

白頭山、鹿蹄洞窟にある溶岩の六方晶系

沢 勲 Isao SAWA
河野久征 Hisayuki KOHNO

[*Hexagonal System by X-Ray diffraction Method of the Volcanic Rocks on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu-san Group*]

ABSTRACT

Mt. Peakdu 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 on the volcanic rock on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu-san Group by X-ray diffraction method. X-ray observation on the crystal structure of these materials is hexagonal system. In the hexagonal system, it is found that the lattice constants A- and C-axis, and C/A ratio are,

A = 4.9140 Å and C = 5.4150 Å, C/A = 1.1020 in south area,
A = 4.9008 Å and C = 5.4289 Å, C/A = 1.1078 in middle area,
A = 4.9028 Å and C = 5.4599 Å, C/A = 1.1136 in north area,
A = 4.9059 Å and C = 5.4346 Å, C/A = 1.1078 in mean value,
respectively.

Key words: Lava cave, Volcanic rock, Hexagonal system, Lattice constant

[大阪経済法科大学論集 第69号

The Review of Osaka University of Economics and Law, 69 (1997), p. 31-55]

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（ $41^{\circ}15' \sim 42^{\circ}00'$ ）からN（ $42^{\circ}10' \sim 42^{\circ}40'$ ）までであり、また東経は、W（ $127^{\circ}15' \sim 128^{\circ}00'$ ）からE（ $128^{\circ}15' \sim 120^{\circ}00'$ ）までである。白頭山の北側には、今から約42～21万年前に形成された長白瀑布（天池瀑布）がある^{1,2)}。

本研究に用いた鹿蹄洞窟にある溶岩の試料は3種類である。すなわち、南側・中側（約16万年前）および北側である。これらの試料をX線回折法によって分析した。その結果として、結晶構造は三斜晶系・六方晶系・単斜晶系の混晶である。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、

南側では、 $A=4.9140 \text{ \AA}$ 、 $C=5.4150 \text{ \AA}$ および $C/A=1.1020$ であり、
中側では、 $A=4.9008 \text{ \AA}$ 、 $C=5.4289 \text{ \AA}$ および $C/A=1.1078$ であり、
北側では、 $A=4.9028 \text{ \AA}$ 、 $C=5.4599 \text{ \AA}$ および $C/A=1.1136$ であり、
平均値では、 $A=4.9059 \text{ \AA}$ 、 $C=5.4346 \text{ \AA}$ および $C/A=1.1078$ である。

この格子定数C軸と軸比 C/A は、南側から北側に移るにつれ大きくなっている。一方、格子定数A軸には一定の傾向が見られなかった³⁾。

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、まずサンプルをボールミルで200メッシュ以下に粉砕し、さらにメノウの乳鉢で混合させたものである。希釈率としてガラスビート法は、サンプルには0.400gと LiB_4O （四ホウ酸リチウム）を融剤として4.000gを加えた。これらを十分に混合させてから白金ルツボに入れ、そのルツボの蓋をした後に、高周波炉の溶融温度と加熱時間をそれぞれ 1200°C と7分に設定した。最初の2分間は 1200°C に加熱し、その後加熱したままで5分間内動

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（湾曲グラフィット・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線の管球は（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（2θ/θ）、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およびC言語である。このプログラムでは、平滑化点数を11とした。この定性分析結果のチャートはFig. 1のとおりである。回折角度は、CuKα線の2θを3度から90度までの範囲で行った。Fig. 1の定性分析のために行ったピーク・サーチの結果はTable 1である。ここで、南側をB6、中側をB9および北側をB7とした。なお、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異なっている。回折角度と面間隔d（Å）は、ブラッグの反射条件式によって決定される⁵⁻⁸⁾。

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

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、（4.3～1.18Å）である。

相対強度が30%以上になっているのは、Table 1とFig. 2よりFig. 4である。すなわち、面指数をピーク順にすれば次のとおりである。南側では（101）面、（110）面、（102）面、（111）面、（200）面、（201）面、（003）面、（300）面、（212）面および（311）面の10個の面指数である（Fig. 2）。中側では（101）面、（110）面、（102）面、（111）面、（200）面、（201）面、（003）面、（211）

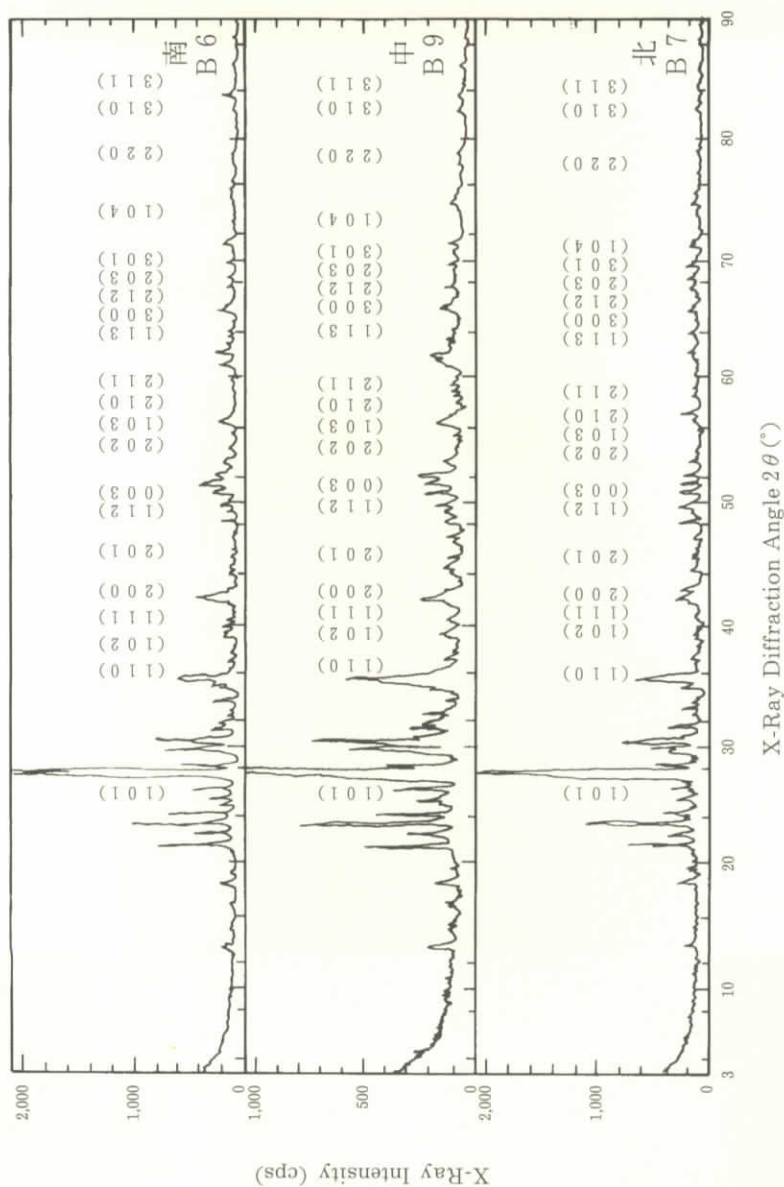


Fig. 1 The X-Ray Diffractograms of South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7) of Lava on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu Group

白頭山、鹿蹄洞窟にある溶岩の六方晶系（沢、河野）

Table 1 The X-Ray Data (Miller Index, Diffraction Angle, Lattice Distance, Half-Width and Relative Intensity) of South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7)

Peak No.	Miller Index	Lattice Distance (Å)				Relative Intensity (I/I ₀)				Halfwidth Δ (Å)			
		B6	B9	B7		B6	B9	B7		B6	B9	B7	
1	1 0 1	3.3682	3.3682	3.3682	—	100	100	100	—	0.24	0.21	0.27	√
2	1 1 0	2.4741	2.4662	2.4688	√	36	53	36	∧	…	0.18	…	∧
3	1 0 2	2.2862	2.2851	2.2895	√	42	46	42	∧	0.18	…	0.30	√
4	1 1 1	2.2287	2.2287	2.2234	√	33	36	38	/	0.21	…	…	∖
5	2 0 0	2.1281	2.1262	2.1253	∖	46	54	63	/	…	0.27	…	∧
6	2 0 1	1.9869	1.9877	1.9886	/	30	32	38	/	…	…	0.42	/
7	1 1 2	1.8213	1.8226	1.8138	/	28	38	37	∧	…	…	…	—
8	0 0 3	1.7978	1.7984	1.7978	∧	58	65	77	/	0.21	0.18	0.21	√
9	2 0 2	1.6834	1.6806	1.6727	∖	29	27	28	√	0.18	…	…	∖
10	1 0 3	1.6543	1.6543	1.6549	/	20	26	32	/	…	…	…	—
11	2 1 0	1.6055	1.6050	1.6117	√	20	23	76	/	…	…	0.18	/
12	2 1 1	1.5452	1.5481	1.5481	/	22	30	32	/	…	…	…	—
13	1 1 3	1.4520	1.4520	1.4520	—	26	32	43	/	…	…	0.30	/
14	3 0 0	1.4200	1.4181	1.4189	√	46	44	48	√	0.24	…	…	∖
15	2 1 2	1.3858	1.3858	1.3825	∖	33	40	46	/	0.15	0.18	0.18	/
16	2 0 3	1.3782	1.3821	1.3725	∧	22	34	50	/	…	…	0.18	/
17	3 0 1	1.3732	1.3620	1.3690	√	27	30	52	/	…	…	0.15	/
18	1 0 4	1.2913	1.2941	1.3181	/	18	21	40	/	…	…	…	—
19	2 2 0	1.2227	1.2227	1.2229	/	17	21	26	/	…	…	…	—
20	3 1 0	1.1784	1.1701	1.1708	√	12	24	22	∧	…	…	…	—
21	3 1 1	1.1559	1.1543	1.1579	√	38	21	24	√	0.18	…	…	∖

面、(113) 面、(300) 面、(212) 面、(203) 面および (301) 面の13個の面指数である (Fig. 3)。北側では (101) 面、(110) 面、(102) 面、(111) 面、(200) 面、(201) 面、(112) 面、(003) 面、(103) 面、(210) 面、(211) 面、(113) 面、(300) 面、(212) 面、(203) 面、(301) 面および (104) 面の17個の面指数である (Fig. 4)。この3地域に共通して相対強度が40Wt%以上の面

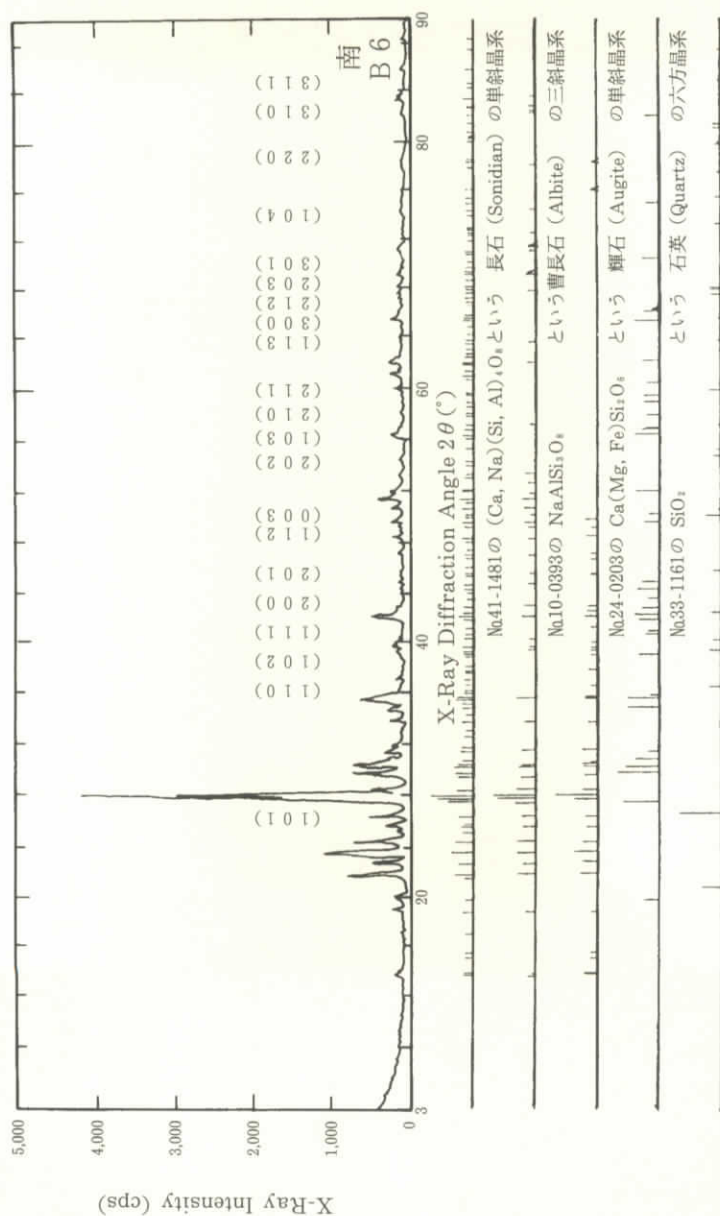


Fig. 2 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of South Area (B6) of Lava on Lusi-dong Cave in Mt. Peakdu Group

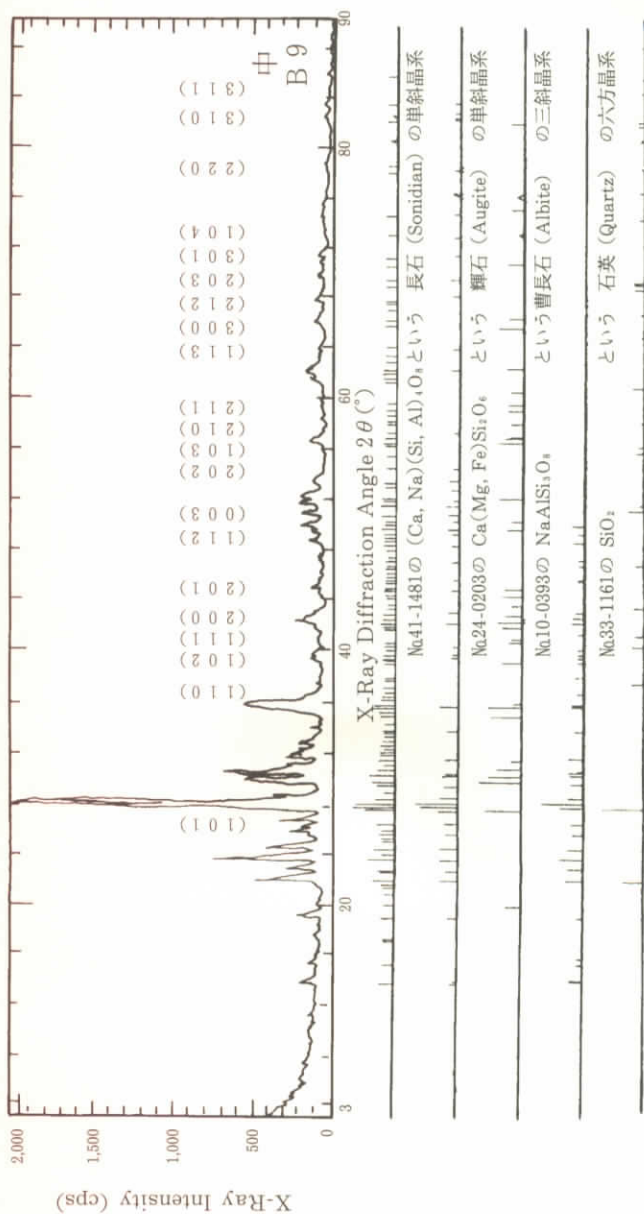


Fig. 3 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Middle Area (B9) of Lava on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu Group

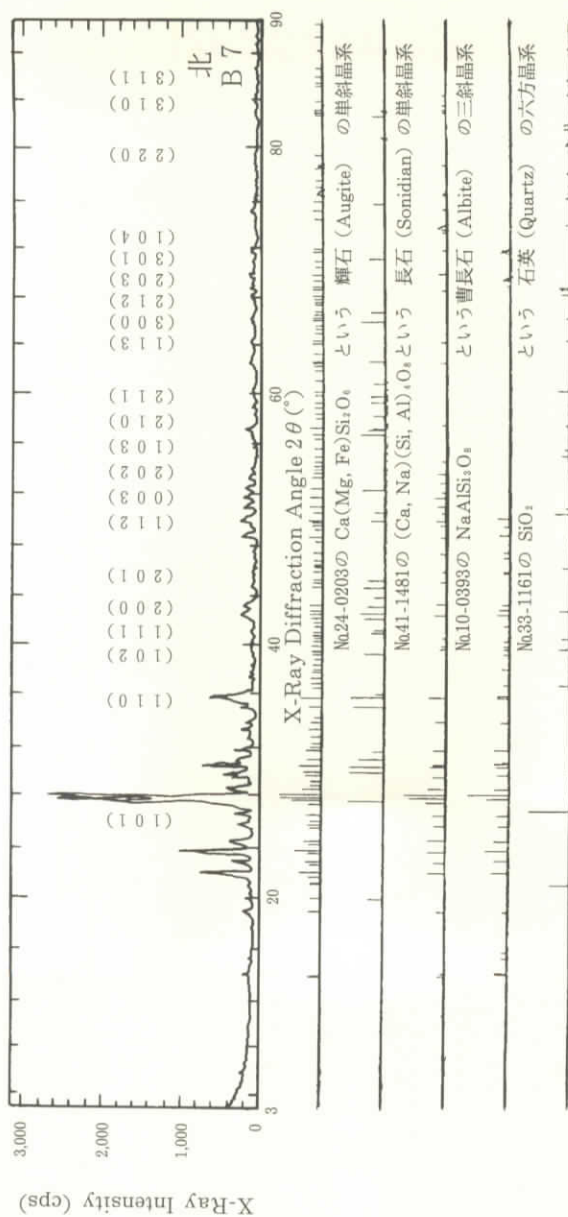


Fig. 4 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of North Area (B7) of Lava on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu Group

指数は、(101) 面、(102) 面、(200) 面、(003) 面および (300) 面の 3 個の面指数である。

面間隔において、南 (B 6)、中 (B 9) および北 (B 7) 層部が、共に面間隔が一致している面指数は、(101) 面および (113) 面の 2 個の面指数である。この 2 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万分の 1 オングストローム以下の範囲内であるからである。南側から北側に移るにつれ、面間隔が大きくなる面指数は、(201) 面、(112) 面、(103) 面、(211) 面、(104) 面および (220) 面の 6 個の面指数である。この 6 個の面指数は格子定数の変化に影響がある。南側から北側に移るにつれ、面間隔が小さくなる面指数は、(111) 面、(200) 面、(202) 面および (212) 面の 4 個の面指数である。この 4 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見られるからである (Table 1 と Fig. 2~4)。

半値幅が 0.2 \AA 以上の面指数は、Table 1 と Fig. 2~4 のとおりである。すなわち、南側では (101) 面、(111) 面、(003) 面および (300) 面の 4 個の面指数である。中側では (101) 面および (200) 面の 2 個の面指数である。北側では (101) 面、(102) 面、(201) 面、(003) 面および (113) 面の 5 個の面指数である。この半値幅は不純物の度合いによって影響する。したがって、不純物は南側より北側の方へ移るにつれ一定の傾向がないのである。その理由は、両側の試料は床面であり、中側は天井からの落石であるのではないかと思われる。

2.2 二次検索の定性分析

一次検索の定性分析の検索条件は次のとおりである。すなわち、①信頼性係数再評価をする、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、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にも用いる、最後に、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・チタンおよび燐などである。

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⁴⁾、次のとおりである。すなわち、

南側（B6）では、

Na₂O (3.90), MgO (4.30), Al₂O₃ (19.00), SiO₂ (49.00), P₂O₅ (0.44), SO₃ (0.03), K₂O (1.30), CaO (9.40), TiO₂ (2.50), MnO (0.14), Fe₂O₃ (9.40), Co₂O₃ (0.00), NiO (0.05), CuO (0.02), ZnO (0.02), Rb₂O (0.00), SrO (0.10), ZrO₂ (0.04) および WO₃ (0.00) の 19成分である。

このサンプルに近い部分は、**Table 2** と **Fig. 2** における左側のJCPDS物質の番号のものが考えられる。すなわち、No.10-0393のNaAlSi₃O₈という曹長石(Albite)の三斜晶系、No.24-0203のCa(Mg, Fe)Si₂O₆という輝石(Augite)の単斜晶系およびNo.33-1161のSiO₂という石英(QUARTZ, Low)の六方晶系などに近い成分の結晶構造である。ここで、定量分析値に対応する結晶構造の面指数はJCPDSのNo.33-1161を用いX線回折による結晶構造を分析した。

中側（B9）では、

Na₂O (3.90), MgO (4.60), Al₂O₃ (18.00), SiO₂ (49.00), P₂O₅ (0.48), SO₃ (0.03), K₂O (1.40), CaO (9.20), TiO₂ (2.70), MnO (0.14), Fe₂O₃ (10.0), Co₂O₃ (0.02), NiO (0.05), CuO (0.02), ZnO (0.01), Rb₂O (0.00), SrO (0.10), ZrO₂ (0.04) および WO₃ (0.05) の 19成分である。

このサンプルに近い成分は、**Table 2** と **Fig. 3** における左側のJCPDS物質の番号のものが考えられる。すなわち、No.10-0393のNaAlSi₃O₈という曹長石(Albite)の三斜晶系、No.24-0203のCa(Mg, Fe)Si₂O₆という輝石(Augite)の単斜晶系およびNo.33-1161のSiO₂という石英(QUARTZ, Low)の六方晶系などに近い成分の結晶構造である。ここで、定量分析値に対応する結晶構造

白頭山、鹿蹄洞窟にある溶岩の六方晶系 (沢、河野)

Table 2 The Chemical Formula, JCPDS Number and Crystal Structure for Qualitative Analysis of 2nd Search-Match in South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7)

Position	Chemical Formula	JCPDS No.
South Area (B6 Sample)	$(Ca,Na)(SiAl)_4O_8$ Anorthite (三斜晶系), sodian長石 (単斜晶系), disordered	41-1481 (Triclinic • Monoclinic)
	$NaAlSi_3O_8$ Albite 曹長石 (三斜晶系)	10-0393 (Triclinic)
	$Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$ Augite 輝石 (単斜晶系)	24-0203 (Monoclinic)
	SiO_2 Quartz 石英 (六方晶系)	33-1161 (Hexagonal)
Middle Area (B9 Sample)	$(Ca,Na)(SiAl)_4O_8$ Anorthite (三斜晶系), sodian長石 (単斜晶系), disordered	41-1481 (Triclinic • Monoclinic)
	$Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$ Augite 輝石 (単斜晶系)	24-0203 (Monoclinic)
	$NaAlSi_3O_8$ Albite 曹長石 (三斜晶系)	10-0393 (Triclinic)
	SiO_2 Quartz 石英 (六方晶系)	33-1161 (Hexagonal)
North Area (B7 Sample)	$Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$ Augite 輝石 (単斜晶系)	24-0203 (Monoclinic)
	$(Ca,Na)(SiAl)_4O_8$ Anorthite (三斜晶系), sodian長石 (単斜晶系), disordered	41-1481 (Triclinic • Monoclinic)
	$NaAlSi_3O_8$ Albite 曹長石 (三斜晶系)	10-0393 (Triclinic)
	$KAlSi_3O_8$ Microcline 斜長石 (三斜晶系)	22-0687 (Triclinic)
	SiO_2 Quartz 石英 (六方晶系)	33-1161 (Hexagonal)

の面指数はJCPDSのNo.33-1161を用いX線回折による結晶構造を分析した。

北側（B7）では、

Na₂O (3.50), MgO (3.40), Al₂O₃ (18.00), SiO₂ (53.00), P₂O₅ (0.33), SO₃ (0.37), K₂O (1.50), CaO (8.20), TiO₂ (2.70), MnO (0.11), Fe₂O₃ (9.10), Co₂O₃ (0.00), NiO (0.05), CuO (0.06), ZnO (0.04), Rb₂O (0.01), SrO (0.10), ZrO₂ (0.04) および WO₃ (0.00) の 19成分である。

このサンプルに近い成分は、Table 2 と Fig. 4 における左側のJCPDS物質の番号のものが考えられる。すなわち、No.10-0393のNaAlSi₃O₈という曹長石 (Albite) の三斜晶系、No.24-0203のCa(Mg, Fe)Si₂O₆という輝石 (Augite) の単斜晶系およびNo.33-1161のSiO₂という石英 (QUARTZ, Low) の六方晶系などに近い成分の結晶構造である。ここで、定量分析値に対応する結晶構造の面指数はJCPDSのNo.33-1161を用いX線回折による結晶構造を分析した。

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、ブラッグの反射条件式の面間隔 (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。

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

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。表示した面間隔 (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軸の値は、コンピュータのFORTRAN言語を用いて、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⁹⁻¹¹⁾。

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

式(3)の右辺の第1項と第2項で未知の部分それぞれX、Yと置けば、

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

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

となる。X、Yを使って式(3)を書き替えれば、関係式

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

が得られる。次にX、Yの最小2乗解を求めるため正規方程式を作り、これをクラメル公式で解く。簡単のため $\{1 / d(hkl)^2 = m, (h^2 + k^2 + hk) = \alpha$ および $l^2 = \beta\}$ と置くと、正規方程式の係数から作られた行列式 Δ が得られる。

$$\Delta = \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \beta \alpha & \Sigma \beta^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 895 & 185 \\ 185 & 650 \end{vmatrix}$$

$$= \Sigma \alpha^2 \times \Sigma \beta^2 - (\Sigma \alpha \beta)^2 = 439807 \dots\dots\dots (7)$$

3. 2. 1 南側（B6）のグループ分析値と六方晶系の格子定数

南側のグループ分析による重量百分率（Wt%）⁴⁾ は、Table 3のとおりである。すなわち、

Na₂O(3.562), MgO(4.121), Al₂O₃(18.410), SiO₂(50.230), P₂O₅(0.380), K₂O (1.280), CaO (9.159), TiO₂ (2.309), MnO (0.117) および Fe₂O₃ (9.048) などの10成分である。

南側（B6）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の公式を適用すると

$$X = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha m & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \beta m & \Sigma \beta^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 55.727 & 185 \\ 32.382 & 650 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha m \times \Sigma \beta^2 - \Sigma \beta m \times \Sigma \alpha \beta) / \Delta \dots\dots\dots (8)$$

$$= 0.0552155$$

このX=0.0552155の値を式(4)に代入すればA²が得られる。

Table 3 The Quantitative Analysis (Wt%) using XRF, Lattice Constants (Å) and Lattice Ratio (C/A) for South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7)

Component	Atomic Number	HWS			HW			CAVE				TOTAL		
		Heaven Weather Station			Heaven Waterfall			South Area (B6)	Middle Area (B9)	North Area (B7)	Average	AVG	STD	
		Upper Area (B4)	Lower Area (B5)	Average	Upper Area (B1)	Middle Area (B2)	Lower Area (B3)							Average
Na ₂ O	③ 11	5.306	4.993	5.150	5.688	6.103	5.776	5.856	3.562	3.488	2.823	3.291	4.874	1.099
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	1.236	1.800
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	14.048	2.610
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	63.172	8.588
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	0.123	0.159
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	3.885	1.665
CaO	④ 20	0.197	0.307	0.252	0.237	0.157	0.355	0.250	9.159	8.886	7.648	8.564	2.745	3.827
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	0.942	0.940
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	0.121	0.037
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	9.115	6.318	1.983
TOTAL (Wt%)		96.389	98.758	97.574	96.684	97.880	97.724	97.429	98.616	98.028	95.547	97.397	97.463	0.949
A (Å)		4.9622	4.9146	4.9384	4.8699	4.8817	4.9196	4.8904	4.9140	4.9008	4.9028	4.9059	4.908	0.026
C (Å)		5.4180	5.4089	5.4135	5.3954	5.4115	5.4161	5.4077	5.4150	5.4289	5.4599	5.4346	5.419	0.017
C/A		1.0919	1.1006	1.0962	1.1079	1.1085	1.1009	1.1058	1.1020	1.1078	1.1136	1.1078	1.104	0.006

$$A^2 = 4 / 3 X = 4 / 0.1656465 \dots\dots\dots (9)$$

したがって、格子定数のA軸は4.9140 (Å) となる。

南側 (B 6) における格子定数のC軸を求めるため、同様にして、

$$Y = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha m \\ \Sigma \beta \alpha & \Sigma \beta m \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 895 & 55.727 \\ 185 & 32.382 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha^2 \times \Sigma \beta m - \Sigma \beta \alpha \times \Sigma \alpha m) / \Delta \dots\dots\dots (10)$$

$$= 0.0341032$$

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。

$$C = \sqrt{1 / Y} = 5.4150 \quad (\text{Å}) \dots\dots\dots (11)$$

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、1.1020 である (Table 3)。α石英の格子定数は、A=4.903~4.913 Å および C=5.393~5.405 Å、軸比 (C/A) は1.08から1.11の範囲である。

この両者を比較すれば、南側の格子定数 (AとC) はα石英よりも大きく、軸比は小さいデータである。

3.2.2 中側 (B 9) のグループ分析値と六方晶系の格子定数

中側のグループ分析による重量百分率 (Wt%)⁴⁾ は、Table 3 のとおりである。

すなわち、

Na₂O(3.488), MgO(4.501), Al₂O₃(17.290), SiO₂(49.790), P₂O₅ (0.413), K₂O (1.354), CaO (8.886), TiO₂ (2.435), MnO (0.122) および Fe₂O₃ (9.749) などの10成分である。

中側 (B 9) における格子定数のA軸を求める。B 6の場合と同様である。

$$X = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha m & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \beta m & \Sigma \beta^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 55.962 & 185 \\ 32.324 & 650 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha m \times \Sigma \beta^2 - \Sigma \beta m \times \Sigma \alpha \beta) / \Delta \dots\dots\dots (12)$$

$$= 0.0555141$$

この $X=0.0555141$ の値を式(4)に代入して A^2 を得る。すなわち、

$$A^2 = 4 / 3 X = 4 / 0.1665423 \dots\dots\dots (13)$$

したがって、格子定数の A 軸は $4.9008 (\text{\AA})$ となる。

中側 (B 9) における格子定数の C 軸を求める。同様に、

$$Y = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha m \\ \Sigma \beta \alpha & \Sigma \beta m \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 895 & 55.962 \\ 185 & 32.324 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha^2 \times \Sigma \beta m - \Sigma \beta \alpha \times \Sigma \alpha m) / \Delta \dots\dots\dots (14)$$

$$= 0.0339290$$

式(14)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。

$$C = \sqrt{1 / Y} = 5.4289 (\text{\AA}) \dots\dots\dots (11)$$

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、 1.1078 である (Table 3)。 α 石英の格子定数は $3.2.3$ のとおりである。この両者を比較すれば、中側の格子定数 (A) と軸比は α 石英の小さい値に近く、中側の格子定数 (C) は α 石英の大きい値に近いデータである。

3.2.3 北側 (B 7) のグループ分析値と六方晶系の格子定数

北側のグループ分析による重量百分率 (Wt%) は Table 3 のとおりである。すなわち、

Na_2O (2.823), MgO (3.222), Al_2O_3 (17.230), SiO_2 (51.840), P_2O_5 (0.288),

K₂O (1.483), CaO (7.648), TiO₂ (2.374), MnO (0.091) および Fe₂O₃ (8.548) などの成分である。

北側（B 7）における格子定数の A 軸を求める。B 6 および B 9 の場合と同様に、

$$X = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha m & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \beta m & \Sigma \beta^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 55.858 & 185 \\ 32.068 & 650 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha m \times \Sigma \beta^2 - \Sigma \beta m \times \Sigma \alpha \beta) / \Delta \dots\dots\dots (15)$$

$$= 0.0554771$$

この X=0.0554771 の値を式(4)に代入して A² が得られる。

$$A^2 = 4 / 3 X = 4 / 0.1664314 \dots\dots\dots (16)$$

したがって、格子定数の A 軸は 4.9024 (Å) となる。

北側（B 7）における格子定数の C 軸を求める。同様にして、

$$Y = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha m \\ \Sigma \beta \alpha & \Sigma \beta m \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 895 & 55.858 \\ 185 & 32.068 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha^2 \times \Sigma \beta m - \Sigma \beta \alpha \times \Sigma \alpha m) / \Delta \dots\dots\dots (17)$$

$$= 0.0335457$$

式(17)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。

$$C = \sqrt{1/Y} = 5.4599 \quad (\text{Å})$$

最後に、格子定数の A と C 軸の比率を計算した (C/A) は、1.1136 である (Table 3)。α 石英の格子定数は 3.2.3 のとおりである。この両者を比較すれば、北側の格子定数 (A) は α 石英の小さい値に近く、中側の格子定数 (C) は α 石英の大きく、そして軸比は α 石英の大きい値に近いデータである。

白頭山、鹿蹄洞窟にある溶岩の六方晶系（沢、河野）

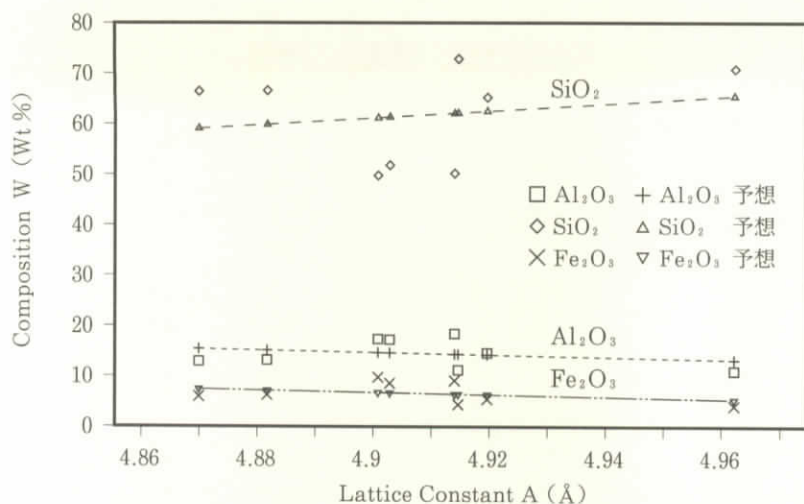


Fig.5 Relation between the Composition and Lattice Constant A (Å) of Lava on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu Group

3.2.4 グループ分析値と六方晶系の格子定数Aとの関係

白頭山群における六方晶系の格子定数A軸は、それぞれの地域における天池瀑布 (4.8904 Å)、天池气象台 (4.9384 Å) および鹿蹄洞窟 (4.9059 Å) 等の比較ができる。溶岩洞窟の格子定数は天池瀑布より大きく、天池气象台より小さいデータである。したがって、この群の格子定数A軸は、4.8904 Åから4.9384 Åの範囲、その差は0.048 Å (0.98%) および平均値は4.9144 Åである。この群における格子定数Aは、各元素の配位によって変化するから各組成との関係を検討した (Table 3 と Fig. 5)。白頭山群においてグループ分析により求めた主な平均重量百分率 (W : Wt%) は、酸化ナトリウム (3.291)・酸化アルミニウム (17.643)・ケイ酸 (50.620)・酸化カリウム (1.372)・酸化カルシウム (8.652) および酸化第2鉄 (9.115) の6成分である。これらの関係を次のような回帰係数と決定係数 (R²) で求めた。

白頭山、鹿蹄洞窟にある溶岩の六方晶系（沢、河野）

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 128.40 - 23.211A_H \dots\dots\dots (R^2=0.050) \dots\dots\dots (18)$$

$$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 117.68 - 22.648A_H \dots\dots\dots (R^2=0.078) \dots\dots\dots (19)$$

$$W_{\text{CaO}} = 49.51 - 9.402A_H \dots\dots\dots (R^2=0.004) \dots\dots\dots (20)$$

$$W_{\text{Na}_2\text{O}} = 19.01 - 2.912A_H \dots\dots\dots (R^2=0.004) \dots\dots\dots (21)$$

$$W_{\text{K}_2\text{O}} = - 7.12 + 2.189A_H \dots\dots\dots (R^2=0.001) \dots\dots\dots (22)$$

$$W_{\text{SiO}_2} = -275.74 + 68.754A_H \dots\dots\dots (R^2=0.040) \dots\dots\dots (23)$$

回帰係数負の成分は、酸化アルミニウム・酸化第2鉄・酸化カルシウムおよび酸化ナトリウムの順にしたがって大きい。一方回帰係数正の成分は、酸化カリウムとケイ酸の2成分である。回帰係数は-23.211から68.754の広範囲で、その差は91.965である。決定係数の値は大変小さく0.001から0.078であり、その差は0.077である。ここで、決定係数が比較的に大きい成分である回帰係数負の酸化アルミニウム・酸化第2鉄と正のケイ酸をプロットしたのがFig. 5である。この3成分は重量百分率が大きく、その他の組成は重量百分率と相関性が小さいから省略した。Fig. 5では格子定数が大きくなるにつれ、ケイ酸は大きくなり、逆に酸化アルミニウム・酸化第2鉄は小さくなる傾向がある。

これらの要因を検討するためには、溶岩にある約20種類の元素から各元素の半径や原子間距離について比較する必要がある。そのためには、小さい値から大きい値の順にしたがって並べ替えて検討する必要がある。金属半径ではFe (1.24~1.27 Å), Al (1.43 Å), Na (1.86~1.92 Å), Ca (1.97 Å), K (2.31~2.36 Å) およびSi (2.35 Å) の順である。金属半径における鉄は小さく、カルシウムとケイ素は大きい値である。共有結合半径ではSi (1.17 Å), Fe (1.17 Å), Al (1.25~1.26 Å), Na (1.54~1.57 Å), Ca (1.74 Å) およびK (2.03 Å) の順である。共有結合半径におけるケイ素は小さく、カルシウムは大きい値である。原子間距離ではSi (2.35 Å), Fe (2.48~2.57 Å), Al (2.86 Å), Na (3.71 Å), Ca (3.94~3.99 Å) およびK (4.63 Å) の順である。原子間距離におけるケイ素は小さく、カルシウムは大きい値である。

白頭山、鹿蹄洞窟にある溶岩の六方晶系（沢、河野）

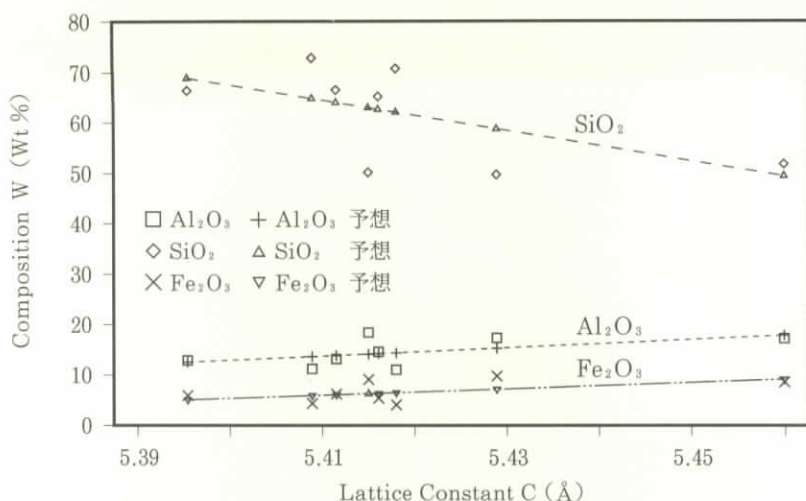


Fig.6 Relation between the Composition and Lattice Constant C (Å) of Lava on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu Group

3.2.5 グループ分析値と六方晶系の格子定数Cとの関係

白頭山群における六方晶系の格子定数C軸は、天池瀑布 (5.4077 Å) と天池气象台 (5.4135 Å) および鹿蹄洞窟 (5.4346 Å) である。溶岩洞窟の格子定数は天池瀑布と天池气象台より大きい。この群の格子定数C軸は、5.4077 Å から 5.4346 Å の範囲、その差は0.0269 Å (0.496%) また平均値は5.4186 Å である。この群の格子定数Cは、各元素の配位によって変化するから各組成との関係を検討した (Table 3 と Fig. 6)。白頭山群においてグループ分析により求めた主な平均重量百分率 (W : Wt%) の成分は、3.2.4 と同様である。これらの関係を次のような回帰係数と決定係数 (R²) で求めた。

$$W_{\text{SiO}_2} = 1692.16 - 300.862C_H \quad \dots\dots (R^2=0.357) \quad \dots\dots (24)$$

$$W_{\text{K}_2\text{O}} = 348.74 - 63.684C_H \quad \dots\dots (R^2=0.409) \quad \dots\dots (25)$$

$$W_{\text{Na}_2\text{O}} = 273.99 - 49.688C_H \quad \dots\dots (R^2=0.572) \quad \dots\dots (26)$$

白頭山、鹿蹄洞窟にある溶岩の六方晶系（沢、河野）

$$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -334.06 + 62.848C_H \dots\dots\dots (R^2=0.280) \dots\dots\dots (27)$$

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -433.98 + 82.753C_H \dots\dots\dots (R^2=0.298) \dots\dots\dots (28)$$

$$W_{\text{CaO}} = -746.18 + 138.312C_H \dots\dots\dots (R^2=0.367) \dots\dots\dots (29)$$

回帰係数負の成分は、ケイ酸・酸化カリウム・酸化ナトリウムの順にしたがって大きい。一方、回帰係数正の成分は、酸化第2鉄・酸化アルミニウム・酸化カルシウムの3成分である。回帰係数は-300.86から138.31の広範囲で、その差は439.17である。決定係数の値は0.280から0.572であり、その差は0.292である。ここで決定係数が比較的に大きい成分である回帰係数負の酸化アルミニウム・酸化第2鉄と回帰係数正のケイ酸をプロットしたのがFig. 6である。この3成分は重量百分率が大きく、その他の組成は重量百分率が少ないから省略したのである。Fig. 6では格子定数が大きくなるにつれ、ケイ酸は小さく、逆に酸化アルミニウム・酸化第2鉄は大きくなる傾向がある。したがって、格子定数Cは、格子定数Aと同様に、イオン半径、金属半径、共有結合半径および原子間距離などによって解明できる。

4 おわりに

白頭山群における鹿蹄洞溶岩に対して行ったX線回折図形とコンピュータ処理により、混合物である六方晶系の格子定数を決定することができた。次のように要約できる。

(a) ピーク・サーチの定性分析

回折角度の 2θ ($3\sim 90^\circ$)の範囲において、それぞれ21個のピークをサーチし、これに対応した面間隔(d)、X線強度値(I)、半価幅(Δ)および相対強度(I/I_0)を求め、面指数(hkl)を決定することができた。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

白頭山群における鹿鳴洞溶岩の成分は、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。各層に近い主なJCPDSの化学式と結晶構造は次のとおりである。

南側（B6）では、

No.41-1481の $(Ca, Na)(Si, Al)_4O_8$ という 長石 (Sonidian) の単斜晶系、
No.10-0393の $NaAlSi_3O_8$ という 曹長石 (Albite) の三斜晶系、
No.24-0203の $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ という 輝石 (Augite) の単斜晶系、
No.33-1161の SiO_2 という 石英 (QUARTZ) の六方晶系、
などである。南側にある溶岩の成分は、主として長石に近く、曹長石、輝石および石英の順にしたがって成分が小さい。この単斜晶系と三斜晶系に関する報告は行っているから、No.33-1161を用いて六方晶系の結晶構造を分析した。

中側（B9）では、

No.41-1481の $(Ca, Na)(Si, Al)_4O_8$ という 長石 (Sonidian) の単斜晶系、
No.24-0203の $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ という 輝石 (Augite) の単斜晶系、
No.10-0393の $NaAlSi_3O_8$ という 曹長石 (Albite) の三斜晶系、
No.33-1161の SiO_2 という 石英 (QUARTZ) の六方晶系、
などである。中側にある溶岩の成分は、主として長石に近く、輝石、曹長石および石英の順にしたがって成分が小さい。この単斜晶系と三斜晶系に関する報告は行っているから、No.33-1161を用いて六方晶系の結晶構造を分析した。

北側（B7）では、

No.24-0203の $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ という 輝石 (Augite) の単斜晶系、
No.41-1481の $(Ca, Na)(Si, Al)_4O_8$ という 長石 (Sonidian) の単斜晶系、
No.10-0393の $NaAlSi_3O_8$ という 曹長石 (Albite) の三斜晶系、
No.33-1161の SiO_2 という 石英 (QUARTZ) の六方晶系、
などである。北側にある溶岩の成分は、主として輝石に近く、長石、曹長石および石英の順にしたがって成分が小さい。この単斜晶系と三斜晶系に関する報告は行っているから、No.33-1161を用いて六方晶系の結晶構造を分析した。

(c) 結晶構造と格子定数

この溶岩は、長石（単斜晶系）や輝石（単斜晶系）に近い成分であり、曹長石（三斜晶系）および石英（六方晶系）の順にしたがって小さい。この溶岩は単斜晶系（長石と輝石）と三斜晶系（曹長石）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の結晶系であるからである。この六方晶系の格子定数と（AとC、単位はÅ）と軸比（C/A）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、

南側では、格子定数はA=4.9140とC=5.4150、軸比（C/A）は1.1020

中側では、格子定数はA=4.9008とC=5.4289、軸比（C/A）は1.1078

北側では、格子定数はA=4.9028とC=5.4599、軸比（C/A）は1.1136

一方、南側より北側に移るにつれ格子定数のA軸、C軸および軸率C/Aが、それぞれ大きくなっている特徴の要因を要約することができる。

① 蛍光X線分析によって得られた主な重量百分率（Wt%）は、酸化ナトリウム（3.291）、酸化アルミニウム（17.643）、ケイ酸（50.620）、酸化カリウム（1.372）、酸化カルシウム（8.564）および酸化鉄（9.115）の6成分に影響がある。

② 南側より北側に移るにつれ重量含有率が增大する成分は、酸化カリウムであり、その逆は酸化ナトリウム、酸化アルミニウムおよび酸化カリウムの4成分である。この4成分によって格子定数の度合いが決められる。

③ 南側から北側に移るにつれ面間隔が大きくなる面指数は、(201)面、(112)面、(103)面、(211)面、(104)面および(220)面の6個の面指数である。面間隔が小さくなる面指数は、(111)面、(200)面、(202)面および(212)面の4個の面指数である。この一定の傾向から格子定数の度合いが理解できる。

④ 格子定数に依存している影響が考えられる要因は、カリウムのイオン半径、金属半径、共有結合半径および原子間距離が大きいことから理解できる。

謝 辞

この研究は本学研究補助金による成果である。この論文のデータ作成にあたって、理学電機工業の関歳浩平氏・リガクの入江成夫氏に多くのご協力を頂いた。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）の關係各位に感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- (1) 王季平編「白頭山誌」吉林文史出版社（1989）
- (2) 洪永国「白頭山の地質」*Jour. Geol. Soc. Korea* 26（1990）p.199~126
- (3) 沢勲「白頭山への道」大阪経済法科大学出版部（1992）
- (4) 沢勲・劉忠傑・林哲浩・河野久征：「白頭山、鹿鳴峰の北側にある溶岩洞窟と濟州火山島の万丈窟の定量分析」大阪経済法科大学論集 58（1994）P.7~38
- (5) 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* 39（1970）p.1026
- (6) 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 Annealing Teknique」*Technology Report of Kansai University* 16（1975）p.75
- (7) 金景勲・片山佐一：「化合物 $(\text{BiSb})_2(\text{TeSe})_3$ の原子パラメータと結合間隔」*応用物理* 40（1971）p.55
- (8) 金景勲・片山佐一：「化合物 $(\text{BiSb})_2(\text{TeSe})_3$ の温度因子と性能指数」*応用物理* 40（1971）p.1327
- (9) 沢 勲：「THE FORTRAN」弘文社（1987）
- (10) 沢 勲：「ザ・パソコンPC-9801」大阪経済法科大学出版部（1988）
- (11) 沢勲・富川国広：「THE BASIC」弘文社（1987）

白頭山、鹿蹄洞窟にある溶岩の六方晶系（沢、河野）

- (12) ポーリング著・小泉正夫訳：「化学結合論」改訂第6版 共立出版
(1966)
- (13) ゲ・ヴェ・サムソノフ監修：「データブック元素の物理的性質」日・ソ通
信社（1979）
- (14) 久保亮五他：「岩波理化学辞典」第4版 岩波書店（1993）
- (15) 理学電機：「X線分析の手引・X線分析データ集」改訂第4版 理学電機
図書出版社（1966）
- (16) 沢勲・劉忠傑・河野久征：「白頭山、鹿鳴峰の北側にある溶岩に関する単
斜晶系の格子定数」大阪経済法科大学論集 64（1996）P.29～61
- (17) 沢勲・采山寛幸・河野久征：「白頭山、鹿蹄洞に関する三斜晶系の格子定
数」大阪経済法科大学論集 66（1996）P.21～47

