

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

沢	勲	<i>Isao</i>	SAWA
劉	忠傑	<i>Zhong-Jie</i>	LIU
采	山寛幸	<i>Hiroyuki</i>	UNEYAMA
河	野久征	<i>Hisayuki</i>	KOHNO

「*The Lattice Constants with Monoclinic System by X-Ray diffraction Method of the Volcanic Rock on the East of Heaven Waterfall 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 and lattice ratio on the volcanic rock on the east of Heaven Waterfall 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 (β) are,

$A = 8.4385 \text{ \AA}$, $B = 12.9989 \text{ \AA}$, $C = 7.1582 \text{ \AA}$ and $\beta = 116.08^{\circ}$ in upper area,

$A = 8.5203 \text{ \AA}$, $B = 13.0543 \text{ \AA}$, $C = 7.1682 \text{ \AA}$ and $\beta = 116.37^{\circ}$ in middle area,

$A = 8.4813 \text{ \AA}$, $B = 12.9441 \text{ \AA}$, $C = 7.1850 \text{ \AA}$ and $\beta = 116.45^{\circ}$ in lower area,

$A = 8.4800 \text{ \AA}$, $B = 12.9991 \text{ \AA}$, $C = 7.11705 \text{ \AA}$ and $\beta = 116.30^{\circ}$ in mean value.

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(沢、劉、采山、河野)

[*The Review of Osaka University of Economics and Law*, vol 60 (1995), pp 49-75]

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2750 m (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 ($128^{\circ} 15' - 129^{\circ} 00'$) までである。白頭山の北側には、今から約42~21万年前に形成された長白瀑布(天池瀑布)がある^{1~3)}。

本研究に用いた天池瀑布の東側にある火砕流の試料は、3種類である。すなわち、上層部は約21万年前、中層部は約41万年前および下層部は約58万年前である。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、六方晶系と単斜晶系の混晶である。ここでは、この六方晶系の格子定数(A軸とC軸)および軸率(C/A)についてのみ報告する。すなわち、上層部では、 $A = 8.4385 \text{ \AA}$ 、 $B = 12.9989 \text{ \AA}$ 、 $C = 7.1582 \text{ \AA}$ また $\beta = 116.08^{\circ}$ 、中層部では、 $A = 8.5203 \text{ \AA}$ 、 $B = 13.0543 \text{ \AA}$ 、 $C = 7.1682 \text{ \AA}$ また $\beta = 116.37^{\circ}$ 、下層部では、 $A = 8.4813 \text{ \AA}$ 、 $B = 12.9441 \text{ \AA}$ 、 $C = 7.1850 \text{ \AA}$ また $\beta = 116.45^{\circ}$ 、平均値では、 $A = 8.4800 \text{ \AA}$ 、 $B = 12.9991 \text{ \AA}$ 、 $C = 7.11705^{\circ}$ また $\beta = 116.30^{\circ}$ である。C軸と軸角は、古い形成年代の順にしたがって大きく変化していることが確認された⁴⁾。

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、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 LiB_4O_7 (四ホウ酸リチウム)を融剤として4.000gを加えた。

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(沢、劉、采山、河野)

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、高周波炉の熔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。

- ① X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 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、上層部をB 1、中層部をB 2および下層部をB 3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^{5~8)}。

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

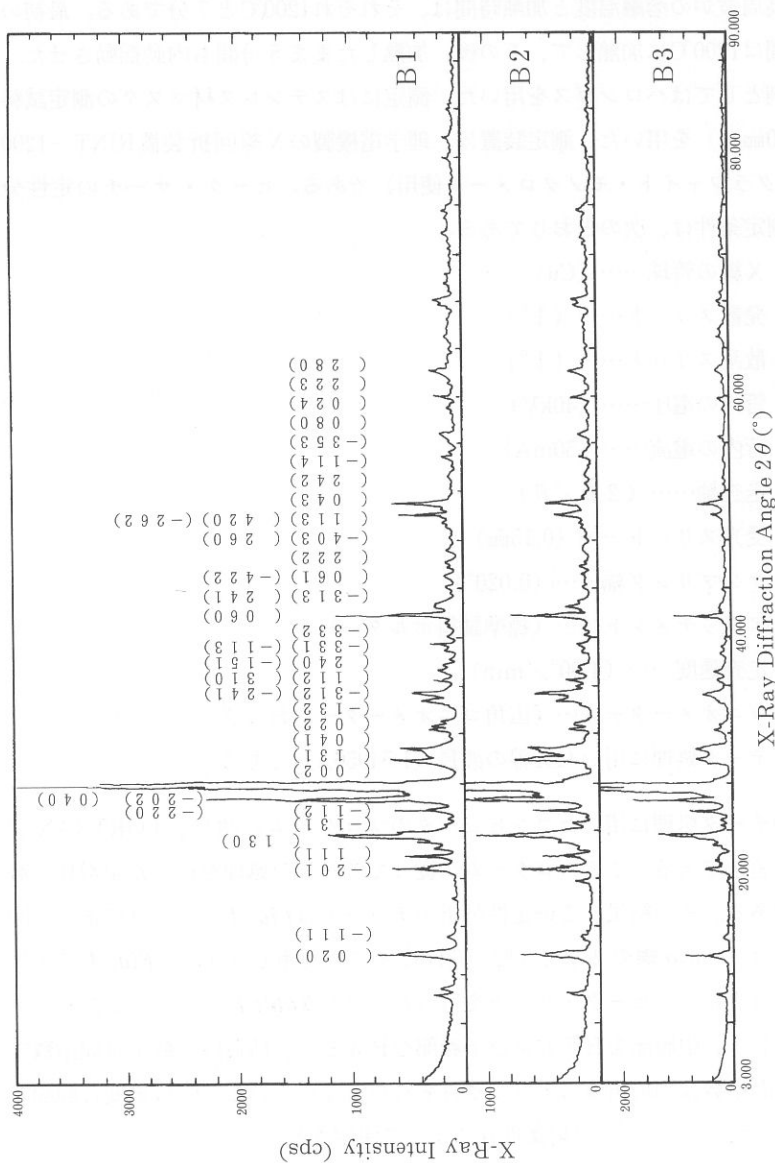


Fig. 1 The X-Ray Diffractograms of Upper Area (B1), Middle Area (B2) and Lower Area (B3) on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

Table 1 The X-Ray Data (Miller Index, Lattice Distance Å, Relative Intensity and Half-Width Å) of Upper Area (B1), Middle Area (B2) and Lower Area (B3)

Peak No.	Miller Index			Lattice Distance (Å)			Relative Intensity (I/I ₀)			Halfwidth (°)		
	H	K	L	B1	B2	B3	B1	B2	B3	B1	B2	B3
1	0	2	0	6.4771	6.4866	6.4866	20	23	15	0.21	0.18	0.18
2	-1	1	1	5.8394	5.8242	5.8165	3	6	3	0.00	0.00	0.18
3	-2	0	1	4.2110	4.2110	4.1874	8	10	4	0.21	0.21	0.27
4	1	1	1	3.9277	3.9311	3.9072	7	7	5	0.27	0.39	0.00
5	1	3	0	3.7171	3.7667	3.7479	15	36	21	0.18	0.30	0.33
6	-1	3	1	3.6101	3.6072	3.6072	6	8	4	0.27	0.36	0.24
7	-1	1	2	3.4503	3.4503	3.4529	16	19	12	0.21	0.21	0.24
8	-2	2	0	3.2735	3.3434	3.3434	14	82	28	0.00	0.21	0.21
9	-2	0	2	3.2384	3.3020	3.3020	100	19	8	0.21	0.27	0.00
10	0	4	0	3.2019	3.2408	3.2408	83	100	71	0.33	0.21	0.21
11	0	0	2	3.0000	3.2042	3.2087	12	79	100	0.15	0.27	0.21
12	0	3	1	2.9800	2.9898	2.9781	16	25	10	0.27	0.00	0.18
13	0	4	1	2.9154	2.8951	2.9099	10	20	8	0.00	0.21	0.00
14	0	2	2	2.8915	2.8733	2.8951	14	9	11	0.21	0.00	0.21
15	-1	3	2	2.7543	2.7576	2.7576	7	8	6	0.21	0.21	0.27
16	-3	1	2	2.5701	2.5990	2.5787	9	6	4	0.27	0.30	0.00
17	-2	4	1	2.5419	2.5701	2.5658	9	12	5	0.18	0.27	0.00
18	-1	1	2	2.5308	2.5322	2.5363	12	18	8	0.00	0.36	0.36
19	3	1	0	2.4558	2.4807	2.4558	7	7	5	0.18	0.30	0.24
20	2	4	0	2.4150	2.4571	2.4100	5	9	5	0.00	0.21	0.21
21	-1	5	1	2.4038	2.4100	2.3829	6	7	2	0.18	0.30	0.00
22	-3	3	1	2.3121	2.3841	2.3121	5	5	4	0.24	0.33	0.24
23	-1	1	3	2.2951	2.3110	2.2817	4	5	3	0.00	0.00	0.24
24	-3	3	2	2.2361	2.2361	2.2371	4	4	2	0.21	0.27	0.24
25	0	6	0	2.1583	2.1602	2.1622	28	25	16	0.21	0.27	0.24
26	-3	1	3	2.1272	2.1436	2.1416	7	5	3	0.21	0.00	0.00
27	2	4	1	2.1167	2.1055	2.1008	7	5	3	0.00	0.00	0.00
28	0	6	1	2.0706	2.0474	2.0483	3	5	3	0.00	0.00	0.36
29	-4	2	2	1.9803	2.0036	2.0214	4	5	2	0.18	0.27	0.39
30	2	2	2	1.9665	1.9803	1.9585	4	6	2	0.21	0.15	0.00
31	-4	0	3	1.9194	1.9240	1.9156	4	5	3	0.00	0.00	0.00
32	2	6	0	1.8864	1.8769	1.8711	3	4	3	0.00	0.00	0.00
33	1	1	3	1.8525	1.8413	1.8420	4	6	3	0.00	0.39	0.00
34	4	2	0	1.8179	1.8302	1.8186	14	6	6	0.18	0.00	0.18
35	-2	6	2	1.8058	1.8186	1.8018	5	12	4	0.30	0.15	0.00
36	0	4	3	1.7892	1.7899	1.7905	16	15	10	0.21	0.27	0.18
37	2	4	2	1.7404	1.7367	1.7379	3	4	2	0.00	0.00	0.21
38	-1	1	4	1.7149	1.7143	1.7215	4	5	3	0.00	0.00	0.00
39	-3	5	3	1.6721	1.6721	1.6716	5	6	3	0.24	0.18	0.00
40	0	8	0	1.6253	1.6593	1.6221	4	4	4	0.00	0.00	0.18
41	0	2	4	1.5609	1.5604	1.5604	4	4	3	0.00	0.00	0.00
42	2	2	3	1.5420	1.5420	1.5420	6	8	2	0.18	0.18	0.18
43	2	8	0	1.4934	1.4939	1.4891	8	8	4	0.24	0.24	0.18

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(沢、劉、采山、河野)

ここで、 λ は波長 (\AA)、 d は面間隔 (\AA) および θ は回折角度 ($^\circ$) である。

この回折角度 ($20\sim 90^\circ$) 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、($6.5\sim 1.4\text{\AA}$) である。この上 (B 1)、中 (B 2) および下 (B 3) 層部が、共に、面間隔が一致している面指数は、(223)面のみである (**Table 1**)。また、この上 (B 1) と中 (B 2) 層部が、共に、面間隔が一致している面指数は、(-201)面、(-332)面および (-353)面の3つの面指数である。この中 (B 2) および下 (B 3) 層部が、共に、面間隔が一致している面指数は、(020)面、(-131)面、(-220)面、(-202)面、(040)面、(-132)面および (024)面の7つの面指数である。この上 (B 1) と下 (B 3) 層部が、共に、面間隔が一致している面指数は、(310)面および (-331)面の2つの面指数である。これは、上層部と下層部の含有率が少し異なっているからである。この面指数は格子定数の変化に影響がないことが分かった (**Table 1**と**Fig. 2~4**)。

したがって、上 (B 1) から下 (B 3) 層部への変化するにつれ、面間隔が大きくなっている面指数は、(002)面、(-112)面、(-220)面、(-202)面、(040)面、(002)面、(-132)面、(112)面、(-332)面、(060)面および(043)面の11の面指数である。この11個の面指数は格子定数のC軸変化に大きく影響する。また、上 (B 1) から下 (B 3) 層部への変化するにつれ、面間隔が小さくなっている面指数は、(-111)面、(-201)面、(-131)面、(241)面、(260)面、(-114)面および (024)面の7つの面指数である。この7個の面指数は格子定数のC軸変化に大きく影響する (**Table 1**)。特に、後者の面指数と面間隔に依存度が大きくなっている。この現象は年代測定値と重量百分率にも相関性があると確認されたのである。

相対強度が10%以上になっているのは、**Fig. 2**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。上層部では、(020)面、(130)面、(-112)面、(-220)面、(-202)面、(040)面、(002)面、(031)面、(041)面、(022)面、(112)面、(060)面、(420)面および (043)面の14個の面指数である (**Table 1**と**Fig. 2**)。中層部では、(020)面、(-201)面、(130)面、(-112)面、(-220)面、(-202)面、(040)面、(002)面、(031)面、(041)面、(-241)面、(112)

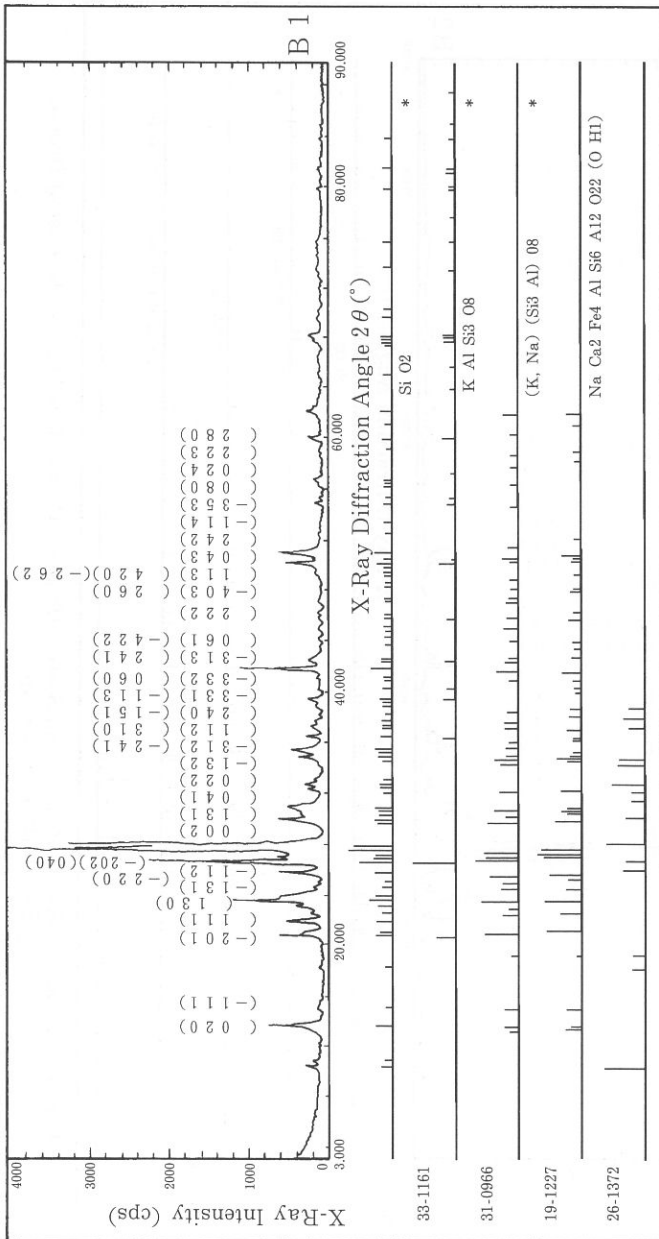


Fig. 2 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Upper Area (B1) on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

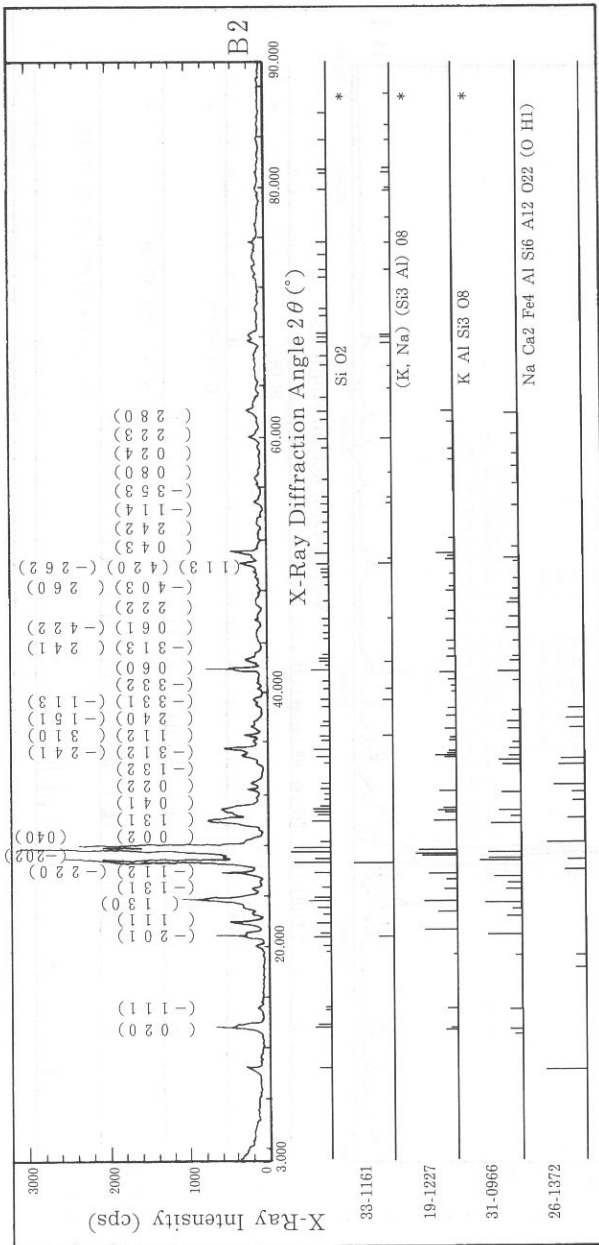


Fig. 3 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Middle Area (B2) on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

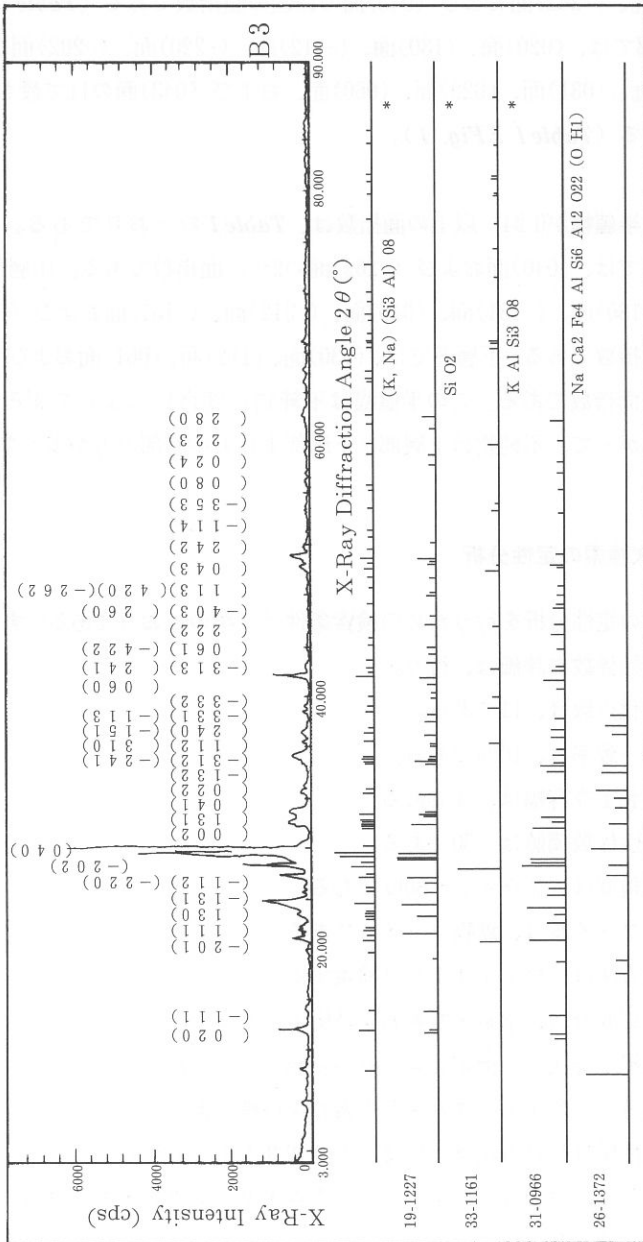


Fig. 4 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Lower Area (B3) on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

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(沢、劉、采山、河野)

面、(060)面、(-262)面および(043)面の15個の面指数である (*Table 1* と *Fig. 3*)。下層部では、(020)面、(130)面、(-112)面、(-220)面、(-202)面、(040)面、(002)面、(031)面、(022)面、(060)面、および(043)面の11で最も少ない面指数である (*Table 1* と *Fig. 4*)。

さらに、半値幅が 0.24° 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、(040)面および(-262)面の2つの面指数である。中層部では、(111)面、(130)面、(-131)面、(040)面、(-312)面、(-151)面および(-331)面の7つの面指数である。下層部では、(130)面、(112)面、(061)面および(-422)面の4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、不純物は上層部・下層部よりも中層部の方が多くなっている。

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、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 不確定成分は、水素・酸素および炭素である。
- ⑩ 元素指定方法は、指定元素のみから成るものである。
- ⑪ 主成分は、アルミニウム・ケイ素および鉄である。
- ⑫ 信頼性係数計算方法は、角度および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・チタンおよび燐である。

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56号の自動定性オーダー分析によると⁴⁾、次のとおりである。すなわち、

上層部(B1)では、

Na₂O(6.70), Al₂O₃(13.00), SiO₂(66.00), P₂O₅(0.03), SO₃(0.02),
K₂O(5.20), CaO(0.84), TiO₂(0.40), MnO(0.20), Fe₂O₃(6.30),
NiO(0.04), ZnO(0.04), Rb₂O(0.03), Y₂O₃(0.12) およびZrO₂(0.20)の
15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、No.33-1161のSiO₂という石英(QUARTZ, Low)の六方晶系、No.31-0966のKAlSi₃O₈という正長石(Orthoclase)の単斜晶系およびNo.19-1227の(K,Na)(Si₃Al)O₈という長石(Sanidine)の単斜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JCPDSのNo.31-0966を引用した。

中層部(B2)では、

Na₂O(6.80), Al₂O₃(14.00), SiO₂(66.00), P₂O₅(0.03), SO₃(0.02),
K₂O(5.20), CaO(0.76), TiO₂(0.42), MnO(0.22), Fe₂O₃(6.60),
NiO(0.04), CuO(0.01), ZnO(0.03), Ga₂O₃(0.01), Rb₂O(0.03)
Y₂O₃(0.01), ZrO₂(0.19) およびNb₂O₅(0.02)の18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における中側のJCPDS物質の番号が考えられる。すなわち、No.33-1161のSiO₂という石英(QUARTZ, Low)の六方晶系、No.19-1227の(K,Ni)(Si₃Al)O₈という長石(Sanidine)の単斜晶系およびNo.31-0966のKAlSi₃O₈という正長石(Orthoclase)の単斜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JCPDSのNo.31-0966を引

Table 2 The Chemical Formula, JCPDS Number and Crystal Structure for Qualitative Analysis of 2nd Search-Match in Upper Area (B1), Middle Area (B2) and Lower Area (B3)

Upper Area (B1)		Middle Area (B2)		Lower Area (B3)	
Chemical Formula	JCPDS No.	Chemical Formula	JCPDS No.	Chemical Formula	JCPDS No.
SiO ₂ Quartz	33-1161 Hexagonal	SiO ₂ Quartz	33-1161 Hexagonal	(K,Na)(Si ₃ Al)O ₈ Sanidine	19-1227 Monoclinic
KAlSi ₃ O ₈ Orthoclase	31-0966 Monoclinic	(K,Na)(Si ₃ Al)O ₈ Sanidine	19-1227 Monoclinic	SiO ₂ Quartz	33-1161 Hexagonal
(K,Na)(Si ₃ Al)O ₈ Sanidine	19-1227 Monoclinic	KAlSi ₃ O ₈ Orthoclase	31-0966 Monoclinic	KAlSi ₃ O ₈ Orthoclase	31-0966 Monoclinic
NaCa ₂ Fe ₄ AlSi ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂ Ferro-pargasite	26-1372	NaCa ₂ Fe ₄ AlSi ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂ Ferro-pargasite	26-1372	NaCa ₂ Fe ₄ AlSi ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂ Ferro-pargasite	26-1372
LiTiS ₂ H ₂ O	39-0492	LiTiS ₂ H ₂ O	39-0492	LiTiS ₂ H ₂ O	39-0492

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(沢、劉、采山、河野)用した。

下層部 (B3) では、

Na₂O(6.50), MgO(0.15), Al₂O₃(15.00), SiO₂ (65.00), P₂O₅ (0.07), SO₃ (0.02), K₂O (5.70), CaO (1.00), TiO₂ (0.51), MnO(0.17), Fe₂O₃(5.80), NiO (0.04), CuO (0.01), ZnO (0.02), Rb₂O(0.02) Y₂O₃ (0.01), ZrO₂ (0.12) および Nb₂O₅(0.02) の18成分である。

このサンプルに近い成分は、**Table 2** と **Fig. 4** における右側の JCPDS 物質の番号が考えられる。No.19-1227の (K,Na)(Si₃Al)O₈という長石 (Sanidine) の単斜晶系、No.33-1161のSiO₂という石英 (QUARTZ) の六方晶系およびNo.31-0966の KAlSi₃O₈という正長石 (Orthoclase) の単斜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 JCPDS のNo.31-0966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。

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

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^{9~10)}。

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

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(沢、劉、采山、河野)

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, β を次のように連立させて求める。(*)
 A, B, C は正の実数、 $\pi/2 < \beta < \pi$ とする。

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

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

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

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

3.2.1 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。

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

3.2.2 軸角(β)の求め方

X_1 と X_3 は正(3)と(5)だから、この式(3)と(5)や条件(*)より

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

が得られる。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。

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

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(沢、劉、采山、河野)

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、 $\pi/2 < \beta < \pi$ の範囲で求まる。

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

3.3.3 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。

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

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。

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

3.3.4 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。

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

したがって、条件(*)から格子定数Cは、式(16)のように求まる。

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

3.3.5 手計算による連立方程式の解法(クラメールの公式)

面間隔(d)から $1/d(hkl)^2 = \mu$ 、面指数(hkl)から $h^2 = \alpha$ 、 $k^2 = \beta$ 、 $l^2 =$

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(沢、劉、采山、河野)

γ 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。

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

この式 (17) に測定値を入れて具体化すれば、次式 (18) のようになる。

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1458 & 1458 & 614 & -608 \\ 1458 & 17042 & 990 & -440 \\ 614 & 990 & 1282 & -374 \\ -608 & -440 & -374 & 614 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (18)$$

$$= 15\ 321\ 556\ 995\ 696$$

まず、式 (3) の X_1 を求めるクラームルの公式は、式 (19) のようになる。

$$X_1 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta \\ \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta \\ \Sigma \gamma \mu & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta \\ \Sigma \delta \mu & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (19)$$

この式 (19) を上層部の値に適用すれば式 (20) は、

$$X_1 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 37.892 & 1458 & 614 & -608 \\ 142.243 & 17042 & 990 & -440 \\ 40.814 & 990 & 1282 & -374 \\ -11.147 & -440 & -374 & 614 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (20)$$

$$= 0.015\ 919\ 893$$

のようになる。式 (20) を $X_1(B_1)$ の上層部とする。同様な方法で式 (20) におけ

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(沢、劉、采山、河野)

る中層部の値 $\Sigma \alpha \mu = 37.446$ 、 $\Sigma \beta \mu = 141.046$ 、 $\Sigma \gamma \mu = 40.651$ および $\Sigma \delta \mu = -10.928$ に置き換えると $X_1(B_2) = 0.015\ 602\ 939$ が求まる。また、式(20)における下層部の値は、 $\Sigma \alpha \mu = 37.735$ 、 $\Sigma \beta \mu = 142.891$ 、 $\Sigma \gamma \mu = 40.714$ および $\Sigma \delta \mu = -11.012$ に置き換えると $X_1(B_3) = 0.015\ 827\ 566$ が求まる。

式(4)の X_2 を求めるクラームルの公式は、式(21)のようになる。

$$X_2 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \gamma \mu & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \delta \mu & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (21)$$

この式(21)を上層部の値に適用すれば式(22)は、

$$X_2 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 1458 & 37.892 & 614 & -608 \\ 1458 & 142.243 & 990 & -440 \\ 614 & 40.814 & 1282 & -374 \\ -608 & -11.157 & -374 & 614 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (22)$$

$$= 0.007\ 988\ 312$$

のようになる。式(22)を $X_2(B_1)$ の上層部とする。同様な方法で式(22)における中層部の値 $\Sigma \alpha \mu = 37.446$ 、 $\Sigma \beta \mu = 141.046$ 、 $\Sigma \gamma \mu = 40.651$ および $\Sigma \delta \mu = -10.928$ に置き換えると $X_2(B_2) = 0.007\ 926\ 297$ が求まる。また、式(22)における下層部の値は、 $\Sigma \alpha \mu = 37.735$ 、 $\Sigma \beta \mu = 142.891$ 、 $\Sigma \gamma \mu = 40.714$ および $\Sigma \delta \mu = -11.012$ に置き換えると $X_2(B_3) = 0.008\ 033\ 282$ が求まる。

式(5)の X_3 を求めるクラームルの公式は、式(23)のようになる。

$$X_3 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \delta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta \delta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \delta \mu & \Sigma \gamma \delta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \mu & \Sigma \delta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (23)$$

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(沢、劉、采山、河野)

この式(23)を上層部の値に適用すれば式(24)は、

$$X_3 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 1458 & 1458 & 37.892 & -608 \\ 1458 & 17042 & 142.243 & -440 \\ 614 & 990 & 40.814 & -374 \\ -608 & -440 & -11.157 & 614 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (24)$$

$$= 0.024 \ 055 \ 128$$

のようになる。式(24)を $X_3(B_1)$ の上層部とする。同様な方法で式(24)における中層部の値 $\Sigma \alpha \mu = 37.446$ 、 $\Sigma \beta \mu = 141.046$ 、 $\Sigma \gamma \mu = 40.651$ および $\Sigma \delta \mu = -10.928$ に置き換えると $X_3(B_2) = 0.024 \ 080 \ 394$ が求まる。また、式(24)における下層部の値は、 $\Sigma \alpha \mu = 37.735$ 、 $\Sigma \beta \mu = 142.891$ 、 $\Sigma \gamma \mu = 40.714$ および $\Sigma \delta \mu = -11.012$ に置き換えると $X_3(B_3) = 0.024 \ 019 \ 492$ が求まる。

最後に、式(6)の X_4 の値を求めるクラームルの公式は式(25)のようになる。

$$X_4 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \delta \mu \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \delta \mu \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \delta \mu \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta \mu \end{vmatrix} \dots\dots\dots (25)$$

この式(25)を上層部の値に適用すれば式(26)は、

$$X_4 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 1458 & 1458 & 614 & 37.892 \\ 1458 & 17042 & 990 & 142.243 \\ 614 & 990 & 1282 & 40.814 \\ -608 & -440 & -374 & -11.157 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (26)$$

$$= -0.012 \ 503 \ 408$$

のようになる。式(26)を $X_4(B_1)$ の上層部とする。同様な方法で式(26)における中層部の値を $\Sigma \alpha \mu = 37.446$ 、 $\Sigma \beta \mu = 141.046$ 、 $\Sigma \gamma \mu = 40.651$ および $\Sigma \delta$

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(沢、劉、采山、河野)

$\mu = -10.928$ から $X_4(B_2) = -0.012\ 175\ 380$ が求まる。また、式(26)における下層部の値は、 $\Sigma \alpha \mu = 37.735$ 、 $\Sigma \beta \mu = 142.891$ 、 $\Sigma \gamma \mu = 40.714$ および $\Sigma \delta \mu = -11.012$ から $X_4(B_3) = -0.012\ 235\ 017$ が求まる。

3. 2. 1 上層部 (B 1) 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%) は、大阪経済法科大学論集56号よると⁴⁾、Table 3のとおりである。すなわち、

Na_2O (5.6883), MgO (0.057), Al_2O_3 (12.900), SiO_2 (66.420), P_2O_5 (0.016), K_2O (4.952), CaO (0.237), TiO_2 (0.371), MnO (0.161) および Fe_2O_3 (5.882) などの成分である。

格子定数Aは、式(14)から式(27)のように求められる。

$$A = 2 \sqrt{0.0241920 / (4 * 0.0174080 * 0.0241920 - 0.0180440^2)} \dots\dots\dots (27)$$

$$= 8.4385 \text{ \AA}$$

格子定数Bは、式(7)から式(28)のように求められる。

$$B = \sqrt{1 / 0.0059182} \dots\dots\dots (28)$$

$$= 12.9989 \text{ \AA}$$

格子定数Cは、式(16)から式(29)のように求められる。

$$C = 2 \sqrt{0.0174080 / (4 * 0.0174080 * 0.0241920 - 0.0180440^2)} \dots\dots\dots (29)$$

$$= 7.1582 \text{ \AA}$$

軸角 (β) は、式(12)から式(30)のように求められる。

$$\beta = \cos^{-1} \left(-\frac{1}{2} \frac{0.0180440}{\sqrt{0.0174080 * 0.02419420}} \right) \dots\dots\dots (30)$$

$$= 116.08^\circ$$

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、回帰係数の標準誤差 (Table 3) は、 $X_1 : 0.0001310$ 、 $X_2 : 0.0000291$ 、 $X_3 : 0.0001154$

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(沢、劉、采山、河野)

Table 3 The Standard Error of Regression Coefficients for Upper Area (B1), Middle Area (B2) and Lower Area (B3)

Area	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
B1	0.0001310	0.0000291	0.0001154	0.0001940
B2	0.0001100	0.0000244	0.0000969	0.0001629
B3	0.0001030	0.0000229	0.0000908	0.0001527
Average	0.0001146	0.0000254	0.0001010	0.0001698

および X₄ : 0.0001940である。また、Brent 法に適用した初期ベクトル (Table 4) は、A₀=9.0000、B₀=10.0000、C₀=9.0000および β₀=1.5700である。T値 (Table 5) は、X₁ : 132.90、X₂ : 203.57、X₃ : 209.71および X₄ : 93.01である。決定係数 (Table 6) は0.99905、多重相関係数は0.99952、残差の標準誤差は0.0035981およびF値は13650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=8.4385 Å、B軸=12.9989 Å、C軸=7.1582 Åおよび軸角のβは116.08°であることが統計的に検証された。

3. 2. 2 中層部 (B 2) のグループ分析値と単斜晶系の格子定数

中層部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56号よると⁴⁾、Table 3のとおりである。すなわち、

Na₂O(6.103), MgO(0.058), Al₂O₃(13.170), SiO₂ (66.570), P₂O₅(0.022), K₂O (5.029), CaO (0.157), TiO₂ (0.382), MnO(0.181) およびFe₂O₃(6.208)などの成分である。

格子定数Aは、式(14)から式(27)のように求められる。

$$A = 2 \sqrt{0.0242460 / (4 * 0.0171610 * 0.0242460 - 0.0181220^2)} \dots\dots\dots (27)$$

$$= 8.5203 \text{ \AA}$$

格子定数Bは、式(7)から式(28)のように求められる。

$$B = \sqrt{1 / 0.0058680} \dots\dots\dots (28)$$

$$= 13.0543 \text{ \AA}$$

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(沢、劉、采山、河野)

Table 4 The Initial Vector for Upper Area (B1), Middle Area (B2) and Lower Area (B3)

Area	A ₀	B ₀	C ₀	β ₀
B1	9.0000	10.0000	9.0000	1.5700
B2	8.4368	12.9991	7.1574	2.0257
B3	8.5197	13.0543	7.1667	2.0309
Average	8.6522	12.0178	7.7747	1.8755

Table 5 The Computed T Values for Upper Area (B1), Middle Area (B2) and Lower Area (B3)

Area	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
B1	132.90	203.57	209.71	93.01
B2	156.05	240.41	250.34	111.26
B3	168.17	260.79	266.08	119.38
Average	152.37	167.07	242.04	107.88

格子定数Cは、式(16)から式(29)のように求められる。

$$C = 2 \sqrt{0.0171610 / (4 * 0.0171610 * 0.0242460 - 0.0181220^2)} \dots\dots\dots (29)$$

$$= 7.1682 \text{ \AA}$$

軸角(β)は、式(12)から式(30)のように求められる。

$$\beta = \cos^{-1} \left(-\frac{1}{2} \frac{0.0181220}{\sqrt{0.0171610 * 0.0242460}} \right) \dots\dots\dots (30)$$

$$= 116.37^\circ$$

B1と同様に、コンピュータによる数値計算では、回帰係数の標準誤差 (Table 3) は X₁ : 0.0001100、X₂ : 0.0000244、X₃ : 0.0000969 および X₄ : 0.0001629 である。また、Brent 法に適用した初期ベクトル (Table 4) は A₀ = 8.4368、B₀ = 12.9991、C₀ = 7.1574 および β₀ = 2.0257 である。T 値 (Table 5) は X₁ : 156.05、X₂ : 240.41、X₃ : 250.34 および X₄ : 111.26 である。決定係

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(沢、劉、采山、河野)

Table 6 The Coefficient of Determination, Multiple Correlation Coefficient, Standard Error of Dependent Variable and F-Value for Upper Area (B1), Middle Area (B2) and Lower Area (B3)

Area	Coefficient of Determination	Multiple Correlation Coefficient	STD. Error of Dependent Variable	F-Value
B1	0.99905	0.99952	0.0035981	13650.0
B2	0.99933	0.99966	0.0030209	19387.0
B3	0.99942	0.99971	0.0028324	22354.0
Average	0.99927	0.99963	0.0031505	

Table 7 The Lattice Constants (Å for A, B and C) and Lattice Angle (° for β) for Upper Area (B1), Middle Area (B2) and Lower Area (B3)

Area	A	B	C	β
B1	8.4385	12.9989	7.1582	116.08
B2	8.5203	13.0543	7.1682	116.37
B3	8.4813	12.9441	7.1850	116.45
Average	8.4800	12.9991	7.1705	116.30
31-0966	8.5560	12.9800	7.2050	116.01
19-1227	8.4270	13.0000	7.1680	116.10

数 (**Table 6**) は0.99931、多重相関係数は0.99966、残差の標準誤差は0.0030209 およびF値は19387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=8.5203 Å、B軸=13.0543 Å、C軸=7.1682 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。

3. 2. 3 下層部 (B3) 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%) は、大阪経済法科大学論集56号よると、**Table 3**のとおりである。すなわち、
 Na_2O (5.776), MgO (0.178), Al_2O_3 (14.580), SiO_2 (65.250), P_2O_5 (0.055),
 K_2O (5.545), CaO (0.355), TiO_2 (0.450), MnO (0.141) および Fe_2O_3 (5.394) などの成分である。

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(沢、劉、采山、河野)

格子定数Aは、式(14)から式(27)のように求められる。

$$A = 2 \sqrt{0.0241630 / (4 * 0.0173410 * 0.0241630 - 0.0180860^2)} \dots\dots\dots (27) \\ = 8.4813 \text{ \AA}$$

格子定数Bは、式(7)から式(28)のように求められる。

$$B = \sqrt{1 / 0.0059684} \dots\dots\dots (28) \\ = 12.9441 \text{ \AA}$$

格子定数Cは、式(16)から式(29)のように求められる。

$$C = 2 \sqrt{0.0173410 / (4 * 0.0173410 * 0.0241630 - 0.0180860^2)} \dots\dots\dots (29) \\ = 7.1850 \text{ \AA}$$

軸角(β)は、式(12)から式(30)のように求められる。

$$\beta = \cos^{-1} \left(- \frac{1}{2} \frac{0.0180860}{\sqrt{0.0173410 * 0.0241630}} \right) \dots\dots\dots (30) \\ = 116.45^\circ$$

B₁、B₂と同様、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X₁: 0.0001030、X₂: 0.0000229、X₃: 0.0000908およびX₄: 0.0001527である。また、Brent法に適用した初期ベクトル(**Table 4**)はA₀= 8.5197、B₀=13.0543、C₀=7.1667およびβ₀=2.0309である。T値(**Table 5**)はX₁: 168.17、X₂: 260.79、X₃: 266.08およびX₄: 119.38である。決定係数(**Table 6**)は0.99942、多重相関係数は0.99971、残差の標準誤差は0.0028324およびF値は22354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=8.4813 Å、B軸=12.9941 Å、C軸=7.1850 Åおよび軸角のβは116.45°であることが統計的に検証された。

ここで、格子定数のA軸は8.4385 Åから8.5203 Åまでの範囲で、その差は0.0818 Åである。格子定数のB軸は12.9441 Åから13.0543 Åまでの範囲で、そ

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(沢、劉、采山、河野)

の差は 0.1102 \AA である。格子定数のC軸は 7.1582 \AA から 7.1850 \AA までの範囲で、その差は 0.0268 \AA である。格子定数の軸角は 116.08° から 116.45° までの範囲で、その差は 0.37° である。一方、格子定数のC軸と軸角はB 1からB 3になるにつれ大きくなっていることが認められた。これは形成年代に相関性がカリウムのイオン半径、金属半径、共有結合半径および原子間距離に影響していることが考えられる¹⁰⁾。

4 おわりに

白頭山、天池瀑布の東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、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 2θ ($3 \sim 90^\circ$) の範囲において、それぞれ43個のピークをサーチし、これに対応した面間隔 (d)、X線強度値 (I)、半価幅 (Δ) および相対強度 (I/I_0) を求め、面指数 (hkl) を決定することができた。その結果、それぞれの特徴と相違点が明白になった。

(b) 二次検索の定性分析

白頭山、天池瀑布の東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、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 (B 1) では、このサンプルに近い成分の化学式と結晶構造は、No. 33-1161の SiO_2 という石英 (QUARTZ) の六方晶系、No.31-0966の KAlSi_3O_8 という正長石の単斜晶系およびNo.19-1227の $(\text{K},\text{Na})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ という長石の単斜晶系を含め6つの混晶に近いのである。

中層部 (B 2) では、このサンプルに近い成分の化学式と結晶構造は、No. 33-1161の SiO_2 という石英の六方晶系、No.19-1227の $(\text{K},\text{Na})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ という

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(沢、劉、采山、河野)

長石の単斜晶系およびNo.31-0966の $KAlSi_3O_8$ という正長石の単斜晶系を含め5つの混晶に近いのである。

下層部(B₃)では、このサンプルに近い成分の化学式と結晶構造は、No.19-1227の $(K,Na)(Si_3Al)O_8$ という長石の単斜晶系、No.33-1161の SiO_2 という石英の六方晶系およびNo.31-0966の $KAlSi_3O_8$ という正長石の単斜晶系を含め5つの混晶に近いのである。

(c) 結晶構造と格子定数

この溶岩のサンプルは、石英、長石および正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でもあることも判定できた¹⁰⁾。ここでは、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、

上層部では、格子定数はA軸=8.4385 Å、B軸=12.9989 Å、C軸=7.1582 Åおよび比角の β は116.08°である。

中層部では、格子定数はA軸=8.5203 Å、B軸=13.0543 Å、C軸=7.1682 Åおよび比角の β は116.37°である。

下層部では、格子定数はA軸=8.4813 Å、B軸=12.9941 Å、C軸=7.1850 Åおよび比角の β は116.45°である。

平均値では、格子定数はA軸=8.4800 Å、B軸=12.9991 Å、C軸=7.1705 Åおよび比角の β は116.30°である。

ここで、格子定数のA軸は8.4385 Åから8.5203 Åまでの範囲で、その差は0.0818 Åである。格子定数のB軸は12.9441 Åから13.0543 Åまでの範囲で、その差は0.1102 Åである。格子定数のC軸は7.1582 Åから7.1850 Åまでの範囲で、その差は0.0268 Åである。格子定数の軸角は116.08°から116.45 Åまでの範囲で、その差は0.37°である。

一方、この火砕流における上層部(B₁)より下層部(B₃)に変化するにつれ格子定数A軸、B軸、C軸および軸角は、それぞれ大きくなっている特徴

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(沢、劉、采山、河野)

の要因は、次のように要約できる。

① 格子定数A軸、B軸およびC軸の平均値は、JCPDSの31-0966や19-1227と比べると、その中間に存在し、極端な差異は認められなかった。

② 軸角(β)の平均値は、JCPDSの31-0966や19-1227と比べると、少し大きな角度であり、極端な差異は認められなかった。

③ 上層部より下層部に变化するにつれ年代測定値は古くなって、格子定数のC軸と軸角が大きくなり、その相関性が考えられる。

④ 蛍光X線分析によって得られた5 Wt%以上の重量百分率は、酸化ナトリウム、酸化アルミニウム、ケイ酸、酸化カリウムおよび酸化鉄などの5成分に影響がある。

⑤ 上層部より下層部に变化するにつれ重量含有率が增大する成分は、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、五酸化燐、酸化カリウムおよび酸化チタンなどの5成分に影響しているからである。

⑥ 上(B1)から下(B3)層部への変化するにつれ、面間隔が大きくなっている面指数は、(020)面、(-112)面、(-220)面、(-202)面、(040)面、(002)面、(-132)面、(112)面、(-332)面、(060)面および(043)面の11個の面指数である。この11個の面指数は格子定数の変化に大きく影響する。特に、後者の面指数と面間隔に依存度が大きくなっているからである。

⑦ カリウムのイオン半径、金属半径、共有結合半径および原子間距離はそれぞれが大きいため、格子定数のC軸と軸角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燮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、理学電機工業(株)閑歳浩平氏・(株)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

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(沢、劉、采山、河野) 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) 金景勲・片山佐一:「急冷法で作った $(\text{Bi}\cdot\text{Sb})_2(\text{Te}\cdot\text{Se})_3$ 系の格子定数と密度」*応用物理* 39 (1970) p.1028~1033
- (6) Kyong-Hun KIM・Saichi KATAYAMA「Lattice Constants and Densities of $(\text{Bi}\cdot\text{Sb})_2(\text{Te}\cdot\text{Se})_3$ Compound Prepared by the Annealing Technique」*Technology Report of Kansai University* 16 (1975) p.75~85
- (7) 金景勲・片山佐一:「化合物 $(\text{Bi}\cdot\text{Sb})_2(\text{Te}\cdot\text{Se})_3$ の原子パラメータと結合間隔」*応用物理* 40 (1971) p.55~61
- (8) 金景勲・片山佐一:「化合物 $(\text{Bi}\cdot\text{Sb})_2(\text{Te}\cdot\text{Se})_3$ の温度因子と性能指数」*応用物理* 40 (1971) p.1327~1333
- (9) 沢 勲:「THE FORTRAN」弘文社(1987)
- (10) 沢 勲・劉忠傑・河野久征:「白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩に関する六方晶系の格子定数」大阪経済法科大学論集 59 (1995) p.41~64

