

白頭山天池の北側にある浮石の単斜晶系

沢 勲 Isao SAWA

河野久征 Hisayuki KOHNO

『*Monoclinic System by X-Ray diffraction Method of the Fragmented Rocks on the North of in Peakdu-pool*』

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 and lattice constants on the fragmented rocks on the north of Peakdu-san pool by X-ray diffraction method. X-ray observation on the crystal structure of these materials is monoclinic system. In the monoclinic system, it is found that the lattice constants (A, B and C axis), and axis angle (β) are,

$A=8.323 \text{ \AA}$, $B=12.960 \text{ \AA}$, $C=7.151 \text{ \AA}$ and $\beta=115.50^{\circ}$ in upper area,

$A=8.391 \text{ \AA}$, $B=12.980 \text{ \AA}$, $C=7.162 \text{ \AA}$ and $\beta=116.20^{\circ}$ in lower area,

$A=8.357 \text{ \AA}$, $B=12.970 \text{ \AA}$, $C=7.157 \text{ \AA}$ and $\beta=115.85^{\circ}$ in mean value.

Key words: Fragmented Rock, Lattice constant, Monoclinic system

[大阪経済法科大学論集 第68号

The Review of Osaka University of Economics and Law, vol 68 (1996), pp 1-25]

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、海拔2750m（白頭峰）の

名山である。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 ($128^{\circ}15' - 129^{\circ}00'$) までである。白頭山の形成は、今から古くは約86~61万年前に形成とか、約61~51万年前に形成との報告がある^{1~4)}。

本研究に用いた白頭山天池の北側にある浮石の試料は、2種類（上層部と下層部）である。この試料の採集場所は、天池中心から天池気象台の方向で、天池北端の水面より頂上の地域である。これらの試料をX線回折法によって分析した。その結果、結晶構造は単斜晶系と非晶質成分の混晶であることが分かった。ここでは、この単斜晶系の格子定数（A軸・B軸・C軸の3軸の長さ）および軸角 β （ $^{\circ}$ ）について報告する。すなわち、次のとおりである。

上層部では、 $A=8.323 \text{ \AA}$, $B=12.960 \text{ \AA}$, $C=7.151 \text{ \AA}$ および $\beta=115.50^{\circ}$

下層部では、 $A=8.391 \text{ \AA}$, $B=12.980 \text{ \AA}$, $C=7.162 \text{ \AA}$ および $\beta=116.20^{\circ}$

平均値では、 $A=8.357 \text{ \AA}$, $B=12.970 \text{ \AA}$, $C=7.157 \text{ \AA}$ および $\beta=115.85^{\circ}$

ここで、上層部のA軸・B軸と軸角 β は、下層部より小さいデータであることが確認された。

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⁴⁾、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を用いた。測定には測定試料径（30mm ϕ ）ステンレス材マスクを用いた。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（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、FORTRAN⁵⁾およびC言語である。このプログラムの処理では、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^{6~8)}。

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

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、（6.4~1.8Å）である。したがって、上（B 8）から下（B 10）層部へ移るにつれて、面間隔が大きくなる面指数（Table 1の↑表示）は、（-201）面、（111）面、（130）面、（-112）面、（-132）面、（221）面また（062）面の7個である。一方、上（B 8）から下（B 10）層部へ移るにつれ、面間隔が小さくなる面指数（Table 1の↓表示）は、（001）面、（040）面、（131）面、（041）面、（060）面および（113）面の6個である。この他、この上（B 8）また下（B 10）層部が、共に、面間隔が一致している面指数はTable 1の-表示である。

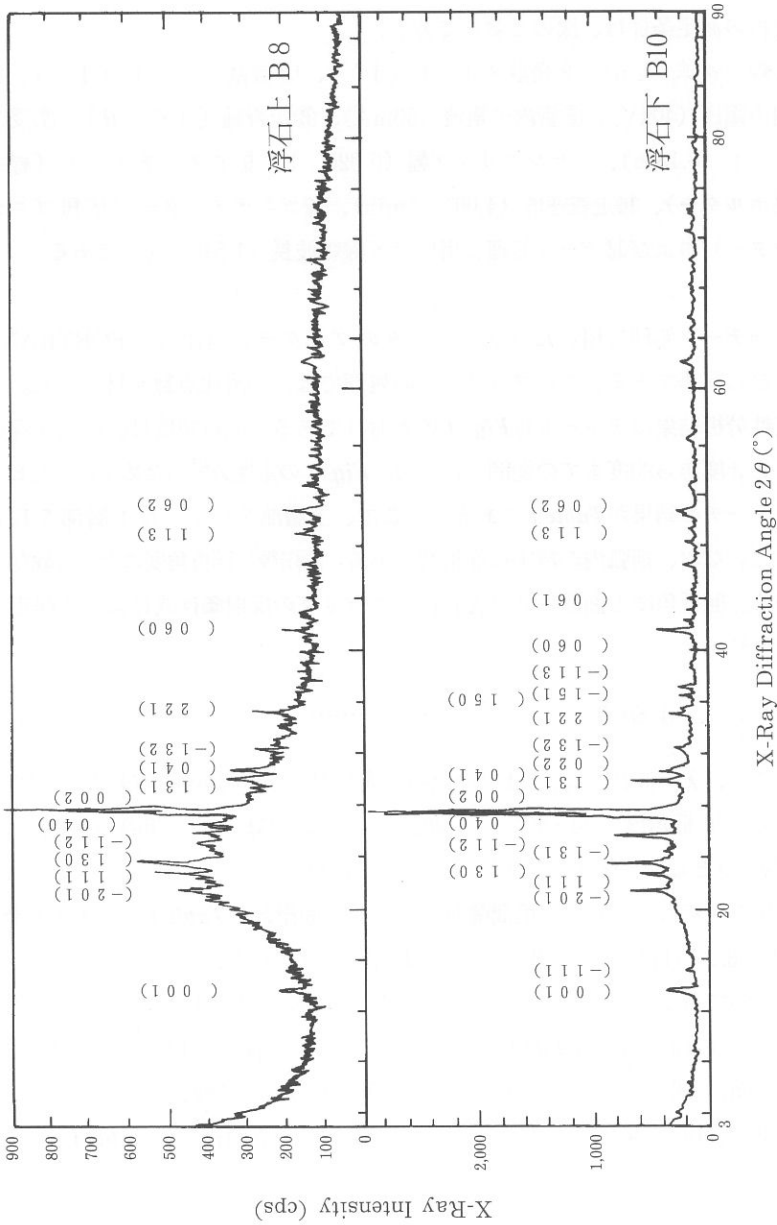


Fig. 1 The X-Ray Diffractograms of Upper Area (B8) and Lower Area (B10) for Fragmented Rocks in Mt. Peakdur-san Group

白頭山天池の北側にある浮石の単斜晶系（沢、河野）

Table 1 *The X-Ray Data (Miller Index, Lattice Distance, Relative Intensity and Half-Width) of Upper Area (B8) and Lower Area (B10)*

Peak No.	Miller Index	Lattice Distance (Å)			Relative Intensity (I/I ₀)			Halfwidth (Å)		
		B8	B10		B8	B10		B8	B10	
1	0 0 1	6.4303	6.4210	\	21	10	\	0.18	0.12	\
2	-1 1 1		5.8090			6			0.18	
3	-2 0 1	4.1108	4.1145	/	47	19	\	0.24	0.21	\
4	1 1 1	3.8736	3.8803	/	52	17	\	0.18	0.21	/
5	1 3 0	3.7448	3.7479	/	56	24	\	0.15	0.21	/
6	-1 3 1		3.6042			11			0.15	
7	-1 1 2	3.4503	3.4529	/	44	23	\	0.21	0.21	-
8	0 4 0	3.2454	3.2431	\	66	76	/	0.24	0.21	\
9	0 0 2	3.2133	3.2133	-	100	100	-	0.21	0.18	\
10	1 3 1	2.9626	2.9607	\	35	18	\	0.18	0.24	/
11	0 4 1	2.8988	2.8951	\	34	12	\	0.18	0.21	/
12	0 2 2		2.8788			9			0.18	
13	-1 3 2	2.7560	2.7576	/	26	8	\	0.00	0.18	/
14	2 2 1	2.5461	2.5489	/	27	9	\	0.21	0.21	-
15	1 5 0		2.4493			8			0.33	
16	-1 5 1		2.4112			8			0.21	
17	-1 1 3		2.3167			5			0.00	
18	0 6 0	2.1652	2.1632	\	20	12	\	0.27	0.21	\
19	0 6 1		2.0500			5			0.30	
20	1 1 3	1.8504	1.8343	\	17	4	\	0.21	0.00	\
21	0 6 2	1.7905	1.7958	/	19	6	\	0.00	0.00	-

相対強度が20%以上のものは、**Table 1**と**Fig. 1**である。すなわち、面指数をピーク順で見れば、上層部では、(001)面、(-201)面、(111)面、(130)面、(-112)面、(040)面、(002)面、(131)面、(041)面、(-132)面、(221)面および(060)面の12個(**Table 1**と**Fig. 1**)で、これらの面指数の面間隔は、1.7905から6.4303 Åまでの範囲に集中している。下層部では、(130)面、

(-112) 面、(040) 面および (002) 面の 4 個である。相対強度が 20% 以上になっている上層部の数は、下層部より多いことが認められた。したがって、上 (B 8) から下 (B10) 層部へ移るにつれ、相対強度が大きくなっている面指数 (*Table 1* の ↑ 表示) は、(040) 面である。また、上 (B 8) から下 (B10) 層部へ移るにつれ、相対強度が小さくなっている面指数 (*Table 1* の ↓ 表示) は、上記以外の面指数である。

さらに、半値幅が 0.20° 以上の面指数は、*Table 1* のとおりである。すなわち、上層部では、(-201) 面、(-112) 面、(040) 面、(002) 面、(221) 面、(060) 面および (113) 面の 7 個である。下層部では、(-201) 面、(111) 面、(130) 面、(-112) 面、(040) 面、(131) 面、(041) 面、(221) 面、(150) 面、(-151) 面、(060) 面および (061) 面の 12 個である。半値幅が 0.20° 以上になっている上層部の数は、下層部より少ないことが認められた。したがって、上 (B 8) から下 (B10) 層部へ移るにつれ、半値幅が等しくなっている面指数 (*Table 1* の - 表示) は、(-112) 面、(040) 面、(211) 面および (062) 面の 3 個である。また、上 (B 8) から下 (B10) 層部へ移るにつれ、面間隔が小さくなっている面指数 (*Table 1* の ↓ 表示) は、(001) 面、(-201) 面、(040) 面、(002) 面、(060) 面および (113) 面の 6 個である。この半値幅は不純物の度合いによって歪みが影響する。したがって、不純物は上層部より下層部の方が多いたことが認められた。

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信頼性係数再評価は行う | ②平滑化点数は 11 である |
| ③最低一致率は 10% である | ④一致判定許容幅は 3 である |
| ⑤信頼性係数閾値は 50 である | ⑥回折角度は $2\theta = 3 \sim 80$ 度である |
| ⑦検索ファイルは鉱物ファイルである | ⑧検索方法はファイル 1 だけ検索する |
| ⑨不定成分は水素・酸素と炭素である | ⑩元素指定方法は指定元素のみである |
| ⑪主成分はアルミニウム・ケイ素と鉄である | |

⑫信頼性係数計算方法は角度と強度因子ともに用いる

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・チタンと燐などである。

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⁹⁾、次のとおりである。すなわち、上層部（B8）⁹⁾では、

Na₂O (6.30), MgO (0.18), Al₂O₃ (12.00), SiO₂ (71.00), P₂O₅ (0.07), SO₃ (0.02), K₂O (4.70), CaO (0.45), TiO₂ (0.40), MnO (0.10), Fe₂O₃ (5.00), NiO (0.05), CuO (0.01), ZnO (0.04), Rb₂O (0.05), Y₂O₃ (0.03), ZrO₂ (0.29), Nb₂O₅ (0.03) の 18成分である。

このサンプルに近い成分は、J C P D S 物質の番号 (No.19-1227) の (K, Na)(Si₃Al)O₈ という長石 (Sanidine) の単斜晶系である。ここで、定量分析値に対応する結晶構造の面指数は単斜晶系である第1の長石である J C P D S のNo.19-1227を引用した。下層部 (B10)⁹⁾では、

Na₂O (6.30), MgO (0.09), Al₂O₃ (13.00), SiO₂ (70.00), P₂O₅ (0.03), SO₃ (0.03), K₂O (5.10), CaO (0.50), TiO₂ (0.27), MnO (0.10), Fe₂O₃ (4.30), NiO (0.04), CuO (0.01), ZnO (0.03), Rb₂O (0.04), Y₂O₃ (0.02), ZrO₂ (0.24), Nb₂O₅ (0.03) の 18成分である。

このサンプルに近い成分は、J C P D S 物質の番号 (No.19-1227) の (K, Na)(Si₃Al)O₈ という長石 (Sanidine) の単斜晶系である。ここで、定量分析値に対応する結晶構造の面指数は単斜晶系である第1の長石である J C P D S のNo.19-1227を引用した。

3.2 単斜晶系の格子定数の決め方

単斜晶系の格子定数は、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^{6~8)}。

$$\frac{1}{d(hkl)^2} = \frac{h^2}{A^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{B^2} + \frac{l^2}{C^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{AC \sin^2 \beta} \dots\dots\dots (2)$$

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、B軸、C軸および軸率βの値を手計算と平行して、HITAC M-660-120EシステムでBrent法による数値計算も試みた。結果は、精密解と少なくとも有効数字4桁まで一致し、実用上遜色はなかった。なお、Brent法は日立製品名は「日立数値計算プログラムライブラリMSL II」である。計算の手順は式(1)を書きかえると次のようになる。

式(2)の右辺第1項より第4項の未知の部分それぞれX₁、・・・、X₄と略記し、これらを最小2乗法で求める。次に確定となったX₁、・・・、X₄を使って、条件(*)の基でA、B、C、βを次のように連立させて求める。(*)のA、B、Cは正の実数、π/2 < β < πとする。

$$\frac{1}{A^2 \sin^2 \beta} = X_1 \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{1}{B^2} = X_2 \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{1}{C^2 \sin^2 \beta} = X_3 \dots\dots\dots (5)$$

$$\frac{-2 \cos \beta}{AC \sin^2 \beta} = X_4 \dots\dots\dots (6)$$

3.2α 格子定数(B)の求め方

式(4)をB² = 1 / X₂と書き換えると、条件(*)から次のように格子定数B

が求められる。

$$B = \sqrt{1/X_2} \dots\dots\dots (7)$$

3.2β 軸角（β）の求め方

X_1 と X_3 は式(3)と(5)である。この式(3)と(5)や条件（*）より

$$\sqrt{X_1 X_3} = 1 / (AC \sin^2 \beta) \dots\dots\dots (8)$$

がえられる。この等式の右辺を式(6)の左辺と比べれば、等式

$$-2 \cos \beta \sqrt{X_1 X_3} = X_4 \dots\dots\dots (9)$$

が得られる。これから式(9)を書きかえると式(10)のようになる。

$$\cos \beta = -\frac{1}{2} \frac{X_4}{\sqrt{X_1 X_3}} \dots\dots\dots (10)$$

また、 $\cos \beta$ から式(11)のような軸角の $\sin^2 \beta$ が求まる。

$$\sin^2 \beta = 1 - \cos^2 \beta = 1 - \frac{1}{4} \frac{X_4^2}{X_1 X_3} \dots\dots\dots (11)$$

したがって、式(11)より軸角（β）は、 $\pi/2 < \beta < \pi$ の範囲で求められる。

$$\beta = \cos^{-1} \left(-\frac{1}{2} \frac{X_4}{\sqrt{X_1 X_3}} \right) \dots\dots\dots (12)$$

3.2γ 格子定数（A）の求め方

式(3)を A^2 について解くと、次のようになる。

$$A^2 = \frac{1}{X_1} \frac{1}{\sin^2 \beta} = \frac{1}{X_1} \frac{4X_1 X_3}{4X_1 X_3 - X_4^2} = \frac{4X_3}{4X_1 X_3 - X_4^2} \dots\dots\dots (13)$$

したがって、条件（*）から格子定数Aは、式(14)のように求められる。

$$A = 2 \sqrt{X_3 / (4 X_1 X_3 - X_4^2)} \dots\dots\dots (14)$$

3.2b 格子定数（C）の求め方

式(5)をC²について解くと、A²の場合と同様に、式(15)が得られる。

$$C^2 = \frac{4X_1}{4X_1X_3 - X_4^2} \dots\dots\dots (15)$$

したがって、条件（*）から格子定数Cは、式(16)のように求められる。

$$C = 2 \sqrt{X_1 / (4 X_1 X_3 - X_4^2)} \dots\dots\dots (16)$$

3.3 線形回帰モデル（付クラームルの公式の適用例）

面間隔（d）から1/d (hkl)² = μ、面指数（hkl）からh² = α、k² = β、l² = γおよびhk = δと書くとX₁、・・・、X₄を求める正規方程式の係数から作られる行列式は次のようになる。

$$\Delta = \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (17)$$

まず、式(3)のX₁の正しい値はクラームルの公式から式(18)のようになる。

$$X_1 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta \\ \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta \\ \Sigma \gamma \mu & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta \\ \Sigma \delta \mu & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (18)$$

この式(18)の X_1 の計算値は、上層部B 8が0.017723、下層部B 10が0.017655である。つぎに、式(4)の X_2 の正しい値はクラームルの公式から式(19)のようになる。

$$X_2 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \gamma \mu & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \delta \mu & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (19)$$

この式(19)の計算値は、上層部B 8が0.005958、下層部B 10が0.005937である。また、式(5)の X_3 の正しい値はクラームルの公式から式(20)のようになる。

$$X_3 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \delta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta \delta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \delta \mu & \Sigma \gamma \delta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \mu & \Sigma \delta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (20)$$

この式(20)の X_3 の計算値は、上層部B 8が0.024010、下層部B 10が0.024229である。最後に、式(6)の X_4 の正しい値はクラームルの公式から、式(21)のようになる。

$$X_4 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \delta \mu \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \delta \mu \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \delta \mu \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta \mu \end{vmatrix} \dots\dots\dots (21)$$

この式(21)の X_4 の計算値は、上層部B 8が0.017770、下層部B 10が0.018288である。

3.4 上層部（B 8）のグループ分析値と単斜晶系の格子定数

上層部のグループ分析による重量百分率（Wt%）⁹⁾は、Table 2のとおりである。すなわち、

Table 2 The Quantitative Analysis (Weight Percent:Wt%) using XRF and Lattice Constants (Å for A, B and C) in Mt. Peakdu-san Group Where, HWS: Heaven Weather Station, HW: Heaven Waterfall, CAVE and FR: Fragmented Rocks

Component	Atomic Number	HWS			HW				CAVE				FR		
		Heaven Weather Station			Heaven Waterfall								Fragmented Rocks		
		Upper Area	Lower Area	Average	Upper Area	Middle Area	Lower Area	Average	South Area	Middle Area	North Area	Average	Upper Area	Lower Area	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	5.178	5.442	5.310
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	0.154	0.090	0.122
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	10.900	12.230	11.565
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	68.600	69.280	68.940
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	0.050	0.025	0.038
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	4.376	4.881	4.629
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	0.373	0.425	0.393
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	0.323	0.262	0.293
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	0.086	0.077	0.082
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	4.531	3.959	4.245
TOTAL (Wt%)		96.389	98.758	97.574	96.684	97.880	97.724	97.429	98.616	98.028	95.547	97.397	94.571	96.671	95.621
A-axis (Å)		8.431	8.450	8.441	8.439	8.520	8.481	8.480	9.774	9.774	9.761	9.770	8.323	8.391	8.357
B-axis (Å)		12.940	12.980	12.960	12.999	13.054	12.944	12.999	8.936	8.907	8.920	8.921	12.960	12.980	12.970
C-axis (Å)		7.164	7.113	7.139	7.158	7.168	7.185	7.170	5.191	5.178	5.174	5.181	7.151	7.162	7.157

白頭山天池の北側にある浮石の単斜晶系（沢、河野）

Na₂O (5.178), MgO (0.154), Al₂O₃ (10.900), SiO₂ (68.600), P₂O₅ (0.050), K₂O (4.376), CaO (0.373), TiO₂ (0.323), MnO (0.086) および Fe₂O₃ (4.531) などの成分である。格子定数Aは、式(14)から式(22)のように求められる。

$$A = 2 \sqrt{0.024010 / (4 * 0.017723 * 0.024010 - 0.017770^2)} \dots\dots\dots (22)$$

$$= 8.3230 \text{ \AA}$$

格子定数Bは、式(7)から式(23)のように求められる。

$$B = \sqrt{1 / 0.005958} \dots\dots\dots (23)$$

$$= 12.9600 \text{ \AA}$$

格子定数Cは、式(16)から式(24)のように求められる。

$$C = 2 \sqrt{0.017723 / (4 * 0.017723 * 0.024010 - 0.017770^2)} \dots\dots\dots (24)$$

$$= 7.1510 \text{ \AA}$$

軸角(β)は、式(12)から式(25)のように求められる。

$$\beta = \cos^{-1} \left(-\frac{1}{2} \frac{0.017770}{\sqrt{0.017723 * 0.024010}} \right) \dots\dots\dots (25)$$

$$= 115.50^\circ$$

なお、手計算と平行して行ったコンピュータによる数値計算では、回帰係数の標準偏差 (Table 3) は、X₁ : 0.0001470、X₂ : 0.0000154、X₃ : 0.0000787 および X₄ : 0.0001667である。また、Brent法に適用した初期ベクトル (Table 4) は、Am=8.4505、Bm=12.9846、Cm=7.1127およびβm=2.0257である。T値 (Table 5) は、X₁ : 120.60、X₂ : 387.46、X₃ : 304.90およびX₄ : 106.6である。決定係数 (Table 6) は0.99993、多重相関係数は0.99996、残差の標準偏差は0.000845およびF値は44479である。これらの統計量から、Table 7に示すように格子定数はA軸=8.3230Å、B軸=12.9600Å、C軸=7.1510Åおよ

白頭山天池の北側にある浮石の単斜晶系（沢、河野）

Table 3 The Standard Error of Regression Coefficients for Upper Area (B8) and Lower Area (B10)

Area	X_1	X_2	X_3	X_4
B8	0.0001470	0.0000154	0.0000787	0.0001667
B10	0.0000815	0.0000066	0.0000343	0.0007991
Average	0.0001143	0.0000110	0.0000565	0.0001233

Table 4 The Initial Vector for Upper Area (B8) and Lower Area (B10)

Area	A_m	B_m	C_m	β_m
B8	8.4505	12.9846	7.1127	2.0257
B10	9.0000	10.0000	8.0000	1.5700
Average	8.7253	11.4923	7.5564	1.7979

Table 5 The Computed T Values for Upper Area (B8) and Lower Area (B10)

Area	X_1	X_2	X_3	X_4
B8	120.60	387.46	304.90	106.60
B10	216.71	898.86	706.61	228.88
Average	168.66	643.16	505.76	167.74

Table 6 The Coefficient of Determination, Multiple Correlation Coefficient, Standard Error of Dependent Variable and F -Value for Upper Area (B8) and Lower Area (B10)

Area	Coefficient of Determination	Multiple Correlation Coefficient	STD.Error of Dependent Variable	F -Value
B8	0.99993	0.99996	0.000845	44479
B10	0.99997	0.99998	0.000491	175930
Average	0.99995	0.99997	0.000668	1102045

Table 7 The Lattice Constants (Å for A, B and C) and Lattice Angle (° for β) for Upper Area (B8) and Lower Area (B10)

Area	Am (Å)	Bm (Å)	Cm (Å)	βm (°)
B8	8.3230	12.9600	7.1510	115.50
B10	8.3910	12.9800	7.1620	116.20
Average	8.3570	12.9700	7.1565	115.85
31-0966	8.5560	12.9800	7.2050	116.01
19-1227	8.4270	13.0000	7.1680	116.10

び軸角のβは115.50°であることが統計的に検証された。

3.5 下層部（B10）のグループ分析値と単斜晶系の格子定数

下層部のグループ分析による重量百分率 (Wt%)⁹⁾ は、Table 2 のとおりである。すなわち、

Na₂O (5.442), MgO (0.090), Al₂O₃ (12.230), SiO₂ (69.280), P₂O₅ (0.025), K₂O (4.881), CaO (0.425), TiO₂ (0.262), MnO (0.077) および Fe₂O₃ (3.959) などの成分である。格子定数Aは、式(14)から式(26)のように求められる。

$$A = 2 \sqrt{0.024229 / (4 * 0.017655 * 0.024229 - 0.018288^2)} \dots\dots\dots (26)$$

$$= 8.3910 \text{ \AA}$$

格子定数Bは、式(7)から式(27)のように求められる。

$$B = \sqrt{1 / 0.005937} \dots\dots\dots (27)$$

$$= 12.9800 \text{ \AA}$$

格子定数Cは、式(16)から式(28)のように求められる。

$$C = 2 \sqrt{0.017655 / (4 * 0.017655 * 0.024229 - 0.018188^2)} \dots\dots\dots (28)$$

$$= 7.1620 \text{ \AA}$$

軸角（ β ）は、式(12)から式(29)のように求められる。

$$\beta = \cos^{-1} \left(-\frac{1}{2} \frac{0.018288}{\sqrt{0.017655 * 0.024229}} \right) \dots\dots\dots (29)$$

$$= 116.20^\circ$$

B 8と同様に、コンピュータによる数値計算では、回帰係数の標準偏差（**Table 3**）は $X_1 : 0.0000815$ 、 $X_2 : 0.0000066$ 、 $X_3 : 0.0000343$ および $X_4 : 0.000799$ である。また、Brent法に適用した初期ベクトル（**Table 4**）は $A_m = 9.0000$ 、 $B_m = 10.0000$ 、 $C_m = 8.0000$ および $\beta_m = 1.5700$ である。T 値（**Table 5**）は $X_1 : 216.71$ 、 $X_2 : 898.86$ 、 $X_3 : 706.61$ および $X_4 : 228.88$ である。決定係数（**Table 6**）は 0.99997 、多重相関係数は 0.99998 、残差の標準偏差は 0.000491 および F 値は 175930 である。これらの統計量から **Table 7** に示すように格子定数は A 軸 = 8.3910 \AA 、B 軸 = 12.9800 \AA 、C 軸 = 7.1620 \AA および軸角の β は 116.20° であることが統計的に検証された。

3.6 グループ分析値と単斜晶系の格子定数（A）との関係

A 軸格子定数は 8.323 \AA から 8.391 \AA で、その差は 0.068 \AA （ 0.18% ）、平均値は 8.357 \AA である。この平均格子定数は、浮石より気象台・天池瀑布・鹿鳴洞の順に大きくなっている。A 軸格子定数では、重量百分率との関係を検討をした（**Table 2**）。グループ分析により求めた重量百分率が 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、酸化カリウムと酸化第 2 鉄である。これらの 5 成分と合わせた白頭山グループの重量百分率（ Wt\% ）と単斜晶系の格子定数（ A_m ）との関係を、つぎのような回帰係数と決定係数（ R^2 ）を求めた。

$$W_{\text{SiO}_2} = 181.68 - 13.416A_m \dots\dots\dots (R^2 = 0.942) \dots\dots\dots (30)$$

$$W_{\text{K}_2\text{O}} = 26.62 - 2.580A_m \dots\dots\dots (R^2 = 0.944) \dots\dots\dots (31)$$

$$W_{\text{Na}_2\text{O}} = 19.09 - 1.614A_m \dots\dots\dots (R^2 = 0.859) \dots\dots\dots (32)$$

白頭山天池の北側にある浮石の単斜晶系 (沢、河野)

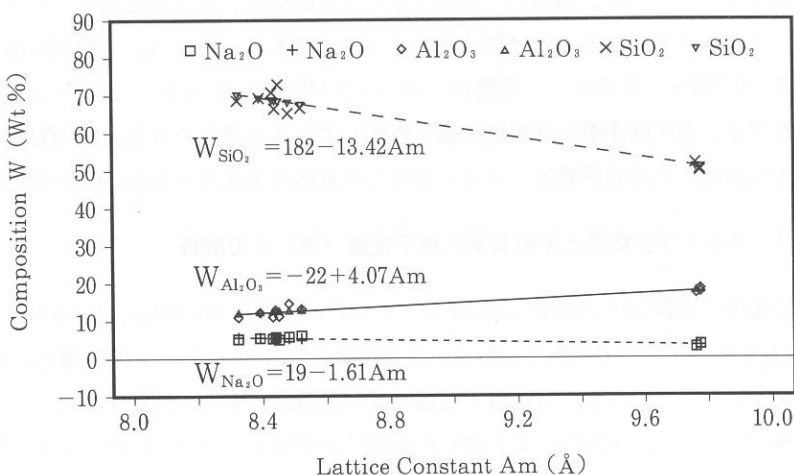


Fig.2 Relation between the Composition and Lattice Constant A (Å) for Fragmented Rocks in Mt. Peakdu-san Group

$$W_{Fe_2O_3} = -22.02 + 3.191Am \quad \dots\dots\dots (R^2=0.893) \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$W_{Al_2O_3} = -22.08 + 4.072Am \quad \dots\dots\dots (R^2=0.866) \quad \dots\dots\dots (34)$$

回帰係数の負は、ケイ酸 (-13.416)、酸化カリウム (-2.580) および酸化ナトリウム (-1.614) の3成分、回帰係数の正は、酸化第2鉄 (3.191) および酸化アルミニウム (4.072) の2成分である。決定係数の小さい値から大きい順にすれば、酸化ナトリウム (0.859)、酸化アルミニウム (0.866)、酸化第2鉄 (0.893)、ケイ酸 (0.942) および酸化カリウム (0.944) の順で、その範囲は、0.859から0.944、その差は0.085である。

グループ分析によって求めた5Wt%以上である平均重量百分率の成分は、白頭山グループにおいて酸化ナトリウム (鹿蹄洞5.2910~天池瀑布5.856Wt%)、酸化アルミニウム (気象台11.115~鹿蹄洞17.643Wt%) とケイ酸 (鹿蹄洞50.620~気象台71.845Wt%) 順の3成分である。この3成分を含めた重量百分率と格子定数 (Am) との関係はFig. 2のとおりである。格子定数 (Am) の値

が大きくなるにつれ、重量百分率が小さくなる成分は、ケイ酸と酸化ナトリウムであり、大きくなる成分は酸化アルミニウムである。これは、鹿蹄洞の格子定数（9.770 Å）が小さく、重量百分率（3.291Wt%）が大きいことからも理解ができ、原子間距離と金属間距離に影響していると考えられる。その理由は、原子間距離と金属間距離は、イオン半径と共有結合半径より大きいからである。

3.7 グループ分析値と単斜晶系の格子定数（B）との関係

B軸格子定数は12.96 Åから12.98 Å、その差は0.02 Å（0.15%）、平均値は12.970 Åである。この平均格子定数は、鹿鳴洞より气象台・浮石・天池瀑布の順に大きいデータである。B軸格子定数では、重量百分率との関係を検討した（Table 2）。グループ分析により求めた重量百分率が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、酸化カリウムと酸化第2鉄である。これらの5成分と合わせた白頭山グループの重量百分率（Wt%）と単斜晶系の格子定数（Bm）との関係を、つぎのような回帰係数と決定係数 R^2 で求めた。

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 29.38 - 1.317Bm \quad \dots\dots (R^2=0.830) \quad \dots\dots (35)$$

$$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 18.33 - 1.033Bm \quad \dots\dots (R^2=0.869) \quad \dots\dots (36)$$

$$W_{\text{Na}_2\text{O}} = - 1.58 + 0.545Bm \quad \dots\dots (R^2=0.899) \quad \dots\dots (37)$$

$$W_{\text{K}_2\text{O}} = - 6.33 + 0.863Bm \quad \dots\dots (R^2=0.969) \quad \dots\dots (38)$$

$$W_{\text{SiO}_2} = 11.29 + 4.411Bm \quad \dots\dots (R^2=0.934) \quad \dots\dots (39)$$

負の回帰係数は、酸化アルミニウム（-1.317）と酸化第2鉄（-1.033）の2成分、正の回帰係数は、酸化ナトリウム（0.545）、酸化カリウム（0.863）およびケイ酸（4.411）の3成分である。決定係数の小さい値から大きい順にすれば、酸化アルミニウム（0.830）、ケイ酸（0.834）、酸化第2鉄（0.869）、酸化ナトリウム（0.899）と酸化カリウム（0.969）の順である。その範囲は、0.830から0.969までの大きい値で、その差は0.139である。

グループ分析によって求めた5Wt%以上である平均重量百分率の成分は、白

白頭山天池の北側にある浮石の単斜晶系（沢、河野）

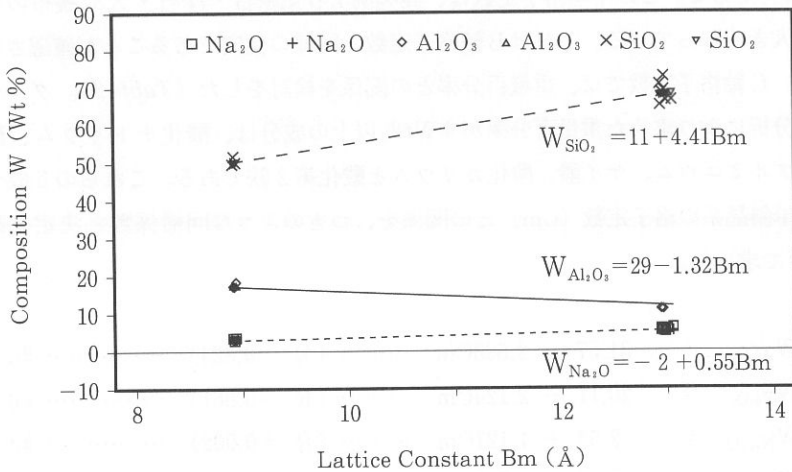


Fig.3 Relation between the Composition and Lattice Constant B (Å) for Fragmented Rocks in Mt. Peakdu-san Group

頭山グループにおいて酸化ナトリウム（鹿蹄洞5.2910～天池瀑布5.856Wt%）、酸化アルミニウム（气象台11.115～鹿蹄洞17.643Wt%）とケイ酸（鹿蹄洞50.620～气象台71.845Wt%）順の3成分である。この3成分を含めた重量百分率と格子定数（Bm）との関係はFig. 3のとおりである。格子定数（Bm）の値が大きくなるにつれ、重量百分率が大きくなる成分は、ケイ酸と酸化ナトリウムであり、小さくなる成分は酸化アルミニウムである。それは鹿蹄洞の格子定数（8.921Å）が小さく、重量百分率（17.643Wt%）が大きいことから理解でき、原子間距離と金属間距離に影響していると考えられる。その理由は、原子間距離と金属間距離が、イオン半径と共有結合半径より大きいからである。重量百分率と格子定数（Bm）との関係（Fig. 3）は、格子定数BのFig. 2とは逆の傾向である。

3.8 グループ分析値と単斜晶系の格子定数（C）との関係

C軸格子定数は7.151Åから7.162Å、その差は0.011Å（0.15%）、平均値は7.

白頭山天池の北側にある浮石の単斜晶系（沢、河野）

157 Åである。この平均格子定数は、鹿鳴洞より气象台・浮石・天池瀑布の順に大きくなっている。これはB軸格子定数と同様の傾向であることが確認された。C軸格子定数では、重量百分率との関係を検討をした（Table 2）。グループ分析により求めた重量百分率が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、酸化カリウムと酸化第2鉄である。これらの5成分と単斜晶系の格子定数（Cm）との関係を、つぎのような回帰係数と決定係数 R^2 で求めた。

$$W_{Al_2O_3} = 31.57 - 2.693Cm \quad \dots\dots\dots (R^2=0.824) \quad \dots\dots\dots (40)$$

$$W_{Fe_2O_3} = 20.11 - 2.124Cm \quad \dots\dots\dots (R^2=0.861) \quad \dots\dots\dots (41)$$

$$W_{Na_2O} = - 2.53 + 1.121Cm \quad \dots\dots\dots (R^2=0.902) \quad \dots\dots\dots (42)$$

$$W_{K_2O} = - 7.83 + 1.776Cm \quad \dots\dots\dots (R^2=0.972) \quad \dots\dots\dots (43)$$

$$W_{SiO_2} = 3.89 + 9.030Cm \quad \dots\dots\dots (R^2=0.928) \quad \dots\dots\dots (44)$$

負の回帰係数は、酸化アルミニウム（-2.693）と酸化第2鉄（-2.124）の2成分、正の回帰係数は、酸化ナトリウム（1.121）、酸化カリウム（1.776）とケイ酸（9.030）である。決定係数の小さい値から大きい順にすれば、酸化アルミニウム（0.824）、酸化第2鉄（0.861）、酸化ナトリウム（0.902）、ケイ酸（0.928）および酸化カリウム（0.972）の順である。その範囲は、0.824から0.972で、その差は0.148である。

グループ分析によって求めた5 Wt%以上である平均重量百分率の成分は、白頭山グループにおいて酸化ナトリウム（鹿蹄洞5.2910～天池瀑布5.856Wt%）、酸化アルミニウム（气象台11.115～鹿蹄洞17.643Wt%）とケイ酸（鹿蹄洞50.620～气象台71.845Wt%）順の3成分である。この3成分を含めた重量百分率と格子定数（Cm）との関係はFig. 4のとおりである。格子定数（Cm）の値が大きくなるにつれ、重量百分率が大きくなる成分は、ケイ酸と酸化ナトリウムであり、小さくなる成分は酸化アルミニウムである。それは鹿蹄洞の格子定数（5.181 Å）と重量百分率（50.620Wt%）は共に小さいこと、また原子間距離と金属間距離に影響していると考えられる。その理由は、原子間距離と金属

白頭山天池の北側にある浮石の単斜晶系（沢、河野）

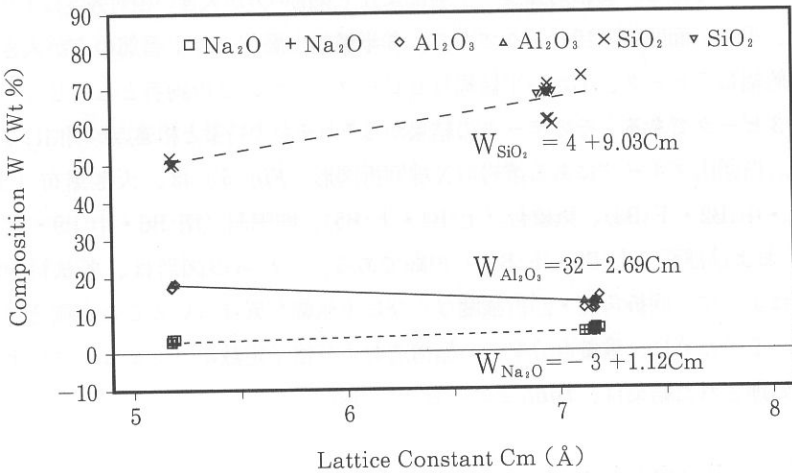


Fig.4 Relation between the Composition and Lattice Constant C (Å) for Fragmented Rocks in Mt. Peakdu-san Group

間距離がイオン半径と共有結合半径より大きいからである。重量百分率と格子定数 C_m との関係 (Fig. 4) は、格子定数 B の Fig. 2 と格子定数 C の Fig. 3 とは逆の傾向である。

4 おわりに

白頭山天池の北側にある浮石に対して、X線回折図形とコンピュータの情報処理によって、単斜晶系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 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た。その特徴の内容として、①面間隔：上層部より下層部の方が大きい面間隔は7ピーク、小さい面間隔は6ピーク、また、この両者とも同じピークは

白頭山天池の北側にある浮石の単斜晶系（沢、河野）

1 ピークである。②**相対強度**：上層部より下層部の方が大きい相対強度は1 ピーク、小さい面間隔は12ピークである。③**半値幅**上層部より下層部の方が大きい半値幅は5 ピーク、小さい半値幅は6 ピーク、また、この両者とも同じピークは3 ピークである。そのデータの結果からそれぞれの特徴と相違点が明白になった。白頭山グループにある溶岩のX線回折図形 (*Fig. 5*) は、天池瀑布 (上: B1・中:B2・下:B3)、气象台 (上:B4・下:B5)、鹿鳴洞 (南:B6・中:B9・北:B7) および浮石 (上:B8・下:B10) の順である。これらの図形は、各試料や場所によって、回折角度・回折強度ならびに半値幅が異なっていることが確認された。そのために、重量百分率、結晶構造および格子定数がコンピュータによって処理された結果は、*Table 2* のとおりである。

(b) 二次検索の定性分析

白頭山、天池气象台の東側にある溶岩の成分は、それぞれの化学式を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した。各層に近い JCPDS の化学式と結晶構造は、次のように比較・検討することが可能である。上層部 (B8) と下層部 (B10) では、このサンプルに近い成分の化学式と結晶構造は、JCPDSの化学式No.19-1227の $(K, Na)(Si, Al)O_3$ という長石の単斜晶系と非晶質成分を含め2つの混晶に類似していることである。

(c) 結晶構造と格子定数

この浮石は、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、結晶構造は単斜晶系であることも確認された。この単斜晶系の格子定数は、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、

格子定数として、上層部ではA軸：8.323 Å、B軸：12.960 Å、C軸：7.151 Åおよび軸角は115.50°、下層部ではA軸：8.391 Å、B軸：12.980 Å、C軸：7.162 Åおよび軸角は116.20°である。平均値では、A軸=8.357 Å、B軸=12.970 Å、C軸=7.157 Åおよび軸角は116.85°である。ここで、格子定数 (A、B、C) はJCPDS19-1227の長石よりは小さいことが分かった。

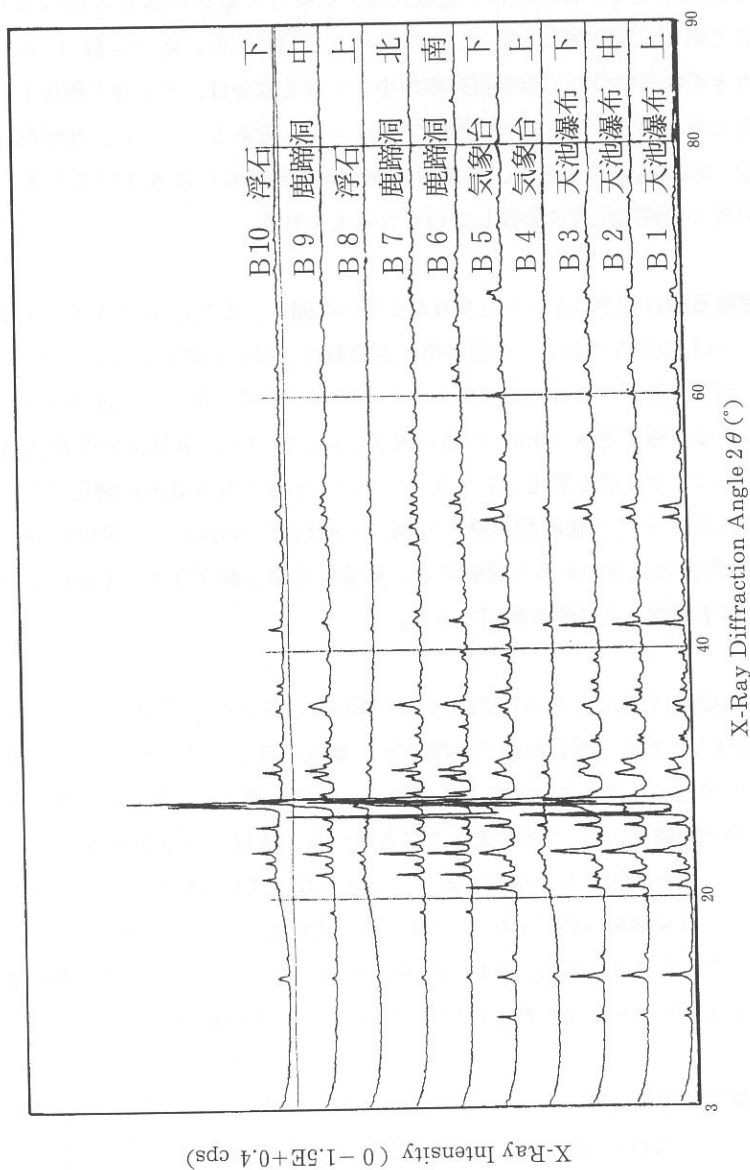


Fig. 5 The X-Ray Diffractograms of Fragmented Rocks in Mt. Peakdu-san Group. Heaven Waterfall (B1:Upper, B2:Middle, B3:Lower), Heaven Weather Station (B4:Upper, B5:Lower), CAVE (B6:South, B9:Middle, B7:North), Fragmented Rocks (B8:Upper, B10:Lower)

格子定数A軸は8.323 Åから8.391 Åまでの範囲で、その差は0.068 Å（0.81%）、平均は8.357 Åである。浮石の格子定数Aは、气象台・瀑布の溶岩と比べると小さい値である。鹿蹄洞窟の値とはかなり小さい値である。格子定数（Am）の値が大きくなるにつれ、重量百分率が小さくなる成分は、ケイ酸と酸化ナトリウムであり、大きくなる成分は酸化アルミニウムである。これは、鹿蹄洞の格子定数（9.770 Å）は小さく、重量百分率（3.291Wt%）は大きいことと、原子間距離と金属間距離に影響していると考えられる。

格子定数B軸は12.960 Åから12.980 Åまでの範囲で、その差は0.020 Å（0.15%）、平均は12.970 Åである。浮石の格子定数Bは、瀑布の溶岩よりは小さく、气象台と洞窟の溶岩よりは大きい値である。特に、洞窟の溶岩よりは遥かに大きい値である。格子定数（Bm）の値が大きくなるにつれ、重量百分率が大きくなる成分は、ケイ酸と酸化ナトリウムであり、小さくなる成分は酸化アルミニウムである。それは鹿蹄洞の格子定数（8.921 Å）は小さく、重量百分率（17.643Wt%）は大きいからと理解する。重量百分率と格子定数（Bm）との関係は、格子定数Aとは逆の傾向である。

格子定数C軸は7.151 Åから7.132 Åまでの範囲で、その差は0.019 Å（0.27%）、平均は7.142 Åである。浮石の格子定数Cは、瀑布の溶岩よりは小さく、气象台・洞窟の溶岩よりは大きい値である。特に、洞窟の値よりは遥かに大きい値である。格子定数（Cm）の値が大きくなるにつれ、重量百分率が大きくなる成分は、ケイ酸と酸化ナトリウムであり、小さくなる成分は酸化アルミニウムである。それは鹿蹄洞の格子定数（5.181 Å）と重量百分率（50.620Wt%）は共に小さいことが考えられる。重量百分率と格子定数（Cm）との関係（Fig. 4）は、格子定数BのFig. 2と格子定数CのFig. 3とは逆の傾向である。

格子定数の軸間角は115.50°から116.20°までの範囲である。その差は0.70°（0.60%）、平均は115.85°である。JCPDSの化学式No.19-1227と19-1227の長石よりは小さい格子定数である。

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（株）閑歳浩平氏・（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）
- (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・村田守・河野久征：「白頭山の鹿蹄洞と濟州火山島の萬丈窟における溶岩洞窟の成分比較」*洞窟学雑誌* 21（1996）P.65～70
- (5) 沢勲「THE FORTRAN」弘文社（1987）
- (6) 沢勲・劉忠傑・采山寛幸・河野久征：「白頭山、天池瀑布の東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 60（1995）P.49～75
- (7) 沢勲・劉忠傑・河野久征：「白頭山、天池気象台の東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 63（1996）P.19～47
- (8) 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
- (9) 沢勲・劉忠傑・河野久征：「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」*東アジア研究* 13（1996）P.87～108

