

# 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

沢 勲 Isao SAWA  
劉 忠 傑 Zhong-Jie LIU  
河 野 久 征 Hisayuki KOHNO

[*The Lattice Constants with Monoclinic System by X-Ray diffraction Method of the Volcanic Rocks on the North of Lu-Ming-Feng 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 for the volcanic rock on the north of Lu-Ming-Feng in Mt.Peakdu-san 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 ( $\beta$ ) are,

A=9.774 Å, B=8.936 Å, C=5.191 Å and  $\beta = 116.37^{\circ}$  in south area,  
A=9.774 Å, B=8.907 Å, C=5.178 Å and  $\beta = 116.36^{\circ}$  in middle area,  
A=9.761 Å, B=8.920 Å, C=5.174 Å and  $\beta = 116.29^{\circ}$  in north area,  
A=9.770 Å, B=8.921 Å, C=5.181 Å and  $\beta = 116.34^{\circ}$  in mean value.

[*The Review of Osaka University of Economics and Law, vol 64 (1996), pp 29-61*]

## 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。白頭山は、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<sup>1-3)</sup>。

本研究に用いた鹿鳴峰の北側にある中側の年代測定値は、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<sup>3)</sup>。これらは白頭山北側の頂上にあるため年代は、若いと考えられる。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、六方晶系<sup>4)</sup>と単斜晶系および三斜晶系の混晶である。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 $\beta$ （ $^{\circ}$ ）についてのみ報告する。すなわち、南側では、 $A=9.774 \text{ \AA}$ 、 $B=8.936 \text{ \AA}$ 、 $C=5.191 \text{ \AA}$ および  $\beta=116.37^{\circ}$ 、中側では、 $A=9.774 \text{ \AA}$ 、 $B=8.907 \text{ \AA}$ 、 $C=5.178 \text{ \AA}$ および  $\beta=116.36^{\circ}$ 、北側では、 $A=9.761 \text{ \AA}$ 、 $B=8.920 \text{ \AA}$ 、 $C=5.174 \text{ \AA}$ および  $\beta=116.29^{\circ}$ 、平均では、 $A=9.770 \text{ \AA}$ 、 $B=8.921 \text{ \AA}$ 、 $C=5.181 \text{ \AA}$ および  $\beta=116.34^{\circ}$  である。ここで、南側のA軸・B軸・C軸および軸角 $\beta$ は、北側よりも大きいことが確認された。

## 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<sup>4-6)</sup>、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0.400gと $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ （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

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（沢、劉、河野）

せ、高周波炉の溶融温度と加熱時間は、それぞれ1200°Cと7分である。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。

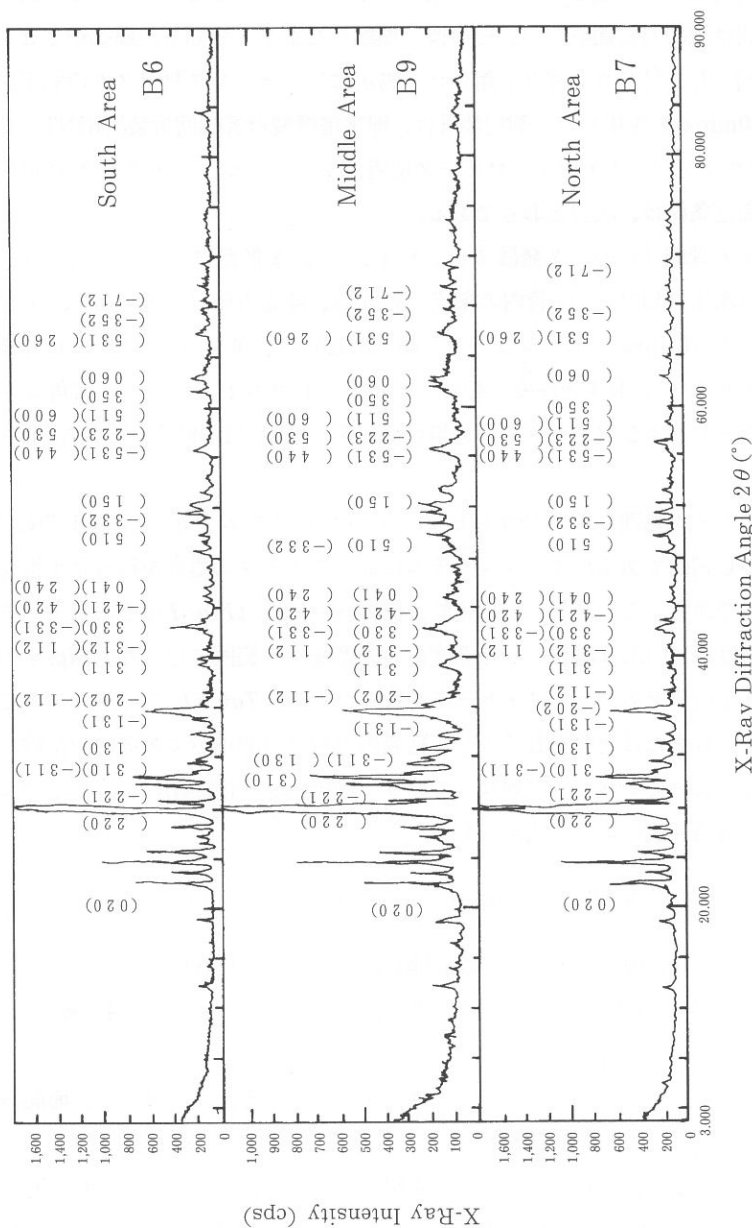
①X線の管球（Cu）、②発散スリット（1°）、③散乱スリット（1°）、④管内の電圧（40kV）、⑤管内の電流（50mA）、⑥走査軸（2θ/θ）、⑦受光スリット（0.15mm）、⑧サンプリング幅（0.020°）、⑨アタッチメント（標準試料ホルダー）、⑩走査速度（4.00°/min）、⑪ゴニオメーター（広角ゴニオメーター）および⑫データ処理に用いたX線の波長（1,54056Å）である。

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<sup>6)</sup>および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、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、南側をB 6または北側をB 7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d（Å）は、ブラッグの反射条件式によって決定される<sup>7)</sup>。

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

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のとおりで、（4.46~1.33Å）である。

したがって、南側（B 6）から北側（B 7）への変化するにつれ、面間隔が大きくなっている面指数（Table 1の↑表示）は、（220）面と（-312）面の二つである。また、南側（B 6）から北側（B 7）への変化するにつれ、面間隔が小さくなっている面指数（Table 1の↓表示）は、（020）面、（-221）面、



X-Ray Diffraction Angle  $2\theta$  (°)

Fig. 1 The X-Ray Diffractograms of South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7) on the North of Lu-Ming-Feng in Mt. Peakdu-san Group

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（沢、劉、河野）

**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 <sub>0</sub> )				Halfwidth (Å)				
		HML	B6	B9	B7		B6	B9	B7		B6	B9	B7
1	0 2 0	4.4624	4.4535	4.4535	\	8	11	12	/	0.24	0.00	0.18	∨
2	2 2 0	3.2315	3.2338	3.2338	/	100	100	100	-	0.18	0.18	0.18	-
3	-2 2 1	2.9996	2.9957	2.9957	\	50	55	37	∧	0.21	0.24	0.21	∧
4	3 1 0	2.9493	2.9474	2.9474	\	53	72	59	∧	0.18	0.24	0.24	/
5	-3 1 1	2.9025	2.9062	2.8988	∧	17	32	22	∧	0.21	0.24	0.21	∧
6	1 3 0	2.8413	2.8395	2.8378	\	22	30	27	∧	0.24	0.24	0.27	/
7	-1 3 1	2.5701	2.5673	2.5673	\	17	23	18	∧	0.24	0.18	0.24	∨
8	-2 0 2	2.5225	2.5239	2.5198	∧	44	57	51	∧	0.21	0.18	0.24	∨
9	-1 1 2	2.4861	2.5089	2.4688	∧	11	47	10	∧	0.27	0.21	0.00	\
10	3 1 1	2.3087	2.3064	2.3042	\	8	13	10	∧	0.00	0.00	0.00	-
11	-3 1 2	2.2119	2.2171	2.2234	/	8	11	10	∧	0.00	0.00	0.00	-
12	1 1 2	2.1862	2.1632	2.2098	∨	8	13	10	∧	0.00	0.00	0.00	-
13	3 3 0	2.1543	2.1543	2.1533	\	14	17	14	∧	0.24	0.00	0.21	∨
14	-3 3 1	2.1378	2.1407	2.1378	∧	31	26	20	\	0.27	0.27	0.30	/
15	-4 2 1	2.1036	2.1055	2.1036	∧	11	15	18	/	0.21	0.00	0.24	∨
16	4 2 0	2.0751	2.0715	2.0395	\	6	8	12	/	0.00	0.00	0.33	/
17	0 4 1	2.0413	2.0492	2.0239	∧	11	9	10	∨	0.21	0.00	0.00	\
18	2 4 0	2.0239	2.0137	2.0145	∨	11	13	10	∧	0.21	0.00	0.00	\
19	5 1 0	1.8343	1.8336	1.8343	∨	17	23	22	∧	0.33	0.21	0.21	\
20	-3 3 2	1.8138	1.8138	1.8138	-	8	11	10	∧	0.00	0.00	0.00	-
21	1 5 0	1.7534	1.7534	1.7496	\	19	23	10	∧	0.00	0.00	0.39	/
22	-5 3 1	1.6274	1.6269	1.6258	\	17	19	12	∧	0.18	0.27	0.00	∧
23	4 4 0	1.6154	1.6159	1.6117	∧	11	13	20	/	0.24	0.36	0.18	∧
24	-2 2 3	1.6055	1.6050	1.5923	\	8	9	6	∧	0.00	0.00	0.00	-
25	5 3 0	1.5878	1.5883	1.5829	∧	8	9	8	∧	0.00	0.00	0.00	-
26	5 1 1	1.5834	1.5819	1.5706	\	8	9	10	/	0.00	0.00	0.21	/
27	6 0 0	1.5614	1.5604	1.5614	∨	8	11	8	∧	0.00	0.00	0.00	-
28	3 5 0	1.5495	1.5481	1.5481	\	8	11	8	∧	0.00	0.00	0.00	-
29	0 6 0	1.4908	1.4891	1.4865	\	19	19	14	\	0.18	0.00	0.45	∨
30	5 3 1	1.4200	1.4181	1.4281	∨	14	15	8	∧	0.24	0.00	0.00	\
31	2 6 0	1.4162	1.4105	1.4189	∨	14	13	12	\	0.00	0.00	0.00	-
32	-3 5 2	1.4120	1.3949	1.4060	∨	11	9	8	\	0.00	0.00	0.00	-
33	-7 1 2	1.3353	1.3343	1.3387	\	6	11	8	∧	0.00	0.00	0.00	-

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（沢、劉、河野）

(310) 面、(130) 面、(-131) 面、(311) 面、(330) 面、(420) 面、(150) 面、(-531) 面、(-223) 面、(511) 面、(350) 面、(060) 面または (-712) 面の15の面指数である。この他として、**Table 1**において、この南側 (B 6) または北側 (B 7) が、共に、面間隔が一致している面指数は-表示で (-332) 面であり、この南側 (B 6) と北側 (B 7) よりも中側 (9) が、大きい面間隔は  $\wedge$  表示 (8つの面指数) であり、小さい面間隔は  $\vee$  表示 (7つの面指数) である。すなわち、面間隔の小さい所では  $\wedge$  表示、大きい所では  $\vee$  表示が多い傾向である。

相対強度が20%以上になっているのは、**Table 1**と**Fig. 1**より**Fig. 4**までである。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、(220) 面、(-221) 面、(310) 面、(130) 面、(-202) 面と (-331) 面の6つの面指数である (**Table 1**と**Fig. 1**と**2**)。これらの面指数の面間隔は、2.13から4.46までのオングストロームの範囲に集中している。中側では、(220) 面、(-221) 面、(310) 面、(-311) 面、(130) 面、(-131) 面、(-202) 面、(-112) 面、(-331) 面、(510) 面や (150) 面の11面の面指数である (**Table 1**と**Fig. 1**と**3**)。これらの面指数の面間隔は、1.75から4.45までのオングストロームの範囲に集中している。北側では、(220) 面、(-221) 面、(310) 面、(-311) 面、(130) 面、(-202) 面、(-331) 面、(510) 面や (440) 面の9面の面指数である (**Table 1**と**Fig. 1**と**4**)。これらの面指数の面間隔は、1.61から4.45までのオングストロームの範囲に集中している。相対強度が20%以上になっている面指数は、南側や北側よりも中側の方が多いたことが認められた。

したがって、南側 (B 6) から北側 (B 7) 層部への変化するにつれ、相対強度が大きくなっている面指数 (**Table 1**の  $\uparrow$  表示) は、(020) 面、(-421) 面、(420) 面、(440) 面または (511) 面の5つの面指数である。また、南側 (B 6) から北側 (B 7) 層部への変化するにつれ、相対強度が小さくなっている面指数 (**Table 1**の  $\downarrow$  表示) は、(-331) 面、(060) 面、(260) 面および (-352) 面の4つの面指数である。

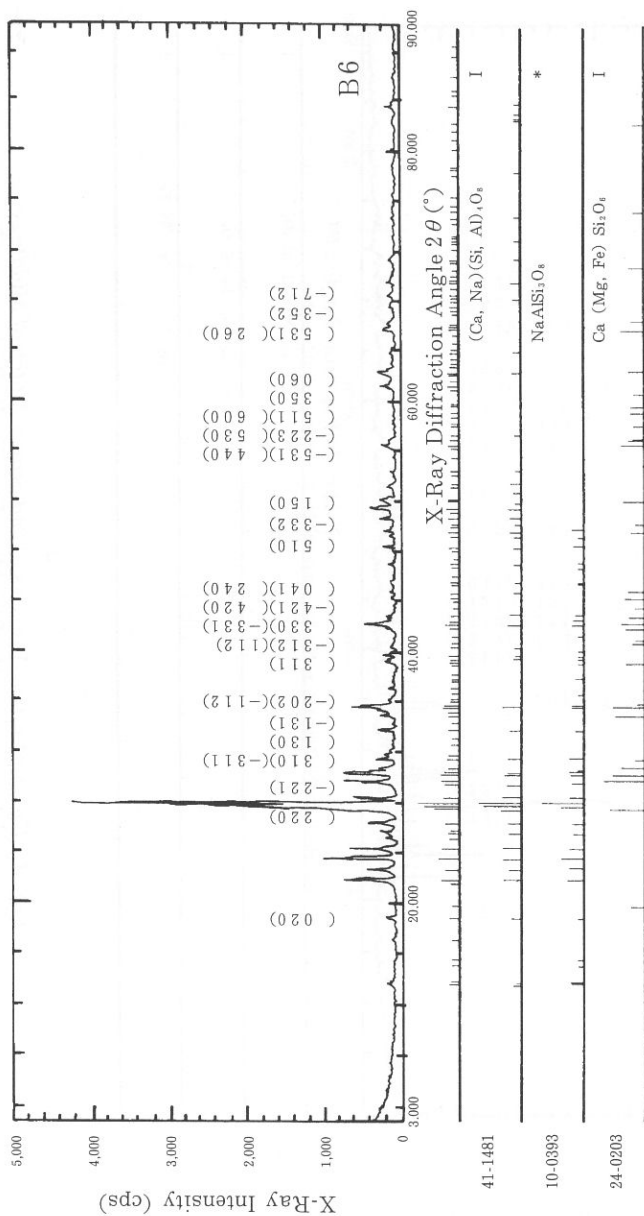


Fig. 2 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of South Area (B6) on the North of Lu-Ming-Feng in Mt. Peakdu-san Group

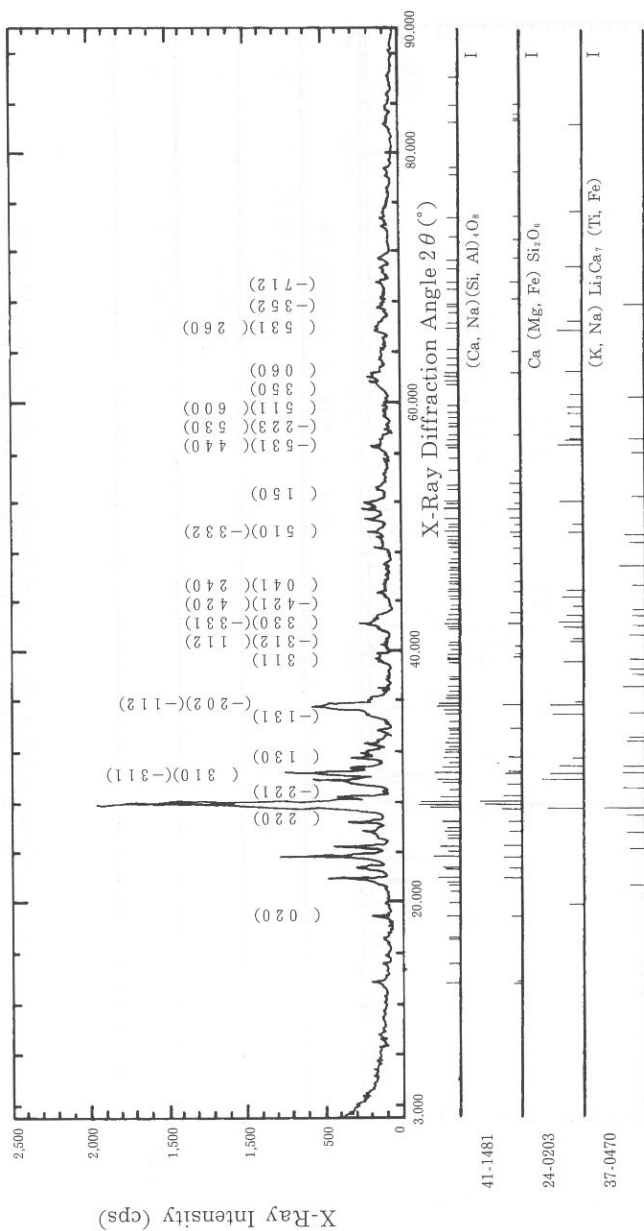


Fig. 3 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Middle Area (B9) on the North of Lu-Ming-Feng in Mt. Peakdu-san Group



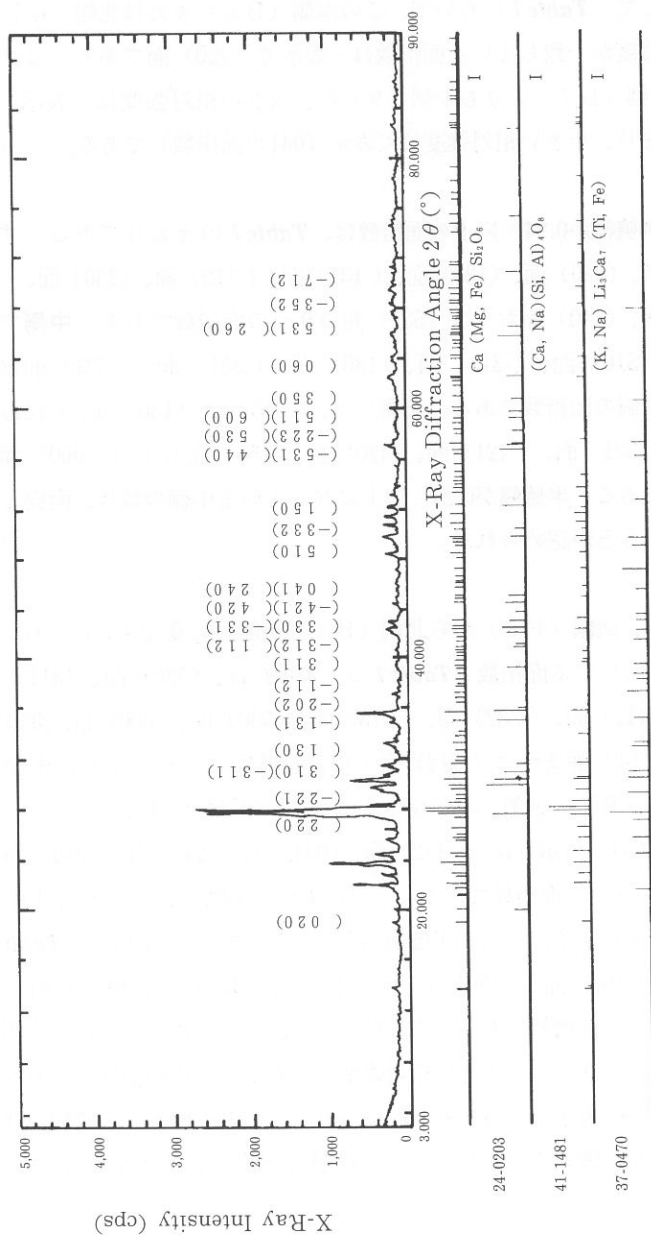


Fig. 4 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of North Area (BT) on the Norsh of Lu-Ming-Feng in Mt. Peakdu-san Group

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（沢、劉、河野）

この他として、**Table 1**において、この南側（B 6）または北側（B 7）が、共に、相対強度が一致している面指数は－表示で（220）面であり、この南側（B 6）と北側（B 7）よりも中側（9）が、大きい相対強度は＞表示（22の面指数）であり、小さい相対強度は＜表示（041の面指数）である。

さらに、半値幅が $0.24^\circ$ 以上の面指数は、**Table 1**のとおりである。すなわち、南側では、（020）面、（130）面、（-131）面、（-112）面、（330）面、（-331）面、（510）面、（440）面および（531）面の9つの面指数である。中側では、（-221）面、（310）面、（-311）面、（130）面、（-331）面、（-531）面および（440）面の7個の面指数である。北側では、（310）面、（130）面、（-131）面、（-202）面、（-331）面、（-421）面、（420）面、（150）面および（060）面の9つの面指数である。半値幅が $0.24^\circ$ 以上になっている中側の数は、南側と北側よりも少ないことが認められた。

したがって、南側（B 6）から北側（B 7）層部への変化するにつれ、半値幅が等しくなっている面指数（**Table 1**の－表示）は、（220）面、（311）面、（-312）面、（112）面、（-332）面、（-223）面、（530）面、（600）面、（350）面、（260）面、（-352）面または（-712）面の12の面指数である。また、南側（B 6）から北側（B 7）層部への変化するにつれ、半値幅が小さくなっている面指数（**Table 1**の↓表示）は、（-112）面、（041）面、（240）面、（510）面および（531）面の5つの面指数である。一方、また、南側（B 6）から北側（B 7）層部への変化するにつれ、半値幅が大きくなっている面指数（**Table 1**の↑表示）は、（310）面、（130）面、（-331）面、（420）面、（150）面および（511）面の6つの面指数である。この他として、この南側（B 6）と北側（B 7）よりも中側（9）が、大きい相対強度は＞表示（4の面指数）であり、小さい相対強度は＜表示（6つの面指数）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、不純物は南側よりも北側の方が多くなっている。

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（沢、劉、河野）

## 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<sup>7, 8)</sup>、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・チタンと磷である。

## 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、大阪経済法科大学論集58号の自動定性オーダー分析によると<sup>6)</sup>、次のとおりである。すなわち、

南側（B6）では、

Na<sub>2</sub>O (3.90), MgO (4.30), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19.00), SiO<sub>2</sub> (49.00), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.44), SO<sub>3</sub> (0.03), K<sub>2</sub>O (1.30), CaO (9.40), TiO<sub>2</sub> (2.50), MnO (0.14), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.40), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.00), NiO (0.05), CuO (0.02), ZnO (0.02), Rb<sub>2</sub>O (0.00), SrO (0.10), ZrO<sub>2</sub> (0.04) とWO<sub>3</sub> (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物質の番号が考えられる。すなわち、

第1にNo.41-1481の(Ca, Na)(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>という長石の単斜晶系と三斜晶系、

第2にNo.10-0393のNaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>という曹長石の三斜晶系、

第3にNo.24-0203のCa(Mg, Fe)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>という輝石の単斜晶系および

第4にNo.33-1161のSiO<sub>2</sub>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

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（沢、劉、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)	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$ 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)
	$\text{SiO}_2$ 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)
	$\text{SiO}_2$ 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)
	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ Microcline 斜長石 (三斜晶系)	22-0687 (Triclinic)
	$\text{SiO}_2$ Quartz 石英 (六方晶系)	33-1161 (Hexagonal)

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（沢、劉、河野）

の輝石である単斜晶系のJCPDSのNo.24-0203を引用し、X線回折による結晶構造の分析を行った。

中側（B9）では、

Na<sub>2</sub>O (3.90), MgO (4.60), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18.00), SiO<sub>2</sub> (49.00), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.48), SO<sub>3</sub> (0.03), K<sub>2</sub>O (1.40), CaO (9.20), TiO<sub>2</sub> (2.70), MnO (0.14), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10.0), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.01), NiO (0.05), CuO (0.02), ZnO (0.01), Rb<sub>2</sub>O (0.00), SrO (0.10), ZrO<sub>2</sub> (0.04) とWO<sub>3</sub> (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物質の番号が考えられる。すなわち、  
第1にNo.41-1481の (Ca, Na)(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub> 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) Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> という輝石の単斜晶系、  
第3にNo.10-0393のNaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> という曹長石の三斜晶系または、  
第4にNo.33-1161のSiO<sub>2</sub> 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の輝石である単斜晶系のJCPDSのNo.24-0203を引用し、X線回折による結晶構造の分析を行った。

北側（B7）では、

Na<sub>2</sub>O (3.50), MgO (3.40), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18.00), SiO<sub>2</sub> (53.00), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.33), SO<sub>3</sub> (0.37), K<sub>2</sub>O (1.50), CaO (8.20), TiO<sub>2</sub> (2.70), MnO (0.11), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.10), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.00), NiO (0.05), CuO (0.06), ZnO (0.04), Rb<sub>2</sub>O (0.01), SrO (0.10), ZrO<sub>2</sub> (0.04) とWO<sub>3</sub> (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物質の番号が考えられる。すなわち、  
第1にNo.24-0203のCa (Mg, Fe) Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> という輝石の単斜晶系、  
第2にNo.41-1481の (Ca, Na)(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub> という長石の単斜晶系と三斜晶系、

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（沢、劉、河野）

第3にNo.10-0393の $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ という曹長石の三斜晶系、  
第4にNo.22-0687の $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ という斜長石の三斜晶系または、  
第5にNo.33-1161の $\text{SiO}_2$ 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の輝石である単斜晶系のJCPDSのNo.24-0203を引用し、X線回折による結晶構造の分析を行った。

### 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<sup>7)</sup>。

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

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 $\beta$ 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 $X_1$ 、 $\dots$ 、 $X_4$ 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 $X_1$ 、 $\dots$ 、 $X_4$ を使って、条件(\*)の基でA、B、C、 $\beta$ を次のように連立させて求める。(\*)のA、B、Cは正の実数、 $\pi/2 < \beta < \pi$ とする。

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

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（沢、劉、河野）

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

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

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

### 3. 2 α 格子定数（B）の求め方

式(4)を  $B^2 = 1 / X_2$  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. 2 β 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。

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

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（沢、劉、河野）

したがって、式(11)より軸角（ $\beta$ ）は、 $\pi/2 < \beta < \pi$ の範囲で求まる。

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

### 3. 2 $\gamma$ 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。

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

### 3. 2 $\delta$ 格子定数（C）の求め方

式(5)を $C^2$ について解くと、 $A^2$ の場合と同様に、式(15)が得られる。

$$C^2 = \frac{4X_1}{4X_1 X_3 - X_4^2} \dots\dots\dots (15)$$

したがって、条件（\*）から格子定数Cは、式(16)のように求まる。

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

### 3. 3 手計算による連立方程式の解法（クラームルの公式）

面間隔（d）から $1/d(hkl)^2 = \mu$ 、面指数（hkl）から $h^2 = \alpha$ 、 $k^2 = \beta$ 、 $l^2 = \gamma$ および $hk = \delta$ と書くと $X_1$ 、 $\dots$ 、 $X_4$ 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。



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（沢、劉、河野）

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

まず、式(3)の $X_1$ を求めるクラームルの公式とその値は、式(18)のようになる。

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

のようになる。式(18)を $X_1$ 値として、南側B 6と中側B 9は0.011370であり、北側B 7は0.011391である。つぎに、式(4)の $X_2$ を求めるクラームルの公式とその値は、式(19)のようになる。

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

のようになる。式(19)を $X_2$ 値として、南側B 6は0.012523と中側B 9は0.012605であり、北側B 7は0.012567である。または、式(5)の $X_3$ を求めるクラームルの公式とその値は、式(20)のようになる。

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

のようになる。式(20)を $X_3$ 値として、南側B 6は0.040306、中側B 9は0.040513であり、または、北側B 7は0.040549である。最後に、式(6)の $X_4$ の値を求めるクラームルの公式とその値は、式(21)のようになる。

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 (沢、劉、河野)

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

Area	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
B6	0.0000171	0.0000187	0.0001275	0.0000839
B9	0.0000283	0.0000309	0.0002105	0.0001385
B7	0.0000406	0.0000443	0.0003027	0.0001991
Average	0.0000286	0.0000313	0.0002136	0.0001405

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

Area	Am	Bm	Cm	β <sub>m</sub>
B6	9.0000	10.0000	8.0000	1.5700
B9	9.7613	8.9204	5.1737	1.8551
B7	9.7742	8.9361	7.1913	1.8564
Average	9.5118	9.2855	6.7883	1.7605

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

のようになる。式(21)をX<sub>4</sub>値として、南側B 6は0.012063、中側B 9は0.012093であり、または、北側B 7は0.012055である。

### 3. 4 南側 (B 6) のグループ分析値と単斜晶系の格子定数

南側のグループ分析による重量百分率 (Wt%) は、大阪経済法科大学論集 58号によると<sup>6)</sup>、Table 3のとおりである。すなわち、

Na<sub>2</sub>O (3.562), MgO (4.121), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18.410), SiO<sub>2</sub> (50.230), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.380), K<sub>2</sub>O (1.280), CaO (9.159), TiO<sub>2</sub> (2.309), MnO (0.117) および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.048) などの成分である。

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（沢、劉、河野）

格子定数Aは、式(14)から式(22)のように求められる。

$$A = 2 \sqrt{0.040306 / (4 * 0.011370 * 0.040306 - 0.0120630^2)} \dots\dots\dots (22)$$
$$= 9.774 \text{ \AA}$$

格子定数Bは、式(7)から式(23)のように求められる。

$$B = \sqrt{1 / 0.012523} \dots\dots\dots (23)$$
$$= 8.936 \text{ \AA}$$

格子定数Cは、式(16)から式(24)のように求められる。

$$C = 2 \sqrt{0.011370 / (4 * 0.011370 * 0.040306 - 0.0120630^2)} \dots\dots\dots (24)$$
$$= 5.191 \text{ \AA}$$

軸角（β）は、式(12)から式(25)のように求められる。

$$\beta = \cos^{-1} \left( -\frac{1}{2} \frac{0.0120630}{\sqrt{0.011370 * 0.040306}} \right) \dots\dots\dots (25)$$
$$= 116.37^\circ$$

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、 $X_1 : 0.0000171$ 、 $X_2 : 0.0000187$ 、 $X_3 : 0.0001275$  および  $X_4 : 0.0000839$  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、 $X_1 : 664.26$ 、 $X_2 : 670.24$ 、 $X_3 : 316.10$  および  $X_4 : 143.81$  である。決定係数（Table 6）は0.99991、多重相関係数は0.99966、残差の標準偏差は0.001364 およびF値は111650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=9.774 Å、B軸=8.936 Å、C軸=5.191 Å および軸角のβは116.37° であることが統計的に検証された。

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（沢、劉、河野）

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

Area	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
B6	664.26	670.24	316.10	143.81
B9	402.19	408.47	192.37	87.29
B7	280.37	283.37	133.98	60.55
Average	448.94	454.03	214.15	97.22

**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 Dependent Variable	F-Value
B6	0.99991	0.99966	0.001364	111650
B9	0.99977	0.99988	0.002252	41540
B7	0.99951	0.99976	0.003237	19917
Average	0.99973	0.99977	0.002284	57702

**Table 7** *The Lattice Constants (Å for A, B and C) and Lattice Angle (° for β) for South Area (B6), Middle Area (B9) and North Area (B7)*

Area	A <sub>m</sub> (Å)	B <sub>m</sub> (Å)	C <sub>m</sub> (Å)	β <sub>m</sub> (°)
B6	9.774	8.936	5.191	116.37
B9	9.774	8.907	5.178	116.36
B7	9.761	8.920	5.174	116.29
Average	9.770	8.921	5.181	116.34
24-0203	9.755	8.928	5.204	116.11
19-1227	8.427	13.000	7.168	116.10

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（沢、劉、河野）

### 3. 5 中側（B 9）のグループ分析値と単斜晶系の格子定数

中側のグループ分析による重量百分率（Wt%）は、大阪経済法科大学論集58号によると<sup>6)</sup>、Table 3のとおりである。すなわち、  
Na<sub>2</sub>O(3.488), MgO(4.501), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(17.290), SiO<sub>2</sub>(49.790), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.413),  
K<sub>2</sub>O(1.354), CaO(8.886), TiO<sub>2</sub>(2.435), MnO(0.122) および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(9.749)  
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。

$$A = 2 \sqrt{0.040513 / (4 * 0.011370 * 0.040513 - 0.0120930^2)} \dots\dots\dots (26)$$
$$= 9.774 \text{ \AA}$$

格子定数Bは、式(7)から式(27)のように求められる。

$$B = \sqrt{1 / 0.012605} \dots\dots\dots (27)$$
$$= 8.907 \text{ \AA}$$

格子定数Cは、式(16)から式(28)のように求められる。

$$C = 2 \sqrt{0.011370 / (4 * 0.011370 * 0.040513 - 0.0120930^2)} \dots\dots\dots (28)$$
$$= 5.178 \text{ \AA}$$

軸角（β）は、式(12)から式(29)のように求められる。

$$\beta = \cos^{-1} \left( -\frac{1}{2} \frac{0.0120930}{\sqrt{0.011370 * 0.040513}} \right) \dots\dots\dots (29)$$
$$= 116.36^\circ$$

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、X<sub>1</sub> : 0.0000283、X<sub>2</sub> : 0.0000309、X<sub>3</sub> : 0.0002105 および X<sub>4</sub> : 0.0001385である。また、Brent法に適用した初期ベクトル（Table 4）は、Am=9.7613、Bm= 8.9204、Cm=5.1737およびβm=1.8551である。T値（Table 5）は、X<sub>1</sub>=402.19、X<sub>2</sub>=408.47、X<sub>3</sub>=192.37およびX<sub>4</sub>=

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（沢、劉、河野）

87.29である。決定係数（Table 6）は0.99977、多重相関係数は0.99988、残差の標準偏差は0.002252 およびF値は41540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=9.774 Å、B軸=8.907 Å、C軸=5.178 Åおよび軸角の $\beta$ は116.36°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単斜晶系の格子定数

北側のグループ分析による重量百分率（Wt%）は、大阪経済法科大学論集58号によると<sup>9)</sup>、Table 3のとおりである。すなわち、  
Na<sub>2</sub>O(2.823), MgO(3.222), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(17.230), SiO<sub>2</sub>(51.840), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.288),  
K<sub>2</sub>O(1.483), CaO(7.648), TiO<sub>2</sub>(2.374), MnO(0.091) および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(8.548)  
などの成分である。

格子定数Aは、式(14)から式(30)のように求められる。

$$A = 2 \sqrt{0.040549 / (4 * 0.011391 * 0.040549 - 0.0120550^2)} \dots\dots\dots (30)$$
$$= 9.761 \text{ \AA}$$

格子定数Bは、式(7)から式(31)のように求められる。

$$B = \sqrt{1 / 0.012567} \dots\dots\dots (31)$$
$$= 8.920 \text{ \AA}$$

格子定数Cは、式(16)から式(32)のように求められる。

$$C = 2 \sqrt{0.011391 / (4 * 0.011391 * 0.040549 - 0.0120550^2)} \dots\dots\dots (32)$$
$$= 5.174 \text{ \AA}$$

軸角（ $\beta$ ）は、式(12)から式(33)のように求められる。

$$\beta = \cos^{-1} \left( -\frac{1}{2} \frac{0.012055}{\sqrt{0.011391 * 0.040549}} \right) \dots\dots\dots (33)$$
$$= 116.29^\circ$$

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

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（沢、劉、河野）

の標準偏差（Table 3）は、 $X_1 : 0.0000406$ 、 $X_2 : 0.0000443$ 、 $X_3 : 0.0003027$  および  $X_4 : 0.0001991$  である。また、Brent法に適用した初期ベクトル（Table 4）は、 $A_m = 9.7742$ 、 $B_m = 8.9361$ 、 $C_m = 5.1913$  および  $\beta_m = 1.8564$  である。T値（Table 5）は、 $X_1 = 280.37$ 、 $X_2 = 283.37$ 、 $X_3 = 133.98$  および  $X_4 = 60.55$  である。決定係数（Table 6）は0.99951、多重相関係数は0.99976、残差の標準偏差は0.003237 およびF値は19917 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=9.761Å、B軸=8.920Å、C軸=5.174Å および軸角の $\beta$ は116.29° であることが統計的に検証された。

### 3. 7 グループ分析値と単斜晶系の格子定数（A）との関係

格子定数のA軸は9.761Å から9.774Åまでの範囲である。その差は0.013Åで、平均値は9.770Åである。天池瀑布の北側や气象台の東側にある溶岩と比べると大きい値である。格子定数のA軸は、天池瀑布の東側や气象台の東側にある溶岩と合わせた重量百分率との関係を検討をした（Table 8）。グループ分析により求めた重量百分率が5 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成分とナトリウムや酸化マグネシウムを加えたこの6成分と単斜晶系の格子定数（ $A_m$ ）との関係、つぎのような回帰係数と $R^2$ の決定係数を求めた。

$$W_{SiO_2} = 184.10 - 13.67A_m \dots\dots (R^2=0.94) \dots\dots (34)$$

$$W_{K_2O} = 28.23 - 2.75A_m \dots\dots (R^2=0.97) \dots\dots (35)$$

$$W_{Na_2O} = 20.19 - 1.73A_m \dots\dots (R^2=0.88) \dots\dots (36)$$

$$W_{Fe_2O_3} = -20.67 + 3.05A_m \dots\dots (R^2=0.89) \dots\dots (37)$$

$$W_{Al_2O_3} = -20.60 + 3.92A_m \dots\dots (R^2=0.85) \dots\dots (38)$$

$$W_{CaO} = -53.58 + 6.36A_m \dots\dots (R^2=0.99) \dots\dots (39)$$

負の回帰係数は、ケイ酸（-13.67）、酸化カリウム（-2.75）と酸化ナトリウム（-1.73）の3成分である。正の回帰係数は、酸化第2鉄（3.05）、酸化アルミニウム（3.92）または酸化カルシウム（6.36）の3成分で、その範囲は

Table 8 The Quantitative Analysis using XRF, Lattice Constants (Å for A, B and C) and Lattice Angle (° for β) 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	VAR
		Upper Area(B4)	Lower Area(B5)	Average	Upper Area(B1)	Middle Area(B2)	Lower Area(B3)							
Na <sub>2</sub> O	③ 11	5.306	4.993	5.150	5.688	6.103	5.776	5.856	3.488	2.823	3.291	4.874	1.099	1.208
MgO	③ 12	0.044	0.039	0.042	0.057	0.058	0.178	0.098	4.501	3.292	3.948	1.236	1.800	3.240
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	③ 13	11.010	11.220	11.115	12.900	13.170	14.580	13.550	17.290	17.230	17.643	14.048	2.610	6.811
SiO <sub>2</sub>	③ 14	70.820	72.870	71.845	66.420	66.570	65.250	66.080	49.790	51.840	50.620	63.172	8.588	73.762
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	③ 15	0.006	0.008	0.007	0.016	0.022	0.055	0.031	0.380	0.288	0.360	0.123	0.159	0.025
K <sub>2</sub> O	④ 19	4.668	4.689	4.679	4.952	5.029	5.545	5.175	1.280	1.483	1.372	3.885	1.665	2.772
CaO	④ 20	0.197	0.307	0.252	0.237	0.157	0.355	0.250	9.159	8.886	8.564	2.745	3.827	14.647
TiO <sub>2</sub>	④ 22	0.219	0.247	0.233	0.371	0.382	0.450	0.401	2.309	2.435	2.373	0.942	0.940	0.883
MnO	④ 23	0.075	0.081	0.078	0.161	0.181	0.141	0.161	0.117	0.122	0.091	0.121	0.037	0.001
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	④ 24	4.044	4.304	4.174	5.882	6.208	5.394	5.828	9.048	8.548	9.115	6.318	1.983	3.932
TOTAL		96.389	98.758	97.574	96.684	97.880	97.724	97.429	98.616	95.547	97.397	97.463	0.949	0.901
A-axis (Å)		8.4310	8.4500	8.4405	8.4385	8.5203	8.4813	8.4800	9.774	9.774	9.770	8.855	0.599	0.359
B-axis (Å)		12.9400	12.9800	12.9600	12.9989	13.0543	12.9441	12.9991	8.936	8.907	8.921	11.764	1.861	3.465
C-axis (Å)		7.1640	7.1130	7.1385	7.1582	7.1682	7.1850	7.1705	5.191	5.178	5.181	6.564	0.906	0.820



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（沢、劉、河野）

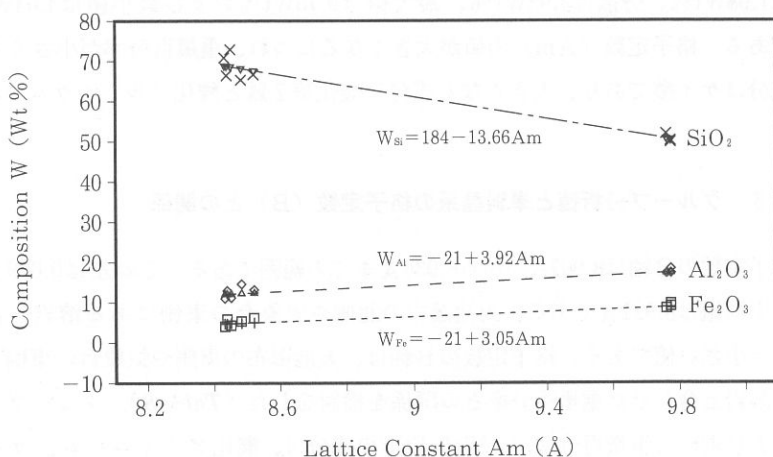


Fig.5 Relation between the Composition and Lattice Constant Am on the North of Lu-Ming-Feng in Mt. Peakdu-san Group

-13.67~6.36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 (0.85)、酸化ナトリウム (0.88)、酸化第2鉄 (0.89)、ケイ酸 (0.94)、酸化カリウム (0.97) および酸化カルシウム (0.99) の順である。その範囲は、0.85~0.99で、その差は0.14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、酸化アルミニウム (17.643Wt%)、ケイ酸 (50.620Wt%) や酸化第2鉄 (9.115Wt%) 順の3成分である。この3成分とB1~B5を含めた重量百分率とその格子定数 (Am) との関係はFig. 5のとおりである。ケイ酸と酸化アルミニウムの格子定数は文献<sup>3)</sup>とよく似た傾向である。酸化アルミニウムにおける気象台、滝や洞窟の平均重量百分率は14.05Wt%、標準偏差は2.61Wt%、分散は6.81Wt%、最大値は18.41Wt%および最小値は11.01Wt%である。ケイ酸における気象台、滝や洞窟の平均重量百分率は63.17Wt%、標準偏差は8.59Wt%、分散は73.76Wt%、最大値は72.87Wt%および最小値は49.79Wt%である。酸化第2鉄における気象台、滝や洞窟の平均重量百分率は6.31Wt%、標準偏

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（沢、劉、河野）

差は1.98Wt%、分散は3.93Wt%、最大値は9.75Wt%および最小値は4.04Wt%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であり、大きくなる成分は酸化第2鉄と酸化アルミニウムである。

### 3. 8 グループ分析値と単斜晶系の格子定数（B）との関係

格子定数のB軸は8.907Å から8.936Åまでの範囲である。その差は0.029Åで、平均値は8.921Åである。天池瀑布の北側や气象台の東側にある溶岩と比べると小さい値である。格子定数のB軸は、天池瀑布の東側や气象台の東側にある溶岩と合わせた重量百分率との関係を検討をした（Table 8）。グループ分析により求めた重量百分率が5 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成分と酸化ナトリウムや酸化カリウムを加えたこの6成分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R<sup>2</sup>の決定係数を求めた。

$$W_{CaO} = 29.82 - 2.05Bm \quad \dots\dots (R^2=0.99) \quad \dots\dots (40)$$

$$W_{Al_2O_3} = 28.75 - 1.25Bm \quad \dots\dots (R^2=0.83) \quad \dots\dots (41)$$

$$W_{Fe_2O_3} = 17.74 - 0.97Bm \quad \dots\dots (R^2=0.86) \quad \dots\dots (42)$$

$$W_{Na_2O} = - 1.74 + 0.56Bm \quad \dots\dots (R^2=0.91) \quad \dots\dots (43)$$

$$W_{K_2O} = - 6.53 + 0.89Bm \quad \dots\dots (R^2=0.98) \quad \dots\dots (44)$$

$$W_{SiO_2} = 11.68 + 4.37Bm \quad \dots\dots (R^2=0.93) \quad \dots\dots (45)$$

負の回帰係数は、酸化カルシウム（-2.05）、酸化アルミニウム（-1.25）または酸化第2鉄（-0.97）の3成分である。正の回帰係数は、酸化ナトリウム（0.56）、酸化カリウム（0.89）またはケイ酸（4.37）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（0.83）、酸化第2鉄（0.86）、酸化ナトリウム（0.91）、ケイ酸（0.93）、酸化カリウム（0.98）および酸化カルシウム（0.99）の順である。その範囲は、0.83~0.99で、その差は0.16である。

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（沢、劉、河野）

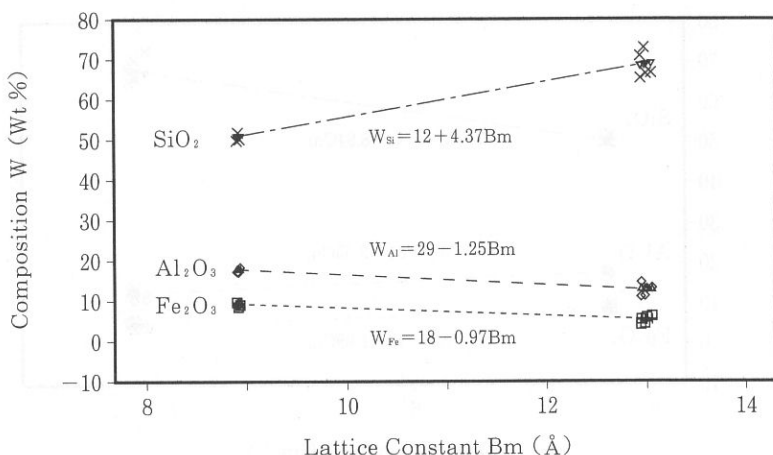


Fig.6 Relation between the Composition and Lattice Constant Bm on the North of Lu-Ming-Feng in Mt. Peakdu-san Group

この洞窟における3成分とB1~B5を含めた重量百分率とその格子定数(Bm)との関係はFig. 6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であり、小さくなる成分は酸化第2鉄と酸化アルミニウムである。この格子定数(B)は格子定数(A)とは逆の傾向である。

### 3. 9 グループ分析値と単斜晶系の格子定数(C)との関係

格子定数のC軸は5.174Åから5.191Åまでの範囲である。その差は0.017Åで、平均値は5.181Åである。天池瀑布の北側や気象台の東側にある溶岩と比べると小さい値である。格子定数のB軸は、天池瀑布の東側や気象台の東側にある溶岩と合わせた重量百分率との関係を検討をした(Table 8)。グループ分析により求めた重量百分率が5Wt%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成分と酸化ナトリウムや酸化カリウムを含めたこの6成分と単斜晶系の格子定数(Bm)との関係

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（沢、劉、河野）

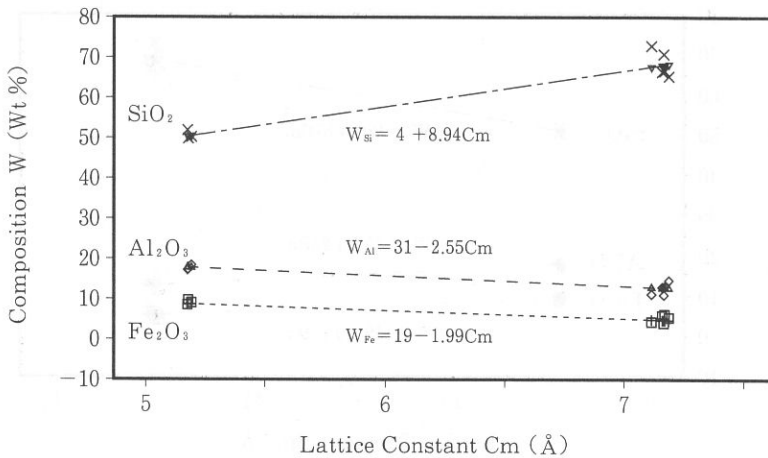


Fig.7 Relation between the Composition and Lattice Constant  $C_m$  on the North of Lu-Ming-Feng in Mt. Peakdu-san Group

を、つぎのような回帰係数と  $R^2$  の決定係数を求めた。

$$W_{\text{CaO}} = 30.33 - 4.20C_m \quad \dots\dots (R^2=0.99) \quad \dots\dots (46)$$

$$W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 30.81 - 2.55C_m \quad \dots\dots (R^2=0.82) \quad \dots\dots (47)$$

$$W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 19.42 - 1.99C_m \quad \dots\dots (R^2=0.86) \quad \dots\dots (48)$$

$$W_{\text{K}_2\text{O}} = - 8.09 - 1.83C_m \quad \dots\dots (R^2=0.98) \quad \dots\dots (49)$$

$$W_{\text{Na}_2\text{O}} = - 2.73 + 1.16C_m \quad \dots\dots (R^2=0.91) \quad \dots\dots (50)$$

$$W_{\text{SiO}_2} = 4.34 + 8.94C_m \quad \dots\dots (R^2=0.92) \quad \dots\dots (51)$$

負の回帰係数は、酸化カルシウム (-4.20)、酸化アルミニウム (-2.55) または酸化第2鉄 (-1.99) または酸化カリウム (-1.83) の4成分である。正の回帰係数は、酸化ナトリウム (1.16) およびケイ酸 (8.94) 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、酸化アルミニウム (0.82)、酸化第2鉄 (0.86)、酸化ナトリウム (0.91)、ケイ酸 (0.92)、酸化カリウム

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（沢、劉、河野）

(0.98) および酸化カルシウム (0.99) の順である。その範囲は、0.82~0.99で、その差は0.17である。

この洞窟における3成分とB1~B5を含めた重量百分率とその格子定数(Cm)との関係はFig. 7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であり、小さくなる成分は酸化第2鉄と酸化アルミニウムである。この格子定数(C)において、ケイ酸の格子定数(B)とは同様に正の回帰係数であり、酸化アルミニウムの格子定数(B)とは同様に負の回帰係数であり、さらに、酸化酸化第2鉄の格子定数(A)とは同様に正の回帰係数である。

#### 4 おわりに

白頭山、鹿鳴峰の北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、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 $2\theta$  ( $3\sim 90^\circ$ ) の範囲において、それぞれ33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：南側よりも北側の方が大きい面間隔は2ピーク面、南側よりも北側の方が小さい面間隔は15ピーク面、また、この両者とも同じピークは1ピーク面である。②相対強度：南側よりも北側の方が大きい相対強度は5ピーク、南側よりも北側の方が小さい面間隔は4ピークである。③半価幅：南側よりも北側の方が大きい半価幅は6ピーク、南側よりも北側の方が小さい半価幅は5ピーク、また、この両者とも同じピークは12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。

##### (B) 二次検索の定性分析

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（沢、劉、河野）

白頭山、鹿鳴峰の北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、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。

北側（B7）では、このサンプルに近い成分は、すなわち、第1に $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ という長石の単斜晶系と三斜晶系、第2に $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ という曹長石の三斜晶系、第3に $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ という輝石の単斜晶系および第4に $\text{SiO}_2$ 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。

中側（B9）では、このサンプルに近い成分は、すなわち、第1に $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ という長石の単斜晶系と三斜晶系、第2に $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ という輝石の単斜晶系、第3に $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ という曹長石の三斜晶系または第4に $\text{SiO}_2$ 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。

北側（B7）では、このサンプルに近い成分は、すなわち、第1に $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ という輝石の単斜晶系、第2に $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ という長石の単斜晶系と三斜晶系、第3に $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ という曹長石の三斜晶系、第4に $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ という斜長石の三斜晶系または第5にNo.33-1161の $\text{SiO}_2$ 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。

### (C) 結晶構造と格子定数

この溶岩のサンプルは、石英、輝長石、曹長石および斜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を認めた。また、結晶構造は六方晶系や単斜晶系または三斜晶系の3つの混合晶系であることが確認された。この単斜晶系の格子定数は、すなわち、

南側では、格子定数はA軸=9.774 Å、B軸=8.936 Å、C軸=5.191 Åおよび軸角の $\beta$ は116.37°である。中側では、格子定数はA軸=9.774 Å、B軸=8.907 Å、C軸=5.178 Åおよび軸角の $\beta$ は116.36°である。北側では、格子定数はA軸=9.761 Å、B軸=8.920 Å、C軸=5.174 Åおよび軸角の $\beta$ は116.29°である。平均では、格子定数はA軸=9.770 Å、B軸=8.921 Å、C軸=5.181 Åおよび軸角の $\beta$ は116.34°である。

#### (D) 格子定数と重量百分率

一方、この洞窟における南側（B 6）より北側（B 7）に変化するにつれ格子定数A軸、B軸、C軸および軸角は、重量百分率に大きく依存している。それぞれの特徴の要因は、次のように要約できる。

① **格子定数の平均値**に関して、JCPDSの24-0203とJCPDSの19-1227と比べると、格子定数A軸の平均値は、JCPDSよりも大きく存在し、格子定数のB・C軸はJCPDSよりも小さい値になっている。JCPDSの24-0203とJCPDSにおける格子定数の差異は大きい値である。それは、洞窟における重量百分率が、气象台や瀑布の重量百分率よりも大きい成分は酸化マグネシウム、酸化アルミニウムや酸化第二鉄の3成分であり、小さい成分は酸化ナトリウム、ケイ酸や酸化カルシウムの3成分の相違によるものである。

② **軸間角（ $\beta$ ）の平均値**は、JCPDSの24-0203や19-1227と比べると、その大きい角度であることが認められた。それは含有率の置換によって、それぞれの角度が異なっている。

③ **全体の格子定数**は、蛍光X線分析によって得られた4 W t %以上の重量百分率の酸化マグネシウム、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などの5成分に強く影響があると考えられる。

④ **格子定数の3つの軸と軸間角の平均値**は、含有率のカルシウム、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はそれぞれが大きい値である。そのため、格子定数に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（ $A_m$ ）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、酸化カリウムまたは酸化ナトリウムの3成分であり、大きくなる成分は酸化第二鉄・酸化アルミニウムまたは酸化カルシウムの3成分である。

⑥ **格子定数（ $B_m$ ）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、酸化アルミニウム・酸化第二鉄や酸化カルシウムの3成分であり、大きくなる成分は酸化ナトリウム・ケイ酸と酸化カリウムの3成分である。

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（沢、劉、河野）

⑦ 格子定数 (Cm) 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、酸化アルミニウム・酸化カリウム・酸化第 2 鉄や酸化カルシウムの 4 成分であり、大きくなる成分は酸化ナトリウムとケイ酸の 2 成分である。

## 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、中国延辺大学の田景・林哲浩先生と崔京氏および本学の藤田智慶主任に感謝の意を表します。この論文のデータ作成にあたって、采山寛幸氏をはじめ理学電機工業（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）
- (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、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析」大阪経済法科大学論集 56（1994）P.45～68
- (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濟州火山島の定量分析」大阪経済法科大学論集 57（1994）P.59～84
- (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・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）



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（沢、劉、河野）

P.49～75

- (8) 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に関する単斜晶系の格子定数」大阪経済法科大学論集 63 （1994）

P.19～47

