

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

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

[*The Lattice Constants with Hexagonal 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 ($128^{\circ} 15' - 129^{\circ} 00'$), and between latitude S ($41^{\circ} 15' - 42^{\circ} 00'$) and N ($42^{\circ} 10' - 42^{\circ} 40'$).

The top of the cone is a crater with a diameter of 5km, which converged to form the lake (well-known as Heaven Lake or Peakdu-pool). At the northern end of Peakdu-pool, the outlet of the water (well-known as Heaven Waterfall) is in a height of 68m and a width of 25m.

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 hexagonal system. In the hexagonal system, it is found that the lattice constants A- and C-axis, and C/A ratio are,

$A=4.8699 \text{ \AA}$ and $C=5.3954 \text{ \AA}$, $C/A=1.1079$ in upper area,

$A=4.8817 \text{ \AA}$ and $C=5.4115 \text{ \AA}$, $C/A=1.1085$ in middle area,

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(沢、劉、河野)

$A=4.9196 \text{ \AA}$ and $C=5.4161 \text{ \AA}$, $C/A=1.1009$ in lower area, and
 $A=4.8904 \text{ \AA}$ and $C=5.4077 \text{ \AA}$, $C/A=1.1058$ in mean value, respectively.
(*The Review of Osaka University of Economics and Law*, vol 59 (1994), pp
41-64)

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 B ($128^{\circ} 15' - 129^{\circ} 00'$) 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¹⁻²⁾。

天池瀑布の物理・化学的性質は次のとおりである。瀑布全体の幅は25m、瀑布の高さは68m、天池の北側より天池瀑布間の距離は1.25km、岩石の成分はアルカリ粗面岩、生成の作用は氷河作用および床の成分は粗面安山岩とアルカリ粗面岩である²⁾。瀑布の光景は、絹の布地をたらしたと見える。水しぶきの舞い上がる景観は雄壮で、風の方向によって変化する落水が美しい色彩に輝き、人々の心をより強く感動させる。

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、 $A=4.8699 \text{ \AA}$ 、 $C=5.3954 \text{ \AA}$ および $C/A=1.1079$ であり、中層部では、 $A=4.8817 \text{ \AA}$ 、 $C=5.4115 \text{ \AA}$ および $C/A=1.1085$ であり、下層部では、 $A=4.9196 \text{ \AA}$ 、 $C=5.4161 \text{ \AA}$ および $C/A=1.1009$ であり、また、平均値では、 $A=4.8904 \text{ \AA}$ 、 $C=5.4077 \text{ \AA}$ および $C/A=1.1058$ である。これらは、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。

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。測定にはステンレス材マスクの測定試料径(30mm ϕ)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…… ($2\theta/\theta$)
- ⑦ 受光スリット…… (0.15mm)
- ⑧ サンプル幅…… (0.20°)
- ⑨ アタッチメント…… (標準試料ホルダー)
- ⑩ 走査速度…… ($4.00^\circ/\text{min}$)
- 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

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(沢、劉、河野)

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、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)}。

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

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、(4.3~1.18Å)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、(100)面、(101)面、(110)面、(102)面、(200)面、(112)面、(211)面、(212)面および(301)面の9個の面指数である(Table 1とFig. 2)。

中層部では、(100)面、(101)面、(110)面、(200)面、(112)面、(003)面、(211)面、および(301)面の8個で最も少ない面指数である(Table 1とFig. 3)。

下層部では、(100)面、(101)面、(110)面、(102)面、(200)面、(112)面、(003)面、(202)面、(210)面、(211)面、(113)面、(300)面、(212)面、(203)面、(301)面、(104)面および(302)面の17で最も多い面指数である(Table 1とFig. 4)。この3層部に共通して相対強度が10Wt%以上の面指数は、(100)面、(101)面、(110)面、(200)面、(112)面、(211)面および(301)面の7つである。

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、(100)面、(101)面、(211)面および(212)面の4つの面指数である。この4個の面指数は格子定数の変化に影響がない。それは、各面指数に対する面間隔が数万分の1オングストローム以下の範囲内であるからである。また、この上(B 1)、中(B 2)および下(B 3)層部が、共に、面間隔が一致しない面指数は、(200)面、(003)面、(113)面、(104)面および(302)

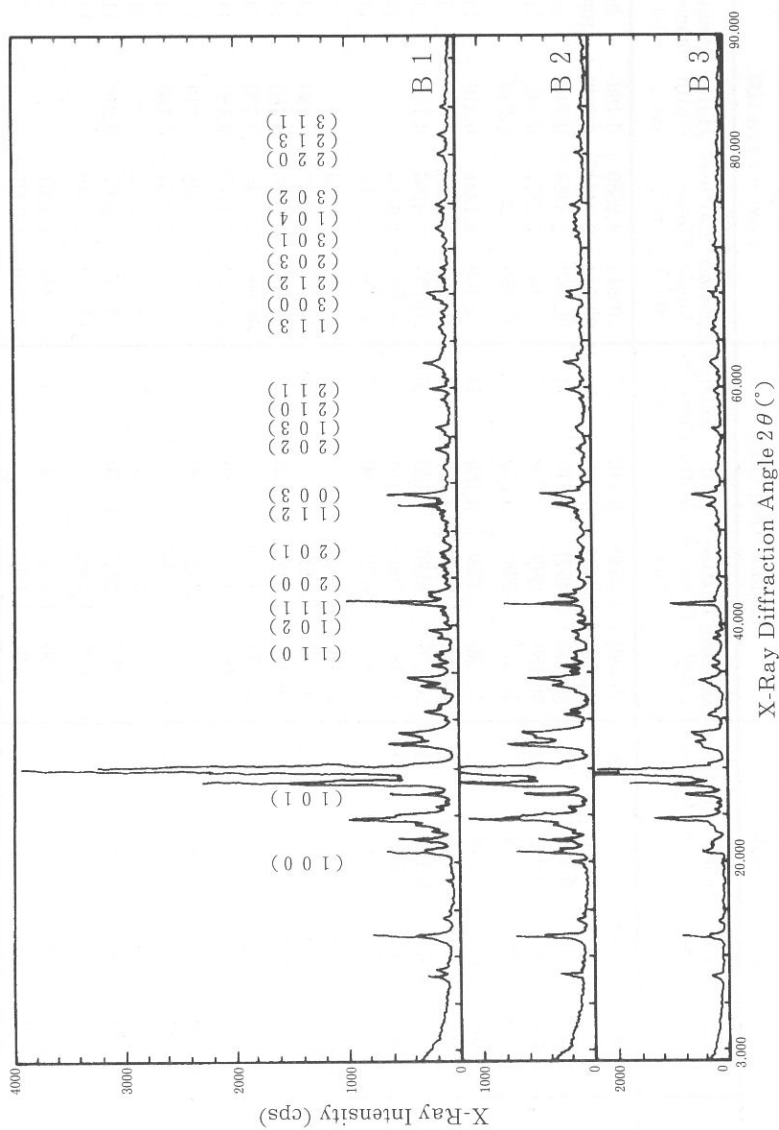


Fig. 1 The X-Ray Diffractograms of Upper Area (B1), Middle Area (B2) and Lower Area (B3) on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

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

Miller Index h k l	Upper Area (B1)				Middle Area (B2)				Lower Area (B3)			
	Diffraction Angle $2\theta (^{\circ})$	Lattice Distance $d(\text{\AA})$	Half-Width $\Delta (^{\circ})$	Relative Intensity I/I_0	Diffraction Angle $2\theta (^{\circ})$	Lattice Distance $d(\text{\AA})$	Half-Width $\Delta (^{\circ})$	Relative Intensity I/I_0	Diffraction Angle $2\theta (^{\circ})$	Lattice Distance $d(\text{\AA})$	Half-Width $\Delta (^{\circ})$	Relative Intensity I/I_0
1 0 0	20.860	4.2589	0.180	28	20.840	4.2589	0.210	27	20.840	4.2589	0.180	29
1 0 1	26.640	3.3434	0.210	100	26.640	3.3434	0.210	100	26.640	3.3434	0.210	100
1 1 0	36.560	2.4558	0.180	12	36.540	2.4571	0.210	11	36.560	2.4558	0.240	18
1 0 2	39.480	2.2806	0.210	12	39.480	2.2806	0.210	7	39.460	2.2817	0.240	11
1 1 1	40.300	2.2361	0.210	7	40.300	2.2361	0.270	5	40.280	2.2371	0.240	7
2 0 0	42.460	2.1272	0.210	12	42.420	2.1291	0.180	11	42.440	2.1281	0.210	14
2 0 1	45.780	1.9803	0.180	7	45.780	1.9803	0.150	7	46.320	1.9585	7
1 1 2	50.140	1.8179	0.180	24	50.120	1.8186	0.150	15	50.120	1.8186	0.180	21
0 0 3	50.500	1.8058	0.300	9	50.980	1.7899	0.270	18	50.620	1.8018	14
2 0 2	54.860	1.6721	0.240	9	54.860	1.6721	0.180	7	54.880	1.6716	11
1 0 3	55.340	1.6587	5	55.320	1.6593	5	56.240	1.6343	7
2 1 0	56.780	1.6200	0.210	9	56.780	1.6200	6	56.700	1.6221	0.180	14
2 1 1	59.940	1.5420	0.180	10	59.940	1.5420	0.180	10	59.940	1.5420	0.180	14
1 1 3	65.140	1.4309	7	63.140	1.4713	6	64.980	1.4340	0.180	14
3 0 0	67.400	1.3883	0.240	5	65.860	1.4170	0.300	6	65.820	1.4177	0.180	14
2 1 2	67.740	1.3821	0.180	10	67.740	1.3821	0.180	9	67.720	1.3825	0.210	11
2 0 3	67.960	1.3782	9	68.120	1.3754	9	68.120	1.3754	0.180	14
3 0 1	68.140	1.3750	0.210	12	68.320	1.3718	0.150	10	68.320	1.3718	11
1 0 4	73.720	1.2841	7	73.480	1.2877	0.270	6	72.240	1.3067	0.240	11
3 0 2	75.660	1.2559	0.210	7	75.640	1.2562	0.210	7	74.360	1.2746	11
2 2 0	79.880	1.1998	0.180	7	79.900	1.1996	0.180	6	77.840	1.2261	7
2 1 3	81.480	1.1803	0.210	7	81.440	1.1803	5	79.860	1.2001	7

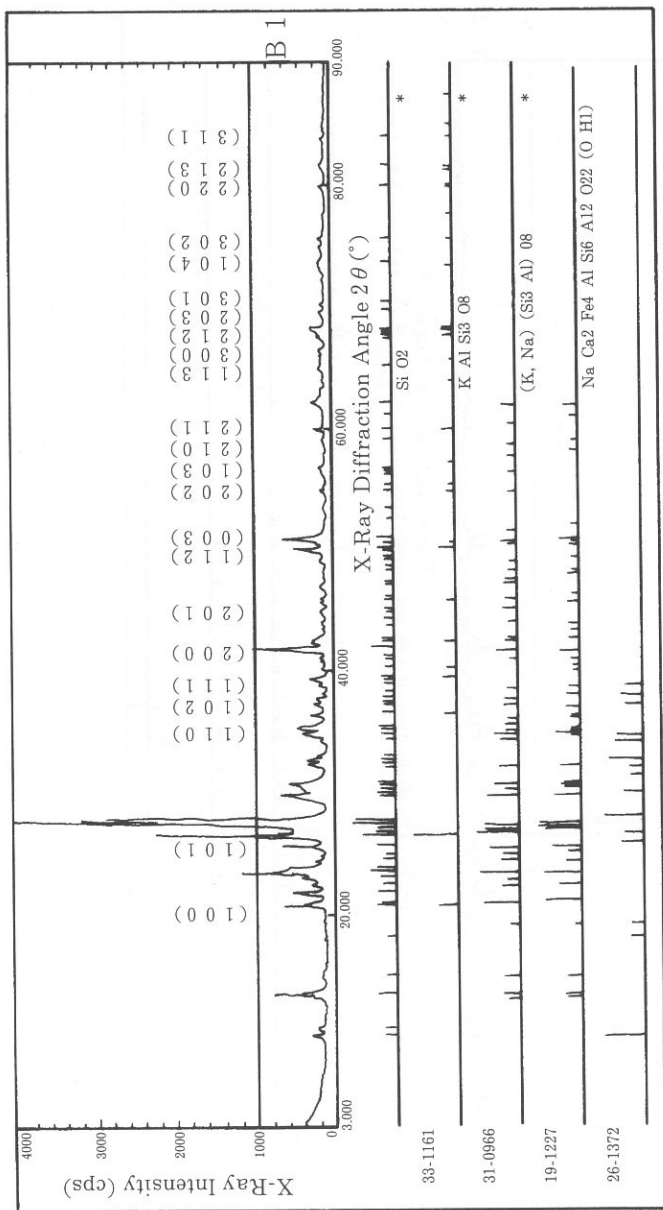


Fig. 2 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Upper Area (B1) on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

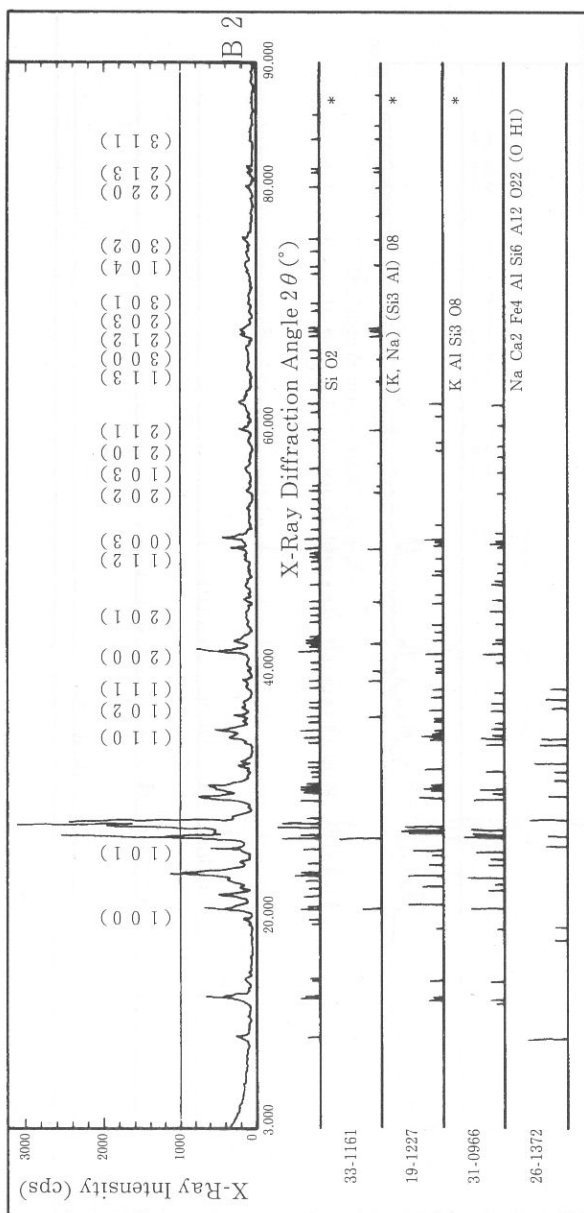


Fig. 3 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Middle Area (B2) on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

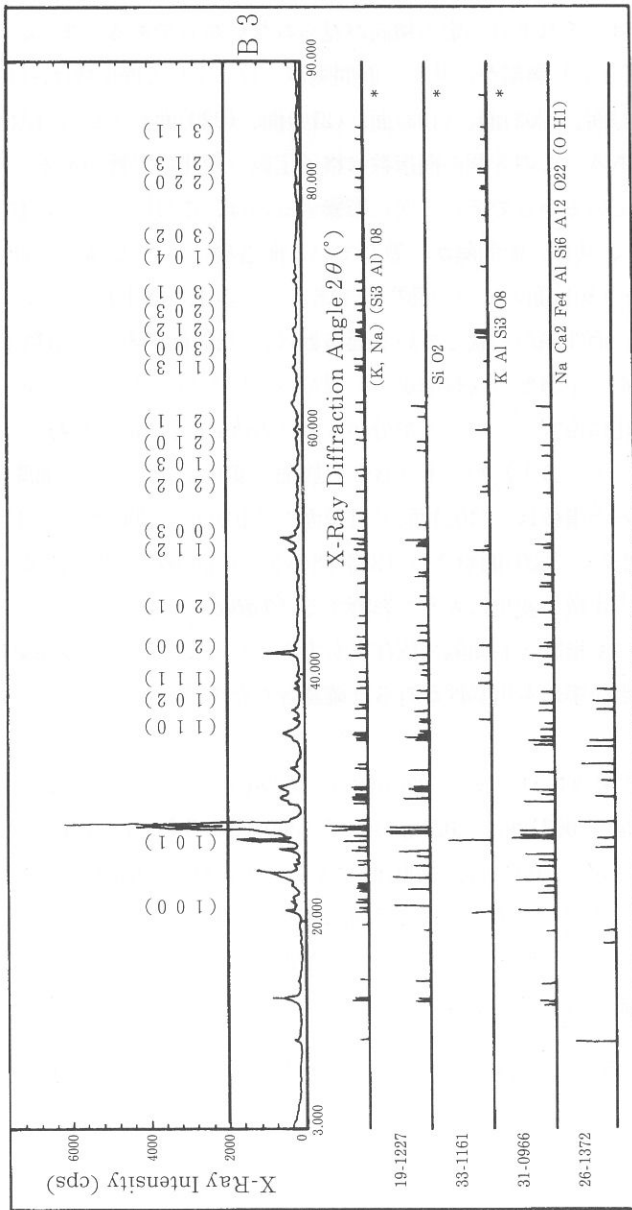


Fig. 4 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of Lower Area (B3) on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩に関する六方晶系の格子定数(沢、劉、河野)

面の5つの面指数である。この5個の面指数は格子定数の変化に影響がないのである。それは、それぞれ一定の傾向が見られないからである。また、この上(B1)と中(B2)層部が、共に、面間隔が一致している面指数は、(102)面、(111)面、(201)面、(202)面、(103)面、(210)面、(220)面および(213)面の8つの面指数である。この8個の面指数は格子定数の変化に影響がある。これは各層の面が似ているからである。次に影響するのは、この中(B2)および下(B3)層部が、共に、面間隔が一致している面指数は、(112)面、(300)面、(203)面および(301)面の4つの面指数である。この上(B1)と下(B3)層部が、共に、面間隔が一致している面指数は、(110)面のみの面指数である。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(B1)から下(B3)層部へ変化するにつれ、面間隔が大きくなっている面指数は、(102)面、(111)面、(210)面、(300)面、(212)面、(104)面、(302)面、(220)面および(213)面の9つの面指数である。この9個の面指数は格子定数の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有ると確認されたのである。

さらに、半値幅が 0.24 \AA 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、(003)面、(202)面および(300)面の3個の面指数である。中層部では、(111)面、(003)面、(300)面および(104)面の4個の面指数である。下層部では、(110)面、(102)面、(111)面および(104)面の4個の面指数である。この半値幅は不純物の度合いによって影響する。したがって、不純物は上層部より下層部の方が多くなっている。

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。

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(沢、劉、河野)

- 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、

Na_2O (6.70), Al_2O_3 (13.00), SiO_2 (66.00), P_2O_5 (0.03), SO_3 (0.02),
 K_2O (5.20), CaO (0.84), TiO_2 (0.40), MnO (0.20), Fe_2O_3 (6.30),
 NiO (0.04), ZnO (0.04), Rb_2O (0.03), Y_2O_3 (0.12) および ZrO_2 (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 SiO_2 という石英(QUARTZ, Low)の六方晶系、No.31-0966の KAlSi_3O_8 という正長石(Orthoclase)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(Sanidine)の単斜晶系などの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

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 ₁₆ Al ₁₃ O ₂₂ (OH) ₂ Ferro-pargasite	26-1372	NaCa ₂ Fe ₄ AlSi ₁₆ Al ₁₃ O ₂₂ (OH) ₂ Ferro-pargasite	26-1372	NaCa ₃ Fe ₄ AlSi ₁₆ Al ₁₃ 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
Fe ₃ , ₆ Fe ₉ (O,OH,Cl) ₉	13-0088				

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(沢、劉、河野)

造の面指数は JCPDS の No.33-1161 を引用した。

中層部 (B 2) では、

Na_2O (6.80), Al_2O_3 (14.00), SiO_2 (66.00), P_2O_5 (0.03), SO_3 (0.02),
 K_2O (5.20), CaO (0.76), TiO_2 (0.42), MnO (0.22), Fe_2O_3 (6.60),
 NiO (0.04), CnO (0.01), ZnO (0.03), Ga_2O_3 (0.01), Rb_2O (0.03)
 Y_2O_3 (0.01), ZrO_2 (0.19) および Nb_2O_5 (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 SiO_2 という石英 (QUARTZ, Low) の六方晶系、No.19-1227の (K,Nia)(Si_3Al) O_8 という長石 (Sanidine) の単斜晶系およびNo.31-0966の KAlSi_3O_8 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 JCPDS の No.33-1161を引用した。

下層部 (B 3) では、

Na_2O (6.50), MgO (0.15), Al_2O_3 (15.00), SiO_2 (65.00), P_2O_5 (0.07),
 SO_3 (0.02), K_2O (5.70), CaO (1.00), TiO_2 (0.51), MnO (0.17),
 Fe_2O_3 (5.80), NiO (0.04), CuO (0.01), ZnO (0.02), Rb_2O (0.02)
 Y_2O_3 (0.01), ZrO_2 (0.12) および Nb_2O_5 (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)(Si_3Al) O_8 という長石 (Sanidine) の単斜晶系、No.33-1161の SiO_2 という石英 (QUARTZ) の六方晶系およびNo. 31-0966の KAlSi_3O_8 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 JCPDS の No.33-1161を引用した。

3. 2 六方晶系の格子定数の決め方

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。

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

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(沢、劉、河野)

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 軸と C 軸の値は、コンピュータの FORTRAN 言語を用いて、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⁹⁻¹¹⁾。

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

式(3)の右辺の第 1 項と第 2 項で未知の部分をそれぞれ 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

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

が得られる。次に X 、 Y の最小 2 乗解を求めるため、正規方程式を作り、これをクラメルの公式で解く。簡単のため $\{1/d(hkl)^2 = m, (h^2+k^2+hk) = \alpha$ および $l^2 = \beta\}$ と置くと、正規方程式の係数から作られた行列式 Δ は

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum \alpha^2 & \sum \alpha \beta \\ \sum \beta \alpha & \sum \beta^2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 688 & 271 \\ 271 & 746 \end{vmatrix}$$

$$= (\sum \alpha m \times \sum \beta^2 - \sum \beta m \times \sum \alpha \beta) / \Delta \dots\dots\dots (8)$$

3. 2. 1 上層部 (B 1) のグループ分析値と六方晶系の格子定数

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、

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(沢、劉、河野)

Na₂O(5.688), MgO(0.057), Al₂O₃(12.900), SiO₂ (66.420), P₂O₅(0.016),
K₂O (4.952), CaO (0.237), TiO₂ (0.371), MnO(0.161) およびFe₂O₃(5.882)
などの成分である。

上層部 (B 1) における格子定数のA軸を求める。正規方程式を解くのにクラメル公式を適用すると

$$X = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha m & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \beta m & \Sigma \beta^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 47.990 & 271 \\ 40.863 & 746 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha m \times \Sigma \beta^2 - \Sigma \beta m \times \Sigma \alpha \beta) / \Delta \dots\dots\dots (8)$$

$$= 0.0562216。$$

このX=0.0562216の値を式(4)に代入すればAが得られる。すなわち、

$$A^2 = 4 / 3 X = 4 / 0.1686648。 \dots\dots\dots (9)$$

したがって、格子定数のA軸は4.8699 (Å) となる。

上層部 (B 1) における格子定数のC軸を求めるため、同様にして、

$$Y = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \beta \alpha & \Sigma \beta m \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 688 & 47.990 \\ 271 & 40.863 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha^2 \times \Sigma \beta m - \Sigma \beta \alpha \times \Sigma \alpha m) / \Delta \dots\dots\dots (10)$$

$$= 0.0343524。$$

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。

$$C = \sqrt{1/Y} = 5.3954 (\text{Å})。 \dots\dots\dots (11)$$

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、1.1079である (Table 3)。文献中のα-石英の格子定数は、A=4.903~4.913 ÅおよびC=5.393~5.405 Åの範囲に含まれていることが多く、また、格子定数の軸比

Table. 3 The Quantitative Analysis using XRF, Lattice Constants and Lattice Ratio for Upper Area (B1), Middle area (B2) and Lower Area (B3)

	Component	Upper Area	Middle Area	Lower Area	Average	
Composition (Wt%)	Na ₂ O	5.688	6.103	5.776	5.856	△
	MgO	0.057	0.058	0.178	0.098	↗
	Al ₂ O ₃	12.900	13.170	14.580	13.550	↗
	SiO ₂	66.420	66.570	65.250	66.080	△
	P ₂ O ₅	0.016	0.022	0.055	0.031	↗
	K ₂ O	4.952	5.029	5.545	5.176	↗
	CaO	0.237	0.157	0.355	0.250	▽
	TiO	0.371	0.382	0.450	0.401	↗
	MnO	0.161	0.181	0.141	0.161	△
	Fe ₂ O ₃	5.882	6.208	5.394	5.828	△
	TOTAL	96.684	97.880	97.724	97.431	△
Lattice Constants	a(Å)	4.8699	4.8817	4.9196	4.8904	↗
	C(Å)	5.3954	5.4115	5.4161	5.4077	↗
	C/a	1.1079	1.1085	1.1009	1.1058	△

(C/A) は、1.08から1.11までの範囲である。一般の石英とこの火砕流とを比較すれば、上層部の格子定数のA軸とC値および軸比は、共に小さい方になっている。

3. 2. 2 中層部 (B 2) のグループ分析値と六方晶系の格子定数

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。

中層部 (B 2) における格子定数のA軸を求める。B 1の場合と同様に、

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(沢、劉、河野)

$$X = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha m & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \beta m & \Sigma \beta^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 47.748 & 271 \\ 40.637 & 746 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha m \times \Sigma \beta^2 - \Sigma \beta m \times \Sigma \alpha \beta) / \Delta \dots\dots\dots (12)$$

$$= 0.0559504。$$

この $X=0.0559504$ の値を式(4)に代入して A を得る。すなわち、

$$A^2 = 4 / 3 X = 4 / 0.1678512。 \dots\dots\dots (13)$$

したがって、格子定数の A 軸は $4.8817 (\text{\AA})$ となる。

中層部 (B 2) における格子定数の C 軸を求める。同様にして、

$$Y = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha m \\ \Sigma \beta \alpha & \Sigma \beta m \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 688 & 47.748 \\ 271 & 40.637 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha^2 \times \Sigma \beta m - \Sigma \beta \alpha \times \Sigma \alpha m) / \Delta \dots\dots\dots (14)$$

$$= 0.0341480。$$

式(14)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。

$$C = \sqrt{1/Y} = 5.4115 (\text{\AA})。$$

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、1.1085 である (Table 3)。文献中の α -石英の格子定数は、 $A=4.4903\sim 4.913 \text{\AA}$ および $C=5.393\sim 5.405 \text{\AA}$ の範囲に含まれていることが多く、また、格子定数の軸比 (C/A) は、1.108 から 1.11 までの範囲である。一般の石英とこの火砕流と比較すれば、中層部の格子定数の A 値は小さくなり、 C 軸と軸比は大きい方になっている。

3. 2. 3 下層部 (B 3) のグループ分析値と六方晶系の格子定数

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、

Na₂O(5.776), MgO(0.178), Al₂O₃(14.580), SiO₂ (65.250), P₂O₅(0.055), K₂O (5.545), CaO (0.355), TiO₂ (0.450), MnO(0.141) およびFe₂O₃(5.394) などの成分である。

下層部 (B 3) における格子定数のA軸を求める。B 1 およびB 2 の場合と同様に、

$$X = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha m & \Sigma \alpha \beta \\ \Sigma \beta m & \Sigma \beta^2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 47.142 & 271 \\ 40.361 & 746 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha m \times \Sigma \beta^2 - \Sigma \beta m \times \Sigma \alpha \beta) / \Delta \dots\dots\dots (15)$$

$$= 0.0550925。$$

この X=0.0550925 の値を式(14)に代入して、

$$A^2 = 4 / 3 X = 4 / 0.1652777。 \dots\dots\dots (16)$$

したがって、格子定数のA軸は4.9195 (Å) となる。

下層部 (B 3) における格子定数のC軸を求めるため。同様にして、

$$Y = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha m \\ \Sigma \beta \alpha & \Sigma \beta m \end{vmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} 688 & 47.142 \\ 271 & 40.361 \end{vmatrix}$$

$$= (\Sigma \alpha^2 \times \Sigma \beta m - \Sigma \beta \alpha \times \Sigma \alpha m) / \Delta \dots\dots\dots (17)$$

$$= 0.0340896。$$

式(17)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。

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(沢、劉、河野)

$$C = \sqrt{1/Y} = 5.4161 (\text{\AA}).$$

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、1.1009である(**Table 3**)。文献中の α -石英の格子定数は、 $A=4.903\sim 4.913 \text{\AA}$ および $C=5.393\sim 5.405 \text{\AA}$ の範囲に含まれていることが多く、また、格子定数の軸比(C/A)は、1.08から1.11までの範囲である。一般の石英とこの火砕流と比較すれば、中層部の格子定数のA軸とC軸および軸比は共に大きい方になっている。

格子定数のA軸は 0.0497\AA の範囲、C軸は 0.0207\AA の範囲内に変化している。これは、重量百分率は4.952Wt%から5.545Wt%までの0.593Wt%の範囲内で変化しているからである。すなわち、各層の成分は、約20種類の元素によって構成されているために、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¹²⁻¹⁵⁾、各元素間の比較を行うために、小さい値から大きい値の順にしたがって述べることができる(**Table 4**)。

金属半径については、**Table 4**においてMn($1.12\sim 1.30 \text{\AA}$)、Fe($1.24\sim 1.27 \text{\AA}$)、Al(1.43\AA)、Ti($1.45\sim 1.46 \text{\AA}$)、Mg(1.60\AA)、Na($1.86\sim 1.92 \text{\AA}$)、Ca(1.97\AA)、K($2.31\sim 2.36 \text{\AA}$) およびSi(2.35\AA) の順である。ここで、カリウムの金属半径は最も大きい値である。

共有結合半径については、**Table 4**においてP($1.04\sim 1.10 \text{\AA}$)、Si(1.17\AA)、Mn(1.17\AA)、Fe(1.17\AA)、Al($1.25\sim 1.26 \text{\AA}$)、Ti(1.32\AA)、Mg($1.36\sim 1.38 \text{\AA}$)、Na($1.54\sim 1.57 \text{\AA}$)、Ca(1.74\AA) およびK(2.03\AA) の順である。ここで、カリウムの共有結合半径は最も大きい値である。

原子間距離については、**Table 4**においてP(2.18\AA)、Mn($2.24\sim 2.96 \text{\AA}$)、Si(2.35\AA)、Fe($2.48\sim 2.57 \text{\AA}$)、Al(2.86\AA)、Ti($2.91\sim 2.95 \text{\AA}$)、Mg($3.19\sim 3.20 \text{\AA}$)、Na(3.71\AA)、Ca($3.94\sim 3.99 \text{\AA}$) およびK(4.63\AA) の順である。ここで、カリウムの原子間距離は最も大きい値である。

したがって、格子定数は、カリウム重量百分率や面間隔の変化に対して、ま

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(沢、劉、河野)

Table. 4 The Ionic Radius, Metallic Bond Radius, Interatomic Distance, Interatomic Distance, Crystal System and Lattice Constants for the Elements

Name	Ionic Radius (Å)	Metallic Bond Radius (Å)	Covalent Bond Radius (Å)	Interatomic Distance (Å)	Crystal system	Lattice Constants			Boiling Point (°C)	Melting Point (°C)
						A (Å)	C (Å)	C/A		
Na(Sodium)	1+(0.95~0.99)	1.86~1.92	1.54~1.57	3.71	体心立方格子 六方格子	4.300			883~890	98
Mg(Magnesium)	2+(0.56~0.78)	1.60	1.36~1.38	3.19~3.20	稠密六方格子	3.767	6.154	1.634		
Al(Aluminium)	3+(0.45~0.62)	1.43	1.25~1.26	2.86	面心立方格子	3.209	5.210	1.593	1090~1120	649~650
Si(Silicon)	4+(0.38~0.53) 4-(1.98~2.12)	2.35	1.17	2.35	ダイヤモンド格子	4.049			2450~2470	659~660
P(Phosphorus)	5+(0.34~0.47) 3+(0.42~0.44) 3-(1.86~2.12)		1.04~1.10	2.18	立方格子	7.331			208~280	44
K(Potassium)	1+(1.33)	2.31~2.36	2.03	4.63	体心立方格子	5.200			766~774	63
Ca(Calcium)	2+(0.94~1.06)	1.97	1.74	3.94~3.99	面心立方格子 体心立方格子	5.560			1480~1482	839~851
Ti(Titanium)	4+(0.60~0.69) 3+(0.69~0.77) 2+(0.78~0.99)	1.45~1.46	1.32	2.91~2.95	稠密六方格子	2.950	4.686	1.558	3300	1660~1680
Mn(Manganese)	7+(0.46~0.55) 4+(0.50~0.60) 3+(0.62~0.70) 2+(0.80~0.91)	1.12~1.30	1.17	2.24~2.96	体心立方格子 面心立方格子 体心立方格子	8.894			1960~2050	1240~1244
Fe(Iron)	8+(0.42) 3+(0.60~0.73) 2+(0.74~0.83)	1.24~1.27	1.17	2.48~2.57	稠密立方格子 面心立方格子	2.866			2750~2900	1539~1540

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(沢、劉、河野)

たは、イオン半径、金属半径、共有結合半径および原子間距離などによって明白に認められた。

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22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、次のとおりである。

上層部 (B1) 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つがある。

中層部 (B2) 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つがある。

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.

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(沢、劉、河野)

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つがある。

(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であることも判定できた。それは、ナトリウム・マグネシウム・チタンおよびマンガンに属するの六方格子の結晶系であるからである。

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、

上層部では、格子定数 $A = 4.8699$ (Å) と $C = 5.3954$ (Å) で、さらに、軸比 (C/A) は、1.1079である。

中層部では、格子定数 $A = 4.8817$ (Å) と $C = 5.4115$ (Å) で、さらに、軸比は (C/A) 1.1085である。

下層部では、格子定数 $A = 4.9196$ (Å) と $C = 5.4161$ (Å) で、さらに、軸比は (C/A) 1.1009である。

一方、この火砕流における上層部より下層部に变化するにつれ格子定数A軸、C軸および軸率 C/A は、それぞれ大きくなっている特徴の要因は、次のように要約できる。

① 格子定数Aの平均値は $=4.8904$ (Å) で一般の石英と比べて短く、その範囲は 0.0497 Å 以内である。格子定数Cの平均値は 5.4077 (Å) で一般の石英に比べて長く、その範囲は 0.0207 Å 以内である。

② 軸比 (C/A) の平均値は1.1058で一般の石英に比べると中間値よりも長く、その範囲は 0.0207 Å 以内である。

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、格子定数との相関性がある。

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

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(沢、劉、河野)

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の5成分に影響がある。

⑤ 上層部より下層部に変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、五酸化リン、酸化カリウムおよび酸化チタンの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、(102)面、(111)面、(210)面、(300)面、(212)面、(104)面、(302)面、(220)面および(213)面の9つの面指数である。この9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いになっていることが明白である。

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)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)の関係各位に深く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

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(沢、劉、河野)

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：「ザ・パソコン PC-9801」大阪経済法科大学出版部 (1988)
- (11) 沢勲・富川国広：「THE BASIC」弘文社 (1987)
- (12) ポーリング著・小泉正夫訳：「化学結合論」改訂第6版 共立出版 (1966)
- (13) ゲ・ヴェ・サムソノフ監修：「データブック元素の物理的性質」日・ソ通信社 (1979)
- (14) 久保亮五他：「岩波理化学辞典」第4版 岩波書店 (1993)
- (15) 理学電機：「X線分析の手引・X線分析データ集」改訂第4版 理学電機図書出版社 (1966)