

濟州火山島、萬丈窟の双子溶岩石柱に関する 単斜晶系と立方晶系

沢 勲 Isao SAWA
洪 始 煥 Sy-Hwan HONG
河 野 久 征 Hisayuki KOHNO

[*Monoclinic and Cubic System by X-Ray Diffraction Method on Twin Lava Column Sample from Manjang-gul Cave, Cheju Volcanic Island*]

ABSTRACT

Manjang-gul Cave (126°46'18"E. 33°31'26"N) is located in Kimnyoung-Ri, at northern end of Cheju provine in Korea. Two basalts collected from Manjang-gul Cave, a lava tunnel on Cheju island, Korea.

It can be suggested that these facts are related to triclinic monoclinic and cubic system by X-ray diffraction method on twin lava column sample from Manjang-gul cave. Where, X-ray observation on the crystal structure of these materials are cubic and monoclinic system. In the monoclinic system, it is found that lattice constans (A, B and C axis), and axis angle (β) are $A=6.967 \text{ \AA}$, $B=7.670 \text{ \AA}$, $C=5.093 \text{ \AA}$ and $\beta=90.73^\circ$. In cubic system, it is found that lattice constants is $A=8.549 \text{ \AA}$.

Key words: Lava cave, Lattice constants of cubic and monoclinic system
Statistical Analysis, Numerical Analysis

[*The Review of Osaka University of Economics and Law*, 70 (1998), p. 55-78]
大阪經濟法科大学論集 第70号

1 はじめに

濟州火山島は、大韓民国の最南端から約90km離れた島であり、東アジアでは火山帯の名所として有名である¹⁾。この島は地理的位置として東経 $126^{\circ}16'$ ～ $126^{\circ}57'$ ；北緯 $33^{\circ}12'$ ～ $33^{\circ}34'$ にあり、形はほぼ 80×40 kmの楕円形で、中心部には海拔約1,950mの漢拏山がそびえている。濟州火山島は、第5期にわたって19過程の活動を行っている²⁾。K-Ar法による年代測定報告から、山房山は約80万年前に形成した萬丈窟は約42～3万年前に形成されたとされている^{3, 4)}。

今回の研究の対象となった萬丈窟は、この島の東北にあたる、北濟州郡旧左邑東金寧里（東経 $126^{\circ}46'$ ；北緯 $33^{\circ}31'$ ）にある。萬丈窟は海拔120m、本洞の長さは、最長部が8,924mで世界第5位、周辺部を合わせた洞窟の総延長は13,268mで世界第2位の洞窟系を形作っている（Fig. 1）。現在洪⁵⁾および小川⁶⁾がこの洞窟系の学術調査を行っている。

これらの試料をX線回折法によって分析した結果、結晶構造（Table 1）は三斜晶系⁴⁾と単斜晶系および立方晶系の混晶であることが分かった。濟州火山島の溶岩の年代測定と成分分析値は非常に大切であり、その成分の結晶構造も重要な役割と使命を担っている。萬丈窟における双子溶岩石柱の年代測定・重量百分率・結晶構造の三斜晶系などについては既に筆者らの報告があるが、今回は、結晶構造の単斜晶系の格子定数について解析した。ここでは、この単斜晶系と立方晶系の格子定数について解析した。ここでは、この単斜晶系の格子定数（A軸・B軸・C軸の3軸の長さ）および軸角 β と立方晶系（A軸）につき、解析内容の紹介を併せて報告する。解析の結果、単斜晶系では、 $A = 6.967 \text{ \AA}$ 、 $B = 7.670 \text{ \AA}$ 、 $C = 5.093 \text{ \AA}$ および $\beta = 90.73^{\circ}$ 、立方晶系の格子定数では、 $A = 8.549 \text{ \AA}$ などがコンピュータ解析の結果によって明らかになった。なお、これらを白頭山群における鹿蹄洞窟のものとも比べてみた。

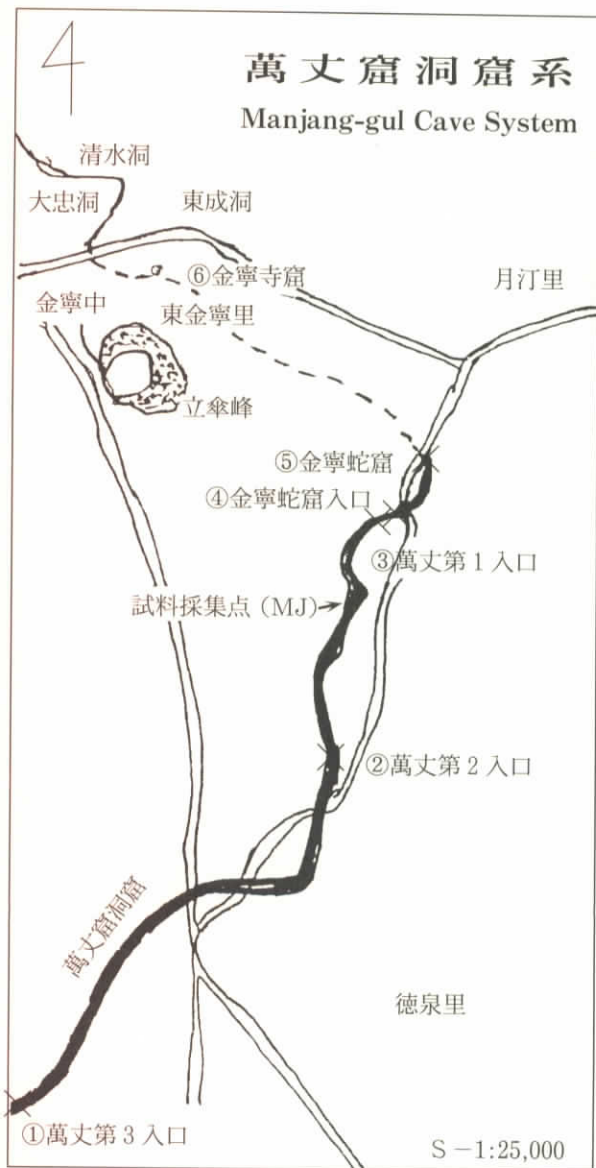
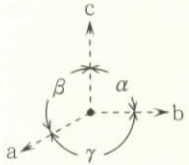
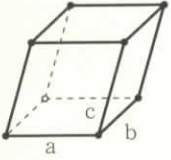
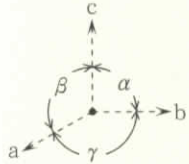
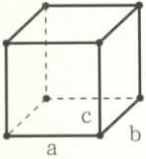
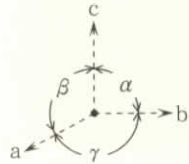
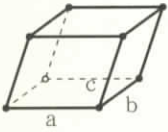


Fig. 1 The Manjang-gul Cave System on Cheju Island

Table 1 The Crystal System, Crystallographic Axis, Bravais Lattice, Space Lattice in Manjang-gul Cave on Cheju Island

Crystal System	Crystallographic Axis	Bravais Lattice	Space Lattice
単斜晶系 (Monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ 	単純格子 P (Primitive Lattice) 底心格子 C (Base Centered Lattice)	
立方晶系 (Cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 	体心格子 I (Body Centered Lattice) 単純格子 P (Primitive Lattice) 面心格子 F (Face Centered Lattice)	
三斜晶系 (Triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ 	単純格子 P (Primitive Lattice)	

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^{7, 8)}、まずサンプルをボールミルで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ものである。希釈率としてガラスビート法は、サンプル0.400 gに4.000 gの融剤LiB₄O（四ホウ酸リチウム）を加えた。これを十分に混合させた上で、白金ルツボに入れ、蓋をした後、高周波炉の熔融温度と加熱時間を、それぞれ1200℃と7分間に設定した。最初の2分間は1200℃に加熱し、その後、加熱したままで5分間内動揺動させた。隔離剤としてはハロンガスを用いた。測定には、測定試料径（30mmφ）のステンレス材マスクを用いた。測定装置は、理学電機製のX線回折装置RINT-1200（湾曲グラフィット・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。

①X線の管球（Cu）、②発散スリット（1度）、③散乱スリット（1度）、④管内の電圧（40kV）、⑤管内の電流（200mA）、⑥走査軸（2θ/θ）、⑦受光スリット（0.30mm）、⑧サンプリング軸（0.020度）、⑨アタッチメント（標準試料ホルダー）、⑩走査速度（3.00度/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。このプログラム処理では、平滑化点の数を9個とした。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. 2の定性分析のために行った、ピーク・サーチの結果がTable 2である。ここで、単斜晶系ではJCPDSの24-0203を、立方晶系ではJCPDSの19-0629を参考にして各回折角度における面指数を決定した。面指数は回折角度によって異なっている。この回折角度と面間隔d（Å）は、ブラッグの反射条件式によって決定される⁸⁾。

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

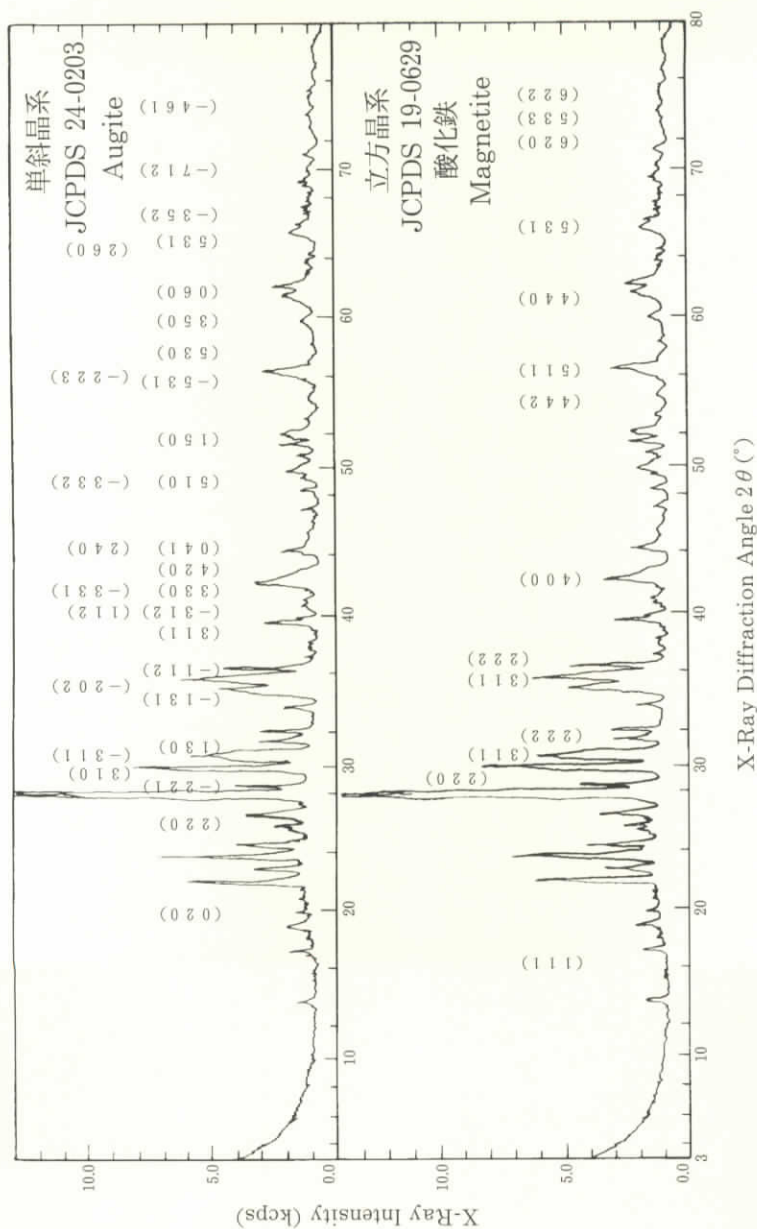


Fig. 2 The X-Ray Diffraction patterns of the lava Twinpiller in Manjang-gul Cave System on Cheju Island

Table 2 The X-Ray Data (Miller Index, Lattice Distance, Relative Intensity and Half-Width) in Manjang-gul Cave on Cheju Island

Peak No.	回折角度 2θ (°)	面間隔 d (Å)	半値幅 Δ (°)	相対強度 I / I ₀	Monoclinic 24-0203			Cubic 19-0629		
					d (Å)	I / I ₀	h k l	d (Å)	I / I ₀	h k l
1	13.680	6.46767	0.240	11						
2	15.160	5.83943	0.240	7						
3	15.660	5.65409	0.150	7						
4	17.220	5.14523	0.150	12						
5	18.040	4.91316	0.210	8				4.852	8	1 1 1
6	18.900	4.69149	0.210	13						
7	19.880	4.46238	0.240	10	4.4640	12	0 2 0			
8	20.840	4.25893	0.300	9						
9	21.960	4.04418	0.240	39						
10	22.740	3.90720	0.240	21						
11	23.640	3.76045	0.210	45						
12	24.400	3.64501	0.270	27						
13	25.300	3.51735	0.300	12						
14	25.620	3.47414	0.180	16						
15	25.960	3.42940	0.210	11						
16	26.440	3.36822	0.240	22						
17	26.600	3.34832	0.150	17						
18	27.600	3.22924	0.120	61	3.2340	75	2 2 0			
19	27.740	3.21326	0.270	100						
20	28.000	3.18401	0.210	84						
21	28.400	3.14006	0.240	27						
22	29.560	3.01943	0.180	43						
23	29.680	3.00749	0.300	54	2.9940	100	-2 2 1	2.967	30	2 2 0
24	30.300	2.94735	0.450	35	2.9490	65	3 1 0			
25	30.680	2.91171	0.240	27	2.8950	34	-3 1 1			
26	31.480	2.83951	0.180	20						
27	31.740	2.81684	0.180	11	2.8390	7	1 3 0			
28	32.100	2.78607	0.210	19						
29	33.720	2.65583	0.240	12						
30	34.900	2.56869	0.330	31	2.5660	55	-1 3 1			

濟州火山島、萬丈窟の双子溶岩石柱に関する単斜晶系と立方晶系（沢、洪、河野）

Peak No.	回折角度 2θ (°)	面間隔 d (Å)	半値幅 Δ (°)	相対強度 I/I_0	Monoclinic 24-0203			Cubic 19-0629		
					d (Å)	I/I_0	h k l	d (Å)	I/I_0	h k l
31	35.520	2.52526	0.240	40	2.5160	65	-2 0 2	2.5320	100	3 1 1
32	35.760	2.50886	0.240	28	2.4970	4	-1 1 2			
33	36.300	2.47277	0.240	28						
34	37.140	2.41875	0.210	9				2.4243	8	2 2 2
35	37.600	2.39020	0.150	7						
36	38.180	2.35522	0.120	7						
37	38.640	2.32823	0.180	6						
38	38.960	2.30984	0.150	7	2.3000	22	3 1 1			
39	39.420	2.28394	0.180	18						
40	39.740	2.26628	0.240	11						
41	40.400	2.23077	0.150	8	2.2130	10	-3 1 2			
42	40.900	2.20465	0.150	9	2.2000	6	1 1 2			
43	41.580	2.17015	0.150	8						
44	42.160	2.14163	0.330	21	2.1530	22	3 3 0			
45	42.540	2.12337	0.150	14	2.1340	35	-3 3 1			
46	42.760	2.11295	0.150	11	2.0730	6	4 2 0	2.0993	20	4 0 0
47	44.340	2.04126	0.390	14	2.0410	25	0 4 1			
48	45.540	1.99022	0.180	8	2.0160	17	2 4 0			
49	47.140	1.92633	0.150	9						
50	48.360	1.88055	0.180	9						
51	49.220	1.84968	0.150	9						
52	49.680	1.83363	0.330	13	1.8350	12	5 1 0			
53	50.040	1.82128	0.150	10	1.8120	6	-3 3 2			
54	50.720	1.79844	0.210	10						
55	51.460	1.77431	0.180	15						
56	51.960	1.75840	0.150	13	1.7530	30	1 5 0			
57	52.140	1.75275	0.210	14						
58	52.280	1.74839	0.180	13						
59	53.360	1.71552	0.180	8				1.7146	10	4 4 2
60	54.560	1.68059	0.150	8						

濟州火山島、萬丈窟の双子溶岩石柱に関する単斜晶系と立方晶系（沢、洪、河野）

Peak No.	回折角度 2θ (°)	面間隔 d (Å)	半値幅 Δ (°)	相対強度 I/I ₀	Monoclinic 24-0203			Cubic 19-0629			
					d (Å)	I/I ₀	h k l	d (Å)	I/I ₀	h k l	
61	55.780	1.64669	0.150	8							
62	56.420	1.62952	0.180	19	1.6250	35	- 5 3 1				
63	57.060	1.61275	0.270	7	1.6120	9	- 2 2 3	1.6158	30	5 1 1	1 1
64	58.260	1.58236	—	6	1.5870	8	5 3 0				
65	59.880	1.54336	0.210	9	1.5500	13	3 5 0				
66	61.560	1.50521	0.150	13							
67	62.200	1.49125	0.150	15	1.4870	16	0 6 0	1.4845	40	4 4 0	0
68	63.820	1.45725	0.150	7							
69	64.080	1.45196	0.150	7							
70	64.520	1.44312	0.150	7							
71	65.780	1.41849	0.180	9	1.4210	35	5 3 1	1.4192	2	5 3 1	
72	65.960	1.41506	0.120	11	1.4210	35	2 6 0				
73	66.520	1.40450	0.150	10	1.4070	12	- 3 5 2				
74	67.000	1.39560	0.240	7							
75	67.200	1.39193	0.150	8							
76	67.500	1.38647	0.180	8							
77	67.740	1.38214	0.150	8							
78	68.260	1.37287	0.180	7							
79	68.460	1.36935	0.150	7							
80	68.680	1.36550	0.120	7							
81	69.180	1.35685	0.150	8							
82	69.400	1.35608	0.210	8							
83	69.620	1.34934	0.150	8							
84	70.020	1.34261	0.120	7							
85	70.280	1.33828	0.180	7	1.3310	15	- 7 1 2				
86	70.520	1.33431	0.210	6							
87	71.320	1.32130	—	7							
88	73.020	1.29467	0.210	6				1.3277	4	6 2 0	0
89	73.900	1.28141	0.180	7				1.2807	10	5 3 3	3
90	75.020	1.26504	0.150	7	1.2630	8	- 4 6 1	1.2659	4	6 2 2	2

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 2**に表示（4.46～1.33 Å）したとおりである。

相対強度が20%以上のものは、**Table 2**と**Fig. 2**から**Fig. 3**までである。すなわち、面指数をピーク順でみれば、単斜晶系では、(220)面、(-221)面、(310)面、(-311)面、(130)面、(-131)面、(-202)面、(-112)面および(330)面の9つである。これらの面指数の面間隔は、3.23から2.14 Åまでの範囲に分布している。また、立方晶系では、(220)面と(311)面の2つである。これらの面指数の面間隔は、3.01から2.53 Åまでの範囲に分布している。

半値幅が0.24°以上の面指数は、**Table 2**のとおりである。すなわち、単斜晶系では、(020)面、(-221)面、(310)面、(-311)面、(-131)面、(-202)面、(-112)面、(330)面、(041)面、(510)面および(-223)面の11である。これらの面指数の面間隔は、4.46から1.61 Åまでの範囲に分布している。また、立方晶系では、(220)面と(311)面の2つである。これらの面指数の面間隔は、3.01から2.53 Åまでの範囲に分布している。

2. 2 二次検索の定性分析

一次検索の定性分析の検索条件は^{7, 8)}、次のとおりである。すなわち、①信頼性係数再評価をする、②平滑化点の数は9、③最低一致率は10%、④一致判定許容幅は3、⑤信頼性係数閾値は50、⑥回折角度は $2\theta = 3 \sim 80^\circ$ 、⑦検索ファイルは鉱物ファイル、⑧検索方法はファイル1だけ検索する、⑨不定成分は水素・酸素と炭素、⑩主成分はアルミニウム・カルシウムと鉄、⑪元素指定方法は指定元素のみ、⑫信頼性係数の計算方法は角度と強度因子ともに用いる、⑬微成分はマグネシウム・ナトリウム・アルミニウム・ケイ素・カルシウム・カリウムなどである。

測定条件は①X線の管球（Cu）、②管電圧（40kV）、③管電流（200mA）、④モノクロメータ使用、⑤受光スリット（0.30mm）、⑥ゴニオメーター（広角ゴニオメーター）、⑦サンプリング幅（0.020度）、⑧走査速度（3.00度/min）、

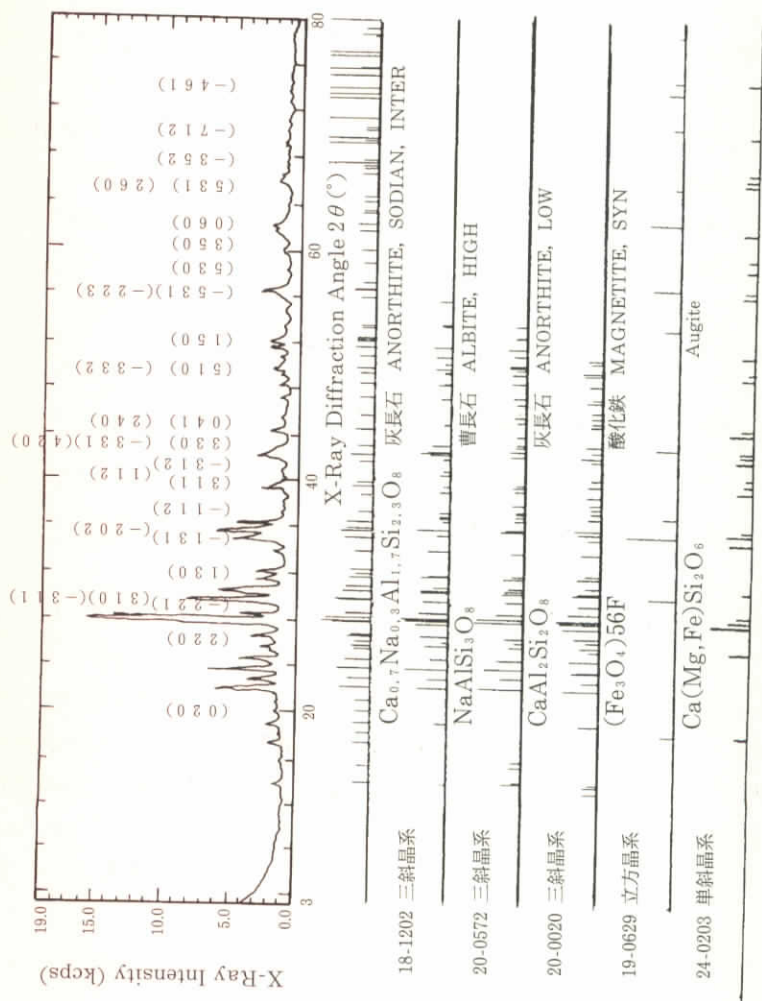


Fig. 3 The Qualitative Analysis of 2nd Search-Match of the lava Twinpiller in Manjang-gul Cave System on Cheju Island

濟州火山島、萬丈窟の双子溶岩石柱に関する単斜晶系と立方晶系（沢、洪、河野）

⑨発散スリット（1度）、⑩散乱スリット（1度）、⑪アタッチメントは標準試料ホルダーおよび⑫データ処理に用いたX線の波長（1.54056 Å）である。

二次検索の定性分析の検索測定条件は^{7, 8)}、①X線の管球（Cu）、②管電圧（50kV）、③管電流（200mA）、④モノクロメータは使用、⑤受光スリット（0.60mm）、⑥ゴニオメーター（広角ゴニオメーター）、⑦サンプリング幅（0.020度）、⑧走査速度（3.00度/min）、⑨発散スリット（1度）、⑩散乱スリット（1度）、⑪アタッチメントは標準試料ホルダー、⑫データ処理に用いたX線の波長（1.54056 Å）および⑬平滑化点数は9である。

3 検 討

3.1 溶岩の定量分析と結晶構造の決め方

この溶岩石柱の定量分析値（重量百分率Wt%）は、大阪経済法科大学論集54号の自動定性オーダー分析の結果を併記し⁹⁾、Table 3に表示した。すなわち、

Na₂O (3.60), MgO (5.50), Al₂O₃ (17.00), SiO₂ (49.00), P₂O₅ (0.28), SO₃ (0.05), K₂O (0.86), CaO (8.10), TiO₂ (2.10), Cr₂O₃ (0.06), MnO (0.20), Fe₂O₃ (13.00), SrO (0.05), ZrO₂ (0.02) の14成分である。

このサンプルに近い成分は、Table 4のようにJCPDS物質の番号や化学式を信頼性の高いものから並べたものである。Table 4は、この試料に最も近いものに、左側のJCPDS物質の番号・岩石名・結晶構造を表示した。すなわち、

第1にNo.18-1202の(Ca_{0.7}, Na_{0.3})(Si_{2.3}, Al_{1.7})O₈という灰長石の三斜晶系、

第2にNo.20-0572のNaAlSi₃O₈という曹長石の三斜晶系、

第3にNo.20-0020のCaAl₂Si₂O₈という灰長石の三斜晶系、

第4にNo.19-0629の(Fe₃O₄) 56Fという酸化鉄の立方晶系、

第5にNo.24-0203のCa(Mg, Fe)Si₂O₆という輝石の単斜晶系である。

ここで、定量分析値に対応する結晶構造の面指数は、第4の酸化鉄の立方晶

Table 3 Relation between Lava in Manjang-gul Cave on Cheju Island and Luti-dong Cave on Mt. Peakdu Group for Group Analysis

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%)	Luti Dong Cave (Wt%)	Error of Cave (Wt%)
Na ₂ O	③ 11	3.100	3.200	3.600	3.070	3.020	3.243	2.1 - 6.4	3.291	-0.048
MgO	③ 12	6.500	6.600	5.500	6.480	6.310	6.270	0.1 - 10.6	3.948	2.322
Al ₂ O ₃	③ 13	14.000	14.000	17.000	14.700	14.300	14.925	13.8 - 19.2	17.643	-2.718
SiO ₂	③ 14	50.000	51.000	49.000	53.070	53.850	50.768	45.1 - 65.5	50.620	0.148
P ₂ O ₅	③ 15	0.310	0.310	0.280	0.310	0.290	0.303	0.1 - 1.0	0.360	-0.058
SO ₃	③ 16	0.033	0.034	0.049			0.039			0.039
K ₂ O	④ 19	1.000	1.100	0.860	1.050	1.360	1.003	0.8 - 5.6	1.372	-0.370
CaO	④ 20	8.400	8.600	8.100	7.820	7.350	8.230	1.1 - 10.1	8.564	-0.334
TiO ₂	④ 22	2.100	2.200	2.100	2.020	2.380	2.105	0.3 - 3.6	2.373	-0.268
Cr ₂ O ₃	④ 24	0.046	0.048	0.057			0.050			0.050
MnO	④ 25	0.160	0.160	0.200	0.140	0.120	0.165	0.1 - 0.3	0.110	0.055
Fe ₂ O ₃	④ 26	14.000	12.000	13.000	11.340	12.000	12.585	1.1 - 9.1	9.120	3.465
ZnO	④ 30	0.017	0.017	0.052			0.017			0.017
SrO	⑤ 38	0.042	0.042	0.052			0.045			0.045
ZrO ₂	⑤ 40	0.025	0.025	0.017			0.022			0.022
H ₂ O ⁺						0.440		0.1 - 1.5		0.000
H ₂ O ⁻						0.160		0.1 - 1.0		0.000
TOTAL		99.733	99.336	99.815	100.000	101.580	99.721		97.401	2.368

Table 4 The Chemical Formula, JCPDS Number and Crystal Structure for Qualitative Analysis of 2nd Search-Match in Manjang-gul Cave on Cheju Island

No.	カード No.	化 学 式	元 標準ピーク 本 数	素 数	一致本数	信頼性係数
1	18-1202	ANORTHITE, SODIAN, INTER	18		17	631
2	20-0528	ANORTHITE, SODIAN, LOW	18		18	585
3	20-0572	ALBITE, HIGH	18		17	570
4	9-0465	ANORTHITE, SODIAN, LOW	18		18	544
5	10-0393	ALBITE, HIGH	18		18	531
6	9-0456	ALBITE, CALCIAN, HIGH, SYN	18		18	484
7	12-0301	ANORTHITE, LOW	18		18	478
8	10-0360	ANORTHITE, SODIAN, HIGH, SYN	18		17	464
9	20-0020	ANORTHITE, LOW	18		18	432
10	31-0795	FORSTERITE, FERROAN	18		16	374
11	20-0548	ALBITE, CALCIAN, HIGH	18		18	371
12	33-0657	FORSTERITE, FERROAN	18		16	304
13	13-0421	PIGEONITE	18		15	303
14	9-0457	ALBITE, CALCIAN, LOW	18		15	272
15	11-0654	DIOPSIDE	18		14	264
16	17-0548	CLINOFERROSILITE, SYN	12		9	257
17	24-0201	AUGITE	18		14	237
18	24-0203	AUGITE	18		16	198
19	34-0175	MUSCOVITE-2M2	18		13	173
20	30-0664	LAHUNITE	18		17	172
21	29-0330	AFWILLITE	18		11	171
22	28-1037	USSINGITE	18		13	160
23	13-0122	ANDALUSITE	18		13	159
24	19-1184	ALBITE, LOW	18		15	158
25	20-0554	ALBITE, LOW	18		15	156
26	31-0809	CLINOHUMITE, HYDROXYL, SYN	18		12	148
27	13-0294	CORDIERITE, SYN	18		16	143
28	24-0202	AUGITE, ALUMINIAN	18		14	139
29	19-0629	MAGNETITE, SYN	11		8	138
30	25-0154	DIOPSIDE, ALUMINIAN, SYN	18		15	137
31	9-0478	ALBITE, POTASSIAN, HIGH, HEATED	18		14	133
32	24-0217	KATOITE	17		14	132
33	22-0714	ENSTATITE, ORDERED	18		12	130
34	21-0963	ANTIGORITE-M8A1B1C	18		12	128
35	36-0398	MAGNESIOFERRITE, HIGH, SYN	9		7	126
36	10-0357	SANIDINE, HIGH, SYN	17		13	123
37	29-1498	MONTMORILLONITE-15A	8		6	114
38	26-1318	UNNAMED MINERAL	18		13	110
39	17-0514	EPIDOTE	18		13	109
40	24-0205	HEDENBERGITE, MAGNESIAN, SYN	18		12	108

系と第5の輝石の単斜晶系のJCPDSをX線回折による結晶構造から分析して得られたものである。

3.2 単斜晶系の格子定数の求め方（計算モデルと解法）

単斜晶系の格子定数（A、B、C）は面間隔（d）および面指数（hkl）の間には、次の関係式を制約条件とする⁸⁾。

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

これは、面間隔 [d (hkl)] が、ブラッグの反射条件式の面指数 (hkl) と格子定数 (A、B、C) から求まるという式である。いま、面間隔 (d) と面指数 (hkl) を、Table 2 のように設定し、制約条件の式 (2) のもとで最小2乗法によって、格子定数のA軸、B軸、C軸および軸角βを求めることにした。これらの値を手計算と平行して、HITAC M-660-120Eシステムを使用してBrent法による数値計算でも求めてみた。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法には「日立数値計算プログラムライブラリMSLII」を活用した。手計算の手順は式(1)を書き変えた次のモデル化に則したものである。

式(2)の右辺をh、k、lの多項式と見なし、係数をX₁、…、X₄と略記し、これらを最小2乗法で求める。次に確定となったX₁、…、X₄を使って、A、B、C、βを次のように連立させて求める。ここで、A、B、Cは正の実数、π/2 < β < πとする。

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

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

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

濟州火山島、萬丈窟の双子溶岩石柱に関する単斜晶系と立方晶系（沢、洪、河野）

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

3. 2 α 格子定数 (B) の求め方

式(4)を $B^2 = 1/X_2$ と書き換え、格子定数Bを求める。

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

3. 2 β 軸角 (β) の求め方

式(3)と(5)から

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

がえられる。この等式の右辺を式(6)の左辺と比べれば、等式

$$-2 \cos \beta \sqrt{X_1 X_3} = X_4 \quad \dots\dots\dots (9)$$

が得られる。式(9)を書きかえる。

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

また、 $\cos \beta$ から式(10)のように軸角の $\sin^2 \beta$ が求まる。

$$\sin^2 \beta = 1 - \cos^2 \beta = 1 - \frac{1}{4} \frac{X_4^2}{X_1 X_3} \quad \dots\dots\dots (11)$$

したがって、式(10)より軸角 (β) は、 $(\pi/2) < \beta < \pi$ の範囲で求める。

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

3. 2 γ 格子定数 (A) の求め方

式(3)を A^2 について解くと、

$$A^2 = \frac{1}{X_1} \frac{1}{\sin^2 \beta} = \frac{1}{X_1} \frac{4X_1X_3}{4X_1X_3 - X_4^2} = \frac{4X_3}{4X_1X_3 - X_4^2} \dots\dots\dots (13)$$

したがって、格子定数 A は、式(14)のように求める。

$$A = 2\sqrt{X_3 / (4X_1X_3 - X_4^2)} \dots\dots\dots (14)$$

3.2δ 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、

$$C^2 = \frac{4X_1}{4X_1X_3 - X_4^2} \dots\dots\dots (15)$$

したがって、格子定数 C は、式(16)のように得られる。

$$C = 2\sqrt{X_1 / (4X_1X_3 - X_4^2)} \dots\dots\dots (16)$$

3.3 手計算による正規方程式の解法（クラームルの公式）

面間隔（ d ）から $1/d(hkl)^2 = \mu$ 、面指数（ hkl ）から $h^2 = \alpha$ 、 $k^2 = \beta$ 、 $l^2 = \gamma$ および $hk = \delta$ と置くと線形回帰モデルは、 $\mu = X_1\alpha + X_2\beta + X_3\gamma + X_4\delta + R$ （誤差項）。また列ベクトルからつくられる行列をそれぞれ $Y' = (\mu)$ 、 $X = (\alpha \beta \gamma \delta)$ 、 $B = (X_1, \dots, X_4)'$ と略記すると、正規方程式は $X'XB = X'Y$ になる。これをクラームルの公式を使って解く。

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

濟州火山島、萬丈窟の双子溶岩石柱に関する単斜晶系と立方晶系（沢、洪、河野）

行列式 $|X'X|$ の計算値 Δ は、 $1.752E+13$ ($17,522,823,406,220$) である。
従って、式(3)の X_1 はクラームルの公式から、

$$X_1 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta \\ \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta \\ \Sigma \gamma \mu & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta \\ \Sigma \delta \mu & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (18)$$

で、 X_1 の計算値は 0.020604423 である。同様に、式(4)の X_2 は、

$$X_2 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \delta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \delta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \gamma \mu & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \gamma \delta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \delta \mu & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \delta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (19)$$

で、 X_2 の計算値は 0.016999314 である。同様に、式(5)の X_3 は、

$$X_3 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \mu & \Sigma \alpha \delta \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \mu & \Sigma \beta \delta \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \delta \mu & \Sigma \gamma \delta \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \mu & \Sigma \delta^2 \end{vmatrix} \dots\dots\dots (20)$$

で、 X_3 の計算値は 0.038564438 である。最後に、式(6)の X_4 も同様に、

$$X_4 = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \Sigma \alpha^2 & \Sigma \alpha \beta & \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \alpha \mu \\ \Sigma \alpha \beta & \Sigma \beta^2 & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \beta \mu \\ \Sigma \alpha \gamma & \Sigma \beta \gamma & \Sigma \gamma^2 & \Sigma \delta \mu \\ \Sigma \alpha \delta & \Sigma \beta \delta & \Sigma \gamma \delta & \Sigma \gamma \mu \end{vmatrix} \dots\dots\dots (21)$$

で、 X_4 の計算値は -0.000718799 である。

3.4 双子石柱のグループ分析値と単斜晶系の格子定数

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54号⁹⁾

から引用した。すなわち、

Na₂O (3.07), MgO (6.48), Al₂O₃ (14.70), SiO₂ (53.07), P₂O₅ (0.31), K₂O (1.05), CaO (7.82), TiO₂ (2.02), MnO (0.14), Fe₂O₃ (11.34) などの10成分である。格子定数Aは、式(14)から求められる。

$$A = 2 \sqrt{0.038564 / \{4 \times 0.020604 \times 0.038564 + (-0.000719)^2\}} \dots\dots\dots (22)$$

$$= 6.9671 \text{ \AA}$$

格子定数Bは、式(7)から求められる。

$$B = \sqrt{1 / 0.016999314} \dots\dots\dots (23)$$

$$= 7.6698 \text{ \AA}$$

格子定数Cは、式(16)から求められる。

$$C = 2 \sqrt{0.020604 / \{4 \times 0.020604 \times 0.038564 + (-0.000719)^2\}} \dots\dots\dots (24)$$

$$= 5.0926 \text{ \AA}$$

軸角(β)は、式(12)から求められる。

$$\beta = \cos^{-1} \left(-\frac{1}{2} \frac{-0.000718799}{\sqrt{0.020604423 \times 0.038564438}} \right) \dots\dots\dots (25)$$

$$= 90.73^\circ$$

これらの統計量の計算からTable 5に示すように格子定数はA軸が6.9671 Å、B軸が7.6698 Å、C軸が5.0926 Åおよび軸角のβが90.73度であることが統計的に求められる。

3.5 立方晶系の格子定数の決め方

立方晶系は、等軸晶系とも言われる。立方晶系の格子定数(a_c)は、式(1)のブラッグの反射条件式の面間隔(d)と面指数(hkl)によって求められる。

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a_c^2 \dots\dots\dots (26)$$

濟州火山島、萬丈窟の双子溶岩石柱に関する単斜晶系と立方晶系（沢、洪、河野）

Table 5 The Lattice Constants (Å for A, B and C) and Lattice Angle (° for β) in Manjang-gul Cave on Cheju Island

	濟州火山島 萬丈窟 双石柱A	白頭山群 鹿蹄洞 南側	白頭山群 鹿蹄洞 中側	白頭山群 鹿蹄洞 北側	白頭山群 鹿蹄洞 平均	洞窟間の差
立方晶系 A (Å)	8.549					
六方晶系 A (Å) C (Å)		4.914 5.415	4.901 5.429	4.903 5.460	4.906 5.435	
単斜晶系 A (Å) B (Å) C (Å) β (°)	6.967 7.670 5.093 90.730	9.774 8.936 5.191 116.370	9.774 8.907 5.178 116.360	9.761 8.920 5.174 116.290	9.770 8.921 5.181 116.340	-2.803 -1.251 -0.088 -25.610
三斜晶系 A (Å) B (Å) C (Å) α (°) β (°) γ (°)	8.104 12.690 7.113 98.900 113.900 86.200	8.166 12.890 7.106 93.300 116.100 90.800	8.172 12.880 7.106 93.400 116.100 91.00	8.164 12.860 7.111 93.300 116.100 90.600	8.167 12.877 7.108 93.333 116.100 90.800	-0.063 -0.187 0.005 5.567 -2.200 -4.600

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_c) によって求められる。面指数 (hkl) は、Table 2 のように設定した。立方晶系の格子定数 (a_c) を求めるための線形回帰モデルは、式 27 である。

$$1/d^2 = (1/a_c^2) \times (h^2 + k^2 + l^2) + R \text{ (誤差項)} \quad \dots\dots\dots 27$$

ここで、係数 (1/a_c²) は傾き (回帰係数) と言われ、格子定数 (a_c) を求めるための重要な統計量である。最小 2 乗回帰の結果 (標本回帰方程式) を式 27' に示す。

$$1/d^2 = 0.0136822 \times (h^2 + k^2 + l^2) \dots\dots (R^2 = 0.953) \quad \dots\dots\dots 27'$$

なお、決定係数 (R^2) の値0.953は、この標本回帰方程式(27)が式(26)をよく説明していると物語っている。 $1/a_c^2=0.013682$ から立方晶系の格子定数 (a_c) が求められる。

$$a_c^2 = \sqrt{1/0.013682} \dots\dots\dots (28)$$
$$a_c = 8.5491 \text{ \AA}$$

すなわち、立方晶系の格子定数 (a_c) は、8.5491 \AA と推定された。

3.6 グループ分析値と単斜晶系の格子定数との関係

グループ分析で求めた重量百分率が3 Wt%以上の成分（各原子番号・萬丈窟の溶岩との差＝萬丈窟の溶岩成分－鹿蹄洞窟の溶岩成分と）は、つぎの6成分である。ここでは、原子番号・酸化物名（萬丈窟溶岩の重量百分率と萬丈窟溶岩との差＝萬丈窟の重量百分率－鹿蹄洞窟溶岩の重量百分率）の順に表示した。

- ③11・ 酸化ナトリウム (3.243Wt%と-0.048Wt%)、
- ③12・ 酸化マグネシウム (6.310Wt%と 2.322Wt%)、
- ③13・ 酸化アルミニウム (14.925Wt%と-2.718Wt%)、
- ③14・ ケイ酸 (50.768Wt%と 0.148Wt%)、
- ④20・ 酸化カルシウム (8.230Wt%と-0.334Wt%)、
- ④26・ 酸化第2鉄 (12.585Wt%と 3.465Wt%)、

萬丈窟と鹿蹄洞窟（平均。以下同様）の格子定数（A軸）は、Table 5（以下同様）のようにそれぞれ6.967 \AA と9.770 \AA 。その差は-2.803 \AA で、両者の平均値は8.369 \AA である。格子定数（B軸）は7.670 \AA と8.921 \AA 。その差は-1.251 \AA 、両者の平均値は8.2955° である。格子定数（C軸）は5.093 \AA と5.181 \AA 。その差は-0.088 \AA 、両者の平均値は5.1375° である。これらのことから、鹿蹄洞窟の格子定数と軸角は、萬丈窟溶岩より大きいと推定されるが、その原因は、原子番号の③11（酸化ナトリウム）、原子番号③13（酸化アルミニウム）また原子番号④20（酸化カルシウム）の3成分に関係すると思われる。このことは、この3成分の重量百分率が、共に萬丈窟より鹿蹄洞窟の方が大きいこと

濟州火山島、萬丈窟の双子溶岩石柱に関する単斜晶系と立方晶系（沢、洪、河野）

からも推測される。

4 おわりに

濟州火山島の東北側にある萬丈窟の双子溶岩石柱について、X線回折図形とコンピュータ処理から、単斜晶系と立方晶系の格子定数を決定することができた。得られた結果を、次のとおり要約する。

(a) ピーク・サーチの定性分析

回折角度 2θ (3~90度) の範囲で、単斜晶系と立方晶系のそれぞれ90個のピークをサーチして判明した特徴は、①**相対強度**は20%以上の面指数は、**単斜晶系**では、(220) 面、(-221) 面、(310) 面、(-311) 面、(130) 面、(-131) 面、(-202) 面、(-112) 面および(330) 面の9個。**立方晶系**では、(220) 面と(311) 面の2個である。②**半値幅**が 0.24° 以上の面指数は、**単斜晶系**では、(020) 面、(-221) 面、(310) 面、(-311) 面、(-131) 面、(-202) 面、(-112) 面、(330) 面、(041) 面、(510) 面および(-223) 面の11個。**立方晶系**では、(220) 面または(311) 面の2個である。

(b) 二次検索の定性分析

萬丈窟の双子溶岩石柱の成分について、それぞれの化学式を決定することができた。すなわち、各層に近いJCPDSの化学式と結晶構造は、第1にNo.18-1202の $(\text{Ca}_{0.7}, \text{Na}_{0.3})(\text{Si}_{2.3}, \text{Al}_{1.7})\text{O}_8$ という灰長石の三斜晶系。第2にNo.20-0572の $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ という曹長石の三斜晶系。第3にNo.20-0020の $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ という灰長石の三斜晶系。第4にNo.19-0629の $(\text{Fe}_3\text{O}_4) 56\text{F}$ という酸化鉄の立方晶系。第5にNo.24-0203の $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ という輝石の単斜晶系である。ここで、定量分析値に対応する結晶構造の面指数は、第4の酸化鉄の立方晶系と第5の輝石の単斜晶系のJCPDSを引用し、X線回折により結晶構造を分析した。

(c) 結晶構造と格子定数

この溶岩のサンプルは、曹長石、灰長石、酸化鉄および輝石と同質である。それは蛍光X線分析による含有率とX線分析の回折によって確認された。また、結晶構造は立方晶系や単斜晶系または三斜晶系の3つの混合晶系であることも確認された。ここでは、単斜晶系や立方晶系の格子定数も推定されたのである。すなわち、単斜晶系の格子定数は、A軸が 6.967 \AA 、B軸が 7.670 \AA 、C軸が 5.093 \AA および軸角の β が 90.73° である。立方晶系の格子定数は a_c 軸が 9.774 \AA である。

(d) 格子定数と重量百分率

萬丈窟と鹿蹄洞窟（平均、以下同様）の格子定数（A軸）は 6.967 \AA と 9.770 \AA で、その差は -1.409 \AA である。格子定数（B軸）は 7.670 \AA と 8.921 \AA で、その差は -1.251 \AA である。格子定数（C軸）は 5.093 \AA と 5.181 \AA で、その差は -0.088 \AA である。軸角は、 90.730° と 116.34° で、その差は -25.61 \AA である。これらのことから鹿蹄洞窟の格子定数と軸角は、萬丈窟溶岩のものよりも大きいと推定された。それは、酸化ナトリウム、酸化アルミニウムまた酸化カルシウムの3成分に関係すると思われる。このことは、これら3成分の重量百分率が、共に萬丈窟よりも鹿蹄洞窟の方が大きいことから推測される。

謝 辞

この研究は本学研究補助金による成果である。この論文のデータ作成にあたっては、采山寛幸氏、理学電機工業（株）の閑歳浩平氏、（株）リガクの入江成夫氏に多くのご協力を頂きさらに、第1回白頭山国際共同研究調査団員（板谷徹丸博士、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たい。

参 考 文 献

- (1) 原口久萬「濟州島の地質」朝鮮地質調査要報 10 (1931) P.1~34

濟州火山島、萬丈窟の双子溶岩石柱に関する単斜晶系と立方晶系（沢、洪、河野）

- (2) 沢勲「濟州火山島の噴出過程と萬丈窟年代との比較」 耽羅 1 (1988)
P.140~163
- (3) T. OKADA, T. ITAYA, I. SAWA and S. H. HONG 「K-Ar Age Determination of a lava Stalagmite in Manjang gul, Jeju Island, Korea」
Journal of Southeast Asian Earth Sciences 6 (1991) p.127~130
- (4) 沢勲・村田守・洪始煥・鹿島愛彦：「大韓民国萬丈窟双子熔岩石柱についての二、三の知見」 洞窟学雑誌 15 (1990) P.42~46
- (5) 洪始煥「濟州島、萬丈窟洞窟系学術調査報告」 洞窟 6 (1981)
P.32~37
- (6) 小川孝徳「萬丈窟調査報告」 洞窟 6 (1981) P.38~48
- (7) 沢勲・洪始煥・河野久征：「濟州火山島の萬丈窟溶岩石柱と白頭山鹿鳴洞の溶岩に関する組成と三斜晶系」 大阪経済法科大学論集 68 (1996)
P.27~49
- (8) 沢勲・劉忠傑・河野久征：「白頭山、鹿鳴峰の北側にある溶岩に関する単斜晶系の格子定数」 大阪経済法科大学論集 64 (1996) P.29~61
- (9) 沢勲・洪始煥：「萬丈窟の熔岩双石柱と濟州火山島の熔岩に関する定量分析」 大阪経済法科大学論集 54 (1993) P.35~62
- (10) 沢勲・村田守・河野久征：「白頭山の鹿蹄洞と濟州火山島の萬丈窟における熔岩洞窟の成分比較」 洞窟学雑誌 21 (1996) P.65~70
- (11) 沢勲・劉忠傑・林哲浩・河野久征：「白頭山、鹿鳴峰の北側にある溶岩洞窟と濟州火山島の萬丈窟の定量分析」 大阪経済法科大学論集 58 (1994)
P.7~38