in Mt. Peakdu-san by X-ray diffraction method. X-ray observation on the crystal structure of these materials is hexagonal and monoclinic system. This paper focuses the hexagonal system that the lattice constants A-and C-axis, and C/A ratio are,
 $A=4.9622 \text{ \AA}$ and $C=5.4180 \text{ \AA}$, $C/A=1.0918$ in upper area,
 $A=4.9146 \text{ \AA}$ and $C=5.4089 \text{ \AA}$, $C/A=1.0998$

in lower area, and

$A=4.9384 \text{ \AA}$ and $C=5.4135 \text{ \AA}$, $C/A=1.0958$ in mean value, respectively.

[*Annals of the Institute of Asian Studies Osaka University of Economics and Law*, 9 (1995), p.91-107]

1 はじめに

白頭山は、東アジアにおいて日本の富士山に次ぐ名山であり、海拔2750m（白頭峰）がある。

白頭山の地理的位置は 北緯は S ($41^{\circ}15' - 42^{\circ}00'$) から N ($42^{\circ}10' - 42^{\circ}40'$) までであり、また、東経は、W ($127^{\circ}15' - 128^{\circ}00'$) から E ($128^{\circ}15' - 120^{\circ}00'$) までである。約6億年前の白頭山は、広大な大海であった。地殻変動により白頭山は、大古界では約3200万年前や元古界では2500万年前から永い期間にわたって新生界に至り、86.6~61.1万年前に火山噴火によって形成されている¹⁻³⁾。

白頭山の中心地である天池の北東側に天池気象台（以下気象台という）がある。本研究に用いた気象台の火砕流の試料は、アルカリ性であり、K-Ar法による年代測定値によると8万7千年前（0.087Ma）のものである。この研究に用いた火砕流の岩石は、上層部と下層部の2

種類である。この2種類の試料は、X線回折法によって測定を行った回折データから解析を行った。その結果として結晶構造は、六方晶系と単斜晶系の混晶であることが認められた。ここでは、この六方晶系の格子定数（A軸とC軸）および軸率（C/A）についてのみ報告する。すなわち、

上層部では、 $A=4.9622\text{\AA}$ and $C=5.4180\text{\AA}$, $C/A=1.0918$ であり、

下層部では、 $A=4.9146\text{\AA}$ and $C=5.4089\text{\AA}$, $C/A=1.0998$ 、また、

平均値では、 $A=4.9384\text{\AA}$ and $C=5.4135\text{\AA}$, $C/A=1.0958$ である。

また、この格子定数に与える重量百分率との回帰係数や相関性を情報処理によって解明することが可能になった。

2 実験方法

2.1 ピーク・サーチの定性分析

本研究に用いた試料は、ボールミルで200メッシュ以下に粉碎し、さらに、メノウの乳鉢で混合させた。希釈率としてガラスビート法は、サンプルには0.400 gと LiB_4O （四ホウ酸リチウム）を融剤として4.000 gを加えた⁴⁻⁶⁾。

これらを十分に混合させてから白金ルツボに入れて、そのルツボの蓋をかぶせ、高周波炉の溶融温度と加熱時間は、それぞれ1200℃と7分である。最初の2分間は1200℃に加熱して、その後、加熱したまま5分間も内動揺動させた。隔離剤としてはハロンガスを用いた。測定にはステンレス材マスクの測定試料径（30mmφ）を用いた。測定装置は、理学電機製のX線回折装置 RINT-1200（湾曲グラファイト・モノクロメータ使用）である。ピーク・サーチの定性分析の測定条件は、次のとおりである。①X線の

管球（Cu）、②発散スリット（1°）、③散乱スリット（1°）、④管内の電圧（40kV）、⑤管内の電流（50mA）、⑥走査軸（ $2\theta/\theta$ ）、⑦受光スリット（0.15mm）、⑧サンプリング幅（0.020°）、⑨アタッチメント（標準試料ホルダー）、⑩走査速度（4.00°/min）、⑪ゴニオメーター（広角ゴニオメーター）および⑫データ処理に用いたX線の波長（1.54056Å）である。

このデータ処理に用いたコンピュータのプログラム言語は、FORTRANやC言語である。このプログラムに従ってデータの処理を行った平滑化点数は11である。その結果、この定性分析のチャートはFig. 1のとおりである。回折角度は、Cuka線の 2θ を3度から90度までの範囲で行った。Fig. 1の定性分析を行うため、ピーク・サーチを行ったものがTable 1である。ここで、上層部をB 4 また下層部をB 5 とし、括弧内の数字は面指数である。面指数は回折角度によってそれぞれが異なっている。回折角度と面間隔は、ブラッグの反射条件式によって決定される⁷⁻⁹⁾。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \cdots \cdots \cdots (1)$$

ここで、 λ は波長（Å）、 d は面間隔（Å）および θ は回折角度（°）である。この回折角度（20~90°）と波長によって計算した面間隔の範囲は、Table 1のとおりで、（4.2468~1.2556Å）である。相対強度が10%以上になっているのは、Fig. 2よりFig. 3までである。すなわち、面指数や相対強度をピーク順にすれば、次のとおりである。

上層部では、（100）面の49%、（101）面の100%、（110）面の22%、（102）面の19%、（111）面の19%、（200）面の35%、（201）面の17%、（112）面の19%、（003）面の28%、（211）面の15%、

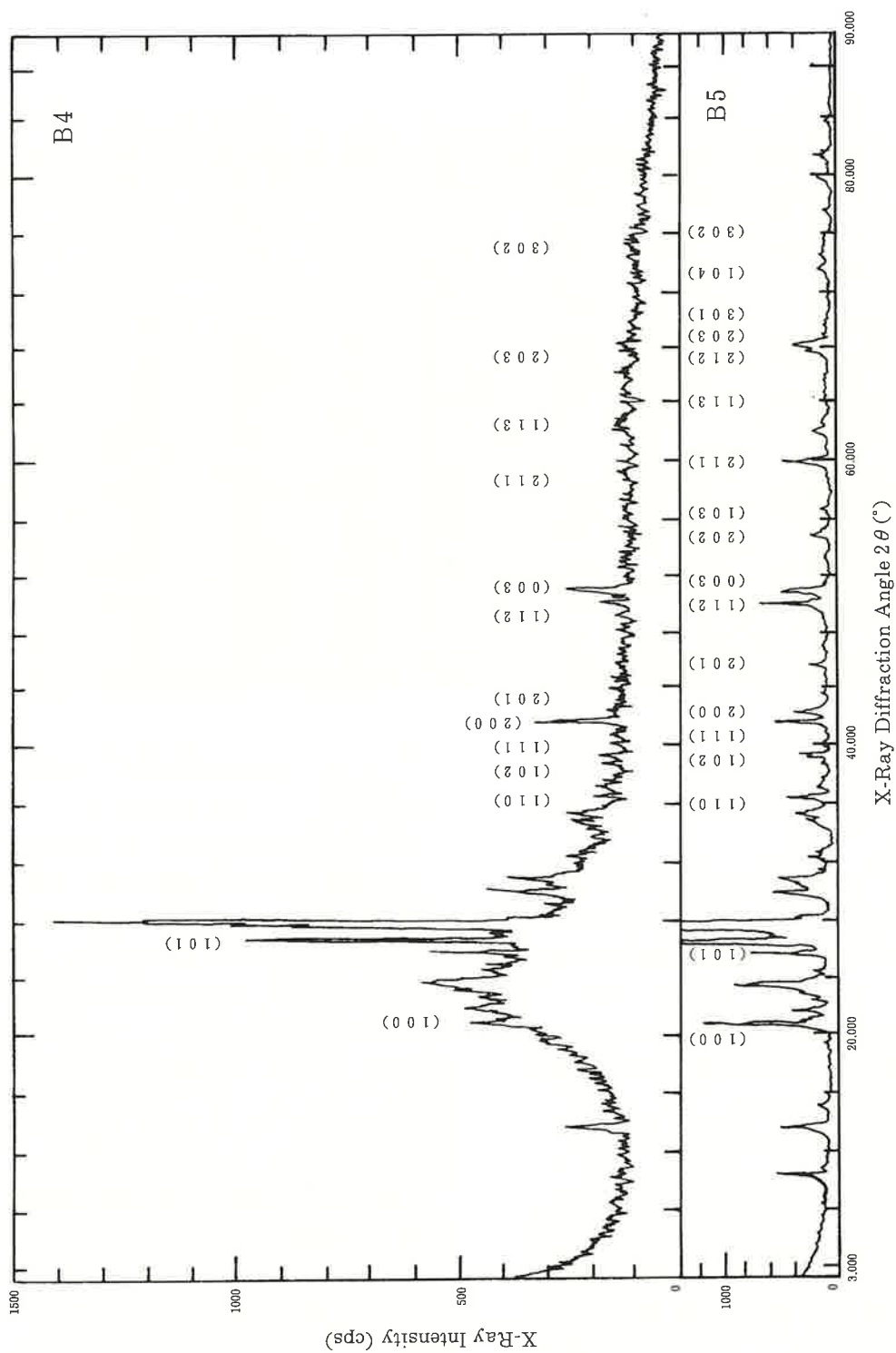


Fig. 1 The X-Ray Diffractograms of Upper Area (B4) and Lower Area (B5) on the East of Weather Station in Mt. Peckdu-san Group

Table 1 The X-Ray Data (Miller Index, Diffraction Angle, Lattice Distance, HalfWidth and Relative Intensity) of Upper Area (B4) and Lower Area (B5)

Miller Index			Upper Area (B4)				Lower Area (B5)			
			Diffraction Angle	Lattice Distance	Half-Width	Relative Intensity	Diffraction Angle	Lattice Distance	Half-Width	Relative Intensity
h	k	l	$2\theta(^{\circ})$	d(A)	$\Delta(^{\circ})$	I/I_0	$2\theta(^{\circ})$	d(A)	$\Delta(^{\circ})$	I/I_0
1	0	0	20.90	4.2468	0.24	49	20.86	4.2549	0.21	24
1	0	1	26.66	3.3409	0.21	100	26.64	3.3434	0.24	100
1	1	0	36.54	2.4571	0.00	22	36.54	2.4571	0.21	9
1	0	2	38.88	2.3144	0.00	19	39.46	2.2817	0.24	7
1	1	1	39.46	2.2817	0.24	19	40.28	2.2371	0.18	4
2	0	0	41.80	2.1592	0.24	35	42.44	2.1281	0.24	8
2	0	1	44.18	2.0482	0.00	17	45.78	1.9803	0.18	5
1	1	2	50.16	1.8172	0.33	19	50.12	1.8186	0.18	14
0	0	3	51.02	1.7886	0.21	28	50.62	1.8018	0.00	4
2	0	2					54.86	1.6721	0.18	5
1	0	3					55.32	1.6593	0.00	3
2	1	1	59.10	1.5619	0.00	15	59.94	1.5420	0.18	11
1	1	3	62.58	1.4831	0.00	16	64.08	1.4520	0.00	3
2	1	2					67.72	1.3825	0.18	6
2	0	3	68.14	1.3750	0.00	16	68.14	1.3750	0.18	9
3	0	1					68.32	1.3718	0.15	8
1	0	4					73.44	1.2883	0.18	4
3	0	2	75.68	1.2556	0.00	15	75.66	1.2559	0.33	4

(113) 面の16%、(203)面の16%、(302)面の15%の13個の面指数と相対強度である (**Table 1** と **Fig. 2**)。

下層部では、(100)面の24%、(101)面の100%、(112)面の14%および (211)面の11%の 4 個の面指数と相対強度である (**Table 1** と **Fig. 3**)。

この 2 層部に共通して相対強度が10Wt%以上の面指数は、(100)面、(101)面、(112)面および (211)面の 4 つである。

この上層部 (B 4) や下層部 (B 5) または JCPDS33-1161の SiO₂ (以下石英という) は六方晶系である。この六方晶系において、この上層部 (B 4) や下層部 (B 5) 層部および石英が共に一致しない面指数は、(202)面、(103)面、(212)面、(301)面および (104)面の 5 つの面指

数である。この 5 個の面指数は格子定数の変化に影響を与える。それは、面間隔が異なり、それぞれ一定の傾向が見られないからである。

この上層部 (B 4) や下層部 (B 5) 層部および石英の面間隔が一致している面指数は、(100)面、(101)面、(110)面、(112)面、(003)面、(203)面および (302)面の 7 つの面指数である。この 7 個の面指数は格子定数の変化に影響がない。それは、各面指数に対する面間隔が数百分の1 オングストローム以下の範囲内で変化するからである。さらに、この上層部 (B 4) や下層部 (B 5) 層部および石英が、面間隔が一致しない面指数は、(200)面、(003)面、(113)面、(104)面および (302)面の 5 つの面指数である。この 5 個の面指数は格子定数の変化に影響がある。それは、それぞれ一定の傾向がなく、

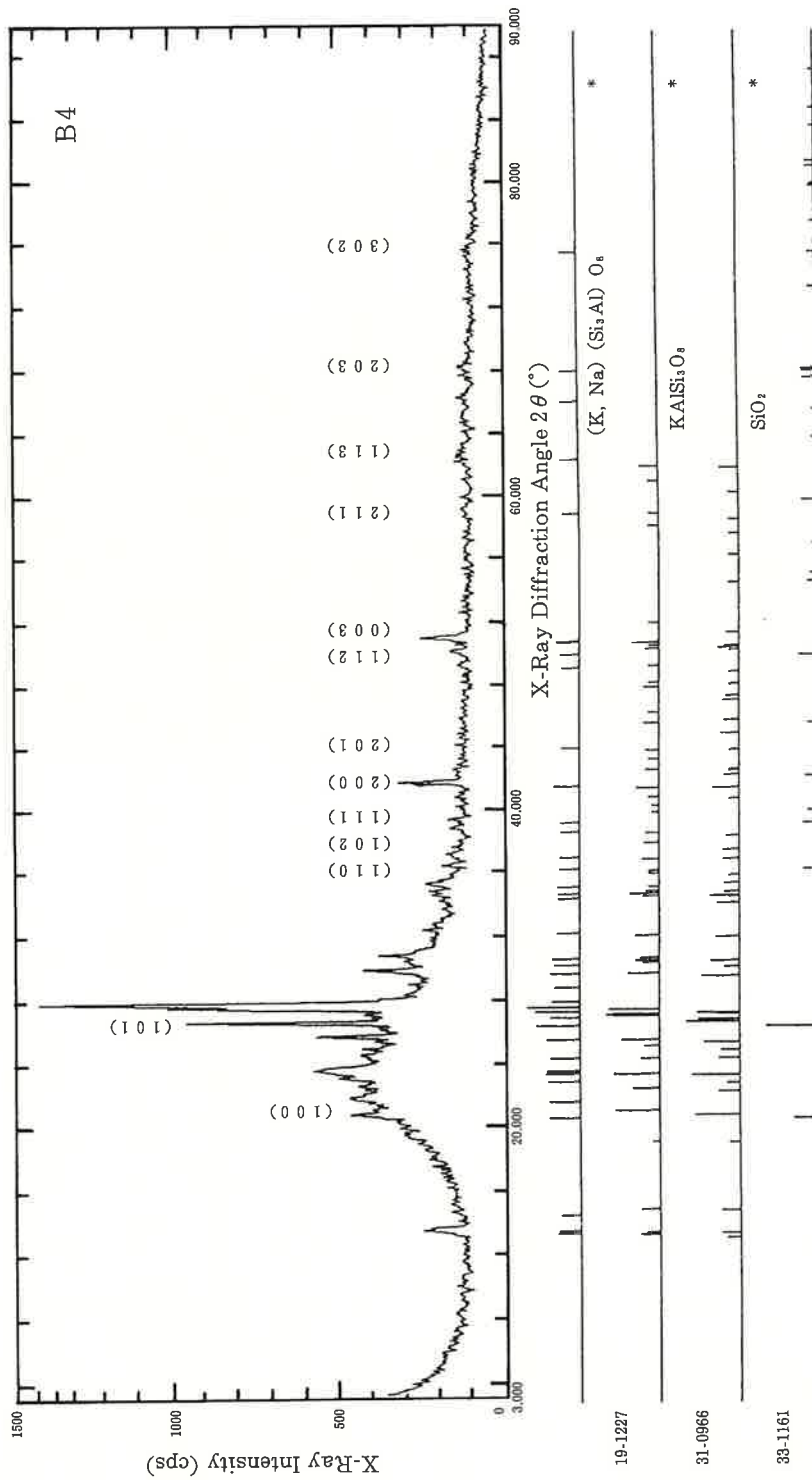


Fig. 2 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Upper Area (B4) on the East of Weather Station in Mt. Peakdu-san Group

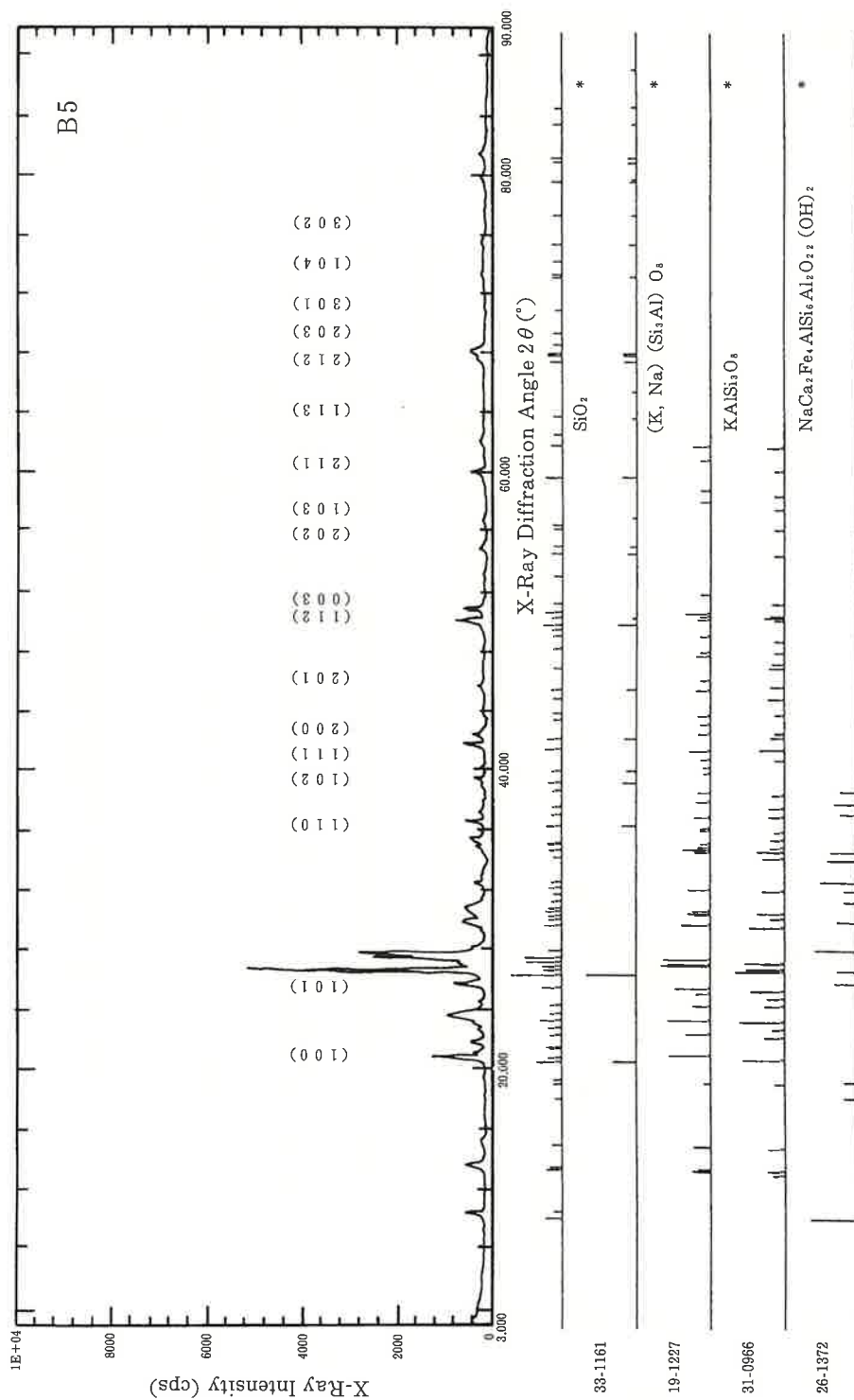


Fig. 3 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Lower Area (B5) on the East of Weather Station in Mt. Peakdu-san Group

面間隔が異なるからである。また、この上層部 (B 4) が下層部 (B 5) よりも大きい面間隔の面指数としては、(102)面、(111)面、(200)面、(201)面、(211)面および (113)面の 6 つの面指数である。この 6 個の面指数は格子定数の変化に影響を与える重要な係数である。

さらに、半値幅が 0.21\AA 以上の面指数と半値幅 (\AA) は、Table 1 のとおりである。すなわち、

上層部では、(100)面の 0.24\AA 、(101)面の 0.21\AA 、(111)面の 0.24\AA 、(200)面の 0.21\AA 、(112)面の 0.33\AA および (003)面の 0.21\AA の 6 個の面指数である。

下層部では、(100)面の 0.21\AA 、(101)面の 0.24\AA 、(110)面の 0.21\AA 、(102)面の 0.24\AA 、(200)面の 0.24\AA および (302)面の 0.33\AA の 6 個の面指数である。

この半値幅の大きいところの面指数では、不純物が多く存在し、格子の乱れに影響する。したがって、不純物の多い上層部では、回折角度が小さく、面間隔が多いところに存在している。一方、回折角度が大きく、面間隔が小さいところでは、半値幅と格子の乱れが少なくなっている傾向がある。または、不純物の多い下層部では、回折角度が小さく、面間隔が多いところに存在し、例外として (302)面にも存在している。一方、回折角度が大きく、面間隔が小さいところでは半値幅と格子の乱れがあり、その傾向は、上層部と同様である。

2.2 二次検索の定性分析

一次検索の定性分析を行うための検索条件は、次のとおりである。すなわち、①信頼性係数再評価は行う、②平滑化点数は11、③最低一致率は10%、④一致判定許容幅は3、⑤信頼性係数

閾値は50、⑥回折角度は $2\theta = 3 \sim 80$ 度、⑦検索ファイルは鉱物ファイル、⑧検索方法はファイル1だけ検索する、⑨不確定成分は水素・酸素および炭素、⑩主成分はアルミニウム・ケイ素および鉄、⑪元素指定方法は指定元素のみ、⑫信頼性係数計算方法は角度および強度因子とも使用および⑬微成分はマグネシウム・ナトリウム・カルシウム・カリウム・チタンおよび燐である。

3 検 討

3.1 溶岩の定量分析と結晶構造の決め方

この溶岩の定量分析値 (重量百分率 Wt%) は、自動定性オーダー分析によると⁵⁾ 次のとおりである。すなわち、

上層部 (B 4) では、

Na_2O (5.90), Al_2O_3 (12.00), SiO_2 (72.00), P_2O_5 (0.01), SO_3 (0.02), K_2O (4.90), CaO (0.24), TiO_2 (0.24), MnO (0.10), Fe_2O_3 (4.30), NiO (0.04), CuO (0.01), ZnO (0.04), Ga_2O_3 (0.01), Rb_2O (0.05), Y_2O_3 (0.02), ZrO_2 (0.27) および Nb_2O_5 (0.03) の18成分で、合計100.26Wt%である。

このサンプルに近い成分は、Table 2 と Fig. 2 における J C P D S 物質の番号が考えられる。すなわち、最も近い成分は No.19-1227 の $(\text{K,Na})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ という長石 (Sanidine) の単斜晶系であり、次に近い成分は No.31-0966 の KAlSi_3O_8 という正長石 (Orthoclase) の単斜晶系であり、そして、3 番目に近い成分は No.33-1161 の SiO_2 という石英 (QUARTZ, Low) の六方晶系の結晶構造である。ここで、定量分析値に対応する結晶構造の面指数は J C P D S の No.33-1161 の六方晶系を引用し、格子定数の解析を行った。

Table 2 The Chemical Formula, JCPDS Number and Crystal Structure for Qualitative Analysis of 2nd Search-Match in Upper Area (B4) and Lower Area(B5)

Position	Chemical Formula	JCPDS No.	Remarks
Upper Area (B4)	(K, Na) (Si ₃ Al) O ₈ Sanidine	19-1227	
	KAlSi ₃ O ₈ Orthoclase	31-0966	
	SiO ₂ Quartz	33-1161	
	非晶質成分 Amorphous Material	-----	
Lower Area (B5)	SiO ₂ Quartz	33-1161	
	(K, Na) (Si ₃ Al) O ₈ Sanidine	19-1227	
	KAlSi ₃ O ₈ Orthoclase	31-0966	
	NaCa ₂ Fe ₄ AlSi ₅ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂ Ferro-pargasite	26-1372	※
	LiTiS ₂ H ₂ O -----	39-0492	※

下層部 (B 5) では、
Na₂O (5.80), Al₂O₃ (12.00), SiO₂ (72.00),
P₂O₅ (0.02), SO₃ (0.02), K₂O (4.90),
CaO (0.31), TiO₂ (0.25), MnO (0.09),
Fe₂O₃ (4.45), NiO (0.04), CuO (0.01),
ZnO (0.04), Rb₂O (0.45), Y₂O₃ (0.02),
ZrO₂ (0.28) および Nb₂O₅ (0.03) の17成分
で、合計100.34Wt%である。このサンプルに
近い成分は、**Table 2**と**Fig. 3**における J C P
D S 物質の番号が考えられる。すなわち、最も
近い成分は No.33-1161 の SiO₂ という石 英
(QUARTZ) の六方晶系であり、次に近い成分
は No.19-1227 の (K,Na)(Si₃Al)O₈ という長石
(Sanidine) の単斜晶系であり、そして、3 番
目に近い成分は No.31-0966 の KAlSi₃O₈ という
正長石 (Orthoclase) の単斜晶系の結晶構造で
ある。ここで、定量分析値に対応する結晶構造

の面指数は J C P D S の No.33-1161 の六方晶系
を引用し、格子定数の解析を行った。

3.2 六方晶系の格子定数の決め方

六方晶系の格子定数は、面間隔 (d) と面指
数 (hkl) によって求められる。これらの関係
式は、次のとおりである。

$$d(hkl) = \frac{A}{\sqrt{4(h^2+k^2+hk)/3 + A^2I^2/C^2}} \dots\dots\dots(2)$$

面間隔 [d(hkl)] は、ブラッグの反射条件式
の面指数 (hkl) と格子定数 (A と C) によっ
て求められる。面指数 (hkl) は、**Table 1** の
ように決定し、格子定数を求めるためにデー
タシートを表示した。**Table 1**における。面間
隔 (d) と面指数 (hkl) から最小2乗法によっ
て、格子定数のA軸とC軸が求められる仕組みを行っ

た。A軸とC軸の計算値は、次のとおりに情報処理の演算を行った。コンピュータ処理の手順は次のとおりに処理を行った。ここで、式2を書き換えると次のようになる⁷⁻⁹⁾。

$$1/d(hkl)^2 = 4(h^2 + k^2 + hk)/3A^2 + 1^2/C^2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式(3)の右辺の第1項と第2項で未知の部分をそれぞれX、Yと置けば、

$$X = 4/3A^2 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$Y = 1/C^2 \quad \dots\dots\dots(5)$$

となる。X、Yを使って式(3)を書き替えれば、関係式

$$1/d(hkl)^2 = X(h^2 + k^2 + hk)^2 + Y1^2 \quad \dots\dots(6)$$

が得られる。次にX、Yの最小2乗解を求めるために正規方程式を作り、これをクラメルの公式で解くことができる。ここでは、式を簡単にするためには、 $\{1/d(hkl)^2 = m, (h^2 + k^2 + hk) = \alpha$ および $1^2 = \beta\}$ とする。

3.2.1 上層部(B4)のグループ分析値と六方晶系の格子定数

上層部のグループ分析による重量百分率(Wt%)は⁵⁾次のとおりである。すなわち、Na₂O(5.306), MgO(0.044), Al₂O₃(11.010), SiO₂(70.820), P₂O₅(0.006), K₂O(4.668), CaO(0.197), TiO₂(0.219), MnO(0.075) および Fe₂O₃(4.304)の10成分で、合計96.389 Wt%である。

上層部(B4)における格子定数のA軸を求める。正規方程式を解くのにクラメル公式を適用すると正規方程式の係数から作られた行列式Δは

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum \alpha^2 & \sum \alpha \beta \\ \sum \beta \alpha & \sum \beta^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 217 & 130 \\ 130 & 295 \end{vmatrix} \\ = \sum \alpha^2 \times \sum \beta^2 - (\sum \alpha \beta)^2 = 47115 \quad \dots\dots\dots(7)$$

である。格子定数Aを求めるためには、次の行列式を用いる。

$$X = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \sum \alpha m & \sum \alpha \beta \\ \sum \beta m & \sum \beta^2 \end{vmatrix} \\ = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 16.179 & 130 \\ 17.089 & 295 \end{vmatrix} \\ = (\sum \alpha m \times \sum \beta^2 - \sum \beta m \times \sum \alpha \beta) / \Delta \\ = 0.0541491 \quad \dots\dots\dots(8)$$

このX=0.0541491の値を式(4)に代入すればAが得られる。すなわち、

$$A^2 = 4/3X = 4/0.1624473 \quad \dots\dots\dots(9)$$

したがって、格子定数のA軸は4.9622 (Å)となる。

上層部(B4)における格子定数のC軸を求めるため、同様に、

$$Y = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \sum \alpha^2 & \sum \alpha m \\ \sum \beta m & \sum \beta^2 \end{vmatrix} \\ = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 217 & 16.179 \\ 130 & 17.089 \end{vmatrix} \\ = (\sum \alpha^2 \times \sum \beta m - \sum \beta \alpha \times \sum \alpha m) / \Delta \\ = 0.0340664 \quad \dots\dots\dots(10)$$

式(10)の値を式(5)に代入して、格子定数のC軸を計算した結果は、次のとおりである。

$$C = \sqrt{1/Y} = 5.4180(\text{Å}) \quad \dots\dots\dots(11)$$

Table 3 The Quantitative Analysis using XRF, Lattice Constants and Axis Ratio for Upper Area (B4) and Lower Area (B5)

NAME	Component	Atomic Number	HWS (Wt %)			HW (Wt %)				HWS-HW (Wt%)	TOTAL AVERAGE (Wt%)
			Heaven Weather Station			Heaven Waterfall					
			Upper Area (B4)	Lower Area (B5)	Average	Upper Area (B1)	Middle Area (B2)	Lower Area (B3)	Average		
Composition (Wt%)	Na ₂ O	③ 11	5.306	4.993	5.150	5.688	6.103	5.776	5.856	-0.706	5.503
	MgO	③ 12	0.044	0.039	0.042	0.057	0.058	0.178	0.098	-0.056	0.070
	Al ₂ O ₃	③ 13	11.010	11.220	11.115	12.900	13.170	14.580	13.550	-2.435	12.333
	SiO ₂	③ 14	70.820	72.870	71.845	66.420	66.570	65.250	66.080	5.765	68.963
	P ₂ O ₅	③ 15	0.006	0.008	0.007	0.016	0.022	0.055	0.031	-0.024	0.019
	K ₂ O	④ 19	4.668	4.689	4.679	4.952	5.029	5.545	5.175	-0.497	4.927
	CaO	④ 20	0.197	0.307	0.252	0.237	0.157	0.355	0.250	0.002	0.251
	TiO ₂	④ 22	0.219	0.247	0.233	0.371	0.382	0.450	0.401	-0.168	0.317
	MnO	④ 23	0.075	0.081	0.078	0.161	0.181	0.141	0.161	-0.083	0.120
	Fe ₂ O ₃	④ 24	4.044	4.304	4.174	5.882	6.208	5.394	5.828	-1.654	5.001
	TOTAL		96.389	98.758	97.574	96.684	97.880	97.724	97.429	0.144	97.501
Lattice Constants	A-axis (Å)		4.9622	4.9146	4.9384	4.8699	4.8817	4.9196	4.8904	0.048	4.914
	C-axis (Å)		5.4180	5.4089	5.4135	5.3954	5.4115	5.4161	5.4077	0.006	5.411
	Ratio (C/A)		1.0918	1.0998	1.0958	1.1079	1.1085	1.1009	1.1058	-0.010	1.101

最後に、格子定数のAとC軸の比率を計算した軸比 (C/A) は、1.1079である (Table 3)。文献中の α -石英の格子定数は、 $A=4.903\sim 4.913\text{\AA}$ および $C=5.393\sim 5.405\text{\AA}$ の範囲に含まれていることが多く、また、格子定数の軸比 (C/A) は、1.08から1.11までの範囲である。上層部の格子定数のA軸とC値は、一般の石英よりも大きい値である。が、軸比は、その範囲内に入っている。その理由として、この成分に近いのは、第1に長石の単斜晶系であり、第2に正長石の単斜晶系および第3に石英の六方晶系の順になっているからである。すなわち、上層部の溶岩は完全な六方晶系でないから格子定数の相違が存在するのである。

3.2.2 下層部 (B5) のグループ分析値と六方晶系の格子定数

下層部のグループ分析による重量百分率 (Wt%) は⁹⁾次のとおりである。すなわち、Na₂O (4.993), MgO (0.039), Al₂O₃ (11.115), SiO₂ (71.845), P₂O₅ (0.007), K₂O (4.679), CaO (0.252), TiO₂ (0.233), MnO (0.078) および Fe₂O₃ (4.174) の10成分で、合計97.574 Wt%である。

下層部 (B5) における格子定数のA軸を求める。正規方程式を解くのにクラメールの公式を適用すると正規方程式の係数から作られた行列式 Δ は

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum \alpha^2 & \sum \alpha \beta \\ \sum \beta \alpha & \sum \beta^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 365 & 208 \\ 208 & 665 \end{vmatrix}$$

$$= \sum \alpha^2 \times \sum \beta^2 - (\sum \alpha \beta)^2 = 199461$$

.....(12)

下層部 (B 5) における格子定数の A 軸を求める。

$$\begin{aligned}
 X &= \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha m & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \beta m & \Sigma \beta^2 \end{vmatrix} \\
 &= \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 27.269 & 208 \\ 34.246 & 665 \end{vmatrix} \\
 &= (\Sigma \alpha m \times \Sigma \beta^2 - \Sigma \beta m \times \Sigma \alpha \beta) / \Delta \\
 &= 0.0552023 \cdots \cdots (13)
 \end{aligned}$$

この $X=0.0552023$ の値を式(14)に代入して、

$$A^2 = 4/3X = 4/0.1656070 \cdots \cdots (14)$$

したがって、格子定数の A 軸は $4.9146 (\text{\AA})$ となる。

下層部 (B 5) における格子定数の C 軸を求める。同様にして、

$$\begin{aligned}
 Y &= \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha m \\ \Sigma \beta \alpha & \Sigma \beta m \end{vmatrix} \\
 &= \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 365 & 27.269 \\ 208 & 34.246 \end{vmatrix} \\
 &= (\Sigma \alpha^2 \times \Sigma \beta m - \Sigma \beta \alpha \times \Sigma \alpha m) / \Delta \\
 &= 0.0342314 \cdots \cdots (15)
 \end{aligned}$$

式(15)の値を式(5)に代入して、格子定数の C 軸を計算した結果は、次のとおりである。

$$C = \sqrt{1/Y} = 5.4049 (\text{\AA}) \cdots \cdots (16)$$

最後に、格子定数の A と C 軸の比率を計算した軸比 (C/A) は、 1.0998 である (Table 3)。文献中の α -石英の格子定数は、 $A=4.903 \sim 4.913 \text{\AA}$ および $C=5.393 \sim 5.405 \text{\AA}$ の範囲に含まれていることが多く、また、格子定数の軸比 (C/A) は、 1.08 から 1.11 までの範囲である。一般の石英と比較すれば、下層部の格子定数の

A 軸と C 軸および軸比は、共に、大きい方になっている。それは、この成分に近いのは、第 1 に石英の六方晶系であり、第 2 に長石の単斜晶系そして第 3 に正長石の単斜晶系の順になっているからである。すなわち、下層部はほぼ六方晶系に近い成分であるから理解できる。

3.3 六方晶系の格子定数と重量百分率との関係

六方晶系の格子定数 (A 、 C および C/A) と各成分の重量百分率 (W) との関係を検討するために、天池瀑布の東側にある溶岩 (以下瀑布という) と気象台の東側にある溶岩と合わせて比較・検討を行った。重量百分率が 4 Wt\% 以上である酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、ケイ酸、酸化カリウムおよび酸化第 2 鉄について、回帰係数と相関性を求めた。酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、酸化カリウムおよび酸化第 2 鉄の重量百分率では、気象台は瀑布よりも大きな重量百分率の値になっている (Table 3)。一方、ケイ酸の重量百分率は、その逆であることが分かった。

3.3.1 六方晶系の格子定数 (A) と重量百分率との関係

重量百分率が 4 Wt\% 以上の成分は酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、ケイ酸、酸化カリウムおよび酸化第 2 鉄の 5 つの成分である。この 5 成分の重量百分率 $W (\text{Wt\%})$ と六方晶系の格子定数 $A (\text{\AA})$ との関係を検討した。すなわち、回帰係数と R^2 乗の相関性は、次式のとおりである。

$$W_{\text{Na}_2\text{O}} = 37.78 - 6.56A \cdots \cdots (R^2=0.302) \cdots \cdots (17)$$

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 104.66 - 18.75A \cdots \cdots (R^2=0.209)$$

$$\begin{aligned} & \dots\dots\dots(18) \\ W_{\text{SiO}_2} &= -164.37 + 47.41 A \dots\dots(R^2=0.273) \\ & \dots\dots\dots(19) \\ W_{\text{K}_2\text{O}} &= 16.55 - 2.36 A \dots\dots(R^2=0.057) \\ & \dots\dots\dots(20) \\ W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= 116.49 - 22.67 A \dots\dots(R^2=0.734) \\ & \dots\dots\dots(21) \end{aligned}$$

正の回帰係数はケイ酸 (47.41) であり、負の回帰係数は酸化ナトリウム (-6.56)、酸化アルミニウム (-18.75)、酸化カリウム (2.36) および酸化第2鉄 (-22.67) の4成分である。この中で重量百分率5 Wt%以上はの酸化ナトリウム、酸化アルミニウムおよびケイ酸の3成分で、**Fig. 4** のとおりである。したがって、格子定数Aが大きくなるにつれ重量百分率は大きくなっている傾向が認められた。それは、重量百分率の多いケイ酸の回帰係数の度合いによって理解ができるからである。また、相関性の大きい順にすれば、酸化第2鉄、酸化ナトリウム、ケイ酸、酸化アルミニウムそして酸化カリウムの順にしたがって小さいからである。

3.3.2 六方晶系の格子定数 (C) と重量百分率との関係

重量百分率が4 Wt%以上の成分は酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、ケイ酸、酸化カリウムおよび酸化第2鉄の5つの成分である。この5成分の重量百分率W (Wt%) と六方晶系の格子定数C (Å) との関係を検討した。すなわち、回帰係数とR²乗の相関性は、次式のとおりである。

$$\begin{aligned} W_{\text{Na}_2\text{O}} &= 22.02 - 3.04 C \dots\dots(R^2=0.004) \\ & \dots\dots\dots(22) \\ W_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 58.81 - 8.55 C \dots\dots(R^2=0.003) \\ & \dots\dots\dots(23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_{\text{SiO}_2} &= -292.77 + 66.76 C \dots\dots(R^2=0.034) \\ & \dots\dots\dots(24) \\ W_{\text{K}_2\text{O}} &= 22.94 + 5.16 C \dots\dots(R^2=0.017) \\ & \dots\dots\dots(25) \\ W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= 257.67 - 46.67 C \dots\dots(R^2=0.197) \\ & \dots\dots\dots(26) \end{aligned}$$

正の回帰係数はケイ酸 (66.76) と酸化カリウム(5.16)の2成分であり、負の回帰係数は酸化ナトリウム(-3.04)、酸化アルミニウム(-8.55)、酸化第2鉄 (46.67) の3成分である。これらの関係から重量百分率5 Wt%以上の酸化ナトリウム、酸化アルミニウムおよびケイ酸の3成分について、図示化したのが**Fig. 5**である。したがって、格子定数Cが大きくなるにつれ重量百分率は大きくなっている傾向が認められた。それは、重量百分率の多いケイ酸の回帰係数や酸化カリウムの度合いによって理解ができるからである。また、相関性の大きい順にすれば、酸化第2鉄、ケイ酸、酸化カリウム、酸化ナトリウムや酸化アルミニウムの順にしたがって小さくなっている。

3.3.3 六方晶系の軸比 (C/A) と重量百分率との関係

重量百分率が4 Wt%以上は、酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、ケイ酸、酸化カリウムおよび酸化第2鉄の5成分である。この5成分の重量百分率W (Wt%) と六方晶系の軸比(C/A)との関係を検討した。すなわち、回帰係数とR²乗の相関性は、次式のとおりである。

$$\begin{aligned} W_{\text{Na}_2\text{O}} &= -40.99 + 42.27(C/A) \dots\dots\dots \\ & \dots\dots\dots(R^2=0.449) \dots\dots\dots(27) \\ W_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= -120.20 + 120.51(C/A) \dots\dots\dots \\ & \dots\dots\dots(R^2=0.310) \dots\dots\dots(28) \\ W_{\text{SiO}_2} &= 390.51 - 292.37(C/A) \dots\dots\dots \end{aligned}$$

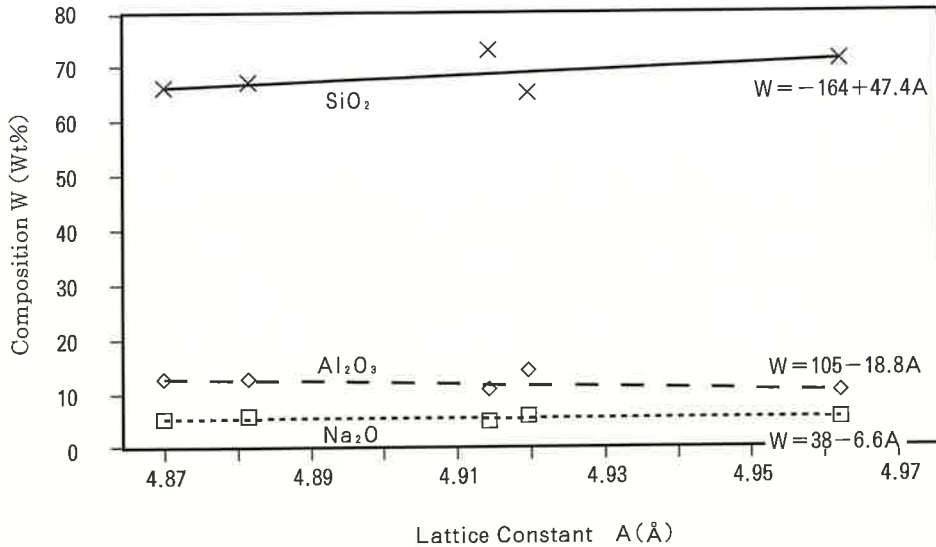


Fig. 4 Relation between the Composition and Lattice Constant A on the East of Weather Station in Mt. Peakdu-san Group

$$\begin{aligned}
 (R^2=0.371) & \dots\dots\dots (29) \\
 W_{K_2O} &= -14.77 + 17.93(C/A) \dots\dots\dots \\
 (R^2=0.119) & \dots\dots\dots (30) \\
 W_{Fe_2O_3} &= -136.83 + 128.88(C/A) \dots\dots\dots \\
 (R^2=0.850) & \dots\dots\dots (31)
 \end{aligned}$$

正の回帰係数は酸化ナトリウム (42.27)、酸化アルミニウム (120.51)、酸化カリウム (17.93) および酸化第 2 鉄 (128.88) の 4 成分である。また、負の回帰係数はケイ酸 (-292.37) である。これは、格子定数 A とは逆の現象である。この関係から重量百分率 5 Wt% 以上の酸化ナトリウム、酸化アルミニウムおよびケイ酸の 3 成分について、図示化したのが Fig. 6 である。したがって、軸比 (C/A) が大きくなるにつれ重量百分率は小さくなっている傾向が認められた。それは、重量百分率の多いケイ酸の回帰係数の度合いによって理解ができる。また、相関性の大きい順にすれば、酸化第 2 鉄、酸化ナト

リウム、ケイ酸、酸化アルミニウムおよび酸化カリウムの順にしたがって小さくなっている。気象台の軸比は、瀑布よりも小さい値になっている。ケイ酸の含有率は酸化アルミニウムや酸化ナトリウムよりも数倍以上である。

3. 4 六方晶系の格子定数と物理定数との関係

格子定数の A 軸は 4.8699 から 4.9622 Å までの範囲、C 軸は 5.3954 から 5.4180 Å までの範囲内で変化している。これは、重量百分率は 4.8699 Wt% から 72.87 Wt% までの範囲内で変化しているからである。すなわち、5 Wt% 以上の重量百分率は、3 成分によって構成されているために、各元素の半径や原子間距離について比較を行ったのである。金属半径、共有結合半径および原子間距離について¹²⁻¹⁵⁾、各元素間の比較を行うために、小さい値から大きい値の順にしたがって述べることができる。

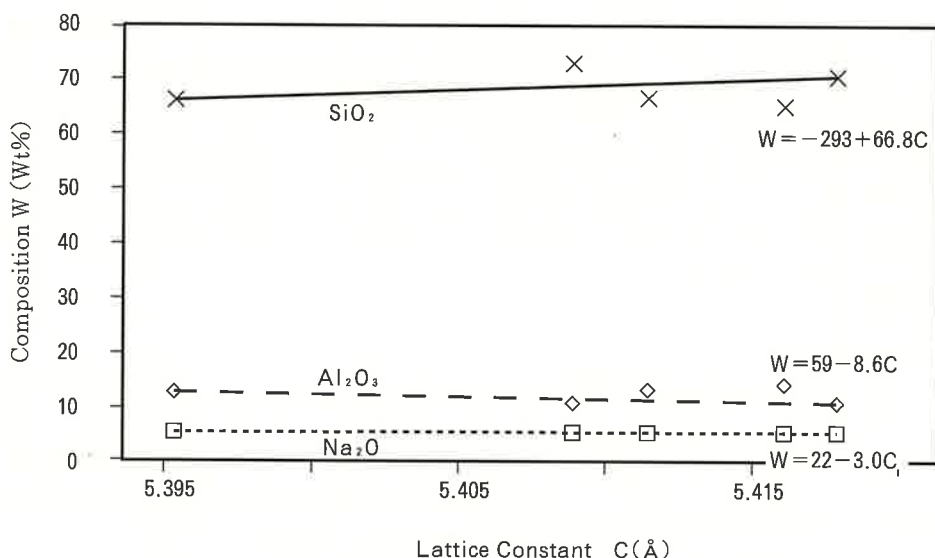


Fig. 5 Relation between the Composition and Lattice Constant C on the East of Weather Station in Mt. Peakdu-san Group

金属半径については、Fe (1.24~1.27 Å), Na (1.86~1.92 Å), Al (1.43 Å), Na (1.86~1.92 Å), K (2.31~2.36 Å) および Si (2.35 Å) の順である。ここで、鉄の金属半径は最も大きい値である。

共有結合半径については、Si (1.17 Å), Fe (1.17 Å), Al (1.25~1.26 Å), Na (1.54~1.57 Å) および K (2.03 Å) の順である。ここで、ケイ素の共有結合半径は最も大きい値である。このケイ素の共有結合半径が、重量百分率が多いため、格子定数に大きく依存していることが理解できる。

原子間距離については、Si (2.35 Å), Fe (2.48~2.57 Å), Al (2.86 Å), Na (3.71 Å) および K (4.63 Å) の順である。ここで、ケイ素の原子間距離は、重量百分率が多いため、格子定数に大きく依存していることが理解できる。

したがって、格子定数は、ケイ素の重量百分率や面間隔の変化に対する共有結合半径や原子

間距離などによって大きく影響することが認められた。

4 お わ り に

白頭山、天池気象台の東側にある溶岩に対して、X線回折図形とコンピュータの情報処理によって、化合物の格子定数を決定することができた。その結果は、次のとおりである。

(A) ピーク・サーチの定性分析

回折角度の範囲は 2θ (3~90°) である。上層部のピークは、単斜晶系と六方晶系を合わせた37面指数である。ここでは、六方晶系での13面指数を選んだ。下層部のピークは、単斜晶系と六方晶系を合わせた82面指数である。ここでは、六方晶系での18面指数をサーチした、これに対応した面間隔、X線強度値、半価幅および相対強度を求め、面指数を決定することができ

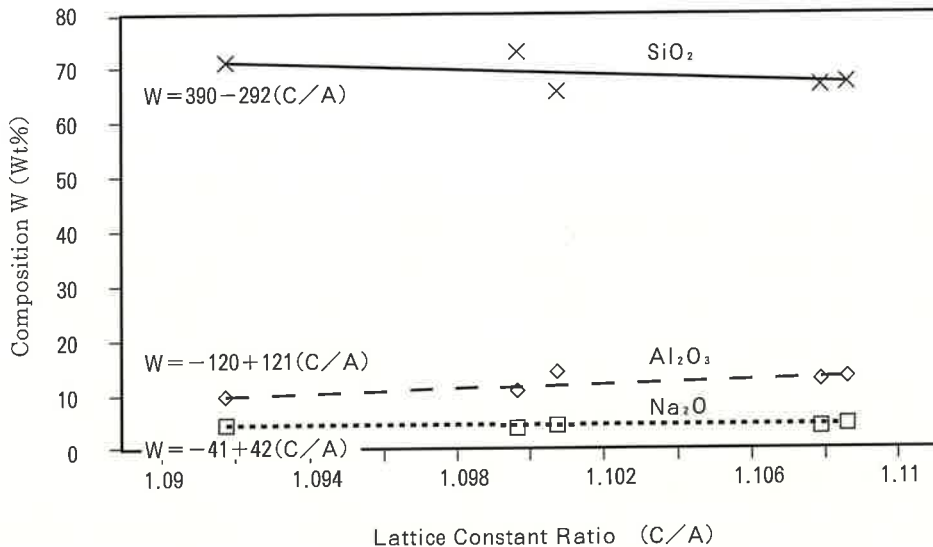


Fig. 6 Relation between the Composition and Axis Ratio (C/A) on the East of Weather Station in Mt. Peakdu-san Group

た。その結果、それぞれの特徴と相違点が明白になった。

(B) 二次検索の定性分析

白頭山、天池気象台の東側にある溶岩の成分は、それぞれの化学式を決定することができた。その決定に対して、元素標準ピーク本数、一致本数および信頼性係数から確認することができた。各層に近い J C P D S の化学式と結晶構造は、次のとおりである。

上層部 (B 4) では、このサンプルに近い成分の化学式と結晶構造では、第 1 には長石の単斜晶系であり、第 2 には石英 (QUARTZ) の六方晶系および第 3 には正長石の単斜晶系の順にしたがっている。下層部 (B 5) では、このサンプルに近い成分の化学式と結晶構造では、第 1 には石英の六方晶系であり、第 2 には長石の単斜晶系および第 3 には正長石の単斜晶系の順にしたがっている。

(C) 結晶構造と格子定数

この溶岩のサンプルは、石英、長石および正長石と同質であることが、蛍光 X 線分析の含有率と X 線分析の回折によって相関性が認められた。また、結晶構造は六方晶系と単斜晶系であることも判定できた。それは、ナトリウム・マグネシウム・チタンおよびマンガンに属する六方格子やケイ素のダイヤモンド格子である。また、ナトリウム、アルミニウム、カリウムや鉄の立方格子の結晶系であるからである。ここでは、この六方晶系の格子定数は、回折角度より求めた面間隔と面指数を用いて、最小二乗法によるコンピュータ処理を行った。すなわち、上層部では、格子定数 $A = 4.9622$ (Å) と $C = 5.4180$ (Å) で、さらに、軸比 (C/A) は、1.0918 である。下層部では、格子定数 $A = 4.9146$ (Å) と $C = 5.4089$ (Å) で、さらに、軸比 (C/A) は、1.0998 である。平均値では、格子定数 $A = 4.9384$ (Å) と $C = 5.4135$ (Å) で、さらに、軸比 (C/A) は、1.0958 であ

る。一方、この火砕流における上層部より下層部に変化するにつれ格子定数A軸やC軸は小さく、軸率C/Aが大きくなっている特徴の要因は、次のように要約できる。

(a)蛍光X線分析によって得られた5 Wt%以上の重量百分率は、酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、ケイ酸、酸化カリウムおよび酸化第2鉄の5成分に影響がある。(b)ケイ素の共有結合半径および原子間距離は、各元素の中で最も大きく、重量百分率が約7割もあるため、格子定数に大きく依存している影響が考えられる。

(D) 六方晶系の格子定数と重量百分率

六方晶系の格子定数(A、CおよびC/A)と各成分の重量百分率(W)との関係を比較・検討するため、回帰係数と相関性を求めた。酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、酸化カリウムおよび酸化第2鉄の重量百分率では、気象台は瀑布よりも大きな重量百分率の値になっている。一方、ケイ酸の重量百分率は、その逆であることが分かった。

格子定数(A)と重量百分率では、正の回帰係数はケイ酸であり、負の回帰係数は酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、酸化カリウムおよび酸化第2鉄の4成分である。したがって、格子定数Aが大きくなるにつれ重量百分率は小さくなっている傾向が認められた。それは、重量百分率の多いケイ酸の回帰係数の度合いによって理解ができるからである。

格子定数(C)と重量百分率では、正の回帰係数はケイ酸と酸化カリウムの2成分であり、負の回帰係数は酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、酸化第2鉄の3成分である。したがって、格子定数Cが大きくなるにつれ重量百分率は小さくなっている傾向が認められた。それは、重量百分率の多いケイ酸の回帰係数や酸化カリウムの度合いによって理解ができるからである。

軸比(C/A)と重量百分率では、正の回帰係数は酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、酸化カリウムおよび酸化第2鉄の4成分である。また、負の回帰係数はケイ酸である。これは、格子定数Aとは逆の現象である。したがって、軸比(C/A)が大きくなるにつれ重量百分率は小さくなっている傾向が認められた。それは、重量百分率の多いケイ酸の回帰係数の度合いによって理解ができるからである。

謝 辞

この研究は、本学研究補助金(国際共同研究「東アジアにおける文化交流の諸問題」)による成果である。この試料の採集などには、中国延辺大学の田景・林哲浩先生と崔京氏および本学の藤田智愛主任に感謝の意を表します。この論文のデータ作成にあたって、理学電機工業(株)関歳浩平氏・(株)リガクの入江成夫氏に多くのご協力を頂きました。さらに、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。

参 考 文 献

- 1) 王季平編『白頭山誌』吉林文史出版社、1989年
- 2) 洪永国「白頭山の地質」Jour. Geol. Soc. Korea 26 199-126ページ、1990年
- 3) 沢勲「白頭山への道」大阪経済法科大学出版部、1992年
- 4) 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』、第56号 45-68

ページ、1994年

- 5) 沢勲・劉忠傑・林哲浩・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』、第57号 59-84ページ、1994年
- 6) 沢勲・劉忠傑・河野久征：「白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩に関する六方晶系の格子定数」『大阪経済法科大学論集』、第59号 41-64ページ、1994年
- 7) 金景勲・片山佐一：「急冷法で作った $(\text{Bi} \cdot \text{Sb})_2(\text{Te} \cdot \text{Se})_3$ 系の格子定数と密度」『応

用物理』、第39号、1026ページ、1970年

- 8) kyong-Hun KIM, Saichi KATAYAMA
「Lattice Constants and Dencities of $(\text{Bi} \cdot \text{Sb})_2(\text{Te} \cdot \text{Se})_3$ Compound Prepared by the Anealing Tecknique」『Technology Report of Kansai University』16 75ページ、1975年
- 9) 金景勲・片山佐一：「化合物 $(\text{Bi} \cdot \text{Sb})_2(\text{Te} \cdot \text{Se})_3$ の原子パラメータと結合間隔」『応用物理』、第40号、55ページ、1971年

