

# 濟州火山島、金寧蛇窟にある貝砂に 関する六方晶系の格子定数

沢 勲 Isao SAWA

[*The Lattice Constants with Hexagonal System of the Shell-Sands on Kimnyoung-Sagul Cave in Cheju Volcanic Island*]

## ABSTRACT

The Kimnyoung-Sagul cave in Cheju volcanic island is situated in the south of the main peninsula, commanding the Korean strait, geographically coordinated longitude N ( $33^{\circ} 32' 26''$ ) and E ( $126^{\circ} 44' 38''$ ).

X-ray diffraction method is introduced to figure of the crystal structure, lattice constants and lattice ratio of the shell-sands on Kimnyoung-Sagul cave in Cheju island. X-ray observation on the crystal structure of the material is orthorhombic, monoclinic and hexagonal system. This paper focuses on the hexagonal system that the lattice constants (A-, C-axis) and ratio (C/A) are,  $A = 4.9777 \text{ \AA}$  and  $C = 17.1518 \text{ \AA}$ ,  $C/A = 3.4457$ , respectively.

[*The Review of Osaka University of Economics and Law*, 61 (1995), p.1-21]

## 1 はじめに

濟州火山島における火山洞窟は、東アジアにおいて、**Fig. 1**のように日本の西側にあり、全洞窟を完全に調査していないが、最も多い溶岩洞窟の地域である。溶岩洞窟の岩石層は、表善里溶岩流に存在し、大半が表善里玄武岩である。現在の濟州火山島は、大量の玄武岩溶岩が海中から噴出し、表善里溶岩流が安山岩の火山島を内陸部に取り込んで形成している。**Table 1**にはこの島の中心



Fig. 1 The Seat of Lava Caves at the Outskirts of Cheju Volcanic in Korea and Japan

部より東北の地方にある洞窟を表示した<sup>1, 2)</sup>。その中での世界第5位の長大洞窟である萬丈窟（延長8,928m）がある。萬丈窟の特徴は、上層部と下層部の二層がほぼ重なって延び、本洞が5,164m、上層部では1,733mと2,031mの二部分に分かれている。萬丈窟は **Table 1** における金寧蛇窟（705m）・ゲネギ窟（200m）・ポナムモル窟（100m）・ケウセツ窟（88.5m）・ドテポクナン窟（80m）・金寧畑窟および金寧寺窟などを合わせると、世界第二位（13,268m）の洞窟系になっている。K-Ar法による萬丈窟の石柱の年代測定値は、今から42万年前（0.42Ma）から4万2千年前（0.042Ma）であることが報告されている<sup>3)</sup>。

金寧蛇窟は萬丈窟の北側にある。金寧蛇窟の形成は、この萬丈窟にある北側（海岸線）に向かって溶岩が床面の覆い溶岩流が流れ込みながら曲線状になり、極小部分が形成・変化する溶岩流の急速な冷却によって両者間に封じられた結果と考えられる。小川孝徳氏は「これは溶岩球による後続溶岩流の浸食を防ぐために、床面沈下がなく狭小部を埋めてしまったのだ。また、金寧蛇窟の下層洞窟部分では、貝砂が水に溶かされ炭酸カルシウムとなり、溶岩の割目から浸

濟州火山島、金寧蛇窟にある貝砂に関する六方晶系の格子定数 (沢)

Table 1 The List of Lava Caves at the Outskirts of Kimyoung-Sagul Cave in Cheju Volcanic

No.	Cave Name	Length	Elevation	Latitude (N)	Longitude (E)	Location	Note
1	Billemof窟	11,749m	255m	33° 24' 01" N	126° 21' 08" E	北濟州郡 涯月邑 於普里	ビレモッフ窟 世界3位
2	萬丈窟	8,924m	125m	33° 31' 26" N	126° 46' 18" E	"	世界5位
3	水山窟	4,674m	140m	33° 25' 30" N	126° 50' 37" E	南濟州郡 城山邑 水山里	世界11位
4	Koenegi窟	* 200m	30m	33° 32' 18" N	126° 44' 58" E	"	グエネキ窟
5	Pognammol窟	* 100m	150m	33° 32' 24" N	126° 45' 09" E	北濟州郡 旧左邑 東金寧里	ポッナムモル窟
6	金寧蛇窟	705m	60m	33° 32' 26" N	126° 46' 38" E	"	濟州12位
7	Dotepognan窟	* 80m	30m	33° 32' 45" N	126° 43' 36" E	"	ドテポクナン窟
8	金寧寺窟	*	10m	33° 33' 04" N	126° 45' 21" E	"	
9	金寧畑窟	*	10m	33° 33' 04" N	126° 45' 26" E	"	
10	Keuset窟	(88.5m)	10m	33° 33' 09" N	126° 45' 22" E	"	ケウセツ窟
11	夫宗窟	* 200m	*	33° 25' 57" N	126° 43' 00" E	"	
12	松堂窟	* 850m	265m	33° 26' 22" N	126° 45' 31" E	"	
13	松堂窟2	138m	255m	33° 26' 39" N	126° 45' 58" E	"	
14	徳泉窟	232m	155m	33° 29' 52" N	126° 45' 30" E	"	
15	Mumyong窟	*	160m	33° 29' 40" N	126° 45' 57" E	"	ムミヨン窟
16	Keyomol窟	* 170m	10m	33° 32' 38" N	126° 42' 57" E	"	キヤヨモル窟

出して、鐘乳洞のように溶岩の表面を覆い Pseudo-limestone Cave の様相をしていて、今尚成長を続ける Anthodite が天井部で見られる」としている<sup>1)</sup>。

金寧蛇窟の地理的位置は 濟州道北濟州郡旧左邑東金寧里にあり、北緯 N (33° 32' 26" ) および東経 E (126° 44' 38" ) である。この研究に用いた試料は、金寧蛇窟の北側にある下層洞窟部（海岸線に最も近い場所）の貝砂類である。この試料は、X線回折法によって測定を行った回折データから解析を行った。その結果として結晶構造は、斜方晶系、単斜晶系や六方晶系の混晶であることが認められた。ここでは、この六方晶系の格子定数（A軸とC軸）および軸率（C/A）についてのみ報告する。すなわち、 $A = 4.9777 \text{ \AA}$  and  $C = 17.1518 \text{ \AA}$  である。この貝砂の主な成分としては、酸化カルシウムが87.0Wt%、ケイ酸が3.5Wt%、酸化マグネシウムが3.3Wt%である。結晶構造と格子定数は、カルシウムの含有量の度合いによって影響されることが分かった。

## 2 実験方法

### 2.1 試料作成と標準測定

**試料作成** 本研究に用いた試料は、ボールミルで200メッシュ以下に粉碎し、さらに、メノウの乳鉢で混合させた。希釈率としてガラスビート法は、サンプルには0.400 g と  $\text{LiB}_4\text{O}_7$ （四ホウ酸リチウム）を融剤として4.000 g を加えた<sup>4~6)</sup>。これらを十分に混合させてから白金ルツボに入れて、そのルツボの蓋をかぶせ、高周波炉の溶融温度と加熱時間は、それぞれ1200°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。

**標準測定** 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-1500（湾曲グラファイト）である。定性分析の測定条件（Table 2）は次のとおりである。①X線の管球（Cu）、②管内の電圧（50kV）、③管内の電流（200mA）、④ゴニオメーター（広角ゴニオメーター）、⑤サンプリング角度（0.020°）、⑥走査速度（4.00° /min）、

Table 2 The Measurement Methods for Qualitative Analysis with the Shell-Sands on Kimnyoung-Sagul Cave in Cheju Volcanic Island

Name	Standard Measurement	Qualitative Analysis		
		Peak Search	1st 'Search	2nd 'Search
管 球	Cu	Cu	Cu	Cu
管 電 圧	50kV	50kV	50kV	50kV
管 電 流	200mA	200mA	200mA	200mA
ゴニオメータ サンプリング角度	広角ゴニオメータ 0.020°	広角ゴニオメータ 0.020°	広角ゴニオメータ 0.020°	広角ゴニオメータ 0.020°
走 査 速 度	3.000°/min	3.000°/min	3.000°/min	3.000°/min
走 査 軸 オフセット角度	$2\theta/\theta$ 0.000°			
発散スリット	1°	1°	1°	1°
散乱スリット	1°	1°	1°	1°
受光スリット	0.30mm	0.30mm	0.30mm	0.30mm
アタッチメント	標準試料ホルダー	標準試料ホルダー	標準試料ホルダー	標準試料ホルダー
モノクロメーター	使用	使用	使用	使用
モノクロ受光スリット	0.60mm	0.60mm	0.60mm	0.60mm
波 長	1.54056 Å	1.54056 Å	1.54056 Å	1.54056 Å
平滑化点数		9	9	9

⑦走査軸 ( $2\theta/\theta$ )、⑧オフセット角度 ( $0.000^\circ$ )、⑨発散スリット ( $1^\circ$ )、⑩散乱スリット ( $1^\circ$ )、⑪受光スリット ( $0.15\text{mm}$ )、⑫アタッチメント (標準試料ホルダー)、⑬モノクロメーター (使用)、⑭モノクロ受光スリット ( $0.60\text{mm}$ ) および⑮データ処理に用いたX線の波長 ( $1.54056\text{Å}$ ) である。

このデータ処理に用いたコンピュータのプログラム言語は、FORTRAN やC言語である。回折角度は、 $\text{CuK}\alpha$ 線の $2\theta$ を3度から80度までの範囲で行った。

## 2.2 ピーク・サーチの定性分析

ピーク・サーチの定性分析の測定条件は、Table 2 のようであり、次のとおりである。①X線の管球(Cu)、②管内の電圧(50kV)、③管内の電流(200mA)、④ゴニオメーター(広角ゴニオメーター)、⑤サンプリング角度( $0.020^\circ$ )、⑥

走査速度 (4.00°/min)、⑦発散スリット (1°)、⑧散乱スリット (1°)、⑨受光スリット (0.15mm)、⑩アタッチメント (標準試料ホルダー)、⑪モノクロメーター (使用)、⑫モノクロ受光スリット (0.60mm) および⑬データ処理に用いたX線の波長 (1.54056 Å) である。

このデータ処理に用いたコンピュータのプログラム言語は、FORTRAN やC言語である。このプログラムに従ってデータの処理を行った平滑化点数は11である。その結果、この定性分析のチャートは Fig. 2 のとおりで、各ピークに対する面指数を表示した。回折角度は、CuKα線の2θを3度から80度までの範囲で行った。Fig. 2の定性分析を行うため、ピーク・サーチを行ったものが Table 3 である。Table 3 では、ピーク・サーチによって求めた回折角度・面間隔・半値幅および相対強度を表示した。右側には、これらのデータに対応した斜方晶系と六方晶系の面間隔・相対強度や面指数を表示した。回折角度と面間隔は、ブラッグの反射条件式によって決定される<sup>7-9)</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 (20~80°) と波長によって計算した面間隔の範囲は、Table 3 のとおりで (4.263~1.204 Å) である。Table 3 における試料の面指数は、右側の斜方晶系 (JCPDS 5-0453 : アラゴナイト) と六方晶系 (JCPDS 5-0586 : 方解石) の結晶構造が混晶であるため、これらを参照してから決定した。

相対強度が10%以上になっているのは、Fig. 2 と Table 3 である。すなわち、面指数に対応した10%以上の相対強度をピーク順にすれば、(104)面の87%、(110)面の36%、(113)面の14%、(102)面の13%および(202)面の13%の5ピークである。

一方、半値幅について面指数に対応した大きい順の半値幅 (°) は、Table 3 のとおりである。すなわち、0.5以上では(102)面の0.54 Å、0.3以上では(116)面の0.36 Åと(110)面の0.33 Å、0.2以上では(113)面の0.27 Å、(104)面の0.24 Å、(006)面の0.24 Å、(2010)面の0.24 Å、(306)面の0.24 Å、(1010)面の0.21 Å、(217)面の0.21 Åおよび (1112)面の0.21 Åの11個の面指数である。

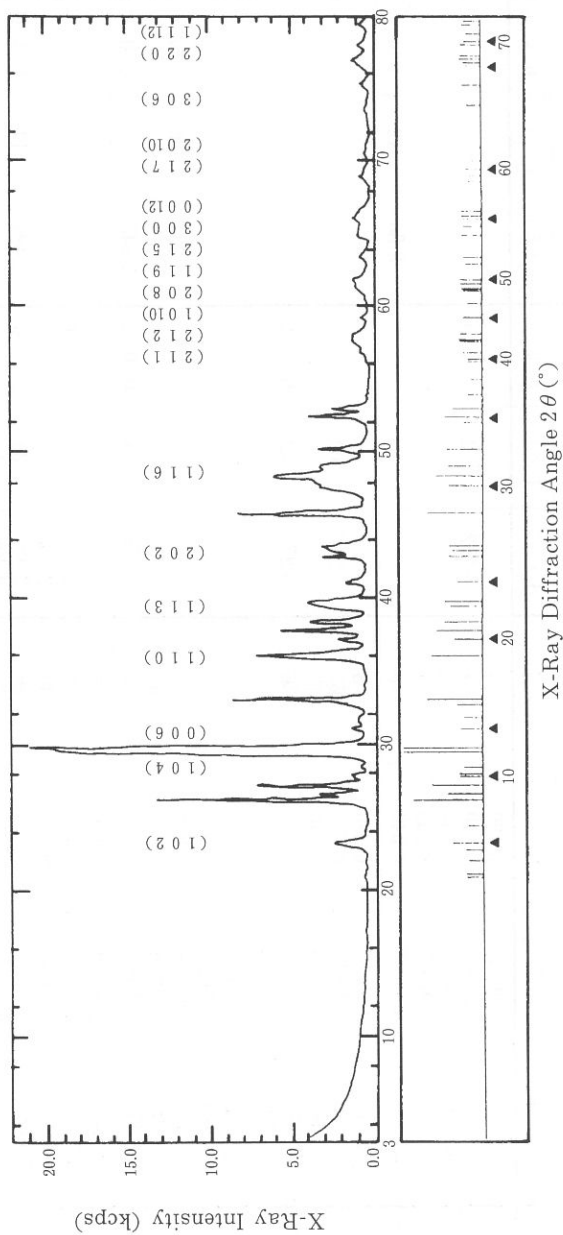


Fig. 2 The X-Ray Diffraction Chart and Peak Search System in Miller Index of the Shell-Sands on Kimyoung-Sagul Cave, Cheju Volcanic Island

済州火山島、金寧蛇窟にある貝砂に関する六方晶系の格子定数 (沢)

Table 3 The X-Ray Data (Diffraction Angle, Lattice Distance, Half-Width, Relative Intensity and Miller Index) of the Shell-Sands on Kimnyoung-Sagul Cave in Cheju Volcanic Island

No.	Diffraction Angle $2\theta$ (°)	Lattice Distance d (Å)	Half Width $\Delta$ (°)	Relative Intensity I/I <sub>0</sub>	Orthorhombic JCPDS 5-0453			Hexagonal JCPDS 5-0586		
					d (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l
1	20.820	4.26298	0.180	4						
2	21.040	4.21890	0.240	4	4.212	2	1 1 0			
3	21.960	4.04418	0.150	3						
4	22.720	3.91059	0.150	4						
5	23.200	3.83076	0.540	13				3.86	12	1 0 2
6	24.340	3.65386	0.240	3						
7	26.160	3.40363	0.240	67	3.396	100	1 1 1			
8	26.580	3.35080	0.240	17						
9	27.180	3.27818	0.210	36	3.273	52	0 2 1			
10	27.740	3.21326	0.180	7						
11	27.940	3.19071	0.240	8						
12	28.380	3.14223	0.210	5						
13	29.440	3.03146	0.240	87				3.035	100	1 0 4
14	29.720	3.00354	0.330	100						
15	31.060	2.87694	0.240	7	2.871	4	0 0 2	2.845	3	0 0 6
16	31.820	2.80994	0.150	5						
17	32.720	2.73468	0.180	9	2.730	9	1 2 1			
18	33.080	2.70573	0.270	43	2.700	46	0 1 2			
19	36.080	2.48734	0.330	36	2.481	33	2 0 0	2.495	14	1 1 0
20	37.240	2.41248	0.240	11	2.409	14	0 3 1			
21	37.820	2.37681	0.300	29	2.372	38	1 1 2			
22	38.400	2.34223	0.570	20	2.341	31	1 3 0			
23	39.460	2.28172	0.270	14				2.285	18	1 1 3
24	39.780	2.26410	0.420	20						
25	41.140	2.19234	0.300	9	2.188	11	2 1 1			



濟州火山島、金寧蛇窟にある貝砂に関する六方晶系の格子定数 (沢)

26	42.860	2.10826	0.240	16	2.106	23	2 2 0	2.095	18	2 0 2
27	43.240	2.09060	0.120	13						
28	43.580	2.07508	0.510	16	1.977	65	2 2 1			
29	45.800	1.97953	0.330	42						
30	47.680	1.90577	---	16						
31	48.320	1.88201	0.360	31	1.882	32	0 4 1	1.875	17	1 1 6
32	49.000	1.85747	0.270	17						
33	50.160	1.81720	0.300	18	1.814	23	1 3 2			
34	52.000	1.75714	0.120	5	1.759	4	1 4 1			
35	52.360	1.74591	0.210	20	1.742	25	1 1 3			
36	52.920	1.72874	0.210	13	1.728	15	2 3 1			
37	53.860	1.70077	0.150	3	1.698	3	2 2 2			
38	54.880	1.67155	0.150	2						
39	56.080	1.63859	0.180	3						
40	56.280	1.63324	0.150	3						
41	56.720	1.62161	0.120	5				1.626	4	2 1 1
41	57.480	1.60196	0.120	7				1.604	8	2 1 2
43	57.620	1.59840	0.120	8						
44	58.020	1.58833	0.210	7	1.557	4	3 1 1	1.587	2	1 0 10
45	59.160	1.56042	0.150	5						
46	60.120	1.53777	0.120	3	1.555	2	2 3 2	1.518	4	2 0 8
47	60.980	1.51813	0.150	5						
48	61.140	1.51454	0.120	6				1.510	3	1 1 9
49	61.460	1.50742	0.120	7	1.499	4	2 4 1			
50	61.760	1.50082	0.210	7						
51	62.820	1.47802	0.150	4	1.475	3	3 2 1	1.473	2	2 1 5
52	63.280	1.46838	0.180	5	1.466	5	1 5 1			
53	64.800	1.43756	0.210	6				1.440	5	3 0 0
54	65.400	1.42581	---	5				1.422	3	0 0 12
55	65.940	1.41544	0.210	7						

## 済州火山島、金寧蛇窟にある貝砂に関する六方晶系の格子定数 (沢)

No.	Diffraction Angle $2\theta$ (°)	Lattice Distance d (Å)	Half Width $\Delta$ (°)	Relative Intensity I/I <sub>0</sub>	Orthorhombic JCPDS 5-0453			Hexagonal JCPDS 5-0586		
					d (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	h k l
56	66.140	1.41164	0.120	6	1.411	5	3 1 2			
57	66.460	1.40562	0.180	6	1.404	3	3 3 0			
58	68.560	1.36760	0.180	3	1.365	3	2 4 2			
59	68.960	1.36064	0.180	5	1.358	3	1 1 4			
60	69.400	1.35308	0.210	4				1.356	1	2 1 7
61	70.000	1.34294	0.240	3	1.328	2	0 6 0	1.339	2	2 0 10
62	70.880	1.32841	-----	3						
63	73.800	1.28290	0.240	3				1.284	1	3 0 6
64	75.180	1.26274	0.210	5	1.261	6	3 3 2			
65	76.480	1.24448	0.150	4				1.247	1	2 2 0
66	76.700	1.24146	0.180	6	1.240	7	4 0 0			
67	76.960	1.23791	0.210	7				1.235	2	1 1 12
68	77.180	1.23493	0.150	6						
69	77.900	1.22531	0.150	6	1.224	5	1 3 4			
70	78.140	1.22215	0.210	4						
71	78.640	1.21562	0.150	3						
72	79.280	1.20741	0.210	5	1.205	6	2 4 3			
73	79.520	1.20437	0.210	4						

この半値幅の大きいところの面指数では、不純物が多く存在し、格子の乱れに影響する。したがって、不純物の多いのは、回折角度が小さく、面間隔が多いところに存在している。一方、回折角度が大きく、面間隔が小さいところでは、半値幅と格子の乱れが少なくなっている傾向がある。

### 2.3 一次検索の定性分析

測定条件は、2.2のピーク・サーチと同様である。一次検索の定性分析を行うための検索条件は、次のとおりである。すなわち、①検索ファイルは鉈物ファイル、②検索方法はファイル1だけ検索する。③元素指定方法は指定元素のみ、④主成分はカルシウム、⑤微成分は第3周期律表のマグネシウム・ナトリウム・アルミニウムおよびケイ素の4元素、⑥不確定成分は水素・酸素および炭素、⑦信頼性係数計算方法は角度および強度因子とも使用、⑧信頼性係数再評価は行う、⑨最低一致本数は6、⑩最低一致率は10%、⑪一致判定許容幅は3、⑫信頼性係数閾値は50、および⑬平滑化点数は11である。これらの測定条件にしたがって、一次検索の定性分析を行った。二次検索の定性分析は一次検索の定性分析のデータを参照にして行った。

### 2.4 二次検索の定性分析

二次検索の定性分析の測定条件は、Table 2の右側と同様である。この研究に用いた試料に近い化学式は、JCPDS No.5-0453の ARAGONITE, SYN (アラゴナイト：あられ石)とJCPDS No.5-0586の CALCITE, SYN (カルサイト：方解石)は、それぞれの元素標準ピーク本数(18と16)、一致本数(18と14)および信頼性係数(203と14)である(Table 4)。この両者は、この研究に用いた試料に近い化学式であるため、回折図形をFig. 3のようにプロットした。Fig. 3におけるそれぞれの面指数を、上段は本実験のピーク、中段はJCPDS No.5-0453(あられ石)のピークおよび下段はJCPDS No.5-0586(方解石)のピーク決定した。これらのピークから回帰分析を行い格子定数を求めるデータにした。

**Table 4** The JCPDS Number, Chemical Formula, Atomic Standard Peaks, Coincidences and Reliability of the Shell-Sands on Kimnyoung-Sagul Cave in Cheju Volcanic Island

No.	JCPDS No.	Chemical Formula	Atomic Standard Peaks	Coincidences	Reliability
1	5-0453	ARAGONITE, SYN あられ石 (斜方晶系)	18	18	203
2	21-0840	GISMONDINE	18	15	59
3	20-0452	GISMONDINE	18	11	46
4	29-0307	PARSPURRITE	18	9	40
5	31-1284	RICHTERITE, CALCIAN, SYN	18	8	38
6	25-0808	RICHTERITE, SYN	18	10	30
7	29-0371	LARNITE, SYN	18	12	29
8	11-0156	WAIKAKITE, SYN	18	13	24
9	29-0378	ROSENHAHNITE	18	13	23
10	20-0231	WHEWELLITE, SYN	18	10	22
11	35-0424	NEPHELINE, SYN	18	13	20
12	33-0253	HIBONITE-5H, SYN	18	10	20
13	18-0276	MARGARITE-2M1	18	10	18
14	14-0260	TRIDYMITE-20H, SYN	18	13	18
15	19-1184	ALBITE, LOW	18	9	17
17	5-0586	CALCITE, SYN 方解石 (六方晶系)	16	14	14
45	10-0173	CORUNDUM, SYN	11	8	4
46	13-0437	TREMOLITE	18	9	3
47	31-1282	EDENITE, SODIAN, SYN	18	10	3
48	31-0249	FASSAITE	18	11	3
49	27-0020	BRAMMALLITE-2M1	18	10	3
50	29-0329	RIVERSIDEITE-9A	17	8	3

### 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<sup>5)</sup>次のとおりである。すなわち、

Na<sub>2</sub>O(0.82), MgO(3.3), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.4), SiO<sub>2</sub>(3.5), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.22),

SO<sub>3</sub>(0.95), K<sub>2</sub>O(0.11), CaO(87.0), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.5), SrO(1.1),

の10成分で、合計99.9Wt%である。このサンプルに近い成分は、**Table 4**と

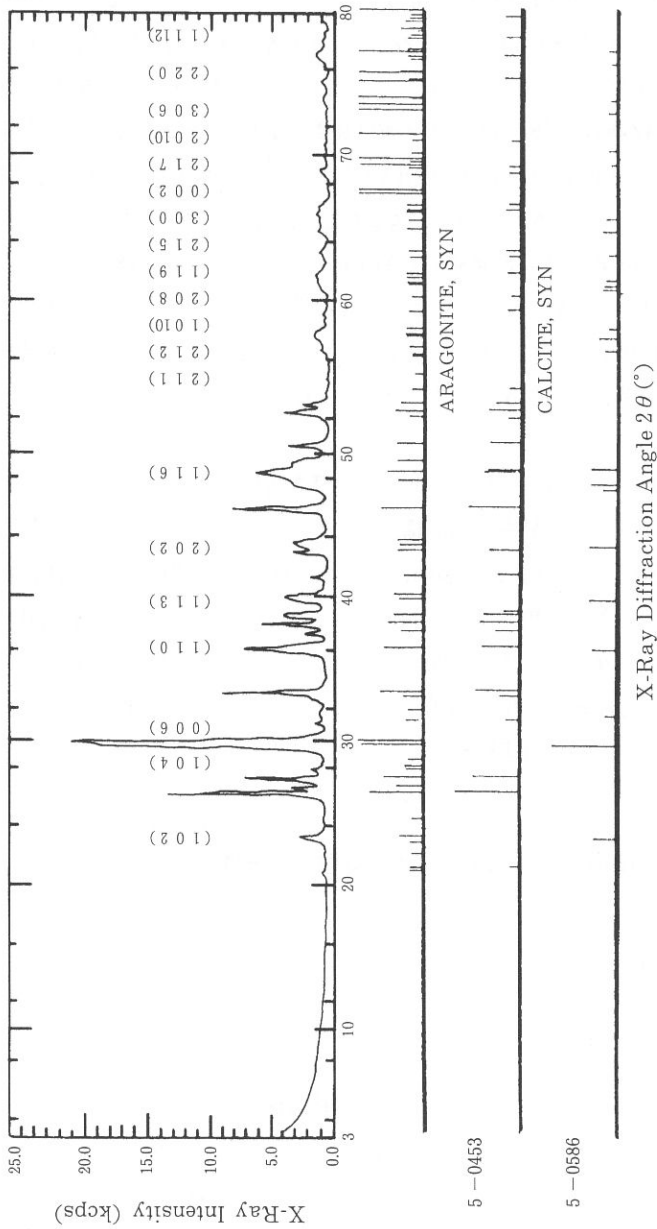


Fig. 3 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match for the Shell-Sands on Kimnyoung-Sagul Cave, Cheju Volcanic Island

Fig. 3におけるJCPDS物質の番号が考えられる。すなわち、この研究試料に最も近いカード番号の成分内容は、第1番目には、JCPDS No.5-0453のARAGONITE「アラゴナイト、あられ石：斜方晶系：元素標準ピーク本数（18）、一致本数（18）および信頼性係数（203）」であり、第2番目には、JCPDS No.21-0840のGISMONDINE「ギスモンヂネ：単斜晶系：元素標準ピーク本数（18）、一致本数（15）および信頼性係数（59）」である。そして、第17番目では、JCPDS No.5-0586のCALCITE「方解石：六方晶系：元素標準ピーク本数（16）、一致本数（14）および信頼性係数（14）」である。この三者は、この研究に用いた試料に近い化学式と考えられる。ゆえに、この研究の試料は、主に斜方晶系、単斜晶系および六方晶系の混晶からなる結晶構造であることが認められた。

斜方晶系の報告は<sup>6)</sup>、本学の総合科学研究所年報11号に掲載されているために、ここでは、六方晶系の結晶構造のみ報告する。斜方晶系と六方晶系は、Table 5のように結晶系、結晶軸、ブラベー格子と記号および特徴を表す図形を比較している。軸角は、斜方晶系では $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の3つの角度が $90^\circ$ であり、六方晶系では $\alpha$ と $\beta$ の角度が $90^\circ$ であり、 $\gamma$ の角度が $120^\circ$ である。ブラベー格子は、斜方晶系では単純格子、体心格子、低心格子や面心格子の4つの格子からなり、六方晶系は単純格子のみである。格子定数は、斜方晶系ではA、B、Cの3つの軸であり、六方晶系はAとCの2つの軸である。

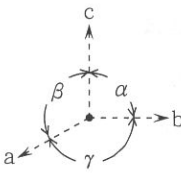
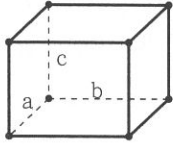
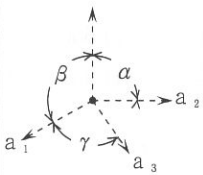
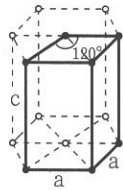
### 3.2 六方晶系の格子定数（A軸とC軸）の決め方

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

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

面間隔 [ d (hkl) ] は、ブラッグの反射条件式の面指数（hkl）と格子定数（AとC）によって求められる。面指数（hkl）は、Table 3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 3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

**Table 5** The Crystal System, Crystallographic Axis, Bravais Lattice, Space Lattice of the Shell-Sands on Kimnyoung-Sagul Cave in Cheju Volcanic Island

Crystal system	Crystallographic Axis	Bravais Lattice	Space Lattice
斜方晶系 Orthorhombic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 	単純格子 P (Primitive Lattice) 体心格子 I (Body Centered Lattice) 底心格子 C (Base Centered Lattice) 面心格子 F (Face Centered Lattice)	
六方晶系 Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ 	単純格子 P (Primitive Lattice)	

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

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

式(3)の右辺の第1項と第2項で未知の部分それぞれX、Yと置けば、

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

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

となる。X、Yを使って式(3)を書き替えれば、関係式

濟州火山島、金寧蛇窟にある貝砂に関する六方晶系の格子定数（沢）

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

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

格子定数を求めるため、正規方程式を解くのにクラメルの公式を適用すると正規方程式の係数から作られた行列式 $\Delta$ は

$$\begin{aligned} \Delta &= \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 598 & 2479 \\ 2479 & 79429 \end{vmatrix} \\ &= \Sigma \alpha^2 \times \Sigma \beta^2 - (\Sigma \alpha \beta)^2 = 41353101 \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

である。格子定数のA軸を求めるためには、次の行列式を用いる。

$$\begin{aligned} X &= \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha m & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \beta m & \Sigma \beta^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 40.606 & 2479 \\ 403.961 & 79429 \end{vmatrix} \\ &= (\Sigma \alpha m \times \Sigma \beta^2 - \Sigma \beta m \times \Sigma \alpha \beta) / \Delta \dots\dots\dots (8) \\ &= 0.0538115 \end{aligned}$$

この $X=0.0538115$ の値を式(4)に代入すれば格子定数のA軸が得られる。すなわち、

$$A^2 = 4/3X = 4/0.1614345 \dots\dots\dots (9)$$

したがって、格子定数のA軸は4.9777 (Å)となる。

つぎに、格子定数のC軸を求めるためには、同様に、

$$\begin{aligned} Y &= \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha m \\ \Sigma \beta \alpha & \Sigma \beta m \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 598 & 40.606 \\ 2479 & 403.961 \end{vmatrix} \\ &= (\Sigma \alpha^2 \times \Sigma \beta m - \Sigma \beta \alpha \times \Sigma \alpha m) / \Delta \dots\dots\dots (10) \\ &= 0.0033992 \end{aligned}$$



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

$$C = \sqrt{1/Y} = 17.1518 \quad (\text{\AA}) \quad \dots\dots\dots(11)$$

最後に、格子定数のAとC軸の比率を計算した軸比(C/A)は、3.4457である (Table 6)、JCPDSの5-0586における方解石の格子定数は、A=4.989 ÅとC=17.062 Åであり、格子定数の軸比(C/A)は、3.420である。

本研究と方解石との格子定数を比較した。その結果として、本研究のデータが小さいのは、格子定数A軸(-0.012 Å : 0.24%)であり、大きいのは、格子定数C軸(0.1456 Å : 0.85%)と軸比C/A(0.0237 Å : 0.69%)である。その理由としては、この成分に近いのは、第1にあられ石の斜方晶系であり、第2に Gismondineの単斜晶系であり、さらに、17番目には方解石の六方晶系の順になっているからである。すなわち、本研究のデータは、完全な方解石(カルサイト)の六方晶系でないから格子定数の相違が存在するのである。また、Table 6では、斜方晶系での比較も行ったのである。本データに近い斜方晶系の成分はアラゴナイトであるのに、六方晶系の成分はカルサイトである。それは、本データの結晶構造は混晶の結晶構造であるからである。

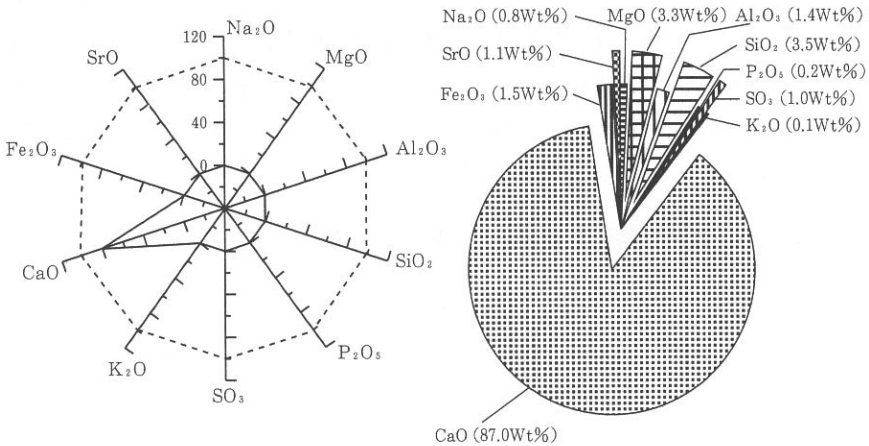
### 3.3 六方晶系の格子定数と物理定数との関係

格子定数のA軸(4.9777 Å)やC軸(17.1518 Å)の値は、重量百分率のWt%として、MgO(3.3)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.4)、SiO<sub>2</sub>(3.5)、CaO(87.0)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.5)、SrO(1.1)の6成分に大いなる関係がある (Table 6)。それらを図示化したのがFig. 4である。さらに、3 Wt%以上の重量百分率は、MgO(3.3)、SiO<sub>2</sub>(3.5)、CaO(87.0)の3成分に大きく依存している。各元素の半径や原子間距離について比較を行ったのである。金属半径、共有結合半径および原子間距離について各元素間の比較を行った。

金属半径については、マグネシウム(1.60 Å)、ケイ素(2.35 Å) および カルシウム(1.97 Å)である。ここでは、ケイ素、カルシウムおよびマグネシウムの順にしたがって小さい値になっている。

**Table 6** The Lattice Constants and Lattice Ratio for Orthorhombic and Hexagonal of the Shell-Sands on Kimnyoung-Sagul Cave in Cheju Volcanic Island

Orthorhombic			Hexagonal		
Axis	Lattice Constant	JCPDS 5-0453	Axis	Lattice Constant	JCPDS 5-0586
$a_0$	4.9576 Å	4.958 Å	$a_H$	4.9777 Å	4.989 Å
$b_0$	7.9435 Å	7.968 Å	$c_H$	17.1518 Å	17.062 Å
$c_0$	5.8096 Å	5.741 Å	$c_H / a_H$	3.4457	3.420
Sample	CaO (87.0Wt%) SiO <sub>2</sub> ( 3.5Wt%) MgO ( 3.3Wt%) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 1.5Wt%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 1.4Wt%)	CaCO <sub>3</sub> Calcium Carbonate (Aragonite)	Sample	CaO (87.0Wt%) SiO <sub>2</sub> ( 3.5Wt%) MgO ( 3.3Wt%) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 1.5Wt%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 1.4Wt%)	CaCO <sub>3</sub> Calcium Carbonate (Calcite)



**Fig. 4** The Qualitative Analysis of Composition for the Shell-Sands on Kimnyoung-Sagul Cave, Cheju Volcanic Island

共有結合半径については、マグネシウム(1.36~1.38 Å)、ケイ素(1.17 Å) およびカルシウム(1.74 Å) である。ここでは、カルシウム、マグネシウムおよびケイ素の順にしたがって小さい値になっている。したがって、このカルシウ

## 濟州火山島、金寧蛇窟にある貝砂に関する六方晶系の格子定数（沢）

ムの共有結合半径は重量百分率が多いため、格子定数に大きく依存していることが理解できる。

原子間距離については、マグネシウム(3.19~3.20 Å)、ケイ素(2.35 Å) およびカルシウム(3.94~3.99 Å) である。ここでは、カルシウム、マグネシウムおよびケイ素の順にしたがって小さい値になっている。カルシウムの原子間距離は重量百分率が多いため、共有結合半径と同様に格子定数に大きく依存していることが理解できる。

それゆえに、格子定数は、カルシウムの重量百分率に関係する共有結合半径や原子間距離などによって、面間隔に変化を与えることが認められた。

## 4 おわりに

濟州火山島、金寧蛇窟の貝砂に対して、X線回折図形とコンピュータの情報処理によって、化合物の格子定数を決定することができた。その結果は、次のとおりである。

### (A) ピーク・サーチの定性分析

回折角度の範囲は  $2\theta$  ( $3\sim 80^\circ$ ) である。斜方晶系と六方晶系を合わせた73面指数である。ここでは、六方晶系に関する20ピークの面指数を選んだ、これに対応した面間隔、半価幅およびX線強度値から相対強度を求め、面指数を決定することができた。その結果、それぞれの特徴と相違点が明白になった。

### (B) 二次検索の定性分析

濟州火山島、金寧蛇窟の貝砂の成分は、それぞれの化学式を決定することができた。その決定に対して、元素標準ピーク本数、一致本数および信頼性係数から確認することができた。各層に近い結晶構造は、第1にはあられ石の斜方晶系であり、第2には Gismondine の単斜晶系および第3には方解石の六方晶系の順になっている混晶の化合物であることが認められた。

### (C) 結晶構造と格子定数

この溶岩のサンプルは、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、結晶構造は斜方晶系、単斜晶系や六方晶系の混晶であることも判定できた。それは、マグネシウムが稠密六方格子であり、ケイ素がダイヤモンド格子であり、さらに、原子間距離の大きいカルシウムは面心立方格子と体心立方格子の化合物が存在するからである。特に、カルシウムの含有率に依存度が大であることが理解できる。

この六方晶系の格子定数は、回折角度より求めた面間隔と面指数を用いて、最小二乗法によるコンピュータ処理を行った。すなわち、格子定数  $A = 4.9777$  (Å) と  $C = 17.1518$  (Å) で、さらに、軸比 ( $C/A$ ) は、3.4457である。格子定数  $A$  軸、 $C$  軸および軸率 ( $C/A$ ) が形成されている特徴の要因は、次のように要約できる。第1には、蛍光X線分析によって得られた3 Wt%以上の重量百分率は、酸化マグネシウム、ケイ酸や酸化カルシウムリウムの3成分に影響がある。第二には、カルシウムの共有結合半径および原子間距離は、各元素の中で最も大きく、重量百分率が約9割もあるため、格子定数に大きく依存している影響が考えられる。

## 謝 辞

この研究は、本学研究補助金 (国際共同研究「東アジアにおける文化交流の諸問題」) による成果である。この洞窟の調査や試料の採集などには、済州道知事や北済州郡守を始め、本学の中島保教授、元建国大学校教授の洪始煥博士、愛媛大学教授の鹿島愛彦博士および小川孝徳先生に感謝の意を表します、この論文のデータ作成にあたって、理学電機工業(株)の河野久征センター長、(株)リガクの入江成夫氏に多くのご協力を頂きました。感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- (1) 「5th International Symposium on Volcanospeleology」 Excursion Guide

Book (1988) p.48-57, p.69

- (2) 「濟州島洞窟の地域的分布」韓国洞窟学会誌 13 No.14 (1986) p.20~27
- (3) T.OKADA, T.ITAYA, I.SAWA and S.H.HONG 「*K-Ar Age Determination of a Lava Stalagmite in Manjang Gul, Jeju Island, Korea*」 J. of Earth Southeast Asian Earth Sciences 6 (1991) p.127-130
- (4) 沢勲・片山佐一「濟州火山島における金寧蛇窟内の砂質の化学分析と電子顕微鏡写真」大阪経済法科大学論集 37 (1989) P.31~54
- (5) 沢勲・村田守「ファンダメンタル・パラメータ法による金寧蛇窟内の砂貝の蛍光X線分析」大阪経済法科大学論集 35 (1989) P.63~84
- (6) 沢勲「X線回折法による金寧蛇窟の砂貝の格子定数」大阪経済法科大学総合科学研究所年報 11 (1992) P.108~120
- (7) 金景勲・片山佐一：「急冷法で作った  $(Bi \cdot Sb)_2 (Te \cdot Se)_3$  系の格子定数と密度」応用物理 39 (1970) p.1028~1033
- (8) K.KIM and S.KATAYAMA 「*Lattice Constants and Densities of  $(Bi \cdot Sb)_2 (Te \cdot Se)_3$  Compound Prepared by the Annealing Technique*」 Technology Report of Kansai University 16 (1975) p.75-85
- (9) 金景勲・片山佐一：「化合物  $(Bi \cdot Sb)_2 (Te \cdot Se)_3$  の原子パラメータと結合間隔」応用物理 40 (1971) p.55~61

