

白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析

沢	勲	<i>Isao</i>	<i>SAWA</i>
劉	忠傑	<i>Zhong-Jie</i>	<i>LIU</i>
林	哲浩	<i>Zhe-Hao</i>	<i>LIN</i>
河	野久征	<i>Hisayuki</i>	<i>KOHNO</i>

[*A Quantitative Analysis 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.

The quantitative analysis using XRF of volcanic rock samples on the east of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group was performed. The major chemical components by group analysis are as follows;

(1)Na₂O (5.86Wt%) (2)MgO (0.10Wt%) (3)Al₂O₃ (13.55Wt%)
(4)SiO₂ (66.08Wt%) (5)P₂O₅ (0.03Wt%) (6)K₂O (5.18Wt%)
(7)CaO (0.25Wt%) (8)TiO₂ (0.40Wt%) (9)MnO (0.16Wt%) and
(10)Fe₂O₃ (5.83Wt%)

The order analysis and the group analysis data compare the relation within the age of the formation and the crystal structure (mixed Crystal of hexagonal and monoclinic system) in volcanic rock.

(*The Review of Osaka University of Economics and Law*, 56 (1994)
pp.45-68)

1 はじめに

白頭山は、山形が蓮の花のような形であり、約20個の峰が多いという特徴がある。また、山頂が、灰白色および淡い黄色の火山粉末でおおわれ、四季を通して積雪していることから「白頭山」と呼ばれている。このほか古来からの名称として、「不咸山」・「太白山」・「徒白山」・「長白山」および「老白山」等がある。白頭山の神秘的な景観は、人びとの心を奪い、文学者や芸術家によって多くの貴重な作品が創作されている¹⁻³⁾。

白頭山の地理的位置は、北緯はS (41° 15' ~42° 00') から N (42° 10' ~42° 40') までであり、また、東経はW (127° 15' ~128° 00') から E (128° 15' ~129° 00') までである。白頭山の中心に天池がある。天池の中心は北緯 (42° 00') および東経 (128° 03') である。この白頭山天池の北側には天池瀑布 (長白瀑布) がある。天池瀑布の東側にあるこの溶岩分析用の試料は、それぞれ上層部 (約21万年前)・中層部 (約41万年前)・下層部 (約58万年前) の3段階グループで採集した。ここで、それぞれの試料に対して蛍光X線分析によるグループ定量分析を行った。この3段階グループの全平均値は、次のとおりである。

- (1)Na₂O (5.86Wt%) (2)MgO (0.10Wt%) (3)Al₂O₃ (13.55Wt%)
(4)SiO₂ (66.08Wt%) (5)P₂O₅ (0.03Wt%) (6)K₂O (5.18Wt%)
(7)CaO (0.25Wt%) (8)TiO₂ (0.40Wt%) (9)MnO (0.16Wt%)
(10)Fe₂O₃ (5.83Wt%)

この中でケイ酸および酸化アルミニウムは、全体の約8割であることが認められた。一方、この蛍光X線分析値⁴⁻⁸⁾と、白頭山および濟州火山島における洞窟内にある溶岩の成分分析値との比較を行った。その結果、この3段階のグループ定量分析値において、洞窟内にある10成分中の約半分は、重量百分率が大きくなっている。また、半分は小さくなっていることが判明した。この論

文は、白頭山および濟州火山島の溶岩分析に関して学問上の重要な試料になる。

2 実験方法

本実験に用いた材料は、化学的な前処理を行わずに、メノウ乳鉢を用い、200メッシュ以下になるように粉碎しながら混合させた。粉末では分析誤差が大きいので、その分析誤差を小さくする方法を用いた。それがガラスビート法である。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4.000 gを加えた。

試料：融剤（四ホウ酸リチウム）（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）= 1 : 10 = 0.4 g : 4.0 g

これらを十分に混合させてから白金ルツボに入れて、白金ルツボの蓋をかぶせ、高周波炉の溶融温度を1200°Cとした。高周波炉内の加熱時間は7分である。すなわち、最初は2分間1200°Cに加熱して、その後、加熱したまま5分間、内揺動させた。隔離剤としてはハロンガスを使用した。これを分析用の試料として用いた。測定にはステンレスマスクの測定試料径（30mmφ）を用いた。

分析に用いた装置は、理学電機工業(株)製／全自動蛍光X線分析装置（RIX 2000）である。この装置には、ファンダメンタル・パラメーター（FP）法のコンピュータのプログラムを組み込んだものを使用した。このFP法のプログラムでは、オーダー分析と主成分定量分析を行った。

自動定性オーダー分析における19成分の測定条件はTable 1のとおりである。スペクトル（ $k\alpha$ 線）、X線管（Rh-End）、X線管内の印加電圧（50KV）と管内電流（50mA）、分光結晶としては、TAP（フッソ～マグネシウム）、PET（アルミニウムとケイ素）、ゲルマニウム（隣、カリウムとカルシウム）およびLiF（チタン、マンガンと鉄）、検出器（FPCあるいはSC）、通路は真空中、PHA（微分法）、フィルター（Out）、スリット（CoarseあるいはFine）、アッテネータ（Out）、測定試料径（30mmφ）などである。

主成分定量分析であるグループ定量分析における10成分の測定条件はTable 2のとおりである。スペクトル（ $k\alpha$ 線）、X線管（Rh-End）、X線管内の印加電圧（40KV）と管内電流（70mA）、分光結晶としては、TAP（ナトリウム

白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析 (沢、劉、林、河野)

Table 1 Relation between Peak Point and Back Ground (BG.1 and BG.2) on Spectrum Measurement for the Automatic Order Analysis on the East of Heaven Waterfall Samples in Mt. Peakdu-san Group

Element Name	元 素	F~Mg	Al, Si	P, S	Cl	K, Ca	Ti~U	
Spectrum	スペクトル	K α or K β					Kx or Lx	
X-ray Tube	X線管	Rh-End						
Voltage Current	k V - mA	50-50						
Crystal	分光結晶	TAP	PET	Ge			LiF	
Detector	検出器	F-PC					SC	
Path	通路	Vac.						
PHA	P. H. A.	Diff.						
Filter	フィルター	out						
Slit	スリット	Coarse			Fine			
Attenuator	アッテネータ	out						
Diaphragm	測定試料径	30mm ϕ						

Table 2 Relation between Peak Point and Back Ground (BG.1 and BG.2) on Spectrum Measurement for the Group Qualitative Analysis on the East of Heaven Waterfall Samples in Mt. Peakdu-san Group

Element Name	元 素	Na	Mg	Si	Al	P	K	Ca	Ti	Fe	Mn	
Spectrum	スペクトル	K α										
X-ray Tube	X線管	Rh-End										
Voltage Current	k V - mA	40-70										
Crystal	分光結晶	TAP	PET		Ge			LiF				
Detector	検出器	F-PC							SC			
Path	通路	Vac.										
PHA	P. H. A.	Diff.										
Filter	フィルター	out										
Slit	スリット	Coarse										
Attenuator	アッテネータ	out										
Diaphragm	測定試料径	30mm ϕ										

白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析 (沢、劉、林、河野)

Table 3 The Periodic Table of Elements on the East of Heaven Waterfall Samples in Mt. Peakdu-san Group

族 周期	軽金属		重 金 属								半金属 半導体		非金属		
	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII		I b	II b	III b	IV b	V b	VI b
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305										13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064
4	19 K 39.098	20 Ca 40.080		22 Ti 47.88			25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72			
5	37 Rb 85.47		39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 91.22										
	環移金属元素											典型金属元素 (水素含む)			
	典型金属元素											典型金属元素 (水素含む)			

とマグネシウム)、PET (ケイ素とアルミニウム)、ゲルマニウム (隣、カリウムとカルシウム) および LiF (チタン、鉄とマンガン)、検出器 (F-P CあるいはS C)、通路 (真空中)、PHA (微分法)、フィルター (Out)、スリット (Coarse)、アッテネータ (Out)、測定試料径 (30mmφ) などである。この分析に関する各元素の一覧表は、Table 3 のとおりである。この実験方法によって得られた10成分のスペクトル線は、それぞれ上層部をFig. 1、中層部をFig. 2 および下層部をFig. 3 で表示した。

3 実験結果¹¹⁻¹⁵⁾

3. 1 酸化ナトリウム (Na₂O) の分析

酸化ナトリウムの実験条件としては、Table 2 にしたがって結晶 (TAP)、PHA (LL=100とUL=300)、ピーク角度 (2θ = 55.20degとFT=100sec)、バックグラウンド1の角度 (2θ = 53.50degとFT=50sec) およびバックグラウンド2の角度 (2θ = 56.88degとFT=50sec) がある。

白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析（沢、劉、林、河野）

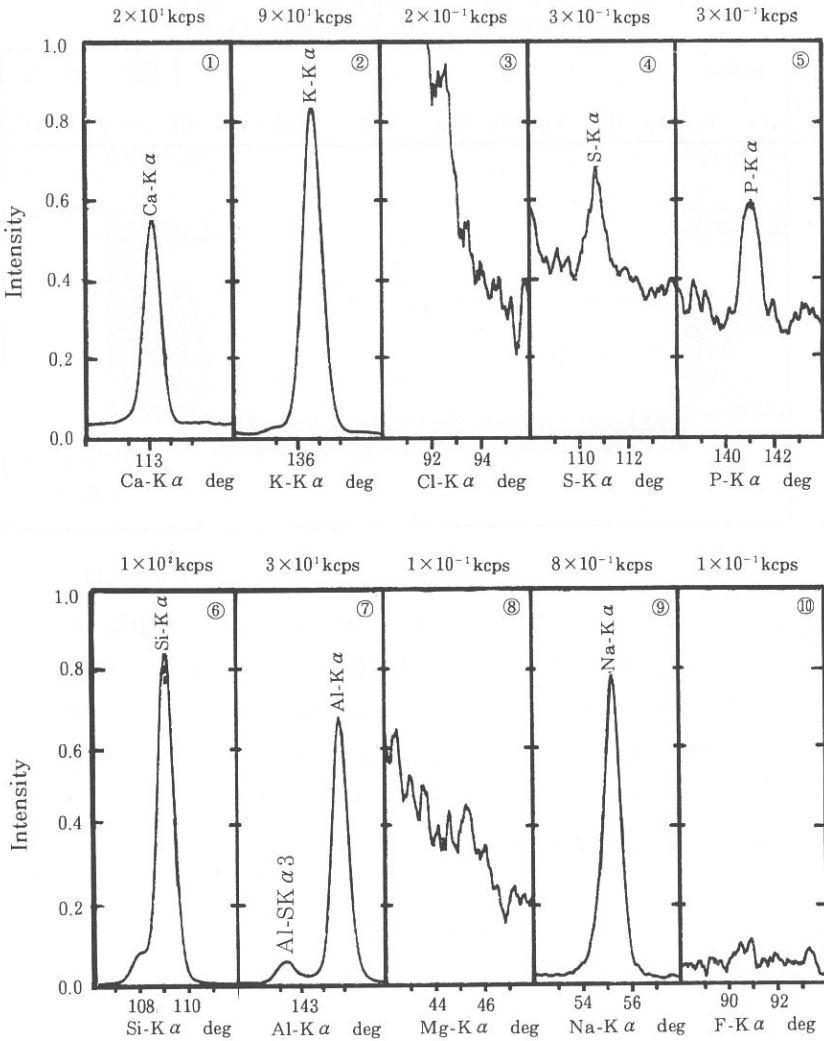


Fig. 1 The Qualitative Analysis Plotter Chart Recording of X-Ray Fluorescent Lines by Upper Area on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析（沢、劉、林、河野）

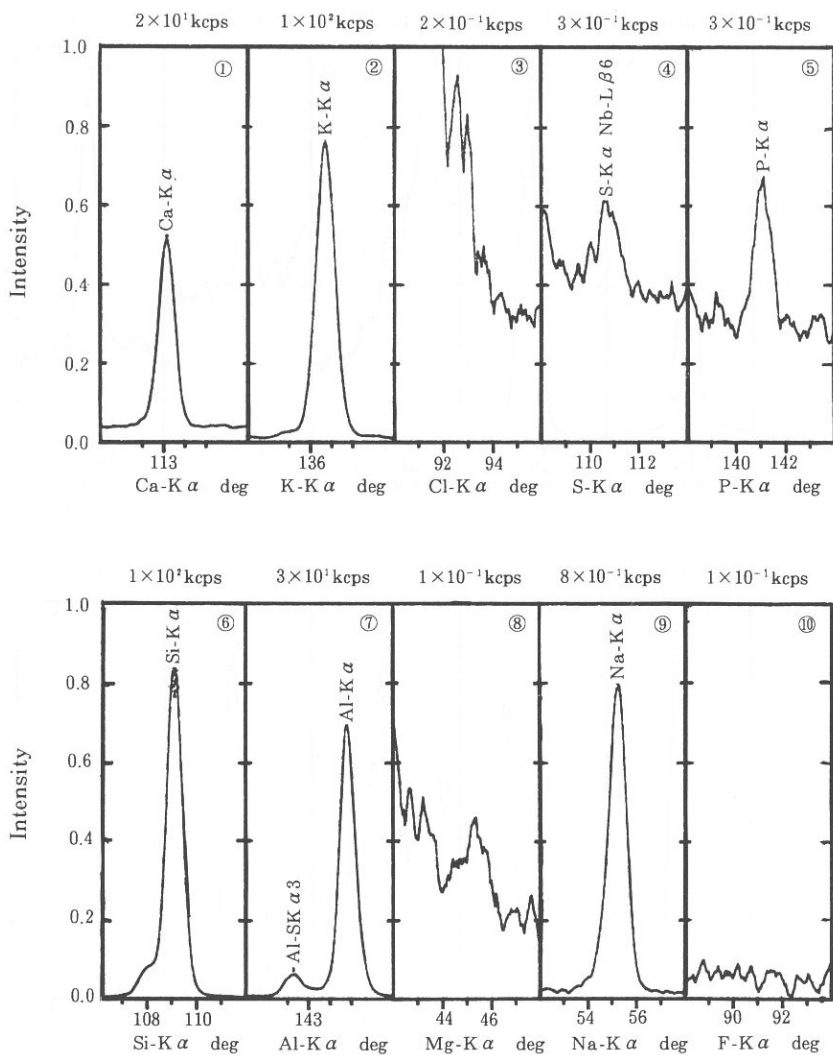


Fig. 2 The Qualitative Analysis Plotter Chart Recording of X-Ray Fluorescent Lines by Middle Area on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析（沢、劉、林、河野）

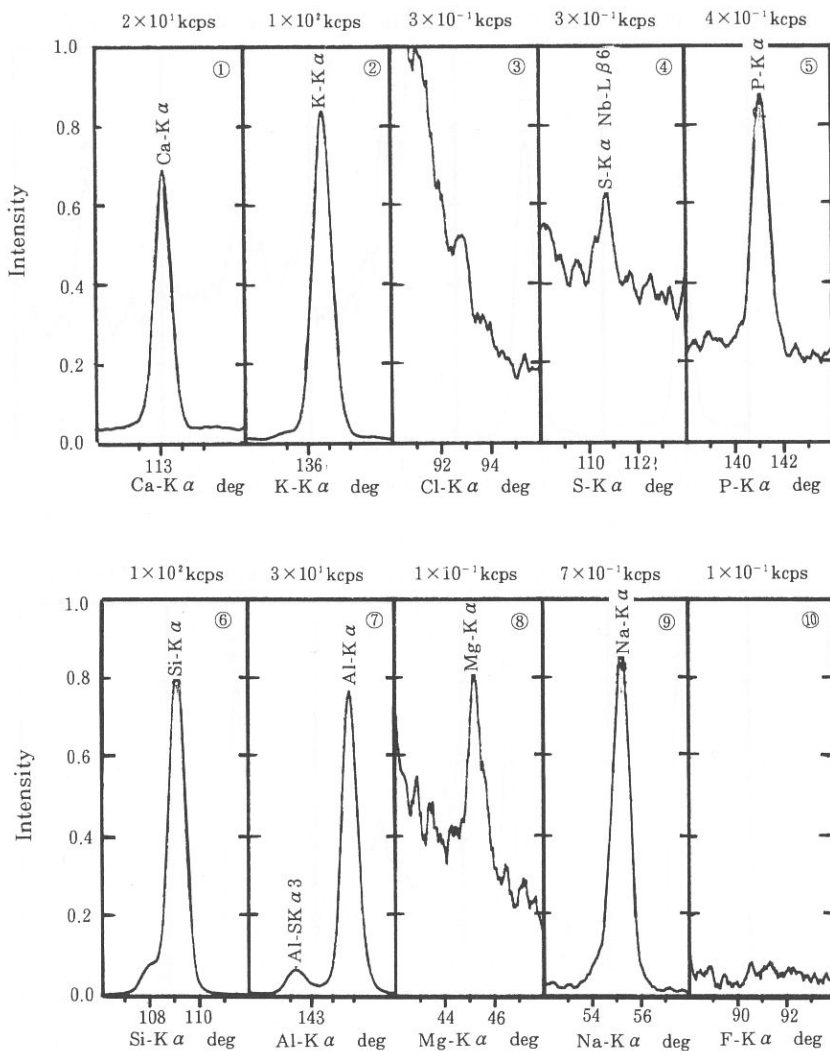


Fig. 3 The Qualitative Analysis Plotter Chart Recording of X-Ray Fluorescent Lines by Lower Area on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group

この実験方法によって得られたスペクトル線は、**Fig. 1～3**の⑨である。このピーク角度 $2\theta = 55.20\text{deg}$ のとき、 $\text{NaK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 0.8714kcps と $5.688\text{Wt}\%$ 、中層部では 0.9319kcps と $6.103\text{Wt}\%$ および下層部では 0.8835kcps と $5.776\text{Wt}\%$ である。

3. 2 酸化マグネシウム (MgO) の分析

酸化マグネシウムの実験条件としては、**Table 2**にしたがってPHA (LL=100とUL=300)、ピーク角度 ($2\theta = 45.28\text{deg}$ とFT=100sec)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta = 43.35\text{deg}$ とFT=50sec) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta = 47.23\text{deg}$ とFT=50sec) である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、**Fig. 1～3**の⑧である。このピーク角度 $2\theta = 45.28\text{deg}$ のとき、 $\text{MgK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 0.0098kcps と $0.057\text{Wt}\%$ 、中層部では 0.0101kcps と $0.058\text{Wt}\%$ および下層部では 0.0606kcps と $0.178\text{Wt}\%$ である。

3. 3 酸化アルミニウム (Al_2O_3) の分析

酸化アルミニウムの実験条件としては、**Table 2**にしたがって結晶(PET)、PHA (LL=100とUL=300)、ピーク角度 ($2\theta = 144.78\text{deg}$ とFT=40sec)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta = 141.00\text{deg}$ とFT=20sec) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta = 147.00\text{deg}$ とFT=20sec) である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、**Fig. 1～3**の⑦である。このピーク角度 $2\theta = 144.78\text{deg}$ のとき、 $\text{AlK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 17.7710kcps と $12.900\text{Wt}\%$ 、中層部では 18.0690kcps と $13.170\text{Wt}\%$ および下層部では 20.0510kcps と $14.580\text{Wt}\%$ である。

3. 4 けい酸 (SiO_2) の分析

けい酸の実験条件としては、**Table 2**にしたがって結晶 (P E T)、P H A (LL=100とUL=300)、ピーク角度 ($2\theta=109.10\text{deg}$ とFT=40sec)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta=106.50\text{deg}$ とFT=20sec) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta=111.10\text{deg}$ とFT=20sec) である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、**Fig. 1 ~ 3**の⑥である。このピーク角度 $2\theta=109.10\text{deg}$ のとき、SiK α 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では82.7640kcpsと66.420 Wt%、中層部では82.5860kcpsと66.570Wt%および下層部では81.0240kcpsと65.250Wt%である。

3. 5 五酸化燐 (P_2O_5) の分析

五酸化燐の実験条件としては、**Table 2**にしたがって結晶 (G e)、P H A (LL=150とUL=300)、ピーク角度 ($2\theta=141.00\text{deg}$ とFT=40sec)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta=139.35\text{deg}$ とFT=20sec) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta=142.55\text{deg}$ とFT=20sec) である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、**Fig. 1 ~ 3**の⑤である。このピーク角度 $2\theta=141.00\text{deg}$ のとき、PK α 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では0.0586kcpsと0.016 Wt%、中層部では0.0757kcpsと0.022Wt%および下層部では0.1774kcpsと0.055Wt%である。

3. 6 酸化カリウム (K_2O) の分析

酸化カリウムの実験条件としては、**Table 2**にしたがって結晶 (L i F)、P H A (LL=150とUL=300)、ピーク角度 ($2\theta=69.95\text{deg}$ とFT=100sec)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta=67.50\text{deg}$ とFT=50sec) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta=71.93\text{deg}$ とFT=50sec) である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、**Fig. 1 ~ 3**の②である。

白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析（沢、劉、林、河野）

このピーク角度 $2\theta = 69.95\text{deg}$ のとき、 $\text{KK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 17.1680kcps と $4.952\text{Wt}\%$ 、中層部では 17.3590kcps と $5.029\text{Wt}\%$ および下層部では 19.1530kcps と $5.545\text{Wt}\%$ である。

3. 7 酸化カルシウム (CaO) の分析

酸化カルシウムの実験条件としては、**Table 2**にしたがって結晶 (LiF)、 PHA ($\text{LL}=150$ と $\text{UL}=300$)、ピーク角度 ($2\theta = 61.93\text{deg}$ と $\text{FT}=60\text{sec}$)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta = 60.35\text{deg}$ と $\text{FT}=30\text{sec}$) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta = 63.38\text{deg}$ と $\text{FT}=30\text{sec}$) である。

この実験方法によって得られたスペクトル線は、**Fig. 1**～**3**の①である。このピーク角度 $2\theta = 61.93\text{deg}$ のとき、 $\text{NaK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 1.2344kcps と $0.237\text{Wt}\%$ 、中層部では 0.8284kcps と $0.157\text{Wt}\%$ および下層部では 1.8161kcps と $0.355\text{Wt}\%$ である。

3. 8 酸化チタニウム (TiO_2) の分析

酸化チタニウムの実験条件としては、**Table 2**にしたがって結晶 (LiF)、 PHA ($\text{LL}=100$ と $\text{UL}=300$)、ピーク角度 ($2\theta = 86.16\text{deg}$ と $\text{FT}=100\text{sec}$)、バックグラウンド1の角度 ($2\theta = 85.56\text{deg}$ と $\text{FT}=50\text{sec}$) およびバックグラウンド2の角度 ($2\theta = 86.84\text{deg}$ と $\text{FT}=50\text{sec}$) である。このスペクトラムのピーク角度 $2\theta = 86.16\text{deg}$ のとき、 $\text{TiK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光X線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 0.5849kcps と $0.371\text{Wt}\%$ 、中層部では 0.6007kcps と $0.382\text{Wt}\%$ および下層部では 0.7079kcps と $0.450\text{Wt}\%$ である。

3. 9 酸化マンガン (MnO) の分析

酸化マンガンの実験条件としては、**Table 2**にしたがって結晶 (LiF)、 PHA ($\text{LL}=100$ と $\text{UL}=300$)、ピーク角度 ($2\theta = 63.01\text{deg}$ と $\text{FT}=40\text{sec}$)、バツ

クグラウンド 1 の角度 ($2\theta = 62.12\text{deg}$ と $\text{FT} = 20\text{sec}$) およびバックグラウンド 2 の角度 ($2\theta = 63.99\text{deg}$ と $\text{FT} = 20\text{sec}$) である。このスペクトラムのピーク角度 $2\theta = 62.97\text{deg}$ のとき、 $\text{MnK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光 X 線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 1.5954kcps と $0.161\text{Wt}\%$ 、中層部では 1.7826kcps と $0.181\text{Wt}\%$ および下層部では 1.3875kcps と $0.141\text{Wt}\%$ である。

3. 10 酸化第二鉄 (Fe_2O_3) の分析

酸化第二鉄の実験条件としては、**Table 2** にしたがって結晶 (L i F)、P H A (LL=100とUL=300)、ピーク角度 ($2\theta = 57.55\text{deg}$ と $\text{FT} = 40\text{sec}$)、バックグラウンド 1 の角度 ($2\theta = 56.68\text{deg}$ と $\text{FT} = 20\text{sec}$) およびバックグラウンド 2 の角度 ($2\theta = 58.41\text{deg}$ と $\text{FT} = 20\text{sec}$) である。このスペクトラムのピーク角度 $2\theta = 57.55\text{deg}$ のとき、 $\text{TeK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光 X 線強度と含有率は、次のとおりである。すなわち、上層部では 81.6820kcps と $5.882\text{Wt}\%$ 、中層部では 85.7080kcps と $6.208\text{Wt}\%$ および下層部では 74.3910kcps と $5.394\text{Wt}\%$ である。

4 検 討

4. 1 自動定性オーダーの分析の検討⁴⁻⁸⁾

白頭山、天池の東側にある溶岩成分を自動定性オーダー分析で行った。この自動定性オーダー分析に関する各元素は、**Table 3** のとおりである。

Table 3 に表示している各元素のグループは、次のとおりである。すなわち、第 I a 族の軽金属では、原子番号 11 のナトリウム、19 のカリウムおよび 37 のルビジウムがあり、第 II a 族の軽金属では、原子番号 12 のマグネシウムと 20 のカルシウムがある。また、第 IV a 族の重金属では、原子番号 22 のチタンおよび 40 のジルコニウムなどがある。さらに、第 III b 族の半金属・半導体には、原子番号 13 のアルミニウムと 31 のガリウムなどが含まれている。他は各族に対してそ

れぞれ1元素しか含まれていない。

一方、第3周期には、原子番号11のナトリウム、12のマグネシウム、13のアルミニウム、14のケイ素、15のリンおよび16のイオウの6元素が含まれている。同様に、第4周期には、原子番号19のカリウム、20のカルシウム、22のチタン、25のマンガン、26の鉄、28のニッケル、29の銅、30の亜鉛および31のガリウムの9元素が含まれている。さらに、第5周期には、それぞれ原子番号37ルビジウム、39のイットリウム、40のジルコニウムおよび41のニオブの4元素が含まれている。

これらの各成分に対して、自動定性オーダー分析を行った結果を **Table 4** で表示した。 **Table 4** において、10Wt%以上の重量百分率は次のとおりである。

SiO₂は、上層部と中層部では66.00Wt%、下層部では65.00Wt%であり、Al₂O₃は、上層部では13.00Wt%、中層部では14.00Wt%、下層部では15.00Wt%である。この2成分の重量百分率を合わせると、それぞれ上層部では79.00Wt%、中層部では80.00Wt%、下層部では80.00Wt%である。19成分の中でSiO₂およびAl₂O₃合計は全体の約8割も含まれている。次に、5Wt%以上の重量百分率は次のとおりである。Na₂Oでは、上層部(6.70Wt%)、中層部(6.800Wt%)および下層部(6.500Wt%)であり、K₂Oでは、上層部と中層部(5.200Wt%)および下層部(5.700Wt%)であり、そして、Fe₂O₃では、上層部(6.300Wt%)、中層部(6.600Wt%)および下層部(5.800Wt%)である。この3成分の合計は、それぞれ上層部(18.200Wt%)、中層部(18.600Wt%)および下層部(18.000Wt%)で約2割程度である。その他の各成分に対しては1Wt以下である。

次に、この3つの上層部、中層部および下層部において、それぞれの成分を比較したのが **Table 5** である。すなわち、上層部では、重量百分率の大きいのが5成分、小さいのが10成分であり、その中間の成分は4成分である。中層部では、重量百分率の大きいのが8成分、小さいのが5成分であり、その中間の成分は6成分である。下層部では、重量百分率の大きいのが8成分、小さいのが9成分であり、その中間の成分は2成分である。下層部よりも大きい重量百分率の上層部と中層部の成分は、それぞれNa₂O、SiO₂、MnO、Fe₂O₃、ZnO、

Table 4 Results of the Automatic Order Estimation on the East of Heaven Waterfall Samples in Mt. Peakdu-san Group (Wt%)

Components	Upper Area (U)			Middle Area (M)			Lower Area (L)		
	Spectrum	X-Ray Intensity (KCPS)	Analysis Results (Wt%)	Spectrum	X-Ray Intensity (KCPS)	Analysis Results (Wt%)	Spectrum	X-Ray Intensity (KCPS)	Analysis Results (Wt%)
Na ₂ O	Na - K α	0.6034	6.700	Na - K α	0.6168	6.800	Na - K α	0.5924	6.500
MgO							Mg - K α	0.0433	0.150
Al ₂ O ₃	Al - K α	19.9211	13.000	Al - K α	20.6145	14.000	Al - K α	22.7123	15.000
SiO ₂	Si - K α	83.3916	66.000	Si - K α	83.1788	66.000	Si - K α	81.6342	65.000
P ₂ O ₅	P - K α	0.0927	0.025	P - K α	0.1146	0.031	P - K α	0.2631	0.071
SO ₃	S - K α	0.0850	0.023	S - K α	0.6170	0.017	S - K α	0.0726	0.020
K ₂ O	K - K α	73.7568	5.200	K - K α	74.5379	5.200	K - K α	82.2354	5.700
CaO	Ca - K α	10.2706	0.840	Ca - K α	9.4627	0.760	Ca - K α	12.9316	1.000
TiO ₂	Ti - K α	0.4618	0.400	Ti - K α	0.4842	0.420	Ti - K α	0.5910	0.510
MnO	Mn - K α	1.4065	0.200	Mn - K α	1.5481	0.220	Mn - K α	1.1977	0.170
Fe ₂ O ₃	Fe - K α	74.3389	6.300	Fe - K α	77.6828	6.600	Fe - K α	13.7987	5.800
NiO	Ni - K α	0.9933	0.039	Ni - K α	1.0739	0.042	Ni - K α	1.0707	0.042
CuO				Cu - K α	0.3508	0.011	Cu - K α	0.4388	0.013
ZnO	Zn - K α	1.7395	0.039	Zn - K α	1.4896	0.033	Zn - K α	1.0571	0.024
Ga ₂ O ₃				Ga - K α	0.3359	0.007			
Rb ₂ O	Rb - K α	5.0513	0.032	Rb - K α	4.5956	0.029	Rb - K α	3.2933	0.021
Y ₂ O ₃	Y - K α	4.6951	0.120	Y - K α	1.5050	0.008	Y - K α	1.4128	0.008
ZrO ₂	Zr - K α	36.6747	0.200	Zr - K α	34.3499	0.190	Zr - K α	22.8689	0.120
Nb ₂ O ₅				Nb - K α	4.3874	0.023	Nb - K α	2.8336	0.015
TOTAL			99.118			100.391			100.164

Table 5 Relation between Results of the Automatic Order Estimation on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group (Wt%)

Components	U	M	L	A	OUA	OMA	OLA	U-L	M-L
	Upper Area	Middle Area	Lower Area	Average	U-A	M-A	L-A		
Na ₂ O	6.700	6.800	6.500	6.667	0.033	0.133	-0.167	+	+
MgO			0.150	0.150	-0.150	-0.150	0.000	-	-
Al ₂ O ₃	13.000	14.000	15.000	14.000	1.000	0.000	1.000	-	-
SiO ₂	66.000	66.000	65.000	65.667	0.333	0.333	-0.667	+	+
P ₂ O ₅	0.025	0.031	0.071	0.042	-0.017	-0.011	0.029	-	-
SO ₃	0.023	0.017	0.020	0.020	0.003	-0.003	0.000	+	-
K ₂ O	5.200	5.200	5.700	5.367	-0.167	-0.167	0.333	-	-
CaO	0.840	0.760	1.000	0.867	-0.027	-0.107	0.133	-	-
TiO ₂	0.400	0.420	0.510	0.443	-0.043	-0.023	0.067	-	-
MnO	0.200	0.220	0.170	0.197	0.003	0.023	-0.027	+	+
Fe ₂ O ₃	6.300	6.600	5.800	6.233	0.067	0.367	-0.430	+	+
NiO	0.039	0.042	0.042	0.041	-0.002	0.001	0.001	-	○
CuO		0.011	0.013	0.012	-0.012	-0.001	0.001	-	-
ZnO	0.039	0.033	0.024	0.032	0.007	0.001	-0.008	+	+
Ga ₂ O ₃		0.007		0.007	-0.007	0.000	-0.007	○	+
Rb ₂ O	0.032	0.029	0.021	0.027	0.005	0.002	-0.006	+	+
Y ₂ O ₃	0.120	0.008	0.008	0.045	0.075	-0.037	-0.037	+	○
ZrO ₂	0.200	0.190	0.120	0.170	0.030	0.020	-0.050	+	+
Nb ₂ O ₅		0.023	0.015	0.019	-0.019	0.004	-0.004	-	+
TOTAL	99.118	100.391	100.164	100.006	⊕ 1.556 ⊖ 0.444	⊕ 0.884 ⊖ 0.499	⊕ 1.564 ⊖ 1.403		

Rb₂OおよびZrO₃の7成分である。一方、その逆はMgO、Al₂O₃、P₂O₅、K₂O、CaO、TiO₂およびCuOの7成分である。その他の5成分に対しては、一定の傾向が見られなかった。

4. 2 グループ定量分析の検討⁴⁻⁸⁾

グループ定量分析を行うため、まずコンピュータのプログラムに測定条件を設定した。グループ定量分析には、19個のコンポネントを用いた。ここでは、小さい含有率は省略して10個を選んだ。この10個のファンダメンタル・パラメーター法によって測定を行った。測定の条件をTable 2のとおりに表示した。

各コンポネントに対して、スペクトラムはK α 線を用い、分光結晶はそれぞれTAP、PET、Ge、LiFを用いた。PHAの下限は100と150であり、上限は300である。ピークの角度、バックグラウンド1の角度およびバックグラウンド2の角度2 θ に対して、それぞれ設定の測定時間（ET）は20、40、50、60および100secに設定したのがピークポジションである。バックグラウンド1と2のピークポジションの前と後ろのベースラインを、それぞれBG.1とBG.2とした。

各スペクトルのX線強度に対して、Peak、BG.1およびBG.2の値から正味の蛍光X線強度（Net Intensity = I net）を算出した。すなわち、正味の蛍光X線強度は、次のとおりである。

$$I_{net} = I_{peak} - (I_{BG.1} \sim I_{BG.2}) \dots\dots\dots(1)$$

- ここで、I net ; 正味の蛍光X線強度
- I Peak ; ピークポジションでの蛍光X線強度
- I BG.1 ; バックグラウンド1の蛍光X線強度
- I BG.2 ; バックグラウンド2の蛍光X線強度

以上のような条件にしたがって、各成分のスペクトラムに対して、Peak、BG.1 およびBG.2 の蛍光X線強度を測定した。この測定値が、すなわち生の蛍光X線強度（Raw Intensity）である。この生の蛍光X線強度（Raw Intensity）を式(1)に代入して計算処理を行うと、正味の蛍光X線強度（Net-Intensity）の値になる。この正味の蛍光X線強度（Net-Intensity）の値を用いて、規格化前の分析値（Unnormalized）の含有率を算出した。この規格化前の分析値は、収束条件を満たした最終の値である。この規格化前の分析値から全体を100Wt%になるように換算すれば、規格化された分析値（Normalized）という含有率になる。このような条件から情報処理を行った最終的な値が、分析結果（Results）のデータである。この分析結果（Results）のデータは、化学分析の結果と同様に信頼性のある処理方法である。

これらの各成分に対して、グループ定量分析を行った結果を、**Table 6** に表示した。ここで、10Wt%以上の重量百分率は次のとおりである。SiO₂は、上層部では66.42Wt%、中層部では66.57Wt%および下層部では65.25Wt%である。またAl₂O₃は、上層部では12.90Wt%、中層部では13.17Wt%および下層部では14.58Wt%である。この2成分の重量百分率を合わせると、それぞれ上層部では79.32Wt%、中層部では79.74Wt%、下層部では79.83Wt%となる。10成分の中でSiO₂およびAl₂O₃合計は全体の約8割も含まれている。

次に、5 Wt%以上の重量百分率は次のとおりである。Na₂Oでは、上層部 (5.688Wt%)、中層部 (6.103Wt%) および下層部 (5.776Wt%) であり、K₂Oでは、上層部 (4.952Wt%)、中層部 (5.029Wt%) および 下層部 (5.545Wt%) である。そして、Fe₂O₃では、上層部 (5.882Wt%)、中層部 (6.208Wt%) および下層部 (5.394Wt%) である。この3成分の合計は、それぞれ上層部 (16.522Wt%)、中層部 (17.340Wt%) および 下層部 (16.715Wt%) で17Wt%程度である。その他の各成分に対しては1 Wt%以下である。

さらに、この3つの上層部、中層部および下層部において、それぞれの成分を比較、検討を加えた。すなわち、上層部では、重量百分率の大きいのが0成分・小さいのが6成分であり、その中間の成分は4成分である。中層部では、重量百分率の大きいのが4成分、小さいのが1成分であり、その中間の成分は5成分である。下層部では、重量百分率の大きいのが6成分、小さいのが3成分であり、その中間の成分は1成分である。下層部よりも大きい重量百分率の上層部と中層部の成分は、SiO₂、MnOおよびFe₂O₃の3成分である。一方、その逆はMgO、Al₂O₃、P₂O₅、K₂O、CaO、TiO₂およびCuOの7成分である。その他の成分に対しては、一定の傾向が見られなかった。

4. 3 自動定性オーダーとグループ定量分析の比較・検討⁴⁻⁸⁾

自動定性オーダーとグループ定量分析の結果を比較するために上層部、中層部および下層部の傾向について検討を行ったのが、**Table 5** と **Table 7** である。ここでは、OとGはそれぞれ自動オーダー分析値とグループ定量分析値である。

(1) 下層部の重量百分率が、上層部と中層部よりも小さい成分は、第3周期

Table 6 The Group Analytical Results by Fundamental Parameter Model on the East of Heaven Waterfall in Mt. Peakdu-san Group (Wt%)

Components	Spectrum	Upper Area (U)			Middle Area (M)			Lower Area (L)		
		Net-Intensity (KCPS)	Unnormalized (Wt%)	Results (Wt%)	Net-Intensity (KCPS)	Unnormalized (Wt%)	Results (Wt%)	Net-Intensity (KCPS)	Unnormalized (Wt%)	Results (Wt%)
Na ₂ O	Na-K α	0.8714	5.688	5.688	0.9319	6.103	6.103	0.8835	5.776	5.776
MgO	Mg-K α	0.0098	0.057	0.057	0.0101	0.058	0.058	0.0606	0.178	0.178
Al ₂ O ₃	Al-K α	17.7710	12.900	12.900	18.0690	13.170	13.170	20.0510	14.580	14.580
SiO ₂	Si-K α	82.7640	66.420	66.420	82.5860	66.570	66.570	81.0240	65.250	65.250
P ₂ O ₅	P-K α	0.0586	0.016	0.016	0.0757	0.022	0.022	0.1774	0.055	0.055
K ₂ O	K-K α	17.1680	4.952	4.952	17.3590	5.029	5.029	19.1530	5.545	5.545
CaO	Ca-K α	1.2344	0.237	0.237	0.8284	0.157	0.157	1.8161	0.355	0.355
TiO ₂	Ti-K α	0.5849	0.371	0.371	0.6007	0.382	0.382	0.7079	0.450	0.450
MnO	Mn-K α	1.5954	0.161	0.161	1.7826	0.181	0.181	1.3875	0.141	0.141
Fe ₂ O ₃	Fe-K α	81.6820	5.882	5.882	85.7080	6.208	6.208	74.3910	5.394	5.394
TOTAL			96.684	96.684		97.880	97.880		97.724	97.724

Table 7 Relation between the Group Analytical Results by Fundamental Parameter Model on the East of Heaven Waterfall Samples in Mt. Peakdu-san Group (Wt%)

Components	U	M	L	A	GUA	GMA	GLA	U-L	M-L
	Upper Area	Middle Area	Lower Area	Average	U-A	M-A	L-A		
Na ₂ O	5.688	6.103	5.776	5.856	-0.168	0.247	-0.080	-	+
MgO	0.057	0.058	0.178	0.098	-0.041	-0.040	0.080	-	-
Al ₂ O ₃	12.900	13.170	14.580	13.550	-0.650	-0.380	1.030	-	-
SiO ₂	66.420	66.570	65.250	66.080	0.340	0.490	-0.830	+	+
P ₂ O ₅	0.016	0.022	0.055	0.031	-0.015	-0.009	0.024	-	-
K ₂ O	4.952	5.029	5.545	5.176	-0.224	-0.147	0.369	-	-
CaO	0.237	0.157	0.355	0.250	-0.013	-0.093	0.105	-	-
TiO ₂	0.371	0.382	0.450	0.401	-0.030	-0.019	0.049	-	-
MnO	0.161	0.181	0.141	0.161	0.000	0.181	-0.020	+	+
Fe ₂ O ₃	5.882	6.208	5.394	5.828	0.054	0.380	-0.434	+	+
TOTAL	96.684	97.880	97.724	97.431	⊕ 0.394 ⊖ 1.141	⊕ 1.298 ⊖ 0.688	⊕ 1.657 ⊖ 1.364	3 7	4 6

ではNa₂O (O) とSiO₂ (OとG) の2成分であり、第4周期のMnO (OとG)、Fe₂O₃ (OとG) およびZnO (O) の3成分であり、そして、第5周期のRb₂O (O) およびZrO₃ (O) の2成分である。合わせると7成分である。

(2) 下層部の重量百分率が、上層部と中層部よりも大きい成分は、第3周期ではMgO (OとG)、Al₂O₃ (OとG) およびP₂O₅ (OとG) の3成分であり、そして、第4周期のK₂O (OとG)、CaO (OとG)、TiO₂ (OとG) およびCuO (O) の4成分である。合わせると7成分である。

(3) 上層部の重量百分率が、中層部と下層部よりも小さい成分は、第3周期ではNa₂O (O)、MgO (OとG)、Al₂O₃ (OとG) およびP₂O₅ (OとG) の4成分であり、第4周期のK₂O (G)、TiO₂ (OとG)、NiO (O) およびCuO (O) の4成分である。そして、第5周期のNb₂O₅ (O) の1成分である。合わせると9成分である。

(4) 上層部の重量百分率が、中層部と下層部よりも大きい成分は、第3周期ではSO₃ (O) であり、そして、第4周期のZnO (O)、また、第5周期のRb₂O

(O) と Y_2O_3 などの 4 成分である。ここでは、グループ定量分析値の成分は含まれていない。

(5) 上層部の重量含有率が小さく、下層部に移動するにつれ増大する含有率の成分は、第 3 周期では MgO (O と G)、 Al_2O_3 (O と G) および P_2O_5 (O と G) の 3 成分であり、そして、第 4 周期では K_2O (O と G)、 TiO_2 (O と G)、 NiO (O) および CuO (O) の 4 成分である。これらを合わせると 7 成分である。

(6) 上層部の重量含有率が大きく、下層部に移動するにつれ減少する含有率の成分は、第 3 周期では SiO_2 (O)、第 4 周期では ZnO (O) および第 5 周期では Rb_2O (O) と Y_2O_3 (O) などの 4 成分である。ここでは、グループ定量分析値は認められなかった。

(7) 中層部が大きく、上層部と下層部が少ない含有率の成分は、第 3 周期では Na_2O (O と G) および SiO_2 (G) の 2 成分であり、第 4 周期では MnO (O と G)、 Fe_2O_3 (O と G) および Ga_2O_3 (O) の 3 成分である。そして、第 5 周期では ZrO_3 (O) と Nb_2O_5 (O) の 2 成分である。これらを合わせると 7 成分である。

4. 4 白頭山の柱状部面と瀑布東側の溶岩に対する定量分析の検討⁴⁻⁹⁾

白頭山の柱状部面の 3 岩石と瀑布東側の 3 溶岩層に対する定量分析などの結果を **Table 8** に表示した。**Table 8** において、Q 1 は中国科学院長春地理研究所の富徳義などによる玄武岩の報告データであり、Q 2 は中國吉林省地質局による粗面岩の報告データである。また、Q 4 は中国科学院長春地理研究所の富徳義などによる火山灰からなる浮石の報告データである。

各成分に対して自動定性オーダーとグループ定量分析の結果を比較すると、 SiO_2 成分以外は自動定性オーダー分析値の方が大きな値になっている。Q 1 のデータとグループ定量分析データを比較すれば、 Na_2O 、 SiO_2 および K_2O 成分以外は自動定性オーダー分析値の方が大きな値になっている。Q 2 のデータとグループ定量分析結果を比較すれば、 SiO_2 および CaO 成分以外は自動定性オーダー分析値の方が小さい値になっている。Q 4 のデータとグループ定量分析結果を

Table 8 Relation between the Lava Twin Pillar in Manjang Cave, the Cave Sample and the East of Heaven Waterfall Samples in Mt. Peakdu-san Group for the Group Analysis by Fundamental Parameter (Wt%)

Name	濟州萬丈窟	Group Analysis	Q1 Basalt	Q2 Trachyte	Q4	日頭山鹿鳴洞窟
Na ₂ O	3.07	5.856	4.17	5.10	5.30	2.96
MgO	6.48	0.098	3.78	0.26	0.32	4.63
Al ₂ O ₃	14.70	13.550	15.67	12.01	11.09	11.67
SiO ₂	53.07	66.080	47.52	69.69	70.75	51.01
P ₂ O ₅	0.31	0.031	0.76	0.04	0.05	0.38
K ₂ O	1.05	5.176	2.22	4.46	4.18	1.36
CaO	7.82	0.250	8.18	0.73	0.69	9.15
TiO ₂	2.02	0.401	4.16	0.24	0.30	2.57
MnO	0.14	0.161	0.21	0.10	0.07	0.13
Fe ₂ O ₃	11.34	5.828	7.81	3.53	2.02	10.14

比較すれば、Q2の場合と同様の傾向を示している。

一方、天池瀑布東側にある溶岩分析値と、白頭山鹿鳴峰洞窟および濟州火山島萬丈窟のデータの比較を行った。その結果、P₂O₅はそれぞれ同様の重量百分率である。しかし、この前者のNa₂O、SiO₂、K₂OおよびMnOの4成分は、後者よりも多い重量百分率である。したがって、この分析値は、洞窟の値にくらべて約半分は多く、約半分は少なくなっていることが認められた。

5 おわりに

白頭山における天池瀑布の東側にある溶岩の10Wt%以上の含有率は、酸化アルミニウム (12.90-14.58Wt%) とケイ酸 (65.25-66.57Wt%) である。この両者の合計は (78.15-81.15Wt%) の範囲内に含まれている。ここで、数Wt% 範囲の含有率は、酸化ナトリウム (5.688-6.103Wt%)、酸化カリウム (4.952-5.545Wt%) および酸化第2鉄 (5.394-6.208Wt%) である。これらの成分の合計は (16.034-17.856Wt%) である。また、1 Wt%以下になる含有率は、酸

化マグネシウム (0.57-0.178Wt%)、五酸化磷 (0.016-0.055Wt%)、酸化カルシウム (0.157-0.355Wt%)、酸化チタニウム (0.371-0.450Wt%) および酸化マンガン (0.141-0.181Wt%) である。これらの成分分析の結果を次のようにまとめることができる。

(A) 化学周期律表から分類すれば、第3周期ではナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、磷およびイオウの6元素であり、第4周期ではカリウム、カルシウム、チタン、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛およびガリウムの9元素であり、そして、第5周期では、ルビジウム、イットリウム、ジルコニウムおよびニオブなどの4元素である。これらの元素を合わせると19元素となる。

(B) この2元素以上含まれている**典型金属元素**は、軽金属では第I a族の水素、ナトリウム、カリウムおよびルビジウムの4元素であり、第II a族のマグネシウムおよびカルシウムの2元素、または、**重金属**では第VI b族の酸素とイオウの2元素が含まれている。そして、**半金属・半導体**では第III b族のアルミニウムおよびガリウムの2元素である。

(C) 2元素以上が含まれている**遷移金属元素**では、第IV a族のチタンおよびジルコニウムの2元素である。

(D) **自動オーダー分析**では、これらの各成分に対して、10Wt%以上の成分は SiO_2 が (65.00-66.00Wt%) および Al_2O_3 が (13.00-15.00Wt%) である。この2成分の合計は (78.00-81.00Wt%) である。この19成分の中で、 SiO_2 および Al_2O_3 合計は全体の約8割も含まれている。次に、1 Wt%以上の重量百分率は、 Na_2O (6.50-6.80Wt%)、 K_2O (5.20-5.70Wt%) および Fe_2O_3 が (5.80-6.30Wt) である。この3成分の重量百分率を合わせると (17.50-18.10Wt%) である。

上層部と平均の重量百分率を比較すれば、上層部の重量百分率が大きいのは、10成分であり、その10成分の平均は0.156Wt%である。また、小さいのは9成分であり、その9成分の平均は0.049Wt%である。中層部と平均の重量百分率を比較すれば、中層部の平均百分率が大きいのは11成分であり、その11成分の平均は0.080Wt%である。また、小さいのは8成分であり、その8成分の平均は0.062Wt%である。下層部と平均の重量百分率を比較すれば、下層部の平均百

白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析（沢、劉、林、河野）

分率が大きいのは9成分であり、その9成分の平均は0.174Wt%である。また、小さいのは10成分であり、その10成分の平均は0.140Wt%である。

(E) グループ定量分析においては、これらの各成分に対して、10Wt%以上の成分は SiO_2 が(65.250-66.570Wt%) および Al_2O_3 が(12.900-14.580Wt%)である。この2成分の合計は(78.150-81.150Wt%)である。この10成分の中で、 SiO_2 および Al_2O_3 合計は全体の約8割も含まれている。次に、5Wt%以上の重量百分率は、 Na_2O (5.688-6.103Wt%)、 K_2O (4.952-5.545Wt%) および Fe_2O_3 が(5.394-6.208Wt%)である。この3成分の重量百分率を合わせると(16.034-17.856Wt%)となる。

上層部と平均の重量百分率を比較すれば、上層部の平均百分率が大きいのは3成分であり、その3成分の平均は0.131Wt%である。また、小さいのは7成分であり、その7成分の平均は0.163Wt%である。中層部と平均の重量百分率を比較すれば、中層部の平均百分率が大きいのは4成分であり、その4成分の平均は0.325Wt%である。また、小さいのは6成分であり、その6成分の平均は0.115Wt%である。下層部と平均の重量百分率を比較すれば、下層部の平均百分率が大きいのは6成分であり、その6成分の平均は0.276Wt%である。また、小さいのは4成分であり、その4成分の平均は0.341Wt%である。

(F) 白頭山の柱状部面と瀑布東側の溶岩に対する定量分析結果について比較を行った。その結果、重量百分率として SiO_2 と K_2O の成分を除くと、天池瀑布側の方が、全般的に大きくなっていることが認められた。

(G) 天池瀑布東側にある溶岩分析値に対して、白頭山鹿鳴峰洞窟および濟州火山島萬丈窟のデータとの比較を行った。その結果、 P_2O_5 はそれぞれ同様の重量百分率である。しかし、この前者の Na_2O 、 SiO_2 、 K_2O および MnO の4成分は、後者よりも多い重量百分率である。したがって、この分析値は、洞窟の値にくらべて約半分は多く、約半分は少なくなっていることが認められた。

謝 辞

この試料の採集などには、中國延辺大学地理学部の田景・任英路の諸先生お

白頭山、天池瀑布の東側にある溶岩の定量分析（沢、劉、林、河野）

よび本学学生部の藤田智變主任に感謝の意を表します。この論文のデータ作成に当たって、ご助言をいただいた関西大学名誉教授の片山佐一博士、理学電機工業(株)の閑歳浩平氏ならびに(株)リガクの入江成夫主事、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。この論文は、本学の研究助成金（国際共同研究「東アジアにおける文化交流の諸問題」）の成果である。

参 考 文 献

- (1) 王季平主編「白頭山誌」吉林文士出版社（1989）
- (2) 浅野五郎「1942-1943年の白頭山探検により発見された諸事執実(1)～(6)」
鉱物と地質 1（1948）P.23～31～P.267～270
- (3) 洪永國「白頭山の地質」Jour. Geol. Soc. Korea 26 P.119～126
- (4) 林信太郎・沢勲・劉忠傑・林哲浩「白頭山、鹿鳴峰付近の洞窟構成岩石ならびにその周辺の地形観察」
白頭山への道（大阪経済法科大学出版部）（1992）P.104～110
- (5) 沢 勲「Fundamental Parameter 法による萬丈窟溶岩石柱の蛍光X線分析」洞窟 22（1990）P.17～56
- (6) 沢 勲・高文玉・金景植「Fundamental Parameter 法による萬丈窟の溶岩双子石柱の蛍光X線分析」洞窟 20（1989）P.29～62
- (7) 沢 勲・片山佐一「濟州火山島における萬丈窟双子石柱の化学分析」大阪経済法科大学論集 36（1989）P.1～26
- (8) 沢 勲・洪始煥「萬丈窟の溶岩双石柱と濟州火山島の溶岩に関する定量分析」大阪経済法科大学論集 54（1994）P.35～62
- (9) 富徳義・朱顔明他「長白山区岩石化学組成およびその環境意義」
長白山火山研究（延辺大学出版部）（1990）P.62～76