

X線回折法による萬丈窟石柱の定性分析

沢 勲

Qualitative Analysis of Rock Sample from the Lava Stalagmite in Manjang Gul Cave by X-Ray Diffraction Method

Isao SAWA

ABSTRACT

The Manjang gul cave ($126^{\circ}46'18''E$, $33^{\circ}31'26''N$) is located in Kimnyong Ri, northern extremity of Cheju province of Korea. The cave system of Manjang gul cave is wellknown as the 5th longest and one of the most unique lava caves in the world.

Qualitative analysis using XRD of rock sample from the Manjang gul cave is performed. Andesite forming lava stalagmite consists mainly of plagioclase. The crystal structure of plagioclase is triclinic.

1 はじめに

萬丈窟は大韓民国済州火山島の、北緯 $126^{\circ}46'18''$ ・東經 $33^{\circ}31'26''$ に位置する溶岩洞窟である。萬丈窟に関する調査研究は、韓国側・洪始煥、日本側・小川孝徳両氏を団長とする韓日合同済州島洞窟調査として数回実施されている(洪始煥、1981; 小川孝徳、1981)。その他、萬丈洞窟の構造と形成過程(申裕永、1981)、萬丈窟の水質汚濁分析(沢勲、1988)、萬丈窟双子石柱の化学分析(沢勲ほか、1989)、萬丈窟双子石柱の K-Ar 法による年代測定(岡田利典ほか

か、1989) などの研究がなされている。

筆者は萬丈窟双子石柱の試料をX線回折法によって分析した。得られた回折角度・面指数・半価幅および相対強度は、この試料が灰長石であることを指示する。それらの結果について報告する。

2 実験方法

2.1 ピーク・サーチの定性分析

試料の調製は、萬丈窟双子石柱の一部をボールミルで粉碎した供試料を、200メッシュ以下に粉碎した。

測定装置は、理学電機(株)製のX線回折装置 RINT-1500 である。

測定条件は、Target Cu, Filter Ni, 50kV-20mA, Scanning speed 3°/min., Slit 1°-0.3mm-1°, Data sampling interval 0.02° である。

定性分析の結果を Fig. 1 に示した。

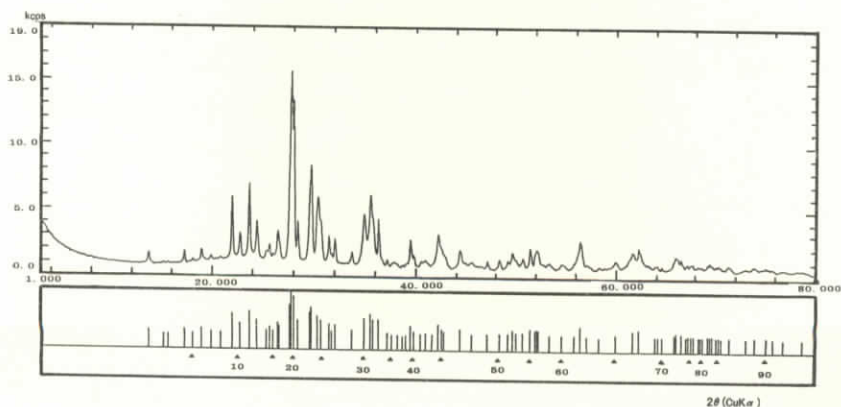


Fig. 1 X-ray diffraction chart and peak search system of lava stalagmite from Manjang gul cave

また、このデータをピーク・サーチした結果を Table 1 に示した。

X線回折法による萬丈窟石柱の定性分析 (沢)

Table 1 X-ray diffractograms of lava stalagmite from Manjang gul cave by qualitative analysis of peak search

ピーク No	回折角度	面間隔	強度値	半価幅	相対 強度	灰 長 石		曹 長 石	
	2θ	$d(\text{\AA})$	I(CPS)	Δ	I/I_0	$d(\text{\AA})$	hkl	$d(\text{\AA})$	hkl
1	13.680	6.46767	1694	0.240	11	6.42	020	6.45	110
2	15.160	5.83943	973	0.240	7			5.82	111
3	15.660	5.65409	981	0.150	7			5.65	111
4	17.220	5.14523	1822	0.150	12	5.12	111		
5	18.040	4.91316	1238	0.210	8	5.00	121		
6	18.900	4.69149	1952	0.210	13	4.69	020		
7	19.880	4.46238	1470	0.240	10				
8	20.840	4.25893	1374	0.300	9	4.24	003		
9	21.960	4.04418	5990	0.240	39	4.04	202	4.03	201
10	22.740	3.90720	3236	0.240	21	3.92	112		
11	23.640	3.76045	6988	0.210	45	3.76	112	3.75	111
12	24.400	3.64501	4159	0.260	27			3.64	130
13	25.300	3.51735	1872	0.300	12	3.51	132		
14	25.620	3.47414	2377	0.180	16	3.46	114	3.47	112
15	25.960	3.42940	1686	0.210	11			3.42	221
16	26.440	3.36822	3396	0.240	22	3.36	114	3.37	112
17	26.600	3.34832	2554	0.150	17				
18	27.600	3.22924	9527	0.120	61	3.26	220	3.22	220
19	27.740	3.21326	15716	0.270	100	3.19	204	3.21	040
20	28.000	3.18401	13076	0.210	84	3.18	004	3.18	002
21	28.400	3.14006	4169	0.240	27	3.12	220	3.13	220
22	29.560	3.01943	6672	0.180	43	3.04	132	3.02	131
23	29.680	3.00749	8405	0.300	54				
24	30.300	2.94735	5364	0.450	35	2.952	042	2.949	041
25	30.680	2.91171	4190	0.240	27			2.911	222
26	31.480	2.83951	3035	0.180	20			2.835	131
27	31.740	2.81684	1696	0.180	11			2.815	132
28	32.100	2.78607	2859	0.210	19				
29	33.720	2.65583	1850	0.240	12	2.655	134	2.656	312
30	34.900	2.56869	4732	0.330	31	2.559	222		
31	35.520	2.52526	6145	0.240	40	2.525	242		
32	35.760	2.50886	4392	0.240	28	2.509	314	2.507	241

X線回折法による萬丈窟石柱の定性分析 (沢)

33	36.300	2.47277	4347	0.240	28				
34	37.140	2.41875	1323	0.210	9				
35	37.600	2.39020	1037	0.150	7				
36	38.180	2.35522	1001	0.120	7	2.359	240	2.354	I51
37	38.640	2.32823	915	0.180	6	2.323	332		
38	38.960	2.30984	1003	0.150	7				
39	39.420	2.28394	2817	0.180	18			2.280	331
40	39.740	2.26628	1650	0.240	11	2.270	332	2.268	I13
41	40.400	2.23077	1123	0.150	8	2.233	244		
42	40.900	2.20465	1303	0.150	9				
43	41.580	2.17015	1131	0.150	8				
44	42.160	2.14163	3256	0.330	21	2.143	242	2.142	060
45	42.540	2.12337	2129	0.150	14			2.121	241
46	42.760	2.11295	1721	0.150	11				
47	44.340	2.04126	2080	0.390	14			2.016	402
48	45.540	1.99022	1212	0.180	8	1.992	I36	1.989	061
49	47.140	1.92633	1290	0.150	9			1.926	422
50	48.360	1.88055	1410	0.180	9			1.876	260
51	49.220	1.84968	1322	0.150	9			1.847	403
52	49.680	1.83363	1929	0.330	13			1.835	052
53	50.040	1.82128	1428	0.150	10			1.820	260

plus 50
line to
1.21614(Å)

2.2 一次検索の定性分析

X線回折の定性分析を行うため、一次検索の測定条件とデータ処理方法は、2.1と同様である。2.1と違うところは、検索条件である。検索ファイルは、鉱物ファイルを用いた。検索方法はファイル1だけ検索する。元素指定方法としては、指定元素のみから成るものを用いる。灰長石の主成分はカルシウム・アルミニウムおよび鉄であり、微成分はマグネシウム・ナトリウム・アルミニウム・シリコン・カルシウムおよびカリウムであり、不確定成分は水素・酸素および炭素である。信頼性係数計算方法は、角度・強度因子とも使い、信頼性係数再評価を行った。その結果、Fig. 2のように 2θ を3~80 degの範囲内の図形を表示することができた。

X線回折法による萬丈窟石柱の定性分析 (沢)

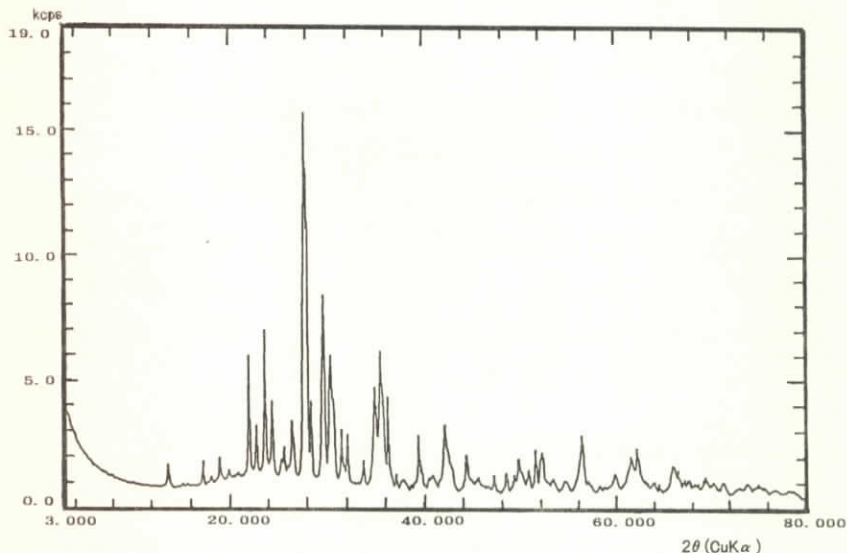


Fig. 2 X-ray diffractograms of lava stalagmite in Manjang gul cave by qualitative analysis of 1st search-match

Table 2 は、一次検索の定性分析を行った値である。

Table 2 Qualitative analysis of 1st search-match

No	カードNo	化 学 式	元素 標準 ピーク本数	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

Plus 35 chemical composition to reliability factor 92.

Table 2 の一次検索として50個の化学式を引き出すことができた。この化学式の標準ピーク本数は、No 35 の Magnesioferrite, High Syn と No 37 の Montmorillonite (モンモリロナイト)-15A を除くと、18本である。最低一致本数は No 37 の Montmorillonite-15A の6からスタートし、最低一致本数の18は No 2・No 4~7・No 9 および No 11 である。一致判定許容幅は3であり、信頼性計数閾値が50である。信頼性計数の最高値はNo 1 の Anorthite (灰長石), Sodian, Inter で631である。その結果、この萬丈窟の主成分は Anorthite (灰長石= $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) であることがわかった。これは、**Table 2** の No 1~9 に占めていることによって認められる。

2.3 二次検索の定性分析

X線回折の定性分析を行うために、二次検索の測定条件とデータ処理の方法は2.1と同様である。2.2において行った一次検索のデータをベースにして回

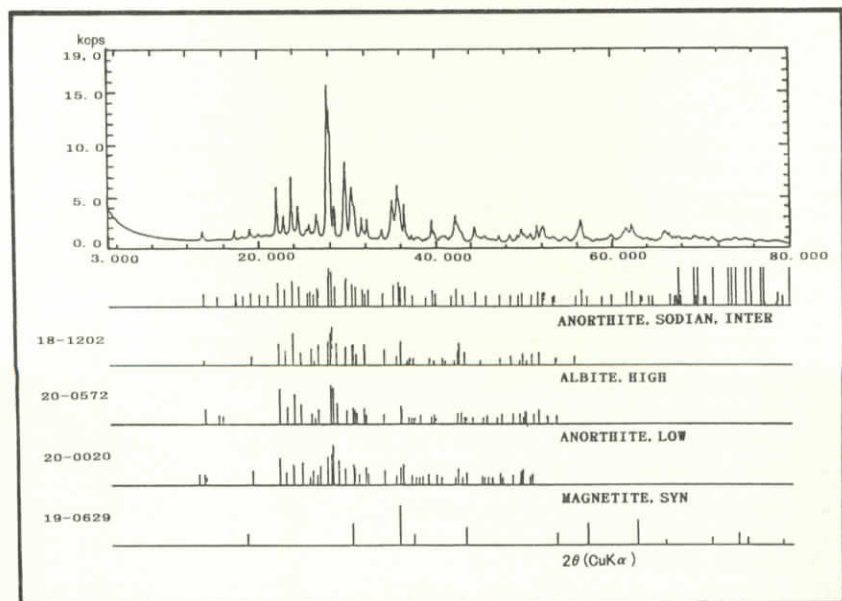


Fig. 3 Qualitative analysis of 1st search-match of lava stalagmite in Manjang gul cave

折図形を行ったのが Fig. 3 である。

Fig. 3 における上の図形は Fig. 2 と同様に、回折角度を 20 として、3 から 80 deg までを図示したものである。これに対応する図形を検索するため、Table 2 を引用した。Na 1 のカード Na 18-1202 (Anorthite, Sodian, Inter) は信頼性計数から調べると萬丈窟双子石柱の成分と一致する点が多いためプロットした。

Na 2 のカードは、Na 20-0528 (Anorthite, Sodian, Low) である。この二種は同様な型であるため、Na 3 のカード Na 20-0572 (Albite=CaAlSi₃O₈, High) を図示した。一方、信頼性計数は 138 で小さいけれども、Na 29 のカード Na 19-0629 [Magnetite (磁鉄鉱)、Syn] をプロットした。

3 検 討

長石 (feldspar) は、単斜晶系に属する正長石、サニディンがあり、三斜晶系に属する微斜長石、曹微斜長石、および斜長石がある。斜長石には、曹長石、灰曹長石、中性長石、曹灰長石、重灰長石および灰長石がある。劈開は (010) と (001) 面に基だ完全である。硬度は 6~6.5、比重は 2.5~2.9 であるが、多くは 2.55~2.75 である。

灰長石は斜長石の一種で、化学式は CaAl₂Si₂O₈ である。結晶構造は、三斜晶系に属し、劈開は (010) と (001) 面である。灰長石は、曹長石分子 10% を含むものまでをいう。硬度は 6~6.5、比重は 2.74~2.76、純粋のものの主屈折率は $\alpha=1.575$ 、 $\beta=1.583$ および $\gamma=1.588$ である。日本では、火山島である三宅島や樽前などからの産出が知られている。

Table 1 において、ピーク・サーチによって、ASTM カードの番号 20-20A と対応させた。格子定数は $a_0=8.177\text{\AA}$ 、 $b_0=12.877\text{\AA}$ および $c_0=14.169\text{\AA}$ であり、X線による密度 2.760(g/cm³) である。

4 む す び

濟州火山島の萬丈窟石柱の X線回折図形によって、化合物が定性された。その結果は次のとおりである。

X線回折法による萬丈窟石柱の定性分析 (沢)

(a) ピーク・サーチの定性分析

回折角度の $2\theta = (13.68 - 78.60)^\circ$ の範囲において、それぞれ 93 のピークをサーチし、面間隔・強度値・半価幅および相対強度 (I/I_0) を求めることができた。

(b) 一次検索の定性分析

萬丈窟石柱成分に近い化学式を決定するため、標準ピーク本数・一致本数および信頼性計数を求めることができた。その信頼性計数の大きい値 (631) に対応するのが、カード No. 18-1202 の Anorthite (灰長石) Sodian、Inter であることがわかった。

(c) 格子定数の計算

結晶構造は三斜晶系である。この三斜晶系における面指数を ASTM20-20A を引用した。その結果、格子定数 $a_0 = 8.177 \text{ \AA}$ 、 $b_0 = 12.88 \text{ \AA}$ および $c_0 = 14.17 \text{ \AA}$ 、X線による密度 $D_x = 2.76 \text{ g/cm}^3$ である。

謝 辞

本論文の試料採集に当たり、済州道旧左邑金寧里の金君天、高文玉および金景植にご協力をいただきました。この報告の作成に当たり、関西大学工学部教授の片山佐一博士、韓国洞窟学会会長の洪始煥博士、日本火山洞窟協会会長の小川孝徳博士および牧園大学教授の李正夫博士に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 洪始煥、済州島、萬丈窟洞窟系学術調査報告 洞窟 6 32-37. (1981)
- (2) 小川孝徳、萬丈窟調査報告 洞窟 6 38-48. (1981)
- (3) 岡田利典・沢勲・板谷慶丸、済州島萬丈窟産玄武岩溶岩の K-Ar 年代 日本岩石鉱物床学会講演 (1989)
- (4) 沢勲、萬丈窟付近の双子溶岩石柱の水質汚濁分析 環境科学 4 31-61. (1988)
- (5) 沢勲・片山佐一、済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 1-26. (1989)
- (6) 申裕泳、熔岩洞窟の構造と形成過程に関する研究—萬丈窟を中心として 建国大学校大学院理学科碩士論文 (1981)



Fig. 4 火山洞窟内の天井部にある溶岩石筈



Fig. 5 火山洞窟内の中央にある溶岩流の滝状態部分

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and transfers. The text suggests that a systematic approach to record-keeping is essential for identifying trends and potential areas of concern.

In the second section, the author addresses the challenges of reconciling accounts. It is noted that discrepancies often arise due to timing differences or errors in data entry. The recommended solution is to perform regular reconciliations and to investigate any variances immediately. This process helps in identifying the source of the error and correcting it before it leads to more significant issues.

The third part of the document focuses on the role of internal controls. It argues that a strong internal control system is crucial for preventing fraud and ensuring the accuracy of financial reporting. Key elements of such a system include segregation of duties, authorization procedures, and regular audits. The text provides examples of how these controls can be implemented in a small business setting.

Finally, the document concludes by highlighting the importance of transparency and communication. It encourages business owners to be open about their financial performance and to provide clear explanations for any significant changes. This not only builds trust with stakeholders but also helps in making informed decisions about the future of the business.

In summary, the document provides a comprehensive overview of the key aspects of financial management. It covers the importance of accurate record-keeping, the challenges of reconciliation, the role of internal controls, and the need for transparency. By following the guidelines outlined in this document, business owners can ensure the financial health and success of their organizations.