

ファンダメンタル・パラメータ法による 金寧蛇窟内の砂貝の蛍光X線分析

沢 勲、 村 田 守*

ABSTRACT

I. Sawa reported was analyzed by the program of FORTRAN 77 in the statistical on numerical analysis for the petrogy and bulk chemical composition in CHEJU volcanic island by Lee Moon-Won reports.

The unknown are bulk chemical composition and X-Ray fluorescent with KIMNYONG SA GUL cave in CHEJU volcanic island.

Composition of the program used for calculating results analyzed by X-Ray fluorescent analysis using the semi-fundamental parameter (SFP) method were evaluated.

In this paper, it have been recognized that a large composition is CaO (87.0 Wt%), a small compositions are K₂O (0.11 Wt%) and P₂O₅ (0.22 Wt%) for sand composition.

* 村田 守：理学電機工業株式会社

1 緒 言

濟州火山島の研究は、中村新太郎⁽¹⁾と原口九萬^{(2)~(7)}によって1920年と1930年代にはTomita⁽⁸⁾によって報告している。1950年代には、久野久⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾の報告および1960年代に入ると、青木⁽¹¹⁾・李商萬⁽¹²⁾などの多数の論文がある。

岩石の論文は文献(24)までである。この論文はほとんど濟州火山島の地上の岩石であるが、洞窟内の砂貝の分析発表は見当たらない現状である。特に、金寧蛇窟は濟州火山島を研究する上に重要な役割がある。それは濟州火山島の表善面玄武岩であるからである。表善面玄武岩は島の初期過程に形成しているから、その歴史的なプロセスを知る意味において重要である。金寧蛇窟の砂貝の成分は、酸化カルシウムは87Wt%も含んでいる。この値は他の砂貝の成分と異なっている点がある。この全体の成分を分析するためには、非破壊の多元素同時分析が可能であり優れた点を有している。この優れた点の一つとして注目している分析方法としては、Semi-Fundamental Parameter 法 (SFP) ⁽²⁹⁾がある。この SFP は未知試料の同時分析やコンピュータを用いた、超高速処理として、定性分析を行うのに有効であることがわかったので、以下報告する。

2 実験のモデル

この実験は、FP (Fundamental Parameter) 法である。FP 法には吸収効果と励起効果を考慮する必要がある。そのためには蛍光X線強度の理論値と実測値の対比、両者の差がなくなるように元素の含有量を求める方法である。この実験誤差を小さくするために、全元素測定と測定スペクトルのバックグラウンドおよびスペクトルへの重なり除去を事前しておく点を考慮した。

EC (Empirical Correction Procedure) 法は、実用的で分析の正確さも良好であるが、多数の標準試料と d_j (総合吸収補正係数)の決定に重要である。

SFP (Semi-Fundamental Parameter) 法は、FP 法と EC 法の間にある。この EC 法、FP 法および SFP 法との比較は、FIG. 1 に示すとおりである。

SFP 法は対称試料が決定できると、 d_j (総合吸収補正係数)を理論的に求

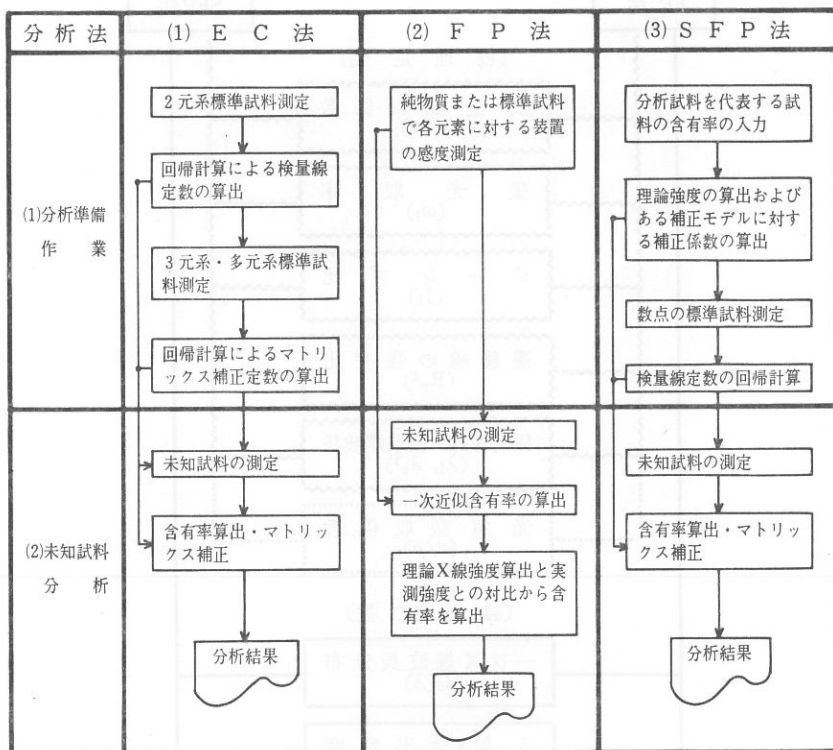


FIG. 1 Analytical Schematic Flow Chart in Empirical Correction Procedure(EC), Fundamental Parameter (FP) and Semi-Fundamental Parameter (SFP), Respectively Methods.

める方法である。総合吸収補正係数の決定は、BASIC 言語を用いたパソコンでも補正ができる。ここで、FP 法と SFP 法で使用できる基本定数は FIG. 2 である。FIG. 2 における物理定数は、質量吸収係数、蛍光収率、ジャンプ比、遷移線の強度比、固有 X 線や吸収端の波長および光電吸収係である。一方、装置定数は一次 X 線波長分布、入射角度および検出角度はによって決定できる。

蛍光 X 線強度 (I_1) を求めるために、三次以上の蛍光 X 線強度は省略する。 I_1 の計算式は、入射 X 線による励起によって発生する一次蛍光 X 線強度 (X 線の発生と吸収効果を考慮する)、共存元素の X 線によって励起する二次蛍光 X

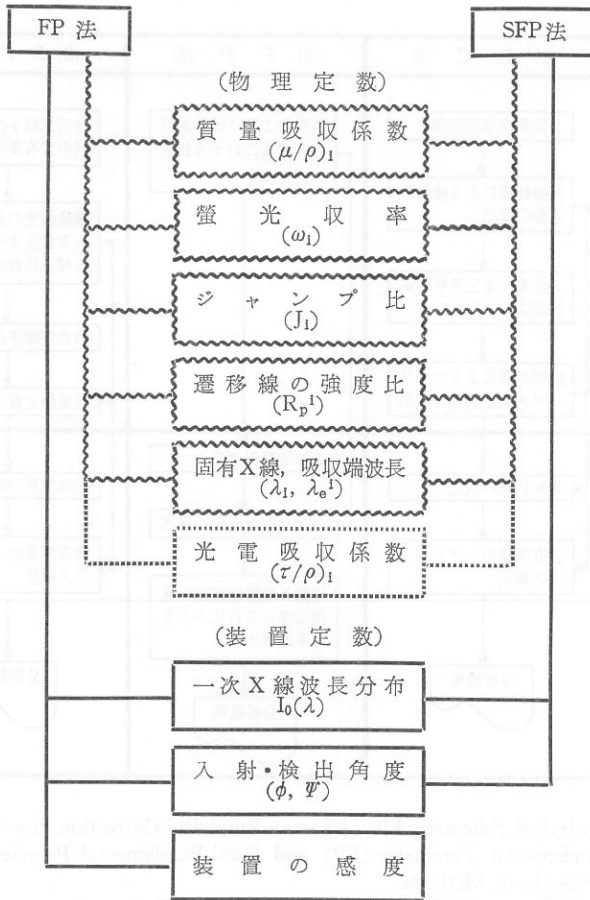


FIG. 2 Basic Constant Values Generated for Fundamental Parameter and Semi-Fundamental Parameter Methods.

線強度の和とした。⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾

$$I_i = g_i C_i \sum \left(\frac{D_i(\lambda_k) \mu_i(\lambda_k) \Delta \lambda_k}{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \varepsilon + \mu_M(\lambda_i) \operatorname{cosec} \psi} \right) \cdot$$

$$\left\{ 1 + \frac{1}{2\mu_i(\lambda_k)} \sum_j D_j(\lambda_k) C_j K_j / \mu_i(\lambda_j) \mu_j(\lambda_k) \cdot \right.$$

$$\left. \left[\frac{1}{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \varepsilon} \ln \left(1 + \frac{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \varepsilon}{\mu_M(\lambda_j)} \right) \right] \right\}$$

$$+ \frac{1}{\mu_M(\lambda_i) \operatorname{cosec} \psi} \ln \left(1 + \frac{\mu_M(\lambda_k) \operatorname{cosec} \psi}{\mu_M(\lambda_j)} \right) \right] \right) \quad (1)$$

ただし

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

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

C_i : 元素 i の重量分率

C_j : 元素 j の重量分率

$D_i(\lambda_k)$: 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

g_i : 元素 i からの絶対強度に関する定数

$I(\lambda_k \Delta \lambda_k)$: 波長 λ_k と $\lambda_k + \Delta \lambda_k$ 間の一次入射 X 線の積分強度

I_i : i 元素の X 線強度

J : 吸収端ジャンプ比

ϵ : 入射角

ψ : 取出角

$\mu_i(\lambda_k)$: 波長 λ_k の一次 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

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

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

ω : 蛍光収率

3 実験方法

金寧蛇窟の砂貝を化学的に洗浄し、乾燥した方法の処理をせずに、ポールミルによって 10 時間もつぶした。これらの砂を 200 メッシュに通した。粉末試料を塩化ビニルリング (30 mm ϕ) につめ、水圧機により 10 トンの加圧成形を行った。測定にはチタンマスク (30 mm ϕ) を用いた。

分析に使用した装置は、理学/全自動蛍光 X 線分析装置 System 3370 である。この System 3370 は、分析測定や装置調整点検の自動化、検量線および

マトリックス補正定数の算出が可能である。さらに、コンピュータ処理によって定性スペクトルの自動マーキング、定量分析補正演算および自動定性・定量分析などの高度な演算処理が可能である。

System 3070 タイプの試料上面照射方式の特徴は、次のとおりである。
(理学電機製の装置は FIG. 3 およびその配列は FIG. 4)

- ① ゴニオメータ、分光室、検出器、X線計測システムおよびシステムコントローラなど試料室以外の構成部は座位操作で行った。
- ② 試料室には外部試料交換機(6、48、96のいずれかを選択)が取り付けられ、6個で行った。
- ③ 測定元素スペクトルに対応して、一次フィルタ、スリット、結晶、検出器、波高分析器および測定時間を精密に設定した。
- ④ 設定は Microcomputer によって集中制御が可能の状態にして行った。
- ⑤ 高速高精度ゴニオメータは、最大 $1000^{\circ}/\text{min}(2\theta)$ で設定を行った。

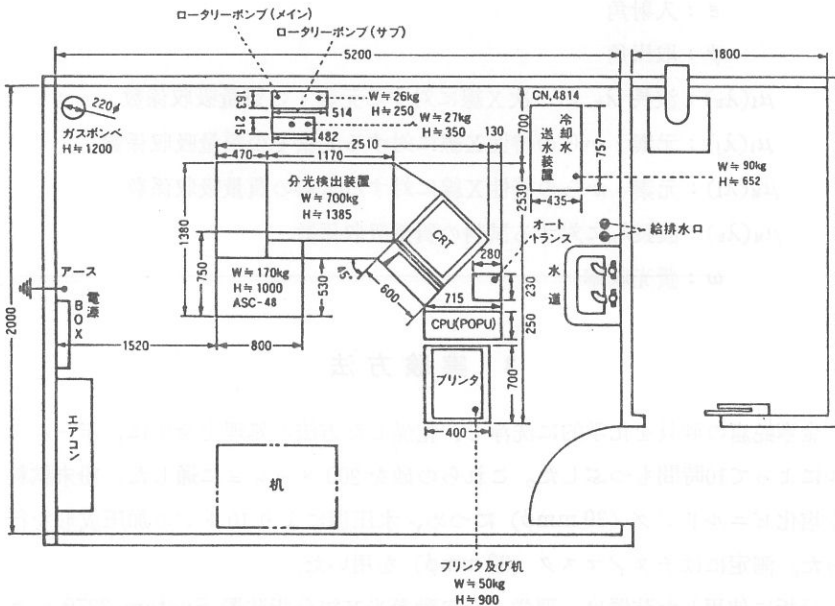


FIG. 3 Schematic Diagram of Fluorescent X-Ray System.

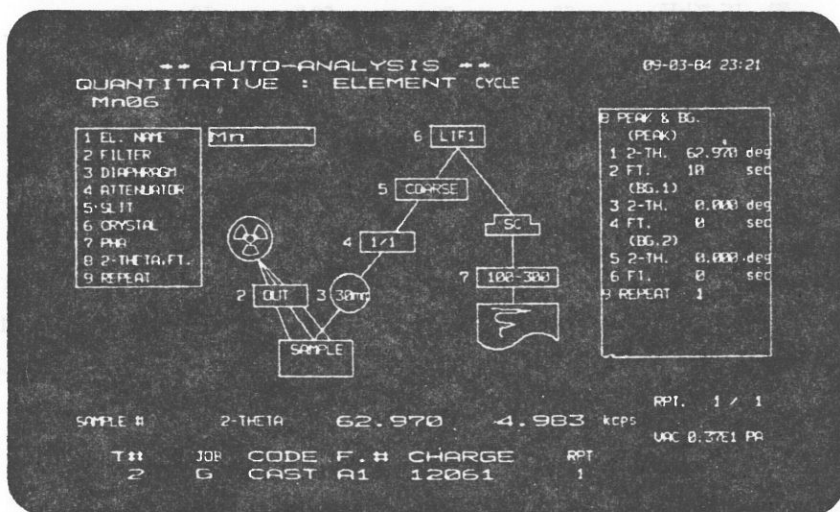


FIG. 4 Automatic Quantitative Analysis Flow Chart of Fluorescent X-Ray System.

- ⑥ 測定時間は0.1秒単位で設定でき、定性分析でのステップスキャンは、 $0.005^{\circ}/0.01^{\circ}/0.02^{\circ}/0.05^{\circ}/2\theta$ から選択できるが、 0.02° で行った。
- ⑦ シンチレーションカウンターの短波長のタイプと、ガスフロープロポジショナルカウンターの長波長の組み合わせによって行われた。ここでは、並列光学方式を採用した。
- ⑧ 測定スペクトル範囲を最適にするために、8つの分光結晶を組み合わせた交換機を用いた。
- ⑨ 測定面積は30、25、20、15および10mmφの5 Position 交換を行うことができるが、ここでは、20mmφで行った。
- ⑩ Microcomputer を用いて、定性分析および定量分析などの測定データと結果を印刷させた。

分析条件は次のとおりである。

元 素	F~Mg	Al•Si	P*~Ca	Ti~U
スペクトル	K_{α}	K_{α}	K_{α}	K_{α}
X 線 管	Rh	Rh	Rh	Rh

ファンダメンタル・パラメータ法による金寧蛇窟内の砂貝の蛍光X線分析 (沢、村田)

電 圧 (kV)	50	50	50	50
電 流 (mA)	50	50	50	50
結 晶	TAP	PET	Ge	LiF
検 出 器	F.P.C	F.P.C	F.P.C	SC
通 路	Vac	Vac	Vac	Vac
P · H · A	Diff.	Diff.	Diff.	Diff.

スリット系として、入射側には Cl のみ Fine Slit を用い、他は Coarse を用いた。分析に用いられた回折角は、TABLE 1 のとおりである。TABLE 1 は各 Element に対して、 2θ の回折角度、蛍光X線強度値およびスペクトルを表示している。FIG. 5.1~5.3 はスペクトルのチャートである。

TABLE 1 Results of Identification for X-Ray Fluorescent Intensity.

EL.	2-Theta (deg)	Intensity (kcps)	Spectra
Hv 00	15.61	4.919	Rh -KB 1
	16.44	5.360	Rh -KB 1-COMPTON
	17.59	29.046	Rh -KA
	18.43	18.114	Rh -KA -COMPTON
	22.45	15.491	Sr -KB 1
	25.17	72.775	Sr -KA
	51.73	1.659	Sr -KA -2ND
	57.53	7.245	
	63.00	0.124	Mn-KA -*
	86.16	0.116	Ti -KA -*
Na 00	55.16	0.377	Na -Ka
Mg 00	45.18	4.470	Mg -Ka
Al 00	144.68	4.699	Al -Ka
Si 00	109.03	10.771	Si -Ka
P 00	140.94	2.751	P -Ka
S 00	110.66	8.170	S -Ka
Cl 00	92.67	0.261	Cl -Ka
K 00	69.93	1.299	K -Ka
Ca 00	61.93	812.295	Ca -Ka

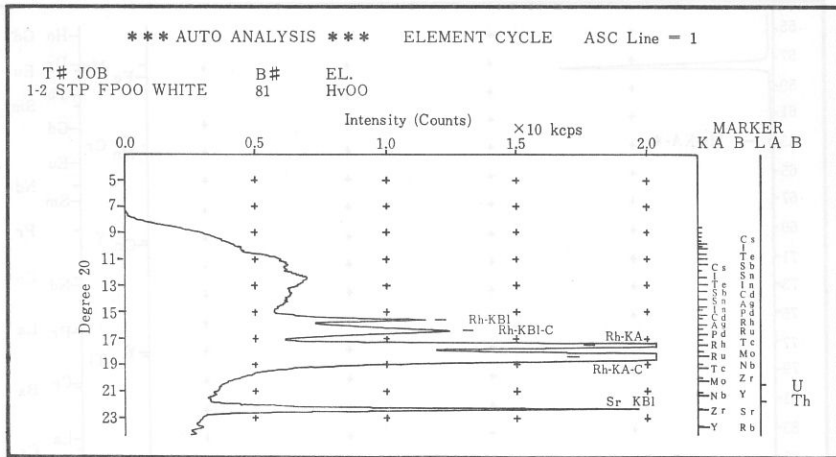


FIG. 5.1 Simulated Relations between 2-Theta Degree (2θ) and Intensity (kcps) for X-Ray Fluorescent Spectrography.

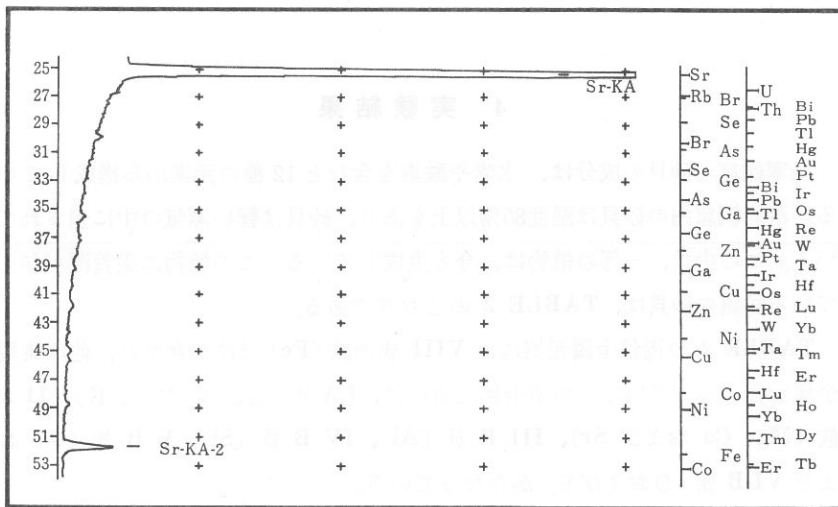


FIG. 5.2 Simulated Relations between 2-Theta Degree (2θ) and Intensity (kcps) for X-Ray Fluorescent Spectrography.

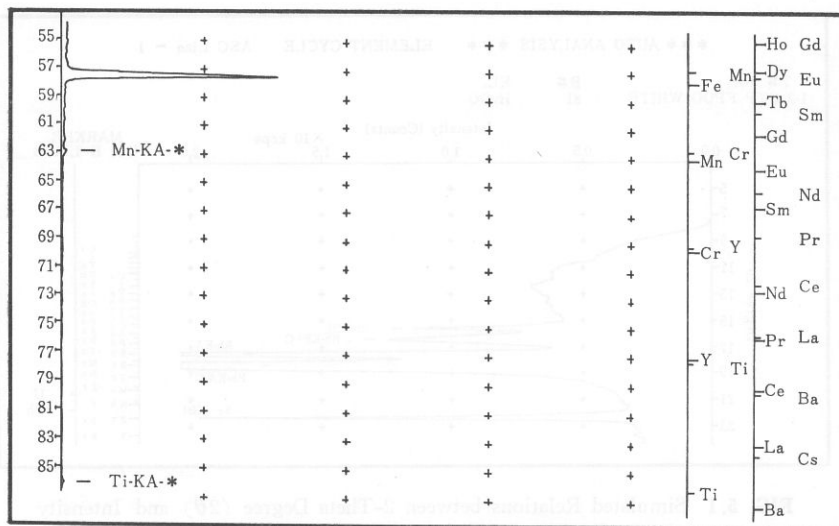


FIG. 5.3 Simulated Relations between 2-Theta Degree (2θ) and Intensity (kcps) for X-Ray Fluorescent Spectrography.

4 実験結果

金寧蛇窟の砂貝の成分は、水素や酸素を含むと 12 種の元素から構成している。溶岩洞窟内の砂貝は湿度80%以上もあり、砂貝は軽い蒸気の中に包まれている。この中で、一部の植物は、今も生成している。この植物に栄養源を与えている蛇窟の砂貝は、TABLE 2 のとおりである。

TABLE 2 の遷移金属元素には VIII 族の鉄 (Fe) だけが含まれ、他は典型金属元素になっている。典型金属元素には、IA 族 (H, Na および K)、II A 族 (Mg, Ca および Sr)、III B 族 (Al)、IV B 族 (Si)、V B 族 (P) および VI B 族 (O および S) からなっている。

4.1 酸化マグネシウム (MgO)

マグネシウムは II A 族に属しており、比重 (1.7) が金属の中でも軽くなって

TABLE 2 Periodic Table of Elements for Sand in KIMNYONG SA GUL Cave.

	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
1	1 H 1.008													
2														8 O 15.999
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					26 Fe 55.847							
5		38 Sr 87.62												
	遷 移 金 属 元 素													
	典 型 金 属 元 素												典型金属元素 (水素包含)	

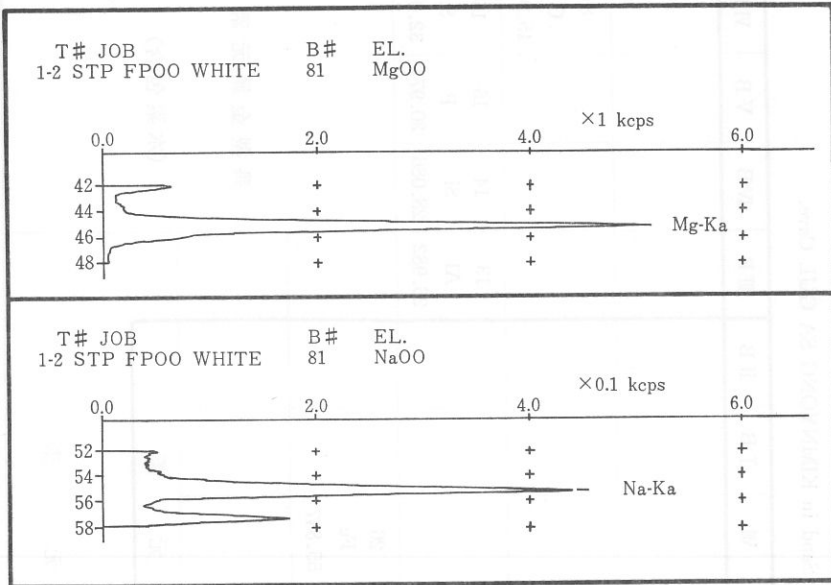


FIG. 6 Chart Recording from by MgK_α and NaK_α X-Ray Fluorescent Lines for Sand in KIMNYONG SA GUL Cave.

いるが、強度は強くなっている。実用面では、この利点を生かして切削加工、耐温用および耐食用に応用している。マグネシウムはアルミニウムとの合金をすればより強度が強化され、耐食性に向上がある。そのために、建築材料・車輛・船舶および航空機材料として使用されている。

この MgO のマグネシウムの蛍光 X 線の強度は、 $2\theta=45.18^\circ$ の時 4.470 keps である (FIG. 6)。この値はバックグラウンドの値を引いたものである。バックグラウンドは自動的にコンピュータによって処理できる仕組みになっているから、信頼性は高くなっている。この分析の結果では、酸化マグネシウムの含有量は 3.3Wt% である。

4.2 酸化ナトリウム (Na₂O)

ナトリウムは I A 族に属しており、原料の珪砂と炭酸ナトリウムを所定の割

ファンダメンタル・パラメータ法による金寧蛇窟内の砂貝の蛍光X線分析（沢、村田）

合で混合させ、約 1,300°C で熔融・反応すれば銀白色になる。その結果、ナトリウムは柔かい等軸晶系になっている。ナトリウム化合物の用途は、①窒素肥料となるもの、②硝酸の原料となるもの、③写真の定着剤・現像液に用いられるもの、④染料・香料、⑤電気の永久ヒューズなどがある。

この Na₂O のナトリウムの蛍光 X 線強度は、FIG. 6 のように 2θ=55.16° の時 0.377 kcps である。この 0.377 kcps は 4.1 と同様にバックグラウンドを引いた値である。この 0.377 kcps より求めた Na₂O（酸化ナトリウム）の含有量は、0.82Wt% である。

4.3 酸化カルシウム (CaO)

カルシウムは、マグネシウムと同様に II A 族に属している。カルシウムは鑄鉄に添加すれば炭素分が球状黒鉛化され、強靱な球状黒鉛鑄鉄になる。イオン化傾向が大きく、比重は水より大きいカルシウムである。用途は、①自己放電

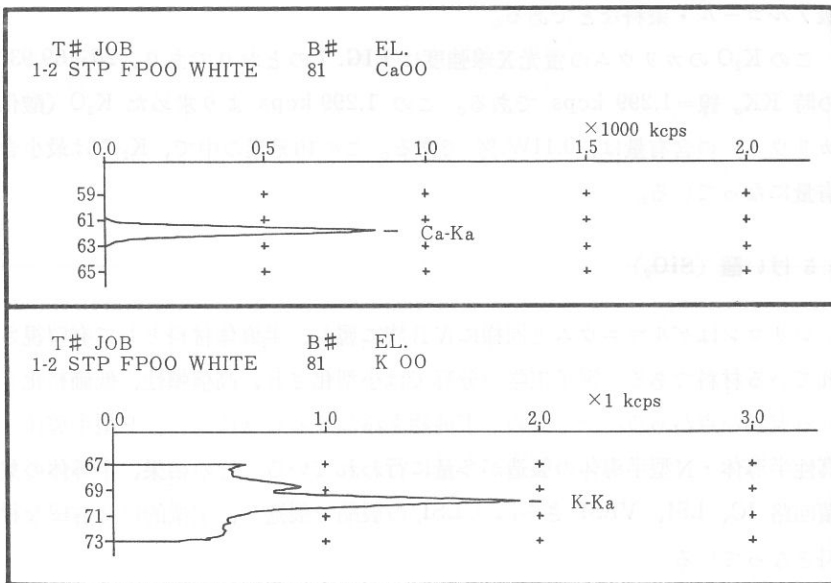


FIG. 7 Chart Recording from CaK_α and KK_α X-Ray Fluorescent Lines for Sand in KIMNYONG SA GUL Cave.

ファンダメンタル・パラメータ法による金寧蛇窟内の砂貝の蛍光X線分析(沢、村田)

を減少させるために鉛蓄電池の格子材料、②還元力が強いために合金の添加剤、③製鋼するときの脱酸剤などである。

この CaO のカルシウムの蛍光 X 線強度は FIG. 7 のとおりであり、 $2\theta = 61.93^\circ$ の時 $\text{CaK}_\alpha = 812.295 \text{ kcps}$ である。この 812.295 kcps より求めた CaO (酸化カルシウム) の含有量は、 $87.0\text{Wt}\%$ である。

この $87.0\text{Wt}\%$ の酸化カルシウムは、全体の中でかなりの含有量が含まれていることがわかった。これは約40万年間において、人体や動物の骨を含んでいると考えられる。

4.4 酸化カリウム (K_2O)

カリウムはナトリウムと同様に I A 族に属し、軽く銀白色の金属である。ナトリウムは水中に入れると水素を発生させ、爆発する可能性が多い材料である。カリウムの用途は、①有機合成に使用、②Na-K 合金として原子力材料に使用、③エネルギー産業には熱パイプとして使用、④化学分野においては、高級アルコール・染料などである。

この K_2O のカリウムの蛍光 X 線強度は FIG. 7 のとおりであり、 $2\theta = 69.93^\circ$ の時 KK_α 線 $= 1.299 \text{ kcps}$ である。この 1.299 kcps より求めた K_2O (酸化カリウム) の含有量は、 $0.11\text{Wt}\%$ である。この10元素の中で、 K_2O は最小含有量になっている。

4.5 けい酸 (SiO_2)

シリコンはゲルマニウムと同様に IV B 族に属し、半導体材料として有望視されている材料である。電子工学の分野では小型化され、高信頼性、低価格化される有利な点がある。そのため、不純物を添加することによって P 型半導体・真性半導体・N 型半導体の製造が多量に行われている。その結果、半導体の集積回路 IC、LSI、VLSI さらに ULSI の製品を製造し、工業的には有望な材料となっている。

この SiO_2 のシリコンの蛍光 X 線強度は FIG. 8 のとおりであり、 $2\theta = 109.03^\circ$ の時 $\text{SiK}_\alpha = 10.771 \text{ kcps}$ である。この 10.771 kcps より求めた SiO_2

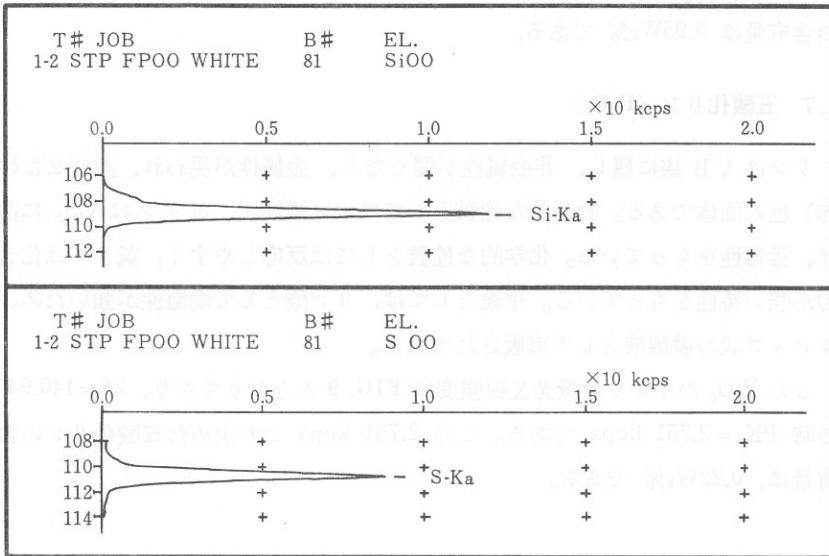


FIG. 8 Chart Recording from by SiK_{α} and SK_{α} X-Ray Fluorescent Lines for Sand in KIMNYONG SA GUL Cave.

(けい酸) の含有量は、3.5Wt% である。

この 3.5 Wt% は、他の砂貝と異なって含有量が、かなり小さいことがわかった。この濟州火山島の特徴として考えられる。 SiO_2 は CaO が多くなっているために少なくなっていると考えられる。

4.6 無水硫酸 (SO_3)

イオウは酸素と同様に VI B 族に属し、ハロゲンについて強い非金属元素で、多くの元素とよく化合できる。イオウは淡黄色の固体であり、水に溶けないが CS_2 には溶ける。用途は、①発煙硫酸 (濃度 98.33% 以上で酸化力が強く)、②濃硫酸、③希硫酸、④亜硫酸、⑤チオ硫酸ナトリウム (ヨウ素滴定、写真の定着液および脱塩素剤)、⑥ヒドロサルファイトなどである。

この SO_3 のイオウの蛍光 X 線強度は FIG. 8 のとおりであり、 $2\theta=110.66^\circ$

の時 $SK_{\alpha}=8.170$ kcps である。この 8.170 kcps より求めた無水硫酸 (SO_3) の含有量は 0.95Wt% である。

4.7 五酸化リン (P_2O_5)

リンはVB族に属し、非金属性が弱くなり、金属性が現われ、黄(または赤)色の固体である。物理的な性質としては水に溶けず、黄リンは CS_2 に溶け、猛毒性をもっている。化学的な性質としては反応しやすく、黄リンは化合力が強い特性をもっている。用途としては、リン酸として潮海性が強いいため、シロップ状の濃溶液として市販されている。

この P_2O_5 のイオウの蛍光X線強度はFIG. 9のとおりであり、 $2\theta=140.94^\circ$ の時 $PK_{\alpha}=2.751$ kcps である。この 2.751 kcps より求めた五酸化リンの含有量は、0.22Wt% である。

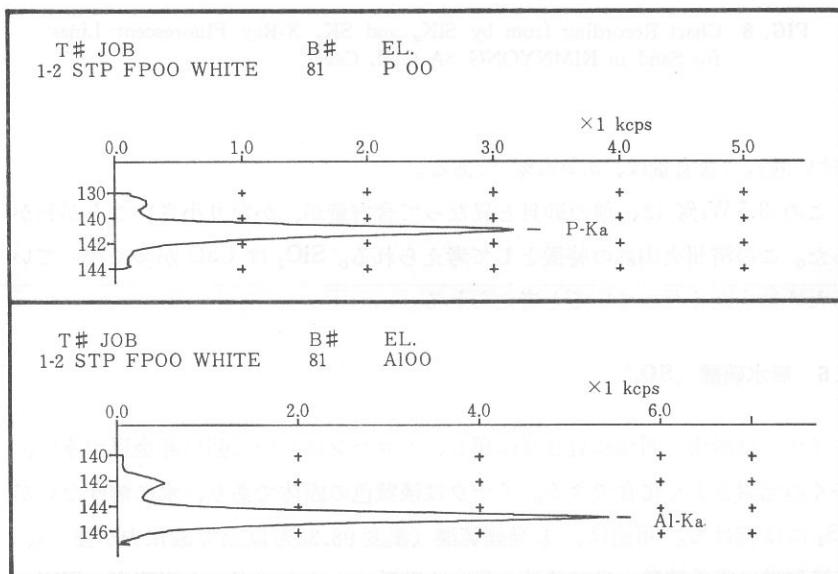


FIG. 9 Chart Recording from PK_{α} and AlK_{α} X-Ray Fluorescent Lines for Sand in KIMNYONG SA GUL Cave.

4.8 酸化アルミニウム (Al_2O_3)

アルミニウムはⅢB族に属し、岩石・粘土などの中に存在するため土族といわれる。アルミニウムはイオン化傾向が大きいため金属光沢があり、さびにくく、酸にも強く、電気の絶縁物としても有用である。酸化アルミニウムのことをアルミナと呼ぶ。天然にはボーキサイト、ルビーおよびサファイアなどとして産出する。

この Al_2O_3 のアルミニウムの蛍光X線強度は FIG. 9 のとおりであり、 $2\theta=144.68^\circ$ の時 $AlK_{\alpha}=4.699$ kcps である。この 4.699 kcps より求めた酸化アルミニウムの含有量は、1.4Wt% である。

5 考 察

5.1 電子顕微鏡写真による考察

金寧蛇窟の北側にある砂貝状をボールミルで粉碎し、200メッシュ以下にしたものを銀ペストに粉末を有機物に溶かして塗った。使用した装置は、日本電

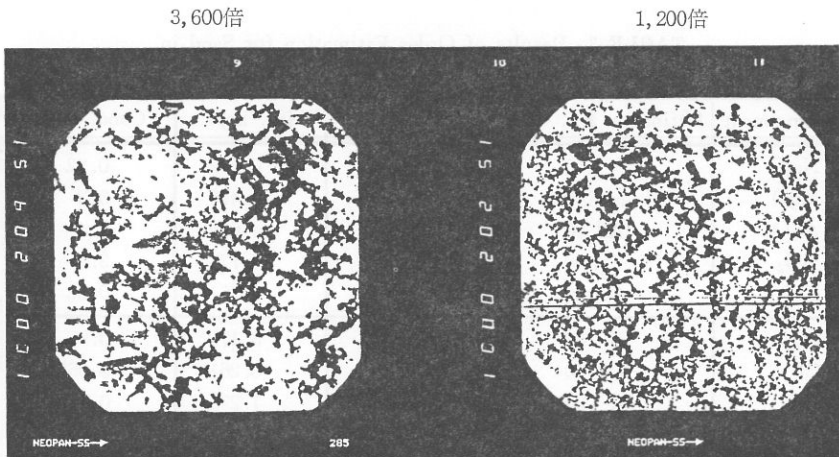


FIG. 10 Typical Microstructure for Sands (Mixed Powder Samples) in KIMNYONG SA GUL Cave.

子工業(株)製 JSM-35 タイプである。測定には走査型で、加速電圧は 15 kV、電流は 50mA である。FIG. 10 の右側は 1,200 倍であり、左側のもはその 3 倍の 3,600 倍である。1,200 倍では黒白の部分が明白でないが、3,600 倍になると明白になっている。蛍光X線分析では、測定表面を均一として測定しているが均一には考えられない。⁽³⁰⁾⁽³¹⁾ FIG. 10 の左側の 3,600 倍のもので、白い部分は酸化カルシウムであることがわかった。それは 87Wt% の含有量を含んでいるからである。そのカルシウムも一定な組織性がないと理解できるが、倍率を増大することによって、カラー写真によってより解明ができる。

5.2 蛍光X線強度に関する考察

金寧蛇窟の砂貝成分を分析するために、蛍光X線分析とコンポネント、スペクトラム、強度および含有量を TABLE 3 のとおり表示することができる。この TABLE 3 のコンポジションとコンポネントとを比較するために FIG. 11 を用いた。片対数を用いたのは、カルシウムは 87 Wt% で最も多くなっており、酸化カリウム (0.11 Wt%)、五酸化リン (0.22 Wt%) および酸化ナトリウム (0.82 Wt%) の 1 Wt% 以下のものがあるからである。この FIG. 11 の棒グラフによって全体の度合が理解できた。一方、コンポジションと蛍光X線

TABLE 3 Results of Order Estimation for Sand in KIMNYOUNG SA GUL Cave.

Component	Definition EL. CODE	Spectrum	Int. kcps	Conc. Wt%
Na ₂ O	NA00	Na-KA	0.377	0.82
MgO	MG00	Mg-KA	4.470	3.3
Al ₂ O ₃	AL00	Al-KA	4.699	1.4
SiO ₂	SI00	Si-KA	10.771	3.5
P ₂ O ₅	P 00	P -KA	2.751	0.22
SO ₃	S 00	S -KA	8.170	0.95
Cl	CL00	Cl -KA	0.261	0.058
K ₂ O	K 00	K -KA	1.299	0.11
CaO	CA00	Ca -KA	812.30	87.0
Fe ₂ O ₃	HV00	Fe -KA	7.375	1.5
SrO	HV00	Sr -KA	72.775	1.1

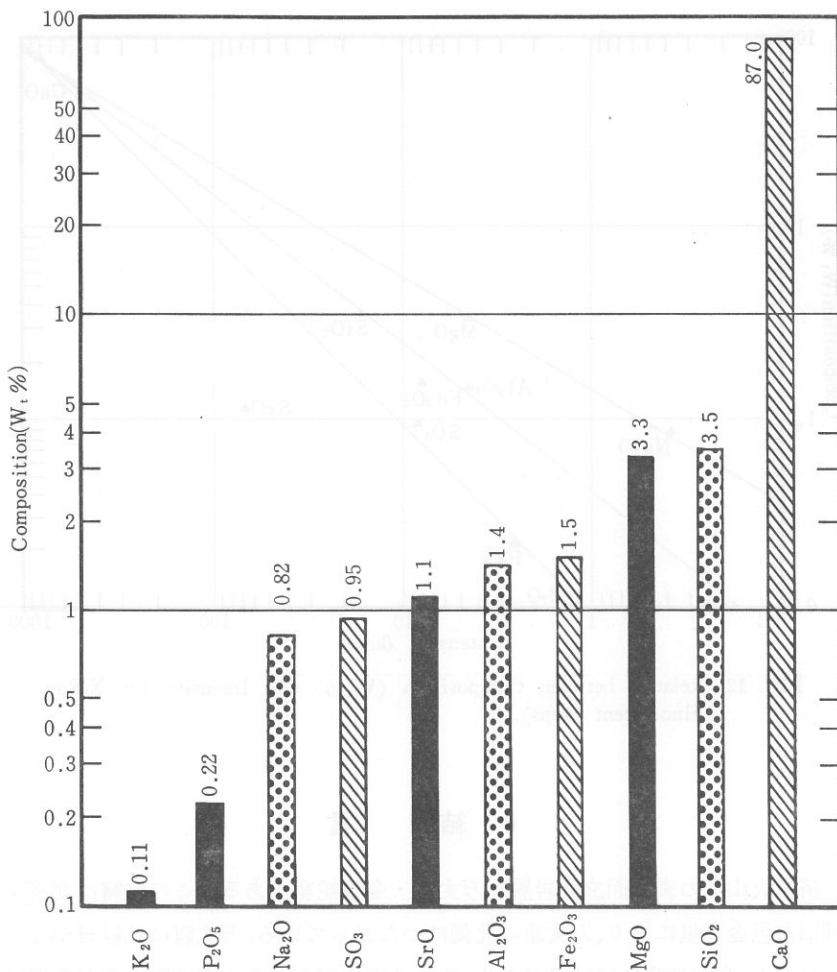


FIG. 11 Composition Obtained by Semi-Fundamental Parameter Method for X-Ray Fluorescent.

強度との関係を図示すれば FIG. 12 のとおりになる。全体的な傾向としては、コンポジションの多いところでは蛍光X線強度値が大きくなる当然の結果を確認することができた。

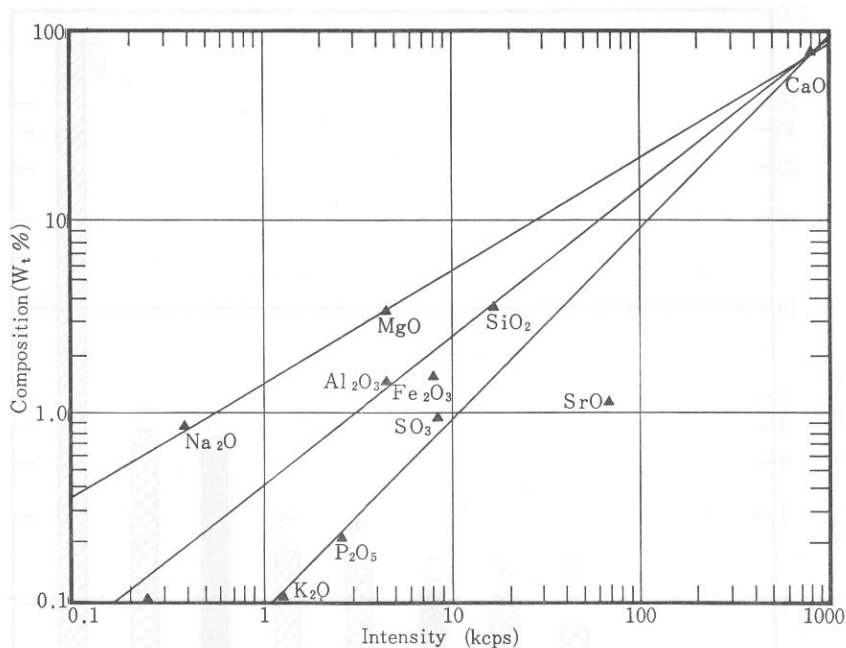


FIG. 12 Relation between Composition (W_t%) and Intensity for X-Ray Fluorescent (kcps).

6 結 言

濟州火山島の表善面玄武岩層に万丈窟・金寧蛇窟がある。この蛇窟は北濟州郡旧左邑金寧里にあり、万丈窟の北側につながっている。万丈窟には砂貝がないけれども、金寧蛇窟には砂貝がある。それは万丈窟よりも金寧蛇窟の方が海岸に近いからである。すなわち、溶岩の流れによって島を形成しているが、砂貝は海岸に押し流されていると考えられる。その証拠に、海岸地帯は砂場があり、海水浴場として使用しているからである。この砂貝の成分は、Semi-Fundamental Parameter 法によって、次のように定性分析の内容が要約できる。

- (1) 化学周期律表からみると、3 価および 4 価元素が多く含んでいる。
- (2) 金属元素には、典型金属元素と遷移金属元素がある。この典型金属元素の I と II 族の A グループには、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、マグネシウ

ファンダメンタル・パラメータ法による金寧蛇窟内の砂貝の蛍光X線分析 (沢、村田)

ム (Mg) およびカルシウム (Ca) を含んでいる。一方、B グループには、アルミニウム (Al)、シリコン (Si)、リン (P) およびイオウ (S) が含まれている。その他、遷移金属元素には鉄 (Fe) のみである。

- (3) 含有量が多いのは、酸化カルシウム (CaO) は 87.0Wt% であり、少ないのは酸化カリウム (K₂O) および五酸化リン (P₂O₅) である。
- (4) 電子顕微鏡写真によって、3,600 倍程に拡大すれば、カルシウムの分布がより明白に知ることができた。

謝 辞

この報告は大阪経済法科大学研究補助金によって行われ、この論文の作成に当ってご助言をいただいた関西大学教授片山佐一博士を始め、関係各位に深謝の意を表します。また、電子顕微鏡写真には、関西大学助教授の宮下文彬博士ならびに蛍光X線分析に当って、ご援助を賜った理学電機工業(株)の河野久征氏に厚くお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- (1) 中村新太郎 (1925) 「済州火山島雑記」地球、4、325-336。
- (2) 原口九萬 (1928 a) 「済州島火山岩中の斑晶及び第三紀」化石、地球、10、350-357。
- (3) 原口九萬 (1928 b) 「済州島アルカリ岩石 (予報其一)」地球、10、416-422。
- (4) 原口九萬 (1929 a) 「済州島火山岩中の斑晶 (二)」地球、11、54-55。
- (5) 原口九萬 (1929 b) 「済州島アルカリ岩石 (予報其二)」地球、11、111-123。
- (6) 原口九萬 (1929 c) 「済州島火山岩 (予報其四)」地球、11、282-285。
- (7) 原口九萬 (1931 b) 「済州島火山岩の岩漿分化に就て」地球、13、245-259。
- (8) Tomita, T. (1935) 「On the chemical composition of the Cenozoic alkaline suite of the Circum Japan-Sea Region」J. Shanghai Sci. Inst. Sect., II, 1, 227-306。
- (9) 久野 久 (1954) 「火山及び火山岩」pp. 255、岩波全書、東京。
- (10) Kuno, H. (1959) 「Origin of Cenozoic Petrographic Provinces of Japan and surrounding areas」Bull. Volcanol., 20, 37-76。
- (11) Aoki, K. (1963) 「The Kaersutites and Oxykaersutites from alkalic rocks of Japan and surrounding areas」J. Petrol., 4, 198-210。
- (12) Lee, S.M. (1966) 「Volcanic Rocks in Cheju Island」J. Geol. Soc. Korea, 10,

- 25-36.
- (13) Chayes, F. (1966) 「Alkaline and subalkaline basalts」 Amer. J. Sci., **264**, 128-145.
- (14) Uchimizu, M. (1966) 「Geology and petrology of alkali rocks from Dogo, Oki Island」 J. Fac. Sci. Univ. Tokyo. Sec., **II**, 16, 85-159.
- (15) Ogura, T. (1967) 「Geology and Mineral Resources of the far east (Volcanic Geology of the Cenozoic : Korea)」 Univ. of Tokyo press, **I**, 139-202.
- (16) Kuno, H. (1968) 「Differentiation of basalt magmas. In basalts, vol. 2. (Hess, H.H. and Poldervaart, A., eds.)」 John Wiley and Sons, New York, 623-688.
- (17) 松本徑夫、辻 和毅 (1969) 「済州島火山岩類の岩石化学 (要旨)」地質雑、**75**, 112。
- (18) 金鳳均 (1974) 「済州島に発達した砂丘層の古生学的研究」地質学会誌、**10**、95-108。
- (19) 元鍾寛 (1975) 「済州島の形成過程と火山活動に関する研究」建国大学校、理学論集、**1**、7-48。
- (20) 元鍾寛 (1976) 「済州島の火山岩類に対する岩石化学的な研究」地質学会誌、**12**、207-226。
- (21) 李文遠 (1982) 「韓国、済州火山島地質」岩石鉱物鉱床学会誌、**77**、55-64。
- (22) 李文遠 (1982) 「韓国、済州火山島岩石学」岩石鉱物鉱床学会誌、**77**、203-214。
- (23) 李文遠 (1982) 「Petrology and Geochemistry of JEJU Volcanic Island, Korea」The Science Report of the TOHOKU University Series, **III**XV, 177-256.
- (24) 李文遠 (1984) 「済州火山岩類に含有した Mafic 捕獲岩」地質学会誌、**20**、306-313。
- (25) 沢 勲「済州火山の岩石成分に関する統計的な数値解析」洞窟、**14**、p. 42-90 (1987)。
- (26) 金景勲「The statistical on Numerical Analysis for the Petrology and Bulk Chemical Composition in Cheju Volcanic Island」1987年度第10次国内外韓国科学技術者総合学術大会論文集、**III-II**、p. 874-878 (1987)。
- (27) 沢 勲「済州火山島の噴出過程と万丈窟年代との比較研究」耽羅、**1**、p. 140-163 (1988)。
- (28) 沢 勲「The Water Pollution Analysis in the Neighbourhood of Lava Twin Type Stone Stanchions in Manjang Cave」環境科学、**4**、p. 31-61 (1988)。
- (29) 理学電機工業KK「けい光X線分析の手引」理学電機工業(株)応用分析室 (1982)。
- (30) 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**、p. 177-188 (1986)。
- (31) 大野勝美、山崎道夫「ファンダメンタルパラメータ法による蛍光X線分析値の正確度」X線分析の進歩、**18**、p. 81-91 (1987)。