

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

沢 勲 Isao SAWA
洪 始 煥 Sy-Hwan HONG

ABSTRACT

[Quantitative Analysis on the Lava Twinpillar of the Manjang Cave and the Volcanic Rocks of Cheju Island]

Cheju volcanic island is situated at about 90km south of southern most tip of the Korean peninsula and the largest island consists of one major island in Korea. Its shape is an ellipse with size of $80 \times 40\text{km}^2$. That is, the total area is $1,824.8\text{km}^2$, the length of west and east is 23.9km. In the length of north and south, the main island is 15.4km or the island is 16.6km. The shoreline cone of island is 75.6km. The Manjang cave is located in Kimnyoungri, Kujwa-up, the northeast of Cheju province; situated on latitude $33^\circ 31' 26''\text{N}$. and longitude $126^\circ 46' 18''\text{E}$. It can be suggested that these facts are related to the chemical component by X-ray fluorescent analysis method. The major chemical component by group analysis are as follows;

- (1) Na_2O (3.27 $W_t\%$)
- (2) MgO (6.15 $W_t\%$)
- (3) Al_2O_3 (15.17 $W_t\%$)
- (4) SiO_2 (50.99 $W_t\%$)
- (5) P_2O_5 (0.30 $W_t\%$)
- (6) K_2O (1.04 $W_t\%$)
- (7) CaO (8.06 $W_t\%$)
- (8) TiO_2 (2.15 $W_t\%$)
- (9) Fe_2O_3 (12.56 $W_t\%$)
- (10) MnO (0.16 $W_t\%$)

The order analysis, the group analysis and chemical analysis data can be compared the relation within the lava twinpillar of Manjang

cave and volcanics rocks of Cheju province.

(The Review of the Osaka University of Economics and Law, 54
(1993) pp. 35-62)

1 はじめに

濟州道は、韓国の三韓時代には州胡と呼ばれ、また三国時代には耽羅および毛羅とも呼ばれていた1つの国である。伝説によると、高・良(梁)・夫の3神人が毛興穴(三姓穴)から出現し、農牧生活をしていたのである。その高乙那の15代孫(高厚)の3兄弟が新羅に入朝した後、国号を耽羅と呼ばれている。濟州道は、韓半島の西南海上にある韓国最大の島である。すなわち、東北側には日本の対島(約170マイル)および釜山であり、西側には中国の上海であり、南側には日本列島の長崎県に対比し、そして北側には全羅南道の木浦(約80マイル)⁽¹⁾である。

濟州道は、東西の長さが南北よりも長くなっている楕円形の島である。島の全体が、Aspite 式の火山として知られている。島の中央部には1,950mの漢拏山が聳えている。島の全体には、火山活動によって約360個の噴火口と約60個の溶岩洞窟が知られている。その溶岩洞窟の中で、萬丈窟の中央に世界第1位の双子状態の石柱がある。その高さは、6.9mと8.9mである。

ここで、蛍光X線分析によるグループ定量分析の結果は、次のとおりである。

- (1) Na₂O (3.27W_t%)
- (2) MgO (6.15W_t%)
- (3) Al₂O₃ (15.17W_t%)
- (4) SiO₂ (50.99W_t%)
- (5) P₂O₅ (0.30W_t%)
- (6) K₂O (1.04W_t%)
- (7) CaO (8.06W_t%)
- (8) TiO₂ (2.15W_t%)
- (9) Fe₂O₃ (12.56W_t%)
- (10) MnO (0.16W_t%)

この中でケイ酸、酸化アルミニウムおよび酸化第2鉄の和が、全体の約8割であることが確認された。したがって、萬丈窟の双子石柱の蛍光X線分析を行い、濟州火山島における溶岩の成分分析値との比較を行った。この論文は、濟州火山島の溶岩分析における学問上の重要な試料になる。

2 実験方法

各元素から発生するX線強度は、1次X線強度と2次X線強度の和によって近似する。すなわち、1次蛍光X線強度は、入射X線による励起によって発生する強度である。また、2次X線強度は共存元素の1次蛍光X線によって励起され、発生する強度である。ここでは、3次以上の蛍光X線強度を省略すれば、式(1)~(3)のようになる。

$$I_i = g_i C_i \sum_k \left(\frac{D_i(\lambda_k) \mu_i(\lambda_k) I(\lambda_k) \Delta \lambda_k}{(\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \varepsilon + \mu_M(\lambda_i) \operatorname{cosec} \psi)} \right) \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{2\mu_i(\lambda_k)} \sum_j D_i(\lambda_k) C_j K_j \mu_i(\lambda_j) \mu_j(\lambda_k) \cdot \left[\frac{1}{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \varepsilon} \ln \left(1 + \frac{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \varepsilon}{\mu_M(\lambda_j)} \right) + \frac{1}{\mu_M(\lambda_i) \operatorname{cosec} \psi} \ln \left(1 + \frac{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \psi}{\mu_M(\lambda_j)} \right) \right] \right\} \dots\dots\dots(1)$$

ただし、

$$K_j = \left(1 - \frac{1}{J} \right) \omega \dots\dots\dots(2)$$

$$\mu_M(\lambda) = \sum_{i=1}^N C_i \mu_i(\lambda) \dots\dots\dots(3)$$

ε : 入射角

ψ : 取出角

I_i : i 元素の X 線強度

C_i : 元素 i の重量分率

C_j : 元素 j の重量分率

g_i : 元素 i からの絶対強度に関する定数

ω : 蛍光収率

J : 吸収端ジャンプ比

$\mu_i(\lambda_k)$: 波長 λ_k の 1 次 X 線に対する元素 i の質量吸収係数

$\mu_i(\lambda_j)$: 元素 j からの特性 X 線に対する元素 i の質量吸収係数

$\mu_M(\lambda_k)$: 波長 λ_k に対する試料の質量吸収係数

$\mu_M(\lambda_i)$: 元素 i からの特性 X 線に対する試料の質量吸収係数

$I(\lambda_k, \Delta\lambda_k)$: 波長 λ_k と $\lambda_k + \Delta\lambda_k$ 間の 1 次入射 X 線の積分強度

$D_i(\lambda_k)$: 波長 λ_k が元素 i を励起するのに十分小さい時は 1、その他 0

この式 K_j は、吸収端ジャンプ比と蛍光収率から求められる定数である。また、式(3)の $\mu_i(\lambda)$ は元素 i からの蛍光 X 線に対する試料の質量吸収係数である。すなわち、元素 i の重量百分率 (C_i) と波長 (λ_k) の 1 次 X 線に対する元素 i の質量吸収係数 [$\lambda_i(\mu_k)$] から求められる。

この式(1)は、**Fig. 1** のような手順に従って、実際の含有量の計算を行うのである。この計算方法は DEC 社の PDP-11 である。ファンダメンタルパラメータ法のモデルによる測定は、**Fig. 1** のように、試料中の全元素を同時に測定することが可能である。測定方法は、**Fig. 1** の XRF-11A と XRF-11B のプロセスがある。この XRF-11A はスペクトル分布の計算から始まって、各元素・分析線・入射および取出角等の入力を行って、分析試料の入力をし、理論強度の計算を行うのである。最後に、 α 係数の計算を行って終了する。また XRF-11B は、まず XRF-11A で作成したパラメータのセットから行って

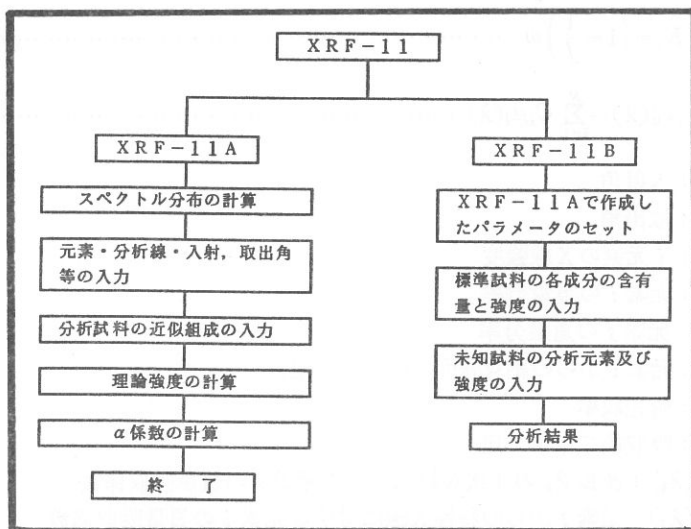


Fig. 1 The Flow Chart of Basic Constant Values Generated for Fundamental Parameter Method

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（沢、洪）

から、標準試料に関する各成分の含有量と X 線強度の入力を行う、それから未知試料の分析元素および強度の入力によって分析結果を決定する。

次に、ファンダメンタル・パラメータ (Fundamental Parameter Method = FP 法) とセミ・ファンダメンタル・パラメータ (Semifundamental Parameter Method = SFP 法) については、**Fig. 2** のようなモデルを用いることができる。この FP 法と SFP 法を比較すれば、共に物理定数は共通であるが、装置の定数または感度はそれぞれの相違が感じられる。

本実験で用いた材料は、萬丈窟にある双子溶岩の石柱である。この石柱は化

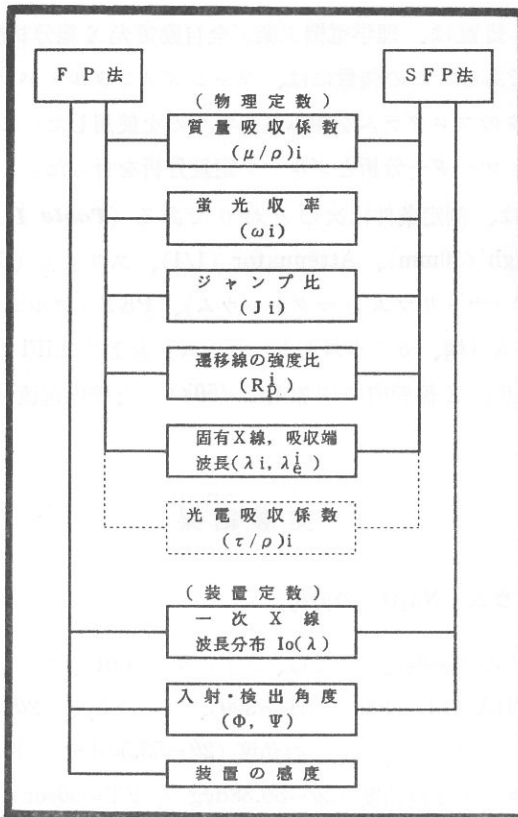


Fig. 2 The Basic Constant Values Generated for Fundamental Method and Semifundamental Parameter Method

学的な前処理を行わずに、直接ボールミルを用い、200メッシュ以下になるように粉碎した。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。ガラスビート法は、サンプルを0.300gと LiB_4O_7 (4ホウ酸リチウム)を融剤として3.000gを加えた。この試料を十分に混合させてから白金ルツボ内に入れて、白金ルツボの蓋をかぶして、高周波炉(1100°C)のビードサンプルで作成した。高周波炉内の温度について、最初は2分間1100°Cに加熱して、その後、加熱したままで5分間揺動させた。これを分析用の試料とした。測定にはステンレスマスクの測定試料径(30mm ϕ)を用いた。

分析に用いた装置は、理学電機工業/全自動螢光X線分析装置(System Device 3270)である。この装置には、ファンダメンタル・パラメータ(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法のプログラムのうち、オーダー分析とグループ定量分析を行った。

分析においては、測定条件は次のとおりである(**Table 1**)。フィルター(out)、Diaphragh (30mm)、Attenuator (1/1)、スリット(Coarse)、結晶としては、TAP(ナトリウムとマグネシウム)、PET(アルミニウムとケイ素)、ゲルマニウム(燐、カリウムとカルシウム)およびLiFl(チタン、マンガと鉄)であり、X線管内の印加電圧(50kV)と管内電流(50mA)である。

3 実験結果^{(11)~(15)}

3.1 酸化ナトリウム(Na_2O)の分析

酸化ナトリウムの実験条件としては、フィルター(out)、スリット(Coarse)、結晶(TAP)、PHA(LL=100とUL=300)、ピーク角度($2\theta=55.20\text{deg}$ とFT=100sec)、バックグラウンド1の角度($2\theta=53.50\text{deg}$ とFT=50sec)およびバックグラウンド2の角度($2\theta=56.88\text{deg}$ とFT=50sec)がある。この実験方法によって得られたスペクトル線は、**Fig. 3**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螢光X線強度は0.3132kcps

Table 1 Relation between Peak Point and Back Ground (BG. 1 and BG. 2) on Spectrum for the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

| Element name | Filter | Diaphragm | Attenuator | Slit | Crystal | PHA LL-UL | XG (kV)-(mA) | Peak 2θ-FT (deg)-(sec) | BG.1 2θ-FT (deg)-(sec) | BG.2 2θ-FT (deg)-(sec) | Calibration Constant X = B I + C | |
|--------------|--------|-----------|------------|--------|---------|--------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------|
| | | | | | | | | | | | B | C |
| Na | out | 30 | 1/1 | Coarse | TAP | 100-300 | 50 - 50 | 55.20-100 | 53.50-50 | 56.88-50.0 | 1017E+02 | -0.6436E-01 |
| Mg | out | 30 | 1/1 | Coarse | TAP | 100-300 | 50 - 50 | 45.28-100 | 43.35-50 | 47.23-50.0 | 3366E+01 | 0.4515E-01 |
| Al | out | 30 | 1/1 | Coarse | PET | 100-300 | 50 - 50 | 144.78-40 | 141.00-20 | 147.00-20.0 | 1283E+01 | 0.7307E+00 |
| Si | out | 30 | 1/1 | Coarse | PET | 100-300 | 50 - 50 | 109.10-40 | 106.50-20 | 111.10-20.0 | 1453E+01 | 0.4652E+01 |
| P | out | 30 | 1/1 | Coarse | Ge | 150-300 | 50 - 50 | 141.00-40 | 139.35-20 | 142.55-20.0 | 4125E+00 | 0.6038E-02 |
| K | out | 30 | 1/1 | Coarse | LiF1 | 150-300 | 50 - 50 | 69.95-100 | 67.50-50 | 71.93-50.0 | 4071E+00 | -0.3093E-01 |
| Ca | out | 30 | 1/1 | Coarse | LiF1 | 150-300 | 50 - 50 | 61.93-60 | 60.35-30 | 63.38-30.0 | 2794E+00 | 0.6160E-01 |
| Ti | out | 30 | 1/1 | Coarse | LiF1 | 100-300 | 50 - 50 | 86.16-100 | 85.56-50 | 86.84-50.0 | 9215E+00 | 0.7018E-02 |
| Mn | out | 30 | 1/1 | Coarse | LiF1 | 100-300 | 50 - 50 | 63.01-40 | 62.12-20 | 63.99-20.0 | 1121E+00 | 0.7211E-02 |
| Fe | out | 30 | 1/1 | Coarse | LiF1 | 100-300 | 50 - 50 | 57.55-40 | 56.68-20 | 58.41-20.0 | 7695E-01 | 0.6718E-00 |

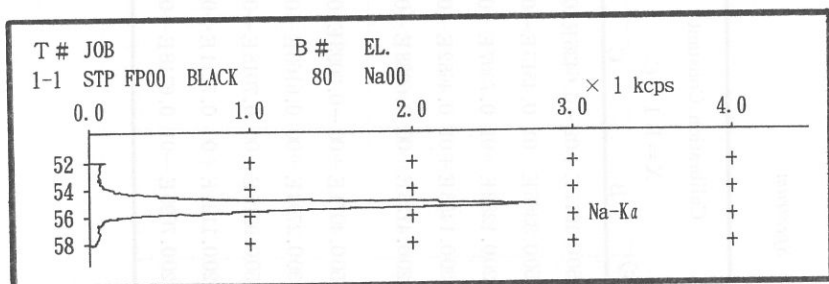


Fig. 3 The Chart Recording of NaKα X-Ray Fluorescent Lines on the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

である。

一方、グループ定量分析において得られた検量線の条件式は、

$$XNa_2O = -0.064356 + 10.165 INa \dots\dots\dots(4)$$

である。

ここで、 XNa_2O は Na_2O の含有率であり、 INa はナトリウムの蛍光X線強度である。したがって、バックグラウンド補正の結果、酸化ナトリウムの含有率は 3.07Wt% 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、フィルター (out)、スリット

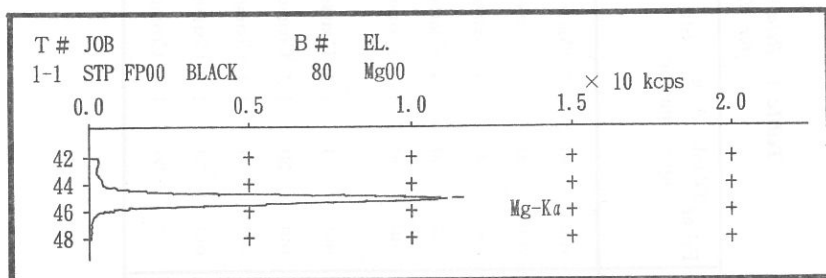


Fig. 4 The Chart Recording of MgKα X-Ray Fluorescent Lines on the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

(Coarse)、結晶 (TAP)、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。この実験法によって得られたスペクトル線は、**Fig. 4** である。このピーク角度 $2\theta=45.28\text{deg}$ のとき、MgK α 線のスペクトラムの蛍光X線強度は 1.8751kcps である。

一方、グループ定量分析において得られた検量線の条件式は、

$$\text{XMgO} = 0.045154 + 3.3657 \text{ IMg} \dots\dots\dots(5)$$

である。

ここで、XMgO は MgO の含有率であり、IMg はマグネシウムの蛍光X線強度である。したがって、バックグラウンド補正の結果、酸化マグネシウムの含有率は 6.48W_i% である。

3.3 酸化アルミニウム (Al₂O₃) の分析

酸化アルミニウムの実験条件としては、フィルター (out)、スリット (Coarse)、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. 5** である。こ

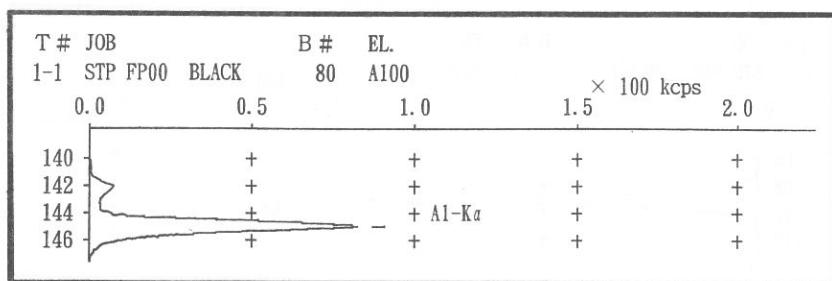


Fig. 5 The Chart Recording of AlK α X-Ray Fluorescent Lines on the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

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 線強度は 10.4930kcps である。

一方、グループ定量分析において得られた検量線の条件式は、

$$\text{XAl}_2\text{O}_3 = 0.73069 + 1.2826 \text{ IAl} \dots\dots\dots(6)$$

である。

ここで、 XAl_2O_3 は Al_2O_3 の含有率であり、 IAl はアルミニウムの蛍光 X 線強度である。したがって、バックグラウンド補正の結果、酸化アルミニウムの含有率は $14.70\text{W}_t\%$ 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、フィルター (out)、スリット (Coarse)、結晶 (PET)、PHA (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. 6** である。このピーク角度 $2\theta=109.10\text{deg}$ のとき、 $\text{SiK}\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光 X 線強度は 33.4370kcps である。

一方、グループ定量分析において得られた検量線の条件式は、

$$\text{XSiO}_2 = 4.6518 + 1.4527 \text{ ISi} \dots\dots\dots(7)$$

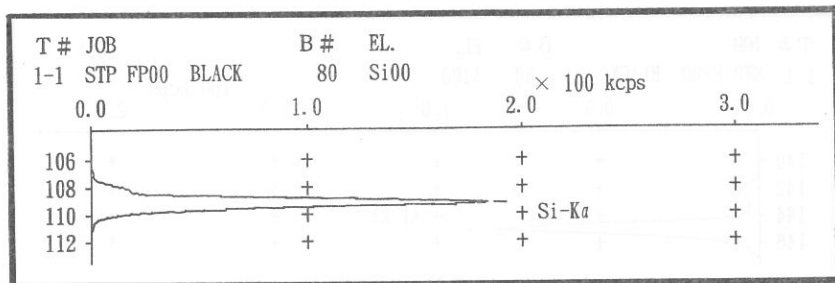


Fig. 6 The Chart Recording of $\text{SiK}\alpha$ X-Ray Fluorescent Lines on the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

である。ここで、 $XSiO_2$ は SiO_2 の含有率であり、 ISi はけい素の蛍光 X 線強度である。したがって、バックグラウンド補正の結果、けい素の含有率は 53.07 $W_t\%$ である。

3.5 五酸化磷 (P_2O_5) の分析

五酸化磷の実験条件としては、フィルター (out)、スリット (Coarse)、結晶 (Ge)、PHA (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. 7** である。このピーク角度 $2\theta=141.00\text{ deg}$ のとき、 $PK\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光 X 線強度は 0.742 kcps である。

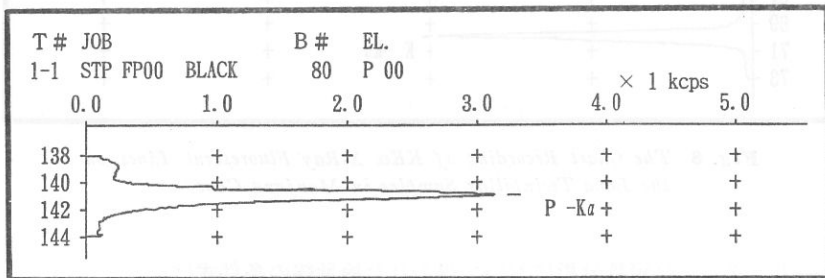


Fig. 7 The Chart Recording of $PK\alpha$ X-Ray Fluorescent Lines on the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

一方、グループ定量分析において得られた検量線の条件式は、

$$XP_2O_5 = 0.0060378 + 0.41254 I_p \dots\dots\dots(8)$$

である。

ここで、 XP_2O_5 は P_2O_5 の含有率であり、 I_p は磷の蛍光 X 線強度である。したがって、バックグラウンド補正の結果、五酸化磷の含有率は 0.31 $W_t\%$ である。

3.6 酸化カリウム (K₂O) の分析

酸化カリウムの実験条件としては、フィルター (out)、スリット (Coarse)、結晶 (LiF1)、PHA (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. 8** である。このピーク角度 $2\theta=69.95\text{deg}$ のとき、 $KK\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光 X 線強度は 2.6941kcps である。

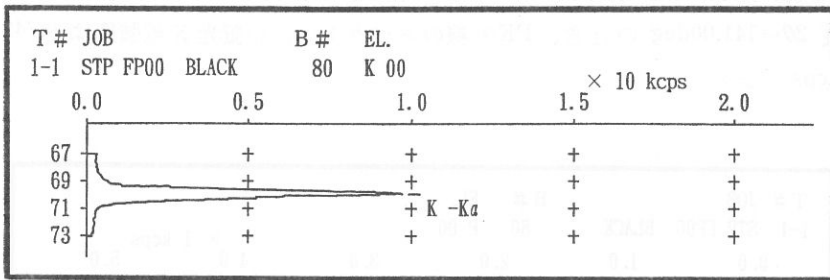


Fig. 8 The Chart Recording of $KK\alpha$ X-Ray Fluorescent Lines on the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

一方、グループ定量分析において得られた検量線の条件式は、

$$XK_2O = -0.030930 + 0.40710 IK \dots\dots\dots(9)$$

である。

ここで、 XK_2O は K_2O の含有率であり、 IK はカリウムの蛍光 X 線強度である。したがって、バックグラウンド補正の結果、酸化カリウムの含有率は 1.05Wt% 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、フィルター (out)、スリット (Coarse)、結晶 (LiF1)、PHA (LL=150 と UL=300)、ピーク角度 ($2\theta=61.93\text{deg}$ と

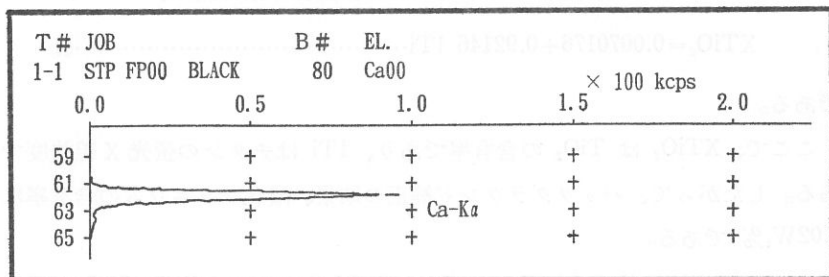


Fig. 9 The Chart Recording of CaK α X-Ray Fluorescent Lines on the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

FT=60sec)、バックグラウンド 1 の角度 ($2\theta=60.35\text{deg}$ と FT=30sec) およびバックグラウンド 2 の角度 ($2\theta=63.38\text{deg}$ と FT=30sec) 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. 9 である。このピーク角度 $2\theta=61.93\text{deg}$ のとき、CaK α 線のスペクトラムの蛍光 X 線強度は 27.8110kcps である。

一方、グループ定量分析において得られた検量線の条件式は、

$$X_{\text{CaO}} = 0.061604 + 0.27943 I_{\text{Ca}} \dots\dots\dots(10)$$

である。

ここで、X_{CaO} は CaO の含有率であり、I_{Ca} はカルシウムの蛍光 X 線強度である。したがって、バックグラウンド補正の結果、酸化カルシウムの含有率は 7.82W_t% である。

3.8 酸化チタニウム (TiO₂) の分析

酸化チタニウムの実験条件としては、フィルター(out)、スリット(Coarse)、結晶(LiF)、PHA(LL=100 と UL=300)、ピーク角度 ($2\theta=86.16\text{deg}$ と FT=100sec)、バックグラウンド 1 の角度 ($2\theta=85.56\text{deg}$ と FT=50sec) およびバックグラウンド 2 の角度 ($2\theta=86.84\text{deg}$ と FT=50sec) である。このスペクトラムのピーク角度 $2\theta=86.16\text{deg}$ のときに、TiK α 線のスペクトラムの蛍光 X 線強度は 2.1530kcps である。

一方、グループ定量分析において得られた検量線の条件式は、

$$XTiO_2 = 0.0070176 + 0.92146 ITi \dots\dots\dots (11)$$

である。

ここで、 $XTiO_2$ は TiO_2 の含有率であり、 ITi はチタンの蛍光 X 線強度である。したがって、バックグラウンド補正の結果、酸化チタニウムの含有率は 2.02W_t% 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、フィルター (out)、スリット (Coarse)、結晶 (LiF1)、PHA (LL=100 と UL=300)、ピーク角度 ($2\theta=63.01\text{deg}$ と FT=40sec)、バックグラウンド 1 の角度 ($2\theta=62.12\text{deg}$ と FT=20sec) およびバックグラウンド 2 の角度 ($2\theta=63.99\text{deg}$ と FT=20sec) である。このスペクトラムのピーク角度 $2\theta=63.01\text{deg}$ のとき、 $MnK\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光 X 線強度は 1.1022kcps である。

一方、グループ定量分析において得られた検量線の条件式は、

$$XMnO = 0.0072109 + 0.11209 IMn \dots\dots\dots (12)$$

である。

ここで、 $XMnO$ は MnO の含有率であり、 IMn はマンガンの蛍光 X 線強度である。したがって、バックグラウンド補正の結果、酸化マンガンの含有率は 0.14W_t% である。

3.10 酸化第二鉄 (Fe₂O₃) の分析

酸化第二鉄の実験条件としては、フィルター (out)、スリット (Coarse)、結晶 (LiF1)、PHA (LL=100 と UL=300)、ピーク角度 ($2\theta=57.55\text{deg}$ と FT=40sec)、バックグラウンド 1 の角度 ($2\theta=56.68\text{deg}$ と FT=20sec) およびバックグラウンド 2 の角度 ($2\theta=58.41\text{deg}$ と FT=20sec) である。このスペクトラムのピーク角度 $2\theta=57.55\text{deg}$ のときに、 $FeK\alpha$ 線のスペクトラムの蛍光 X 線強度は 122.6200kcps である。

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（沢、洪）

一方、グループ定量分析において得られた検量線の条件式は、

$$X\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.67184 + 0.076947 \text{ IFe} \dots\dots\dots (13)$$

である。

ここで、 $X\text{Fe}_2\text{O}_3$ は Fe_2O_3 の含有率であり、IFe は鉄の蛍光 X 線強度である。したがって、バックグラウンド補正の結果、酸化第二鉄の含有率は 11.34 Wt% である。

4 検 討

4.1 萬丈窟双石柱の自動定性オーダーの分析の検討 ^{(2)~(8)}

濟州火山島にある萬丈窟の溶岩双石柱について自動定性分析を行った。この自動定性分析に関する各元素は、Table 2 のとおりである。

Table 2 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 の軽金属では、原子番号11のナトリウムと原子番号19のカリウムが

Table 2 The Periodic Table of Elements for the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

| 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 | | 24 Cr 52.01 | 25 Mn 54.938 | 26 Fe 55.847 | | 30 Zn 65.37 | | | | |
| 5 | | 38 Sr 87.62 | | 40 Zr 91.22 | | | | | | | | | | |
| | 遷移金属元素 | | | | | | | | | | 典型金属元素 (水素含む) | | | |
| | 典型金属元素 | | | | | | | | | | | | | |

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 (沢、洪)

あり、第IIa族の軽金属では、原子番号12のマグネシウム、原子番号20のカルシウムおよび原子番号38のストロンチウムがある。さらに、第IVa族の重金属では、原子番号22のチタンおよび原子番号40のジルコニ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、原子番号12のマグネシウム、原子番号13のアルミニウム、原子番号14のケイ素、原子番号15のリンおよび原子番号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、原子番号20のカルシウム、原子番号22のチタン、原子番号24のクロム、原子番号25のマンガン、原子番号26の鉄および原子番号30の亜鉛の7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38のストロンチウムおよび原子番号40のジルコニウムが含まれている。

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 3 に表示した。Table 3 と Fig. 10 において、10Wt% 以上の成分は SiO₂ が

Table 3 Results of the Automatic Order Estimation for the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

| Component | Definition Element CODE | Spectrum | Intensity (kcps) | Concentration (Wt%) |
|--------------------------------|-------------------------|----------------|------------------|---------------------|
| Na ₂ O | NA00 | Na-K α | 2.479 | 3.600 |
| MgO | MG00 | Mg-K α | 10.470 | 5.500 |
| Al ₂ O ₃ | AL00 | Al-K α | 74.019 | 17.000 |
| SiO ₂ | SI00 | Si-K α | 166.960 | 49.000 |
| P ₂ O ₅ | P 00 | P -K α | 2.786 | 0.280 |
| SO ₃ | S 00 | S -K α | 0.334 | 0.049 |
| K ₂ O | K 00 | K -K α | 8.936 | 0.860 |
| CaO | CA00 | Ca-K α | 86.565 | 8.100 |
| TiO ₂ | TI00 | Ti-K α | 4.052 | 2.100 |
| Cr ₂ O ₃ | CR00 | Cr-K α | 0.263 | 0.057 |
| MnO | MN00 | Mn-K α | 1.627 | 0.200 |
| Fe ₂ O ₃ | FE00 | Fe-K β_1 | 34.729 | 13.000 |
| SrO | SR00 | Sr-K α | 7.968 | 0.052 |
| ZrO ₂ | ZR00 | Zr-K β_1 | 0.730 | 0.017 |
| NbO | NB00 | Nb-K α | 0.686 | 0.0026 |

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(沢、洪)

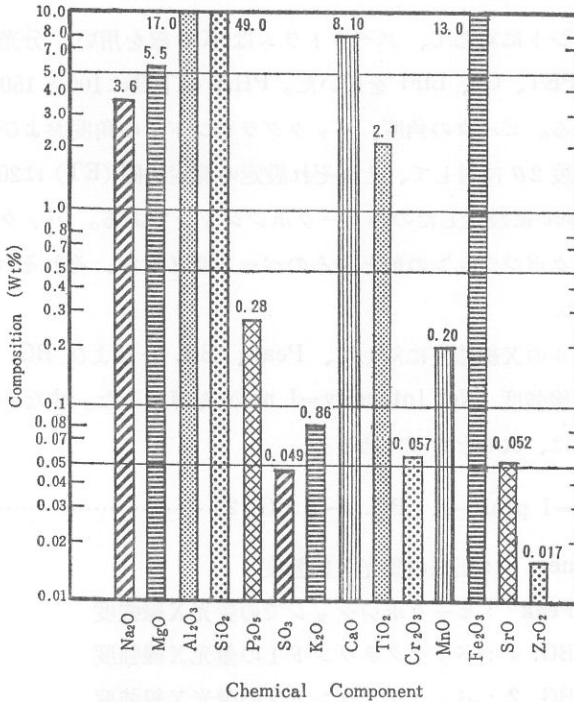


Fig. 10 Relation Between the X-Ray Fluorescent Composition Data and Chemical Components for the Order Analysis on the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

49.00W_t%、Al₂O₃ が 17.00W_t% および Fe₂O₃ が 13.00W_t% である。この3成分の重量百分率を合わせると 79.00W_t% である。15成分の中で SiO₂、Al₂O₃ および Fe₂O₃ の合計は全体の約8割も含まれている。次に、1W_t% 以上の重量百分率は、Na₂O (3.60W_t%)、MgO (5.50W_t%)、CaO (8.10W_t%) および TiO₂ (2.10W_t%) である。この4成分の合計は 19.30W_t% である。

4.2 萬丈窟双石柱のグループ定量分析の検討 ^{(2)~(8), (16)~(19)}

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、15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・パラメータ法によって測定を行った。測定条件を **Table 1** のとおりに表示した。

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（沢、洪）

各コンポネントに対して、スペクトラムは $K\alpha$ 線を用い、分光結晶はそれぞれ TAP、PET、Ge、LiF1 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 2θ 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。

$$I_{net} = I_{peak} - (I_{BG.1} \sim I_{BG.2}) \dots \dots \dots (4)$$

- 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、グループ定量分析の結果は、**Table 4** のとおりである。**Table 4** において、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(4)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、収束条件を満足した最後の値である。この規格化前の分析値から全体を 100W.% 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な信頼性をもった処理方法である。

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 4** と

Table 4 *The Group Analytical Results by Fundamental Parameter (thick) Model on the Lava Twinhillar Samples in Manjang Cave*

| Spectrum | 2-Theta (deg) | Component | Atomic Number | Raw Int. (kcps) | | | Net-Intensity (kcps) | Unnormalized (Wt%) | Normalized (Wt%) | Rresults (Wt%) |
|---------------|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------|--------|--------|----------------------|--------------------|------------------|----------------|
| | | | | Peak | BG. 1 | BG. 2 | | | | |
| Na-K α | 55.12 | Na ₂ O | ③ 11 | 0.3533 | 0.0436 | 0.0366 | 0.3132 | 3.0625 | 3.0710 | 3.07 |
| Mg-K α | 45.17 | MgO | ③ 12 | 1.9585 | 0.1052 | 0.0614 | 1.8751 | 6.4644 | 6.4824 | 6.48 |
| Al-K α | 144.77 | Al ₂ O ₃ | ③ 13 | 10.6020 | 0.1158 | 0.1052 | 10.4930 | 14.6560 | 14.6970 | 14.70 |
| Si-K α | 109.03 | SiO ₂ | ③ 14 | 33.5930 | 0.1627 | 0.1508 | 33.4370 | 52.9260 | 53.0730 | 53.07 |
| P-K α | 141.02 | P ₂ O ₅ | ③ 15 | 0.8370 | 0.1020 | 0.0877 | 0.7424 | 0.3098 | 0.3106 | 0.31 |
| K-K α | 69.92 | K ₂ O | ④ 19 | 3.0288 | 0.3877 | 0.2919 | 2.6941 | 1.0422 | 1.0451 | 1.05 |
| Ca-K α | 61.93 | CaO | ④ 20 | 28.4970 | 0.6589 | 0.7110 | 27.8110 | 7.7990 | 7.8207 | 7.82 |
| Ti-K α | . | TiO ₂ | ④ 22 | 2.2887 | 0.1493 | 0.1203 | 2.1530 | 2.0193 | 2.0249 | 2.02 |
| Mn-K α | . | MnO | ④ 25 | 1.5409 | 0.4691 | 0.4053 | 1.1022 | 0.1360 | 0.1363 | 0.14 |
| Fe-K α | . | Fe ₂ O ₃ | ④ 26 | 123.7100 | 1.1527 | 1.0353 | 122.6200 | 11.3070 | 11.3380 | 11.34 |
| TOTAL | | | | | | | | 99.7222 | 99.9990 | 100.00 |

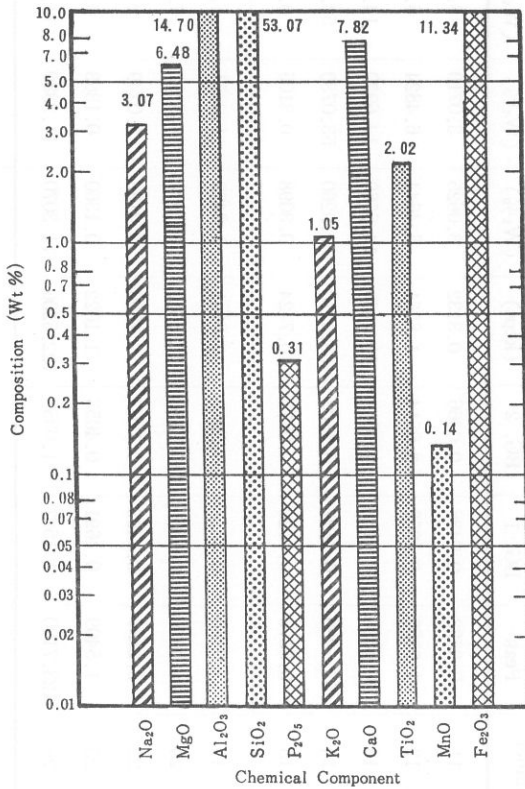


Fig. 11 Relation Between the X-Ray Fluorescent Composition Data and Chemical Components for the Group Analysis on the Lava Twinpillar Samples in Manjang Cave

Fig. 11 に表示した。ここで、10Wt% 以上の重量百分率は SiO₂ が 53.07 Wt%、Al₂O₃ が 14.70Wt% および Fe₂O₃ が 11.34Wt% である。この 3成分の重量百分率を合わせると約 8 割 (79.11Wt%) である。10成分の中で SiO₂ と Al₂O₃ の重量百分率の和は約 7 割である。次に、1 Wt% 以上の重量百分率は、それぞれ Na₂O (3.07Wt%)、MgO (6.48Wt%)、K₂O (1.05Wt%)、CaO (7.82Wt%) および TiO₂ (2.02Wt%) である。この 4成分の重量百分率は約 2 割 (20.44Wt%) である。この規格化された分析値は、規格化前の分析

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 (沢、洪)

値よりも僅かに大きくなっている。それは、前者が 99.9990 Wt% であるのに対して、後者が 99.7222 Wt% であるからである。

(2)~(8), (16)~(19)

4.3 萬丈窟双石柱に対する定量分析の検討

萬丈窟における双子石柱のいろいろな溶岩成分を **Table 5** に表示した。ここで、FP 1 と FP 2 はファンダメンタル・パラメータ法による結果である。その他に、オーダー分析、グループ定量分析および化学分析値についてまとめられた。

FP 1 と FP 2 の比較を行った。すなわち、前者よりも後者が大きいのは、第 4 周期の Fe₂O₃ で少ないのが特徴である。一方、その逆は第 3 周期の Na₂O

Table 5 Relation Between the Lava Twinpillar in Manjang Cave and the Volcanic Rocks in Cheju for the Group Analysis by Fundamental Parameter

| Component | Atomic Number | FP 1 (Wt%) | FP 2 (Wt%) | Order Analysis (Wt%) | Group Analysis (Wt%) | Chemical Analysis (Wt%) | Manjang Mean Values (Wt%) | Cheju Mean Values (Wt%) |
|--------------------------------|---------------|------------|------------|----------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| NaO ₂ | ③ 11 | 3.100 | 3.200 | 3.600 | 3.07 | 3.020 | 3.265 | 2.1— 6.4 |
| MgO | ③ 12 | 6.500 | 6.600 | 5.500 | 6.48 | 6.310 | 6.148 | 0.1—10.6 |
| Al ₂ O ₃ | ③ 13 | 14.000 | 14.000 | 17.000 | 14.70 | 14.300 | 15.167 | 13.8—19.2 |
| SiO ₂ | ③ 14 | 50.000 | 51.000 | 49.000 | 53.07 | 53.850 | 50.987 | 45.1—65.5 |
| P ₂ O ₅ | ③ 15 | 0.310 | 0.310 | 0.280 | 0.31 | 0.290 | 0.297 | 0.1— 1.0 |
| SO ₃ | ③ 16 | 0.033 | 0.034 | 0.049 | . | . | 0.041 | . |
| K ₂ O | ④ 19 | 1.000 | 1.100 | 0.860 | 1.05 | 1.360 | 1.038 | 0.8— 5.6 |
| CaO | ④ 20 | 8.400 | 8.600 | 8.100 | 7.82 | 7.350 | 8.062 | 1.1—10.1 |
| TiO ₂ | ④ 22 | 2.100 | 2.200 | 2.100 | 2.02 | 2.380 | 2.150 | 0.3— 3.6 |
| Cr ₂ O ₃ | ④ 24 | 0.046 | 0.048 | 0.057 | . | . | 0.051 | . |
| MnO | ④ 25 | 0.160 | 0.160 | 0.200 | 0.14 | 0.120 | 0.163 | 0.1— 0.3 |
| Fe ₂ O ₃ | ④ 26 | 14.000 | 12.000 | 13.000 | 11.34 | 12.000 | 12.557 | 1.1— 9.1 |
| ZnO | ④ 30 | 0.017 | 0.017 | . | . | . | 0.017 | . |
| SrO | ⑤ 38 | 0.042 | 0.042 | 0.052 | . | . | 0.047 | . |
| ZrO ₂ | ⑤ 40 | 0.025 | 0.025 | 0.017 | . | . | 0.021 | . |
| H ₂ O ⁺ | | | | | | | 0.440 | 0.1— 1.5 |
| H ₂ O ⁻ | | | | | | | 0.160 | 0.1— 1.0 |
| | | 99.733 | 99.336 | 99.815 | 100.00 | 101.580 | 100.611 | |

MgO、SiO₂ および SO₃ であり、第4周期の K₂O、CaO、TiO₂ および Cr₂O₃ の8成分である。前者と後者が全く同じ値は、第3周期の Al₂O₃、P₂O₅、MnO、ZnO、SrO および ZrO₂ の6成分である。

FP 1 とオーダー分析値との比較を行った。すなわち、前者よりも後者が大きいのは、第3周期の MgO、SiO₂ および P₂O₅ で、第4周期の K₂O、CaO および Fe₂O₃ で、第5周期の ZrO₂ の7成分である。一方、その逆は第3周期の Na₂O、Al₂O₃ および SO₃ で、第4周期の MnO と Cr₂O₃ で、第5周期の SrO の6成分である。それぞれが均等に存在していることが認められた。前者と後者が全く同じ成分は、TiO₂ のみである。

FP 1 とグループ定量分析値との比較を行った。すなわち、前者よりも後者が大きいのは、第3周期の NaO₂、MgO および MnO で、第4周期の CaO、TiO₂ および Fe₂O₃ の6成分である。一方、その逆は第3周期の Al₂O₃ および SiO₂ で、第4周期の K₂O の3成分である。ここで、FP 1 がグループ定量分析値よりも多く存在していることが認められた。

FP 1 と化学分析値との比較を行った。すなわち、前者よりも後者が大きいのは、第3周期の NaO₂、MgO および P₂O₅ で、第4周期の CaO、MnO および Fe₂O₃ の6成分である。一方、その逆は第3周期の Al₂O₃ および SiO₂ で、第4周期の K₂O および TiO₂ の4成分である。ここで、FP 1 が化学分析値よりも多く存在していることが認められた。

FP 2 とオーダー分析値との比較を行った。すなわち、前者よりも後者が大きいのは、第3周期の MgO、SiO₂ および P₂O₅ で、第4周期の K₂O、CaO および TiO₂ で、第5周期の ZrO の7成分である。一方、その逆は第3周期の Na₂O、Al₂O₃ および SO₃ で、第4周期の MnO、Fe₂O₃ および Cr₂O₃ で、第5周期の SrO の7成分である。前者と後者がそれぞれ均等に存在し、FP 1 と同様な傾向である。

FP 2 とグループ定量分析値との比較を行った。すなわち、前者よりも後者が大きいのは、第3周期の NaO₂ および MgO で、第4周期の K₂O、CaO、TiO₂、MnO および Fe₂O₃ の7成分である。一方、その逆は第3周期の Al₂O₃

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 (沢、洪)

および SiO_2 の 2 成分である。FP 2 とグループ定量分析値が等しいのは P_2O_5 のみである。ここで、FP 2 がグループ定量分析値よりも多いことは、FP 1 と同様な傾向である。

FP 2 と化学分析値との比較を行った。すなわち、前者よりも後者が大きいのは、第 3 周期の NaO_2 、 MgO および P_2O_5 で、第 4 周期の CaO および MnO の 5 成分である。一方、その逆は第 3 周期の Al_2O_3 および SiO_2 で、第 4 周期の K_2O および TiO_2 の 4 成分である。前者と後者が同じ分析値であるのは Fe_2O_3 のみである。ここで、FP 1 が化学分析値よりも多いことは、FP 1 と同様な傾向が確認された。

オーダー分析値とグループ定量分析値との比較を行った。すなわち、前者よりも後者が大きいのは、第 3 周期の NaO_2 および Al_2O_3 で、第 4 周期の CaO 、 TiO_2 および MnO の 5 成分である。一方、その逆は第 3 周期の MgO 、 SiO_2 および P_2O_5 で、第 4 周期の K_2O と Fe_2O_3 の 5 成分である。前者と後者は、それぞれ均等に存在していることが確認された。

オーダー分析値と化学分析値との比較を行った。すなわち、前者よりも後者が大きいのは、第 3 周期の NaO_2 および Al_2O_3 で、第 4 周期の CaO 、 MnO および Fe_2O_3 の 5 成分である。その逆は第 3 周期の MgO 、 SiO_2 および P_2O_5 で、第 4 周期の K_2O と TiO_2 の 5 成分である。この傾向はオーダー分析値とグループ分析値と同様な傾向が確認された。

グループ定量分析値と化学分析値との比較を行った。すなわち、前者よりも後者が大きいのは、第 3 周期の NaO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 および P_2O_5 で、第 4 周期の CaO および MnO の 6 成分である。ここでは、第 3 周期の成分が多く存在している。一方、その逆は第 3 周期の SiO_2 で、第 4 周期の K_2O 、 TiO_2 および Fe_2O_3 の 4 成分である。ここでは、第 4 周期の成分が多く存在していることが確認された。

4.4 萬丈窟双石柱と濟州火山島の溶岩に対する定量分析の検討 ^{(2)~(8), (16)~(18)}

萬丈窟における双子石柱のいろいろな溶岩成分と濟州火山島の溶岩分析を **Table 5** に表示した。ここでは、FP 1、FP 2、オーダー分析、グループ定量分析および化学分析値についてまとめられた平均値と濟州火山島における66試料の平均値と比較を行ったのである。⁽²⁾

Na₂O において、濟州火山島の成分範囲は (2.1- 6.4)W_t% であるのに、
萬丈窟の石柱は 3.265W_t% である。

MgO において、濟州火山島の成分範囲は (0.1-10.6)W_t% であるのに、
萬丈窟の石柱は 6.148W_t% である。

Al₂O₃ において、濟州火山島の成分範囲は (13.8-19.2)W_t% であるのに、
萬丈窟の石柱は 15.167W_t% である。

SiO₂ において、濟州火山島の成分範囲は (45.1-65.5)W_t% であるのに、
萬丈窟の石柱は 50.987W_t% である。

P₂O₅ において、濟州火山島の成分範囲は (0.1- 1.0)W_t% であるのに、
萬丈窟の石柱は 0.297W_t% である。

K₂O において、濟州火山島の成分範囲は (0.8- 5.6)W_t% であるのに、
萬丈窟の石柱は 1.038W_t% である。

CaO において、濟州火山島の成分範囲は (1.1-10.1)W_t% であるのに、
萬丈窟の石柱は 8.062W_t% である。

TiO₂ において、濟州火山島の成分範囲は (0.3- 3.6)W_t% であるのに、
萬丈窟の石柱は 2.150W_t% である。

MnO において、濟州火山島の成分範囲は (0.1- 0.3)W_t% であるのに、
萬丈窟の石柱は 0.163W_t% である。

Fe₂O₃ において、濟州火山島の成分範囲は (1.9- 9.1)W_t% であるのに、
萬丈窟の石柱は 12.557W_t% である。

これらのデータにより萬丈窟石柱の分析値が濟州火山島における下位の範囲にあるのは、Na₂O、Al₂O₃、SiO₂ および P₂O₅ 等の第3周期に占められている。一方、上位の範囲にあるのは CaO、TiO₂ および MnO 等の第4周期に

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 (沢、洪)

よって占められていることが確認された。さらに、第4周期の Fe_2O_3 は、その分布範囲を越えている。これらをまとめると、双子石柱の分析値は、周期律表の周期と原子番号が大きくなるにつれ、濟州火山島における分析値の下限値から上限値の変化していることが発見された。この上限の範囲は、濟州火山噴火の最終期と言われる漢拏山山頂にある白鹿潭の溶岩に多く、下限の範囲は、濟州火山噴火の最初期と言われる山房山の溶岩に多く存在している。白鹿潭の年代は約25万年前であり、山房山の年代は約75万年前である。この間に、萬丈窟にある双石柱の年代は4~5万年と32~42万年である。以上のことから、濟州火山島には、蛍光X線分析値と年代測定との一定な傾向が確認された。

5 おわりに

Fig. 11 と **Table 5** において、濟州火山島における $10W_t\%$ 以上の含有率は、酸化アルミニウム ($13.80\text{--}19.20W_t\%$) とケイ酸 ($45.10\text{--}65.50W_t\%$) である。この両者の合計は ($68.90\text{--}84.70W_t\%$) の範囲内に含まれている。ここで、数 $W_t\%$ 範囲の含有率は、酸化ナトリウム ($2.10\text{--}6.40W_t\%$)、酸化マグネシウム ($0.10\text{--}10.6W_t\%$)、酸化カリウム ($0.80\text{--}5.60W_t\%$)、酸化カルシウム ($1.15\text{--}10.1W_t\%$)、酸化チタニウム ($0.30\text{--}3.60W_t\%$)、酸化第2鉄 ($1.10\text{--}9.10W_t\%$) である。また、 $1W_t\%$ 以下になる含有率は、酸化マンガン ($0.10\text{--}0.03W_t\%$)、五酸化燐 ($0.10\text{--}1.00W_t\%$) 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、燐およびイオウの6元素であり、第4周期ではカリウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄および亜鉛の6元素であり、そして、その他の元素を含めると18元素である。

(B) この2元素以上含まれている典型金属元素は、第I a族の水素、ナトリウム、およびカリウムであり、第II a族のマグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムおよび第VI a族の酸素とイオウが含まれている。

(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、 $10W_t\%$ 以上の成分は SiO_2 が $49.00W_t\%$ 、 Al_2O_3 が $17.00W_t\%$ および Fe_2O_3 が $13.00W_t\%$ である。この3成分の合計は $79.00W_t\%$ である。15成分の中で、 SiO_2 、 Al_2O_3 および Fe_2O_3 の合計は全体の約8割も含まれている。次に、 $1W_t\%$ 以上の重量百分率は、 Na_2O ($3.60W_t\%$)、 MgO ($5.50W_t\%$)、 CaO ($8.10W_t\%$) および TiO_2 ($2.10W_t\%$) である。この4成分の重量百分率を合わせると $19.30W_t\%$ である。

(E) グループ定量分析においては、 $10W_t\%$ 以上の重量百分率は SiO_2 が $55.07W_t\%$ 、 Al_2O_3 が $14.70W_t\%$ および Fe_2O_3 が $11.34W_t\%$ である。この3成分の合計は約8割 ($79.11W_t\%$) である。10成分の中で、 SiO_2 と Al_2O_3 の和は約7割である。次に、 $1W_t\%$ 以上の重量百分率は、 Na_2O ($3.07W_t\%$)、 MgO ($6.48W_t\%$)、 K_2O ($1.05W_t\%$)、 CaO ($7.82W_t\%$) および TiO_2 ($2.02W_t\%$) である。この4成分の合計は約2割 ($20.44W_t\%$) である。この規格化された分析値は、規格化前の分析値よりも僅かに大きくなっている。それは、前者が $99.9990W_t\%$ であるのに対して、後者が $99.7222W_t\%$ であるからである。

(F) 萬丈窟双石柱と濟州火山島の溶岩に対する定量分析について、萬丈窟における双子石柱のいろいろな溶岩成分と濟州火山島の溶岩を分析した。ここで、FP 1、FP 2、自動オーダー分析、グループ定量分析および化学分析値についてまとめられた平均値と、濟州火山島における66試料の平均値と比較を行ったのである。これらのデータにより、萬丈窟石柱の分析値が濟州火山島における下位の範囲においては、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 および P_2O_5 等の第3周期に占められている。一方、上位の範囲では値は CaO 、 TiO_2 および MnO 等の第4周期によって占められていることが認められた。さらに、第4周期の Fe_2O_3 は、その分布範囲を越えていることが認められた。

さらに、萬丈窟における双子石柱の分析値は、周期律表の周期と原子番号が大きくなるにつれ、濟州火山島における分析値の下限値から上限値の変化していることが発見された。この上限の範囲は、濟州火山噴火の最終期と言われる漢拏山山頂にある白鹿潭の溶岩に多く、下限の範囲は、濟州火山噴火の最初期

と言われる山房山の溶岩に多く存在している。白鹿潭の年代は約25万年前であり、山房山の年代は約75万年前である。この間に、萬丈窟にある双石柱の年代は4～5万年と32～42万年である。以上のことから、濟州火山島には、蛍光X線分析値と年代測定との一定な傾向が確認された。

謝 辞

この試料の採集には、北濟州郡守、萬丈窟管理事務所の金君天氏、朴珩培氏および金君培氏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KKの河野久征センター長と関歳浩平氏ならびにリガクの入江成夫主事を始め、関係各位に感謝の意を表します。この論文は、本学の研究助成金の成果である。

参考文献

- (1) 洪始煥『濟州の火山洞窟』濟州島 1987
- (2) M.W. Lee 「*Petrologie and Geochemistry of Jeju Volcanic Island, Korea*」 The Science Reports of the Tohoku University Series III **15** (1982) p. 177-250
- (3) 沢 勲、高文玉、金景植 「Fundamental Parameter 法による萬丈窟の溶岩双石柱の蛍光X線分析」 洞窟 **20** (1989) p. 29-62
- (4) 沢 勲、洪始煥、村田 守 「物理定数法による蛍光X線分析と萬丈窟石柱の年代測定」 洞窟 **21** (1989) p. 34-43
- (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、村田 守、洪始煥、鹿島愛彦 「大韓民国萬丈窟双石柱溶岩柱についての二、三の知見」 日本洞窟学会誌 **15** (1990) p. 42-46
- (7) T. Okada, T. Itaya, I. Sawa and S.H. Hong 「*K-Ar age determination of lava stalagmite in Manjang gul, Jeju island, Korea*」 JSAES **6** (1991) p. 127-130
- (8) 沢 勲、片山佐一 「濟州火山島における萬丈窟双石柱の化学分析」 大阪経済法科大学論集 **36** (1989) p. 1-26
- (9) 園田 司、赤松 信 「ファンダメンタルパラメータ法によるアルミニウム、銅合金の蛍光X線分析」 X線分析の進歩 **17** (1986) p. 177-188
- (10) 河野久征、村田 守、片岡由行、新井智也 「蛍光X線分析の自動化」 X線分析の進歩 **19** (1988) p. 307-328
- (11) 沢 勲、網干善教、村田 守 「インド祇園精舎に構築していたレンガの蛍光X線

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(沢、洪)

- 分析」大阪経済法科大学論集 40 (1990) p. 25-44
- (12) 沢 勲、網干善教、村田 守「インド祇園精舎に構築していた土質の蛍光X線分析」大阪経済法科大学論集 41 (1990) p. 1-19
- (13) 沢 勲、網干善教、村田 守「インド Kapilavastu に構築していた土質の蛍光X線分析」大阪経済法科大学論集 48 (1992) p. 23-48
- (14) 沢 勲、河野久征「中国、山東省孔子廟にある煉瓦の蛍光X線分析」大阪経済法科大学論集 51 (1993) p. 25-44
- (15) 沢 勲、河野久征「中国の孔子廟とインドの祇園精舎にある土質の蛍光X線分析」大阪経済法科大学論集 53 (1993) p. 25-44
- (16) K.J. Won, J.I. Matsuda, K. Nagao, K.H. Kim and M.W. Lee 「*Paleomagnetism and Radiometric Age of Trachytes in Jeju Island, Korea*」J.K.I.M.G. 19 (1986) p. 25-33
- (17) 金景勲、洪始煥「濟州火山島、萬丈窟に関する年代測定と蛍光X線分析」1990年度世界韓民族科学技術者総合学術大会論文集 地球科学分科 (1990) p. 184-188
- (18) 沢 勲「濟州火山島の噴出過程と萬丈窟年代との比較研究」耽羅 1 (1988) p. 140-163
- (19) 沢 勲「濟州火山島の玄武岩と萬丈窟との溶岩分析」大阪経済法科大学論集 50 (1992) p. 5-26