

白頭山、鹿蹄洞溶岩に関する三斜晶系の格子定数

沢 勲 Isao SAWA

采 山 寛 幸 Hiroyuki UNEYAMA

河 野 久 征 Hisayuki KOHNO

「The Lattice Constants with Triclinic System by X-Ray Diffraction Method of Lava on Luti-dong Cave 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 ($128^{\circ} 15' - 129^{\circ} 00'$), 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 axis angle on lava on the Luti-dong Cave in Mt. Peakdu-san by X-ray diffraction method. X-ray observation on the crystal structure of these materials is triclinic system. In the triclinic system, it is found that the lattice constants (A, B and C axis), and axis angle (α , β and γ) are,

$A=8.17\text{\AA}$ $B=12.89\text{\AA}$ $C=7.11\text{\AA}$ $\alpha=93.3^{\circ}$ $\beta=116.1^{\circ}$ $\gamma=90.8^{\circ}$
in south area,

$A=8.17\text{\AA}$ $B=12.88\text{\AA}$ $C=7.11\text{\AA}$ $\alpha=93.4^{\circ}$ $\beta=116.1^{\circ}$ $\gamma=91.0^{\circ}$
in middle area,

$A=8.16\text{\AA}$ $B=12.86\text{\AA}$ $C=7.11\text{\AA}$ $\alpha=93.3^{\circ}$ $\beta=116.1^{\circ}$ $\gamma=90.6^{\circ}$
in north area,

$A=8.17\text{\AA}$ $B=12.88\text{\AA}$ $C=7.11\text{\AA}$ $\alpha=93.3^{\circ}$ $\beta=116.1^{\circ}$ $\gamma=90.8^{\circ}$
in mean value.

[The Review of Osaka University of Economics and Law, vol 66 (1996), pp 21-47]

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。また、白頭山の領土は、その約3分の2が中国、残りの約3分の1が朝鮮民主主義人民共和国である。その中央には天池があり、天池の中央には国境線があって、天池の面積としては中国の方が少ないのである。白頭山の形成は、今から古くは約86～61万年前とか、約61～51万年前との報告がある¹⁻³⁾。また、1702年と1903年には火山活動の記録がある。

本研究に用いた鹿蹄洞窟中央部の年代測定値は、K-Ar法によって測定した板谷徹丸氏らの報告によると約16万年前である³⁾。鹿蹄洞窟は、富士山北側五合目の小御岳（15万年前）⁴⁾や白頭山气象台より古く、白頭山群の天池瀑布よりも若いと考えられる。鹿蹄洞窟は鹿鳴峰（海拔2,603m）の北側にあり、鹿鳴峰の噴火から溶岩が流れた時期であると考えられる¹⁾。

鹿鳴峰は天池より峰頂まで409.1m、その峰頂は草原帯で、周囲10km²のお盆の形をしたところがあり、地下からは熱気が吹き出している。そのため夏も冬も周囲より温度が高い。冬になると周囲は積雪3mにもなるが、鹿鳴峰だけには雪がない。なお、鹿蹄洞窟命名の由来は、夏になると鹿の好む植物が繁り、多くの鹿が鳴きながら蹄（ひづめ）ることから来ていると伝えられている。これらの試料をX線回折法によって分析した。それによると、結晶構造は六方晶系⁴⁾と三斜晶系および三斜晶系の混晶であることが分かった。ここでは、この三斜晶系の格子定数（ $A \cdot B \cdot C$ の3軸の長さ）および軸角（ α, β and γ ）についてのみ報告する。

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⁴⁻⁶⁾、まず、サンプルをボールミルで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ものである。希釈率としてガラスビート法は、サンプル4.000 gの融剤として LiB_4O （四ホウ酸リチウム）0.400 gを加えた。

これらを十分に混合させた上、白金ルツボに入れ、蓋をした後、高周波炉の溶融温度と加熱時間を、それぞれ1200℃と7分に設定した。最初の2分間は1200℃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。測定には測定試料径（30mmφ）の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（湾曲グラフィット・モノクロメータ）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およびC言語である⁵⁾。このプログラム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、CuK α 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、南側をB 6 また北側をB 7 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⁾。

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

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（4.46～1.33Å）である。

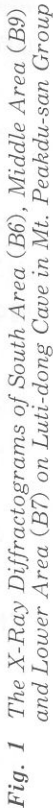


Table 1 *The X-Ray Data (Miller Index, Lattice Distance, Relative Intensity and Half-Width) of South Area (B6), and Middle Area (B9) and North Area (B7)*

Peak No.	Miller Index	Lattice Distance (Å)				Relative Intensity (I/I ₀)				Halfwidth (Å)			
		H	K	L		B6	B9	B7		B6	B9	B7	
1	-1 1 0	6.4677	6.4771	6.4677	Λ	5	11	8	Λ	0.21	0.21	0.39	/
2	0-2 1	4.6866	4.6866	4.6866	-	5	10	8	Λ	0.18	0.21	0.21	/
3	-2 0 1	4.0478	4.0442	4.0442	Λ	18	26	26	Λ	0.21	0.24	0.21	Λ
4	1-1 1	3.9038	3.9004	3.9004	Λ	11	16	13	Λ	0.21	0.27	0.24	Λ
5	1 3 0	3.6421	3.6421	3.6450	/	17	23	16	Λ	0.21	0.27	0.24	Λ
6	-1-1 2	3.4715	3.4741	3.4715	Λ	7	14	11	Λ	0.18	0.27	0.27	Λ
7	-1 1 2	3.3682	3.3682	3.3682	-	11	18	13	Λ	0.24	0.21	0.27	Λ
8	-2 2 0	3.2315	3.2338	3.2338	/	36	53	49	Λ	0.18	0.18	0.18	-
9	-2 0 2	3.2087	3.2087	3.2087	-	70	100	96	Λ	0.21	0.18	0.18	Λ
10	0 0 2	3.1818	3.1818	3.1818	-	100	90	100	Λ	0.21	0.21	0.21	-
11	2 2 0	3.1357	3.1379	3.1357	Λ	14	21	19	Λ	0.21	0.24	0.21	Λ
12	1-3 1	3.0254	3.0214	3.0214	Λ	12	18	14	Λ	0.21	0.18	0.24	Λ
13	0-4 1	2.9493	2.9474	2.9474	Λ	19	38	29	Λ	0.18	0.24	0.24	/
14	1 3 1	2.8413	2.8395	2.8378	Λ	8	16	13	Λ	0.24	0.24	0.27	/
15	0 4 1	2.8134	2.7878	2.7895	Λ	6	12	5	Λ	0.21	0.18	0.00	Λ
16	-1 3 2	2.6528	2.6528	2.6589	/	7	8	7	Λ	0.21	0.30	0.24	Λ
17	-2 4 1	2.5102	2.5239	2.5198	Λ	13	30	25	Λ	0.18	0.18	0.24	/
18	-1-5 1	2.4175	2.4188	2.4175	Λ	4	8	7	Λ	0.21	0.18	0.33	Λ
19	-3-3 1	2.2862	2.2851	2.2895	Λ	5	9	6	Λ	0.18	0.00	0.30	Λ
20	-1 1 3	2.2641	2.2685	2.2674	Λ	6	8	6	Λ	0.21	0.18	0.27	Λ
21	-2-2 3	2.2287	2.2468	2.2329	Λ	4	5	4	Λ	0.21	0.00	0.00	Λ
22	0 6 0	2.1387	2.1407	2.1378	Λ	11	14	10	Λ	0.27	0.27	0.30	/
23	1 5 1	2.1036	2.1055	2.1036	Λ	4	8	9	Λ	0.21	0.00	0.24	Λ
24	-4 0 2	2.0239	2.0231	2.0239	Λ	4	8	5	Λ	0.21	0.21	0.00	Λ
25	0 6 1	1.9869	1.9877	1.9886	/	4	6	5	Λ	0.00	0.00	0.42	/
26	-4 2 2	1.9263	1.9279	1.9263	Λ	4	6	5	Λ	0.18	0.00	0.00	Λ
27	2 2 2	1.8798	1.8798	1.8806	/	6	9	11	Λ	0.18	0.24	0.21	Λ
28	-4 0 3	1.8483	1.8483	1.8490	/	4	8	6	Λ	0.00	0.24	0.00	Λ
29	1-1 3	1.8343	1.8336	1.8343	Λ	6	12	11	Λ	0.33	0.21	0.21	Λ
30	2 6 0	1.8138	1.8138	1.8138	-	3	6	5	Λ	0.00	0.00	0.00	-
31	1 1 3	1.7978	1.7984	1.7978	Λ	7	12	10	Λ	0.21	0.18	0.21	Λ
32	-2 0 4	1.7730	1.7737	1.7737	/	10	13	10	Λ	0.18	0.18	0.21	/
33	2-2 4	1.7534	1.7534	1.7496	Λ	7	12	9	Λ	0.00	0.00	0.39	/
34	-4 4 2	1.7131	1.7155	1.7096	Λ	3	8	5	Λ	0.00	0.00	0.00	-
35	-2 2 4	1.6834	1.6806	1.6840	Λ	4	5	4	Λ	0.18	0.00	0.00	Λ
36	0 8 0	1.6055	1.6050	1.5923	Λ	3	5	3	Λ	0.00	0.00	0.00	-
37	-2-8 1	1.4908	1.4891	1.4865	Λ	7	10	7	Λ	0.18	0.00	0.45	Λ
38	0 6 3	1.4577	1.4520	1.4568	Λ	4	6	6	Λ	0.18	0.00	0.00	Λ
39	2 6 2	1.4162	1.4105	1.4188	Λ	5	7	6	Λ	0.00	0.00	0.00	-
40	-6 0 2	1.3603	1.3620	1.3603	Λ	3	6	5	Λ	0.00	0.00	0.00	-
41	-1-9 2	1.3521	1.3524	1.3524	Λ	4	7	7	Λ	0.18	0.00	0.21	Λ
42	-5-5 3	1.3353	1.3343	1.3337	Λ	2	6	4	Λ	0.00	0.00	0.00	-
43	-2-4 5	1.3219	1.3236	1.3216	Λ	4	7	6	Λ	0.21	0.00	0.21	Λ
44	-5-5 4	1.2705	1.2705	1.2708	/	3	6	6	Λ	0.00	0.00	0.30	/
45	-4-8 4	1.1559	1.1543	1.1579	Λ	5	4	3	Λ	0.18	0.00	0.00	Λ

①面間隔：南側（B 6）から北側（B 7）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9 ピーク面である。また、南側（B 6）から北側（B 7）へ移るにつれて、面間隔が小さくなる面指数（*Table 1* の↓表示）は9 ピーク面である。この他、*Table 1* の－表示のものは、3 地域共に、面間隔の一致している面指数が5 ピーク面である。南側（B 6）と北側（B 7）より中側（B 9）が大きい面間隔は14個の面指数、小さい面間隔は8 個の面指数を持つ。

②相対強度：相対強度が20%以上のものは、*Table 1* と *Fig. 1* から *Fig. 4* までである。すなわち、面指数をピーク順でみれば、南側（-220）面・（-202）面・（002）面の3つの面指数（*Table 1* と *Fig. 1* と 2）で、これらの面指数の面間隔は、3.18 Å から 3.23 Å までの範囲に集中している。中側では、（-201）面・（130）面・（-220）面・（-202）面・（002）面・（220）面・（0-41）面・（-241）面の8面の面指数（*Table 1* と *Fig. 1* と 3）で、これらの面指数の面間隔は、2.52 Å から 4.04 Å までの範囲に集中している。また、北側では、（-201）面・（-220）面・（-202）面・（002）面・（0-41）面・（-241）面の6面の面指数（*Table 1* と *Fig. 1* と 4）で、これらの面指数の面間隔は、2.52 Å から 4.04 Å までの範囲に集中している。以上の観察から相対強度が20%以上の面指数は、南側や北側より中側に多いことが分る。

南側（B 6）から北側（B 7）層部へと移るにつれて、相対強度が大きくなる面指数（*Table 1* の↑表示）は6 個、また、小さくなる面指数（*Table 1* の↓表示）は（-4-84）面の面指数である。この他、*Table 1* で、南側（B 6）と北側（B 7）より中側（B 9）が大きい相対強度は37個の面指数、小さい相対強度は（002）面の面指数である。

③半価幅：南側より北側の方が大きい半価幅は11 ピーク、南側よりも北側の方が小さい半価幅は9 ピーク、この両者とも同じピークは8 ピークである。また、南側・北側より中央の方が大きい面間隔は7 ピーク面であり、南側・北側よりも中央の方が小さい面指数は10個のピークである。これらの測定データの

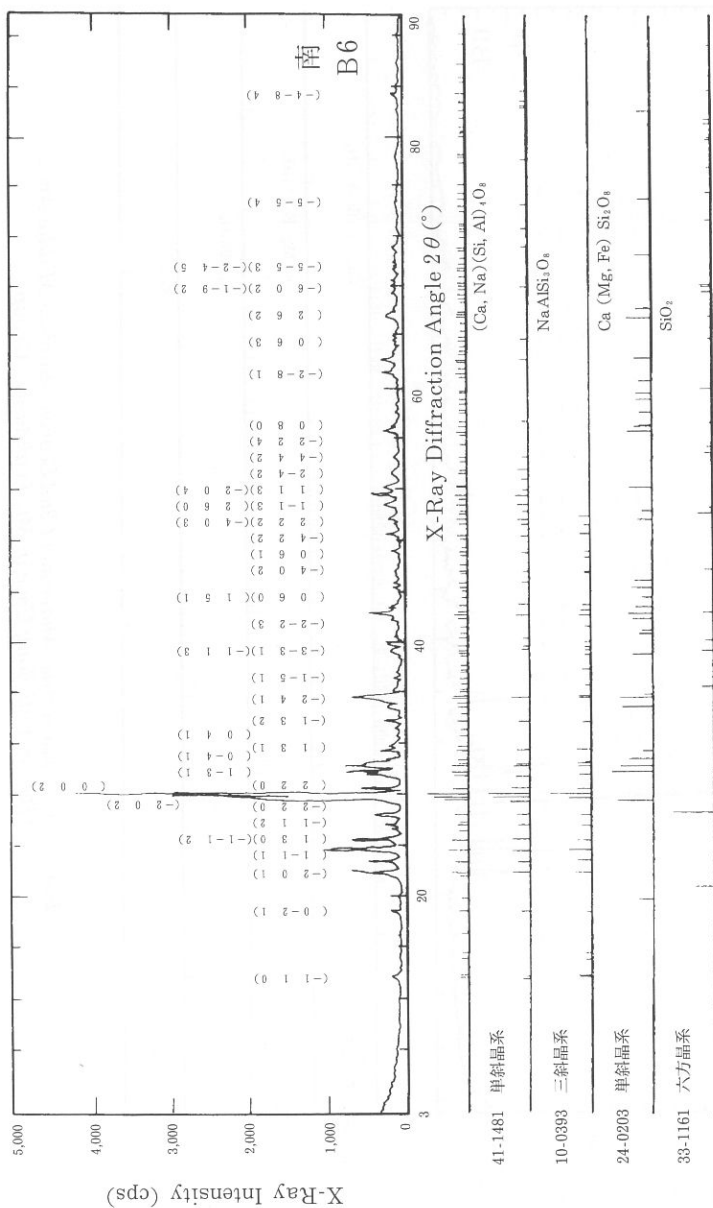


Fig. 2 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of South Area (B6) on Luiti-dong Cave in Mt. Peakdu-san Group

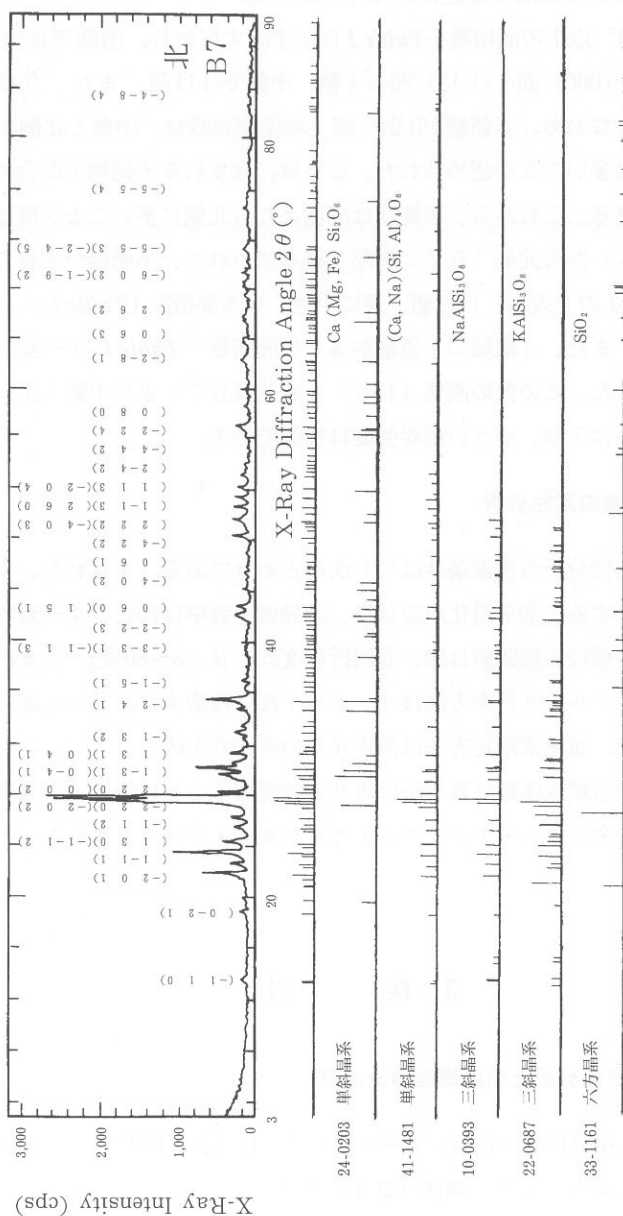


Fig. 4 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of North Area (B7) on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu-san Group

結果からそれぞれの特徴と相違点が明白になった。

半値幅が 0.24° 以上の面指数を**Table 1**に示す。すなわち、南側では（-112）面・（131）面・（060）面・（1-13）面の4個、中側では11個、また、北側では19個である。すなわち、半値幅が 0.24° 以上の南側の数は、中側と北側よりも少なく、北側に多いことが認められた。これは、含まれる不純物の割合による歪みの影響である。これから、不純物は南側よりも北側に多いことが確認された。南側（B 6）から北側（B 7）層部へ移るにつれて、半値幅が大きくなる面指数（**Table 1**の↑表示）は11個、逆に小さくなる面指数（**Table 1**の↓表示）は9個である。また、3地域の半値幅が等しい面指数（**Table 1**の—表示）は8個である。また、この他の南側（B 6）と北側（B 7）より中側（B 9）が、大きい相対強度は7個、小さい相対強度は10個である。

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^{5,7)}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 $2\theta = 3 \sim 80^\circ$ 、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不定成分は水素・酸素と炭素、⑩元素指定方法は指定元素のみ、⑪主成分はアルミニウム・ケイ素と鉄、⑫信頼性係数計算方法は角度と強度因子ともに用いる、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⁶⁾次のとおりである。南側（B 6）では、

Na₂O (3.90), MgO (4.30), Al₂O₃ (19.00), SiO₂ (49.00), P₂O₅ (0.44),

白頭山、鹿蹄洞溶岩に関する三斜晶系の格子定数（沢、采山、河野）

SO₃ (0.03), K₂O (1.30), CaO (9.40), TiO₂ (2.50), MnO (0.14), Fe₂O₃ (9.40), Ga₂O₃ (0.00), NiO (0.05), CuO (0.02), ZnO (0.02), Rb₂O (0.00), SrO (0.10), ZrO₂ (0.04) と 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. 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、

第1にNo.41-1481の (Ca, Na)(Si, Al)₄O₈という長石の単斜晶系と三斜晶系、

第2にNo.10-0393のNaAlSi₃O₈という曹長石の三斜晶系、

第3にNo.24-0203のCa (Mg, Fe) Si₂O₆という輝石の単斜晶系および

第4にNo.33-1161のSiO₂という石英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、単斜晶系である第2の輝石、単斜晶系のJCPDSのNo.24-0203を用い、X線回折による結晶構造を分析した。

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⁶⁾ 次のとおりである。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), Ga₂O₃ (0.01), NiO (0.05), CuO (0.02), ZnO (0.01), Rb₂O (0.00), SrO (0.10), ZrO₂ (0.04) と 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、

第1にNo.41-1481の (Ca, Na)(Si, Al)₄O₈という長石の単斜晶系と三斜晶系、

第2にNo.24-0203のCa (Mg, Fe) Si₂O₆という輝石の単斜晶系、

第3にNo.10-0393のNaAlSi₃O₈という曹長石の三斜晶系また、

第4にNo.33-1161のSiO₂という石英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、単斜晶系である第2の輝石、単斜晶系のJCPDSのNo.24-0203を用い、X線回折による結晶構造を分析した。

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)	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$ Anorthite (三斜晶系), sodian長石 (単斜晶系), disordered	41-1481 (Triclinic • Monoclinic)
	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Albite 曹長石 (三斜晶系)	10-0393 (Triclinic)
	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ 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)	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$ Anorthite (三斜晶系), sodian長石 (単斜晶系), disordered	41-1481 (Triclinic • Monoclinic)
	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ Augite 輝石 (単斜晶系)	24-0203 (Monoclinic)
	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 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)	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ Augite 輝石 (単斜晶系)	24-0203 (Monoclinic)
	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$ Anorthite (三斜晶系), sodian長石 (単斜晶系), disordered	41-1481 (Triclinic • Monoclinic)
	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 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)

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⁶⁾次のとおりである。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), Ga₂O₃ (0.00), NiO (0.05), CuO (0.06), ZnO (0.04), Rb₂O (0.01), SrO (0.10), ZrO₂ (0.04) と 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、

第1にNo.24-0203のCa (Mg, Fe) Si₂O₆という輝石の単斜晶系、

第2にNo.41-1481の (Ca, Na)(Si, Al)₄O₈という長石の単斜晶系と三斜晶系、

第3にNo.10-0393のNaAlSi₃O₈という曹長石の三斜晶系、

第4にNo.22-0687のkAlSi₃O₈という斜長石の三斜晶系また、

第5にNo.33-1161のSiO₂という石英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、単斜晶系である第1の輝石、単斜晶系のJCPDSのNo.24-0203を用い、X線回折による結晶構造を分析した。

3.2 三斜晶系の格子定数の決め方

三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⁵⁾。

$$\frac{1}{d(hkl)^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$V = ABC \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$S_{11} = B^2 C^2 \sin^2 \alpha \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$S_{22} = A^2 C^2 \sin^2 \beta \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$S_{33} = A^2 B^2 \sin^2 \gamma \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$S_{12} = ABC^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$S_{23} = A^2 BC (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \cdots \cdots \cdots (8)$$

$$S_{13} = AB^2 C (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \cdots \cdots \cdots (9)$$

式(2)は、面間隔 $[d(hkl)]$ と、ブラッグの反射条件式の面指数 (hkl) 、格子定数 (A, B, C) および軸角 (α, β, γ) の間の関係を示すものである。数値計算用の原始データを **Table 1** に示す。

A, B, C および α, β, γ の数値計算は次の手順で求めた。

(手順1) まず6次元の変量 ($h^2, k^2, l^2, hk, kl, hl$) を $1/\{d(hkl)\}^2$ に最小2乗回帰させて、重回帰係数 X_1, \cdots, X_6 を推定する。

(手順2) Newtonの逐次近似法 (Brent法) を適用して、式(3), \cdots , 式(9)を連立させる近似解 A, B, C, α, β, γ を求める。

こうして求めた値はサンプルの測定値と少なくとも有効数値4桁まで一致し、数値解法の実用性が確認された。なお、Brent法の適用には「日立数値計算プログラムライブラリMSL II」を使った。

3. 3 線形回帰モデル (付クラメールの公式の適用例)

$$(1/V^2) B^2 C^2 \sin^2 \alpha = X_1 \cdots \cdots \cdots (10)$$

$$(1/V^2) A^2 C^2 \sin^2 \beta = X_2 \cdots \cdots \cdots (11)$$

$$(1/V^2) A^2 B^2 \sin^2 \gamma = X_3 \cdots \cdots \cdots (12)$$

$$(1/V^2) 2ABC^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) = X_4 \cdots \cdots \cdots (13)$$

$$(1/V^2) 2A^2 BC (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) = X_5 \cdots \cdots \cdots (14)$$

$$(1/V^2) 2AB^2 C (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) = X_6 \cdots \cdots \cdots (15)$$

と置き、(この節だけ) $1/\{d(hkl)\}^2, h^2, k^2, l^2, hk, kl, hl$ をそれぞれ $\mu, \alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \zeta$ と書くと線形回帰モデルは

$$\mu = X_1 \alpha + X_2 \beta + X_3 \gamma + X_4 \delta + X_5 \varepsilon + X_6 \zeta + R \text{ (誤差項)}$$

また、列ベクトルからつくられる行列をそれぞれ、 $Y = (\mu)$, $X = (\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \zeta)$, $B = (X_1, \cdots, X_6)$ と略記すると、正規方程式は $X'XB$

$=X'Y$ 。これから $B = (X'X)^{-1}X'Y$ 。クラメールの公式を適用した場合の形を以下に示す。

$$\Delta = \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta & \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \alpha \zeta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \beta \zeta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \gamma \zeta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \delta \zeta \\ \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \varepsilon^2 & \Sigma \varepsilon \zeta \\ \Sigma \alpha \zeta & \Sigma \beta \zeta & \Sigma \gamma \zeta & \Sigma \delta \zeta & \Sigma \varepsilon \zeta & \Sigma \zeta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (16)$$

まず、式 (10) の X_1 の正しい値はクラメールの公式から式 (17) のようになる。

$$X_1 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta & \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \alpha \zeta \\ \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \beta \zeta \\ \Sigma \gamma \mu & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \gamma \zeta \\ \Sigma \delta \mu & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \delta \zeta \\ \Sigma \varepsilon \mu & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \varepsilon^2 & \Sigma \varepsilon \zeta \\ \Sigma \zeta \mu & \Sigma \beta \zeta & \Sigma \gamma \zeta & \Sigma \delta \zeta & \Sigma \varepsilon \zeta & \Sigma \zeta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (17)$$

この式 (17) の X_1 の計算値は、南側 B 6 が 0.18620、中側 B 9 が 0.018611 で、北側 B 7 が 0.018626 である。つぎに、式 (11) の X_2 の正しい値はクラメールの公式から式 (18) のようになる。

$$X_2 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta & \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \alpha \zeta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \beta \zeta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \gamma \mu & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \gamma \zeta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \delta \mu & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \delta \zeta \\ \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \varepsilon \mu & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \varepsilon^2 & \Sigma \varepsilon \zeta \\ \Sigma \alpha \zeta & \Sigma \zeta \mu & \Sigma \gamma \zeta & \Sigma \delta \zeta & \Sigma \varepsilon \zeta & \Sigma \zeta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (18)$$

この式 (18) の X_2 の計算値は、南側 B 6 が 0.006052、中側 B 9 が 0.006061、北側 B 7 が 0.006080 である。また、式 (12) の X_3 の正しい値はクラメールの公式か

ら式 (19) のようになる。

$$X_3 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \delta & \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \alpha \zeta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta \delta & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \beta \zeta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma \mu & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \gamma \zeta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \delta \mu & \Sigma \delta^2 & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \delta \zeta \\ \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \varepsilon \mu & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \varepsilon^2 & \Sigma \varepsilon \zeta \\ \Sigma \alpha \zeta & \Sigma \beta \zeta & \Sigma \zeta \mu & \Sigma \delta \zeta & \Sigma \varepsilon \zeta & \Sigma \zeta^2 \end{vmatrix} \quad \dots\dots (19)$$

この式 (19) の X_3 の計算値は、南側 B 6 が 0.024668、中側 B 9 が 0.024685、北側 B 7 が 0.024627 である。式 (13) の X_4 の正しい値はクラメールの公式から式 (20) のようになる。

$$X_4 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \alpha \zeta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \beta \zeta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \mu & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \gamma \zeta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta \mu & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \delta \zeta \\ \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \varepsilon \mu & \Sigma \varepsilon^2 & \Sigma \varepsilon \zeta \\ \Sigma \alpha \zeta & \Sigma \beta \zeta & \Sigma \gamma \zeta & \Sigma \zeta \mu & \Sigma \varepsilon \zeta & \Sigma \zeta^2 \end{vmatrix} \quad \dots\dots (20)$$

この式 (20) の X_4 の計算値は、南側 B 6 が 0.000930、中側 B 9 が 0.001027、北側 B 7 が 0.000871 である。また、式 (14) の X_5 の正しい値はクラメールの公式から式 (21) のようになる。

$$X_5 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta & \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \zeta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta & \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta \zeta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \gamma \mu & \Sigma \gamma \zeta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 & \Sigma \delta \mu & \Sigma \delta \zeta \\ \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \varepsilon \mu & \Sigma \varepsilon \zeta \\ \Sigma \alpha \zeta & \Sigma \beta \zeta & \Sigma \gamma \zeta & \Sigma \delta \zeta & \Sigma \zeta \mu & \Sigma \zeta^2 \end{vmatrix} \quad \dots\dots (21)$$

この式 (21) の X_5 の計算値は、南側 B 6 が 0.001732、中側 B 9 が 0.001822、北

Table 3 The Standard Error of Regression Coefficients for South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7)

Area	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
B6	0.0000524	0.0000122	0.0000522	0.0000431	0.0000424	0.0001029
B9	0.0000566	0.0000132	0.0000563	0.0000465	0.0000458	0.0001110
B7	0.0000716	0.0000167	0.0000713	0.0000588	0.0000580	0.0001405
Average	0.0000602	0.0000140	0.0000599	0.0000495	0.0000487	0.0001181

側 B 7 が 0.001724 である。最後に、式 (15) の X₆ の正しい値はクラメル の 公式 から式 (22) のようになる。

$$X_6 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta & \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \alpha \mu \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \beta \mu \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \gamma \mu \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \delta \mu \\ \Sigma \alpha \varepsilon & \Sigma \beta \varepsilon & \Sigma \gamma \varepsilon & \Sigma \delta \varepsilon & \Sigma \varepsilon^2 & \Sigma \varepsilon \mu \\ \Sigma \alpha \zeta & \Sigma \beta \zeta & \Sigma \gamma \zeta & \Sigma \delta \zeta & \Sigma \varepsilon \zeta & \Sigma \zeta \mu \end{vmatrix} \quad \dots\dots (22)$$

この式 (22) の X₆ の計算値は、南側 B 6 が 0.018906、中側 B 9 が 0.018940、北側 B 7 が 0.018892 である。

3. 4 南側 (B 6) のグループ分析値と三斜晶系の格子定数

南側のグループ分析による重量百分率 (Wt%)⁶⁾ は、次のとおりである。
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)。

なお、コンピュータによる数値計算では、回帰係数の標準誤差 (Table 3) は、それぞれ X₁ : 0.0000524、X₂ : 0.0000122、X₃ : 0.000522、X₄ : 0.0000431、X₅ : 0.0000424 および X₆ : 0.0001029 であった。なお、Brent 法に適用した初期ベクトル (Table 4) は、At=9.0000、Bt=10.0000、Ct=8.0000 および

Table 4 The Initial Vector for South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7)

Area	At	Bt	Ct	αt	βt	γt
B6	9.0000	10.0000	8.0000	1.5700	1.9200	1.5700
B9	8.1643	12.8575	7.1108	1.6293	2.0259	1.5818
B7	8.1664	12.8882	7.1061	1.6283	2.0258	1.5848
Average	8.4436	11.9152	7.4056	1.6092	1.9906	1.5789

Table 5 The Computed T Values for South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7)

Area	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
B6	355.17	495.38	472.94	21.60	40.83	183.81
B9	328.94	459.69	438.54	22.10	39.79	170.62
B7	260.06	364.30	345.62	14.81	29.74	134.45
Average	314.72	439.89	419.03	19.50	36.79	162.96

Table 6 The Coefficient of Determination, Multiple Correlation Coefficient, Standard Error of Dependent Variable and F-Value for South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7)

Area	Coefficient of Derermination	Multiple Correlation Coefficient	STD.Error of Residuals	F-Value
B6	0.99992	0.99996	0.001679	99823
B9	0.99991	0.99995	0.001812	86018
B7	0.99985	0.99993	0.002294	53505
Average	0.99989	0.99995	0.001928	79872

$\alpha t=1.5700$ 、 $\beta t=1.9200$ 、 $\gamma t=1.5700$ である。T 値（**Table 5**）は、それぞれ X_1 : 355.17、 X_2 : 495.38、 X_3 : 472.94、 X_4 : 21.60、 X_5 : 40.83 および X_6 : 183.81。決定係数（**Table 6**）は 0.99992、多重相関係数は 0.99996。また、残差の標準誤差は 0.001679、F 値は 99823 であった。これらの統計量から **Table 7** に示すように格子定数は At 軸 = 8.166 Å、Bt 軸 = 12.890 Å、Ct 軸 = 7.106 Å お

Table 7 The Lattice Constants (\AA for A, B and C) and Lattice Angle ($^{\circ}$ for α , β and γ) for South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7)

Area	At (\AA)	Bt (\AA)	Ct (\AA)	$\alpha t (^{\circ})$	$\beta t (^{\circ})$	$\gamma t (^{\circ})$
B6	8.166	12.890	7.106	93.3	116.1	90.8
B9	8.172	12.880	7.106	93.4	116.1	91.0
B7	8.164	12.860	7.111	93.3	116.1	90.6
Average	8.167	12.877	7.108	93.3	116.1	90.8
41-1481	8.181	12.874	7.097	93.4	116.0	90.8

よび軸角は αt 角 $=93.3^{\circ}$ 、 βt 角 $=116.1^{\circ}$ 、 γt 角 $=90.8^{\circ}$ であることが統計的に検証された。

3. 5 中側（B9）のグループ分析値と三斜晶系の格子定数

中側のグループ分析による重量百分率 (Wt%)⁶⁾ は、次のとおりである。
 Na_2O (3.488), MgO (4.501), Al_2O_3 (17.290), SiO_2 (49.790), P_2O_5 (0.413),
 K_2O (1.354), CaO (8.886), TiO_2 (2.435), MnO (0.122) および Fe_2O_3 (9.749)。

なお、コンピュータによる数値計算では、回帰係数の標準誤差 (**Table 3**) は、それぞれ $X_1 : 0.0000566$ 、 $X_2 : 0.0000132$ 、 $X_3 : 0.000563$ 、 $X_4 : 0.0000465$ 、 $X_5 : 0.0000458$ および $X_6 : 0.0001110$ であった。なお、Brent 法に適用した初期ベクトル (**Table 4**) は、 $\text{At}=8.1643$ 、 $\text{Bt}=12.8575$ 、 $\text{Ct}=7.1108$ および $\alpha t=1.6293$ 、 $\beta t=2.0259$ 、 $\gamma t=1.5818$ である。T 値 (**Table 5**) は、それぞれ $X_1 : 328.94$ 、 $X_2 : 459.69$ 、 $X_3 : 438.54$ 、 $X_4 : 22.10$ 、 $X_5 : 39.79$ および $X_6 : 170.62$ 。決定係数 (**Table 6**) は 0.99991、多重相関係数は 0.99995、残差の標準誤差は 0.001812、F 値は 86018 であった。これらの統計量から **Table 7** に示すように格子定数は At 軸 $=8.172 \text{\AA}$ 、 Bt 軸 $=12.880 \text{\AA}$ 、 Ct 軸 $=7.106 \text{\AA}$ および軸角は αt 角 $=93.4^{\circ}$ 、 βt 角 $=116.1^{\circ}$ 、 γt 角 $=91.0^{\circ}$ であることが統計的に検証された。

3. 6 北側（B 7）のグループ分析値と三斜晶系の格子定数

北側のグループ分析による重量百分率（Wt%）⁶⁾ は次のとおりである。

Na₂O (2.823), MgO (3.222), Al₂O₃ (17.230), SiO₂ (51.840), P₂O₅ (0.288), K₂O (1.483), CaO (7.648), TiO₂ (2.374), MnO (0.091) および Fe₂O₃ (8.548).

なお、コンピュータによる数値計算では、回帰係数の標準誤差（Table 3）は、それぞれ $X_1 : 0.0000716$ 、 $X_2 : 0.0000167$ 、 $X_3 : 0.000713$ 、 $X_4 : 0.0000588$ 、 $X_5 : 0.0000580$ および $X_6 : 0.0001405$ であった。なお、Brent法に適用した初期ベクトル（Table 4）は、 $At = 8.1664$ 、 $Bt = 12.8882$ 、 $Ct = 7.1061$ および $\alpha t = 1.6283$ 、 $\beta t = 2.0258$ 、 $\gamma t = 1.5848$ である。T 値（Table 5）は、 $X_1 : 260.06$ 、 $X_2 : 364.30$ 、 $X_3 : 345.62$ 、 $X_4 : 14.81$ 、 $X_5 : 29.74$ および $X_6 : 134.45$ であった。決定係数（Table 6）は 0.99985、多重相関係数は 0.99993、残差の標準誤差は 0.002294 および F 値は 53505 であった。これらの統計量から Table 7 に示すように格子定数は At 軸 = 8.164 Å、 Bt 軸 = 12.860 Å、 Ct 軸 = 7.111 Å および軸角は αt 角 = 93.3°、 βt 角 = 116.1°、 γt 角 = 90.6° であることが統計的に検証された。

3. 7 グループ分析値と三斜晶系の格子定数（At）との関係

格子定数の A 軸は 8.164 Å から 8.172 Å までの範囲である。その差は 0.008 Å で、平均値は 8.167 Å である。グループ分析により求めた重量百分率が 8 Wt% 以上の成分は、酸化アルミニウム、ケイ酸、酸化カルシウムと酸化第 2 鉄の 4 成分である。この 4 成分の重量百分率（Wt%）と三斜晶系の格子定数（At）との関係から、つぎのような回帰係数と決定係数 R^2 を求めた。

$$W_{Al_2O_3} = 322.35 - 37.31At \quad \cdots \cdots (R^2 = 0.055) \quad \cdots \cdots (23)$$

$$W_{SiO_2} = 1798.74 - 214.04At \quad \cdots \cdots (R^2 = 0.682) \quad \cdots \cdots (24)$$

$$W_{CaO} = -877.91 - 108.54At \quad \cdots \cdots (R^2 = 0.315) \quad \cdots \cdots (25)$$

$$W_{Fe_2O_3} = -1154.26 + 142.44At \quad \cdots \cdots (R^2 = 0.966) \quad \cdots \cdots (26)$$

白頭山、鹿蹄洞溶岩に関する三斜晶系の格子定数（沢、采山、河野）

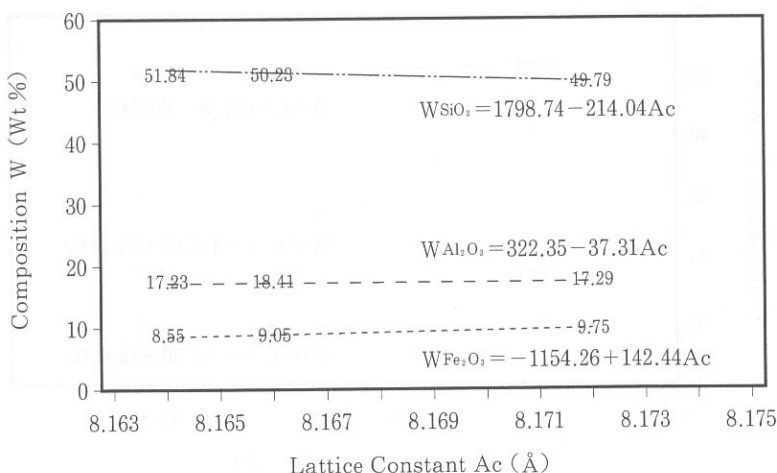


Fig.5 Relation between the Composition and Lattice Constant (At) on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu-san Group

負の回帰係数は酸化アルミニウム（ -37.31 ）・ケイ酸（ -214.04 ）・酸化カルシウム（ -108.54 ）の3成分、正の回帰係数は酸化第2鉄（ 142.44 ）成分で、その範囲は $-214.04 \sim 142.44$ である。したがって、正の回帰係数より負の回帰係数が多いことが分かった。決定係数の小さい値から大きい値の順に並べ替えると、酸化アルミニウム（ 0.055 ）・酸化カルシウム（ 0.315 ）・ケイ酸（ 0.682 ）・酸化第2鉄（ 0.966 ）の順になる。その範囲は、 $0.055 \sim 0.966$ で、その差は 0.911 である。この酸化アルミニウム・ケイ酸・酸化第2鉄の重量百分率とその格子定数（At）との関係は**Fig. 5**のとおりである。格子定数（At）の値が大きくなるにつれて、重量百分率が小さくなる成分は酸化アルミニウム（白頭山群の単斜晶系とは逆の傾向）⁷⁾・ケイ酸（白頭山群の単斜晶系とは同様の傾向）⁷⁾・酸化カルシウム（白頭山群の単斜晶系とは逆の傾向）⁷⁾であり、大きくなる成分は酸化第2鉄（白頭山群の単斜晶系とは同様の傾向）⁷⁾である。**Table 7**に示す格子定数（At）の平均データとJCPDSの41-1481のデータ（ 8.181 Å ）との差は 0.014 Å であることから、大きな差異のないことが認められた。

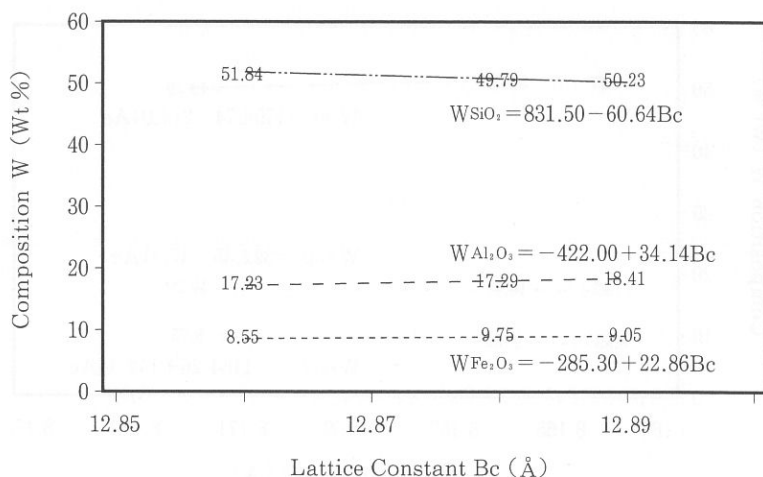


Fig.6 Relation between the Composition and Lattice Constant (Bt) on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu-san Group

3. 8 グループ分析値と三斜晶系の格子定数 (Bt) との関係

格子定数のB軸は12.860 Åから12.890 Åまでの範囲である。その差は0.020 Åで、平均値は12.877 Åである。グループ分析により求めた重量百分率が8 Wt %以上の成分は、酸化アルミニウム、ケイ酸、酸化カルシウムと酸化第2鉄の4成分である。この4成分の重量百分率 (Wt%) と三斜晶系の格子定数 (Bt) との関係から、つぎのような回帰係数と決定係数 R^2 を求めた。

$$W_{Al_2O_3} = -422.00 + 34.14Bt \quad \cdots \cdots (R^2 = 0.616) \quad \cdots \cdots (27)$$

$$W_{SiO_2} = 831.50 - 60.64Bt \quad \cdots \cdots (R^2 = 0.737) \quad \cdots \cdots (28)$$

$$W_{CaO} = -661.21 + 52.01Bt \quad \cdots \cdots (R^2 = 0.974) \quad \cdots \cdots (29)$$

$$W_{Fe_2O_3} = -285.30 + 22.86Bt \quad \cdots \cdots (R^2 = 0.335) \quad \cdots \cdots (30)$$

負の回帰係数はケイ酸 (-60.64)、正の回帰係数は酸化アルミニウム (34.14) ・

酸化カルシウム（52.01）・酸化第2鉄（22.86）の3成分、その範囲は-60.64～52.01である。したがって、負の回帰係数より正の回帰係数が多いことが分かった。決定係数の小さい値から大きい値の順に並べ替えると、酸化第2鉄（0.335）・酸化アルミニウム（0.616）・ケイ酸（0.737）・酸化カルシウム（0.974）の順になる。その範囲は、0.335～0.974で、その差は0.639である。この酸化アルミニウム・ケイ酸・酸化第2鉄の重量百分率とその格子定数（Bt）との関係はFig. 6のとおりである。格子定数（Bt）の値が大きくなるにつれて、重量百分率が小さくなる成分は酸化アルミニウムであり、大きくなる成分は酸化カルシウム・ケイ酸・酸化第2鉄の3成分である。これは白頭山群の単斜晶系と逆の傾向である⁷⁾。Table 7に示す格子定数（Bt）の平均データとJC PDSの41-1481のデータ（12.874 Å）との差は0.003 Åであることから、大きな差異のないことが認められた。

3. 9 グループ分析値と三斜晶系の格子定数（Ct）との関係

格子定数のC軸は7.106 Åから7.111 Åまでの範囲である。その差は0.005 Åで、平均値は7.108 Åである。グループ分析により求めた重量百分率が8 Wt%以上の成分は、酸化アルミニウム、ケイ酸、酸化カルシウムと酸化第2鉄の4成分である。この4成分の重量百分率（Wt%）と三斜晶系の格子定数（Ct）との関係から、つぎのような回帰係数と決定係数 R^2 を求めた。

$$W_{Al_2O_3} = 898.99 - 124.00Ct \quad \dots\dots\dots (R^2=0.290) \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$W_{SiO_2} = -2550.79 + 366.00Ct \quad \dots\dots\dots (R^2=0.958) \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$W_{CaO} = 1962.46 - 274.90Ct \quad \dots\dots\dots (R^2=0.971) \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$W_{Fe_2O_3} = 1218.13 - 170.10Ct \quad \dots\dots\dots (R^2=0.662) \quad \dots\dots\dots (34)$$

正回帰係数はケイ酸（366.00）、負回帰係数は酸化アルミニウム（-124.00）・酸化カルシウム（-274.90）・酸化第2鉄（-170.10）の3成分、その範囲は-274.90～366.00である。したがって、正の回帰係数より負の回帰係数が多いのである。これはBtの格子定数とは逆の傾向である。決定係数の小さい値から

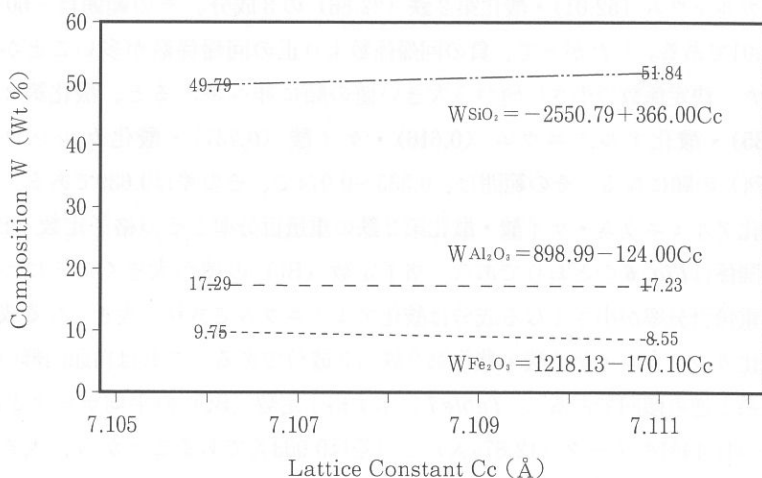


Fig.7 Relation between the Composition and Lattice Constant (Ct) on Luti-dong Cave in Mt. Peakdu-san Group

大きい値の順に並べ替えると、酸化アルミニウム (0.290)・酸化第2鉄 (0.662)・ケイ酸 (0.958)・酸化カルシウム (0.971) の順になる。その範囲は、0.290～0.971で、その差は0.681である。この酸化アルミニウム・ケイ酸・酸化第2鉄の重量百分率とその格子定数 (Ct) との関係は**Fig. 7**のとおりである。格子定数 (Ct) の値が大きくなるにつれて、重量百分率が小さくなる成分は酸化アルミニウム・酸化カルシウム・酸化第2鉄の3成分であり、大きくなる成分はケイ酸である。これは白頭山群の単斜晶系と逆の傾向である⁷⁾。**Table 7**に示す格子定数 (Ct) の平均データとJCPDSの41-1481のデータ (7.097 Å) との差は0.011 Åであることから、大きな差異のないことが認められた。

4 おわりに

鹿蹄洞窟にある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、三斜晶系の格子定数と軸角を決定することができた。結果は次のように要約さ

れる。

(a) 結晶構造と格子定数

この溶岩のサンプルは、石英・輝長石・曹長石・斜長石と同質である。これは蛍光X線分析の含有率とX線分析の解析から得られた相関性によるものである。また、結晶構造は六方晶系や単斜晶系また三斜晶系の3つの混合晶系であることが確認された。この報告における三斜晶系の格子定数と軸角は次のとおりである。すなわち、

南側：格子定数では、A軸=8.166 Å、B軸=12.890 Å、C軸=7.106 Å

軸角では、 α 角=93.3°、 β 角=116.1° γ 角=90.8°

中側：格子定数では、A軸=8.172 Å、B軸=12.880 Å、C軸=7.106 Å

軸角では、 α 角=93.4°、 β 角=116.1° γ 角=91.0°

北側：格子定数では、A軸=8.164 Å、B軸=12.860 Å、C軸=7.111 Å

軸角では、 α 角=93.3° β 角=116.1° γ 角=90.6°

平均：格子定数では、A軸=8.167 Å、B軸=12.877 Å、C軸=7.108 Å

軸角では、 α 角=93.3°、 β 角=116.1° γ 角=90.8°

(b) 格子定数と重量百分率

この洞窟では南側から北側に移るほど、格子定数および軸角は、重量百分率への依存度が高い。幾つかの特徴についての要因を、次のように要約する。

①格子定数の平均値をJCPDSの14-1481と比べると、格子定数A軸の平均値はJCPDSより小、格子定数のB・C軸はJCPDSより大。しかしこの差異はわずかである。

②軸間の角度（ $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma$ ）の平均値を、JCPDSの14-1481と比べると、 α 角の平均値はJCPDSより小さく、 β 角の平均値はJCPDSより大きく、そして γ 角の平均値はJCPDSと同じである。しかしこの差異はわずかである。

③全体の格子定数は、蛍光X線分析によって得られた4 Wt%以上の重量百分率を持つ酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸、酸化カルシウムおよび酸化第二鉄の5成分への影響が強いと考えられる。

④格子定数と軸角で大きい平均値を持つものは、カルシウム、ナトリウムとアルミニウムのイオン半径、金属半径、共有結合半径および原子間距離である。そのため、格子定数はこれらの半径に大きく依存していると考えられる。

⑤格子定数（At）の値が大きくなると、重量百分率が小さくなる成分は酸化アルミニウム・ケイ酸、酸化カルシウムの3成分、逆に大きくなる成分は酸化第2鉄である。

⑥格子定数（Bt）の値が大きくなると、重量百分率が小さくなる成分は、酸化アルミニウム・酸化カルシウム・酸化第2鉄の3成分、逆に大きくなる成分はケイ酸である。

⑦格子定数（Ct）の値が大きくなると、重量百分率が小さくなる成分は、酸化アルミニウム・酸化カルシウム・酸化第2鉄の3成分、逆に大きくなる成分はケイ酸である。この軸は格子定数（Bt）とは、逆の現象である。

謝 辞

この研究は、本学研究補助金と国際共同研究補助金「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、中国延辺大学と本学の関係者に感謝の意を表したい。この論文のデータ作成にあたり、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）の関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) 諏訪彰編「富士山－その自然のすべて－」同文書院（1992）

白頭山、鹿蹄洞溶岩に関する三斜晶系の格子定数（沢、采山、河野）

- (5) 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
- (6) 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
- (7) 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

