

Fundamental Parameter 法에 의한 萬丈窟熔岩 雙子石柱의 螢光X線分析

澤 勳, 高 文 玉, 金 景 植

1. 序 論

濟州火山島는 火山活動에 의하여 타원형으로 되어 長徑이 約 80 km 短徑이 約 40 km로 되어 中央部에는 해발 約 1,950 m의 漢拏山을 갖은 섬이다.

濟州島의 岩石研究에는 李商萬(1966)¹⁾ 元鍾寬(1975²⁾, 1976³⁾), 李文遠(1982,⁴⁾ 5) 1984⁶⁾)에 活發히 發表하고 있다. 火山活動에 關한 年代測定에는 元鍾寬·李文遠(1986)⁷⁾에 豫測를 하고 있고 元鍾寬等(1986)⁸⁾에 의하면 山房山熔岩과 백록담에 대한 年令測定은 各 各 75萬年과 二萬五千年을 나타낸다. 이 測定은 岡山理科大學 萩山 研究所에서 K-Ar 法에 의한 것이다. 山房山 熔岩의 平均 年令이 75萬年이라면 Brunches 정자극기와 松山(Matuyama) 역자극기 사이에 境界의 약간 하부와 對比된다. 반면 백록담의 平均 年令이 約 二萬五千年이라면 Lake Biwa (琵琶湖), Lake Mono 또는

Laschamp excursion 중 어느 horizon 과 對比된다. 日本의 琵琶湖의 研究와 一定한 關係를 가지고 있다.

本 研究에 있어서는 澤・板谷(1988,未發表)⁹⁾에 의해 萬丈窟의 雙子熔岩石柱를 K-Ar 法에 의하여 年代測定을 하였다. 그 結果 SAWA 61-102에는 0.03 ± 0.07 , 0.04 ± 0.04 또는 0.05 ± 0.05 (Ma) 로 되고 있고 SAWA - 62에는 0.42 ± 0.42 또는 0.32 ± 0.42 (Ma)로 되어있다. 이와 같은 DATA 는 石柱의 局所에 의하여 3萬年과 42萬年の 差異가 있다. 그것은 熔岩石柱의 形成 過程이 約 40萬이나 지속되었음을 알 수 있다. 여기서는 文獻 8의 中間에 있다는 것을 알게 되었다.

濟州火山島가 數十萬年の 過程에 있어서 時代를 알게되고 螢光 X線 分析에 의하여 含有量을 알게 되었다.

2. 實驗方法의 Model

이 實驗은 萬丈窟의 雙子岩柱의 岩石을 分析하기 위해 螢光 X線 分析인 Fundamental Parameter 法을 使用하였다. 이러한 分析을 正確하고 一層 더 性能을 向上시키기 위하여 Back Ground 除去, 重復의 補正法을 解決하기 위하여 Micro computer 에 의한 情報 處理를 하였다.

이 裝置의 制御와 Data 의 演算處理에 關하여서는 다음과 같은 Program 을 作成하였다. 처음은 試料를 Set 하고 測定 JOB (未知識料分析・成分規格判定分析・標準試料測定・等...)를 Microcompu-

ter 의 畫面上에서 指定시키고 登錄시킨 入力Code 名을 試料名으로 指名한다. Program 의 Flow chart 의 條件에 따라서 Background 除去·強度較正·內標準補正·檢量線定量 및 Matrix 의 補正을 한다. 여기서 Process·Parameter 의 計算과 成分 規格 判定을 한다. 最後로, 判定 決果를 Printer 에 出力할 수 있는 組로 準備시켰다.

이 自動 Program 에는 Fundamental Parameter 法을 使用하고 檢量線을 作成하고, Matrix 補正定數의 算出等에 關한 準備 作業이 없어도 分析될 수 있도록 하기 위해서 FIG.1 과 같이 Flow chart 를 만들어져있다. FIG.1 을 使用하여서 各標準試料間에 있어서 分析한 分析值에 一點만 있어도 檢量線에 匹敵할 正確度を 얻을 수 있다고 大野勝美¹⁰⁾는 使用하고 있다.

여기서 FIG.1 의 XRF-11 은 J.W Criss 氏가 開發한 Program 인 것이다. 이 Program 은 計算에 使用한 것은 Fundamental Parameter 이고, Criss Software 製의 XRF-11(VERSION II -MAY-81) 이다.

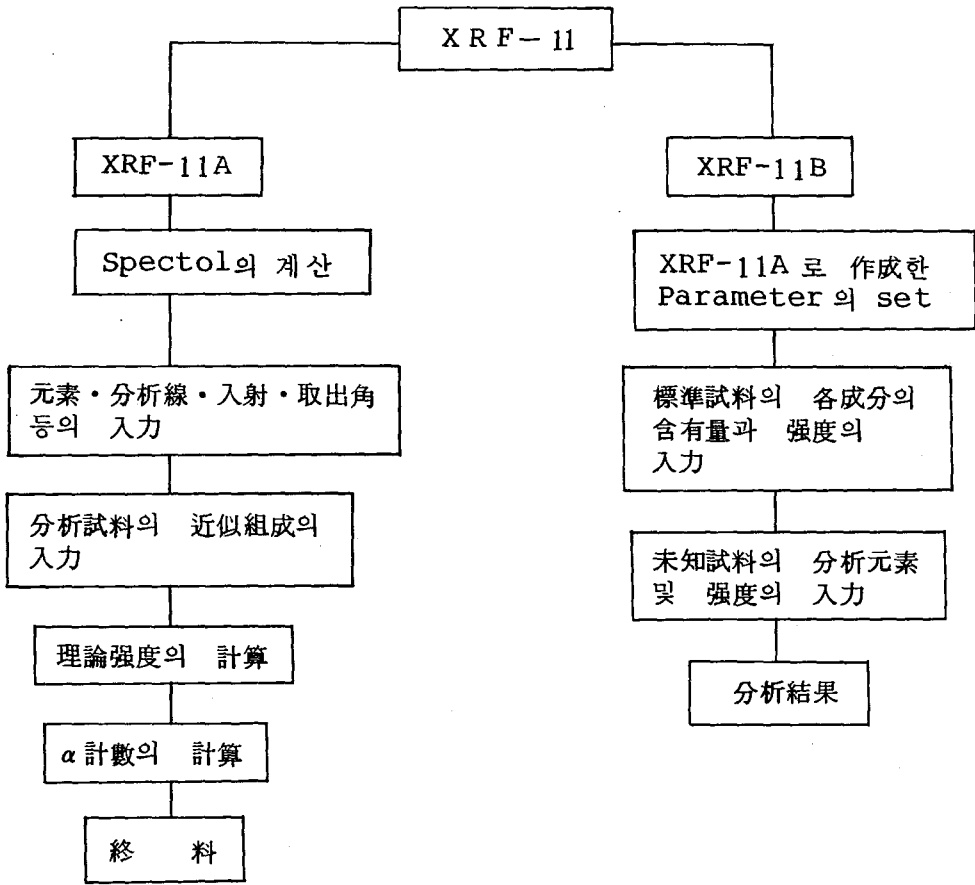


FIG.1 Flow Chart of Basic Constant Values Generated for Fundameatal Parameter Methods

Fundamental Parameter 의 理論式에 있어서는 J.W Criss 와 L.S Birks 가 報告하고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 報告에는 各元素부터의 X線強度는 入射 X선에 의한 여기에 發生하는 一次螢光 X선強度, 共存元素의 一次螢光 X 에 의하여 여기에 發生하는 二次螢光 X선強度의 合計에 近似하여 計算하였다. 여기서 三次 以上の 螢光 X선強度를 省略하면 다음과 같다.

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

$$\text{여기서 } K_j = (1 - \frac{1}{J}) \omega \quad \mu_M(\lambda) = \sum_{i=1}^N C_i \mu_i(\lambda)$$

ε : 入射角

Ψ : 取出角

I_i : i 元素의 X선强度

$I(\lambda_k \Delta \lambda_k)$: 派長 λ_k 과 $\lambda_k + \Delta \lambda_k$ 門의 一次入射 X線의 積分强度

g_i : 元素 i 부터의 絶對强度에 關係한 定數

ω : 螢光收率

J : 吸收端 Jump 比

$\mu_i(\lambda_k)$: 派長 λ_k 의 一次 X線에 對한 元素 i 의 質量吸收係數

$\mu_i(\lambda_j)$: 元素 j 로부터의 特性 X線에 對한 元素 i 의 質量吸收係數

$\mu_M(\lambda_k)$: 派長 λ_k 에 對한 試料의 質量吸收係數

$\mu_M(\lambda_i)$: 元素 i 부터의 特性 X線에 對한 試料의 質量吸收係數

C_i : 元素 i 의 重量分率

C_j : 元素 j 의 重量分率

$D_i(\lambda_k)$: 派長 λ_k 이 元素 i 를 여기하는데 매우 작을때는 1 로하고
기타에는 0 으로한다.

Fundamental Parameter 法 또는 Semi-Fundamental Parameter 法에 사용하는 基本定數의 算出에 關한 FIG.2 와 같이 된다.

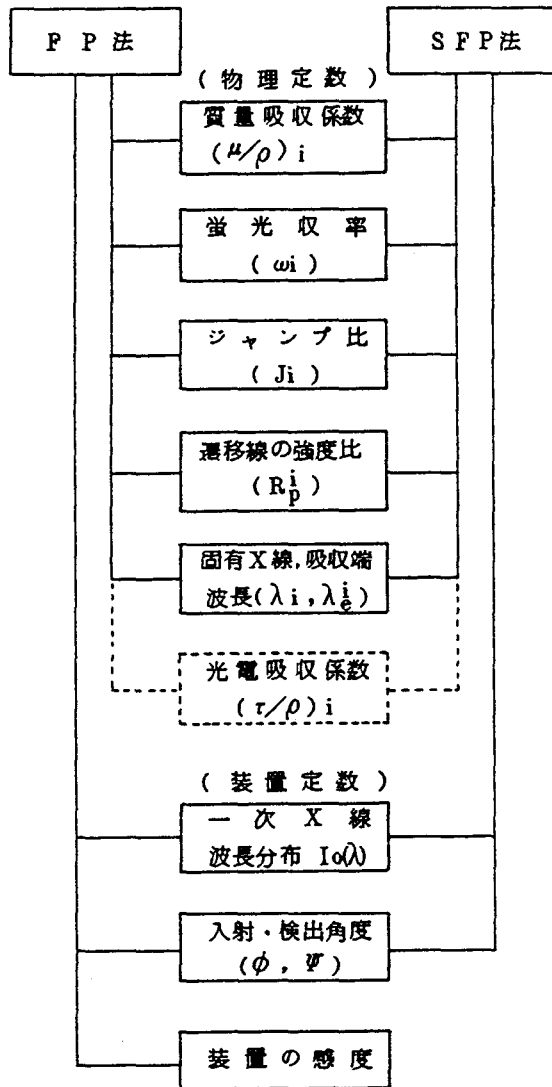


FIG.2. Basic Constant Values Generated for Fundamental Parameter method and Semi-Fundamental Parameter method

3. 實 驗 方 法

萬丈窟의 雙子岩石柱의 一部를 化學的으로 洗淨하고 乾燥한 方法의 의 處理를 하지 않고 Ballmill 에 의하여 10時間 以上에 걸쳐서 粉碎하였다. 그리하여 이 岩石粉을 200 mesh 의 그늘에 通過시켰다.

粉末試料를 塩化비닐輪 (30 mm ϕ = 直徑 30 mm) 에 담겨 놓고 水壓機에 의하여 10 ton 重量으로 Press (加壓成形) 을 하였다. 測定에는 Titan Mask (Ti=30 mm ϕ) 를 使用하였다.

螢光 X線分析에 使用한 裝置는 理學電機工業製의 全自動螢光 X線分析裝置 System 3370이다. 이 System 3370는 分析 測定 및 裝置 調定 點檢의 自動化·檢量線 그리고 Matrix 補正定數의 算出이 可能하다. 역시 定性 Spectol 의 自動 Marking, 定量分析補正演算 그리고 自動定性·定量分析等の 高速的인 演算處理가 可能하다.

이 System 3370에 있어서의 試料上面에 있어서의 試料上面照射 方式의 特徵은 다음과 같다. [FIG.3 은 實驗 裝置의 diagram 이고 FIG.4 는 測定時에 있어서 測定 狀態를 表示하고 있는 Flow Chart)이다.]

㉔ Goniometer , 分光室, 檢出器, X線計測 System 그리고 System Controller 等の 試料室 以外の 構成部는 座立 操作하였다.

㉕ 測定元素 Spectol 에 對應하여서 1次 Filter, slit, 結晶面, 檢出器, 派高分析器 그리고 測定時間을 精密하게 設定하였다.

System 3370E

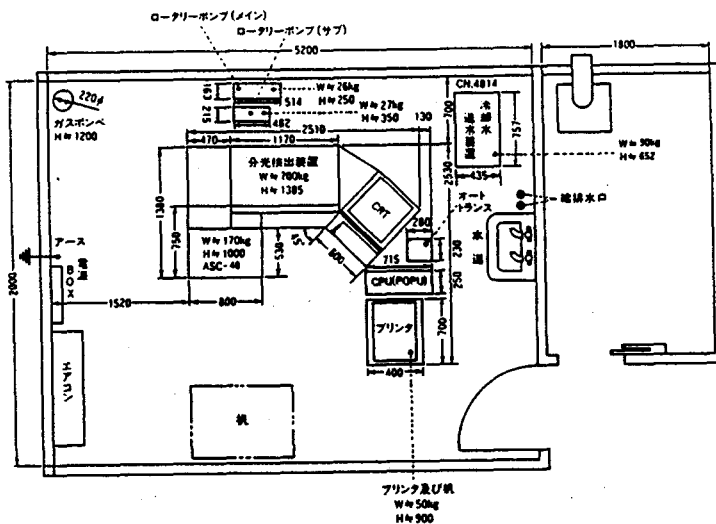


FIG.3. Schematic Diagram of Fluorescent X-rays System (Rigaku/System 3370 E)

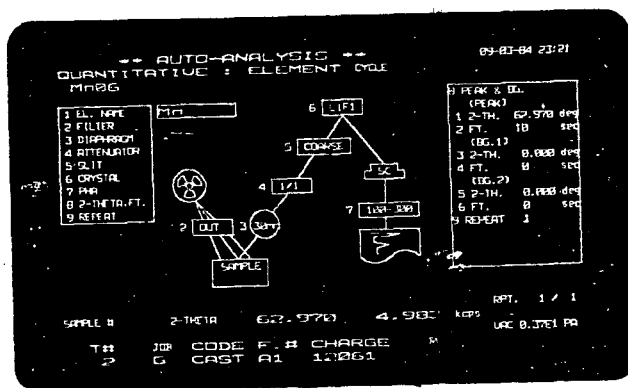


FIG.4. Automatic Quantitative Analysis Flow chart of Fluorescent X-rays System

- ㉔ 試料室의 內部에는 外部 試料交換機가 設定되고 있다. 本 實驗에는 6個 交換機를 選擇하였다.
- ㉕ 測定에는 全體가 Microcomputer 를 設定하고 集中制編 自動 System 으로 處理하였다.
- ㉖ 最大 $1000^{\circ}/\text{min}(20)$ 의 回轉速度를 가진 高速 高精度인 Gon-iometer 를 設定하였다.
- ㉗ 測定時는 0.1秒 單位로 設定하고 定性分析에 있어서는 Step-scan 은 $0.005^{\circ}/0.01^{\circ}/0.02^{\circ}/0.05^{\circ}/$ 을 選擇 可能하지만, 本 實驗에는 0.02° 를 採用하였다.
- ㉘ 測定 Spectrol 範圍에 測定 誤차가 많은 影響을 주기 때문에 最適 分光 結晶을 組合한 交換機를 使用하였다.
- ㉙ 測定 照射 面積은 $20\text{mm } \phi$ 를 採用하였다.
- ㉚ Microcomputer 에 의하여 測定條件, chart, 測定 Data 그리고 測定結果를 印刷하도록 program 을 作成하였다.
이렇게 하여서 分析 條件에 있어서는 TABLE 1과 같다.

TABLE 1. Measuring Condition for Qualitative Analysis

Appratus	Rigaku/fully automated sequential X-ray spectrometer system 3370			
X-ray tube	End-window Rh-target			
Voltage	50 KV			
Current	50 mA			
spectrum	(F~Mg)K α	(Al·Si)K α	(P*~Ca)K α	(Ti~U)K α
crystal	TAP	PET	Ge	LiF
Detector	F-PC	F-PC	F·PC	SC
pHA	Diff	Diff	Diff	Diff

Slit 系에 있어서 入射測에는 塩素(Cl)에는 Fine Slit 使用 하고 기타에는 Coarse 를 사용하였다.

分析에 使用된 回折角은 TABLE 2 와 같이 되고 있다. TABLE 2 에는 各元素에 對하여 2 θ 로 設定한 回折角度 [EL.2-The ta (deg)], 螢光 X 線強度 [Intensity(kcps)] 그리고 Spectra 를 表示하고 있다.

TABLE2. Results of Identification for X-ray

Fluorescent Intensity

EL. 2-Theta(deg)		Intensity(kcps)	Spectra
HV00	15.61	5.040	Rh-KB1
	16.45	5.153	Rh-KB1-COMPTON
	17.59	27.086	Rh-KA
	18.43	17.666	Rh-KA -CPMPTON Nb-KB1
	20.03	0.730	Zr-KB1
	21.36	0.686	Nb-KA
	22.52	6.157	Zr-KA Sr-KB1
	23.81	0.806	Rb-KB1 -*
	25.13	7.968	Sr-KA
	26.62	0.546	Rb-KA -*
	37.49	0.310	Zn-KB1 -*
	41.83	0.748	Zn-KA -*
	45.07	0.321	Cu-KA -*
	48.67	0.669	Ni-KA -*
	51.75	34.729	Fe-KB1 Mn-KB1
	57.54	178.953	Fe-KA Cr-KB1
	62.97	1.627	Mn-KA
	69.38	0.263	Cr-KA
	77.31	0.809	Ti-KB
86.16	4.052	Ti-KA1	
Na00	55.12	2.479	Na-Ka
Mg 00	45.17	10.470	Mg-Ka
Al00	144.77	74.019	Al-Ka
Si00	109.03	166.963	Si-Ka
P 00	141.02	2.786	P -Ka
S 00	110.77	0.334	S -Ka
cl00	92.77	0.126	Cl-Ka
k 00	69.92	8.936	K -Ka
ca 00	61.93	86.565	Ca-Ka

TABLE 2 에 의하여 Spectra chart 를 그린것이 FIG.(51 ~ 5.3)이다.

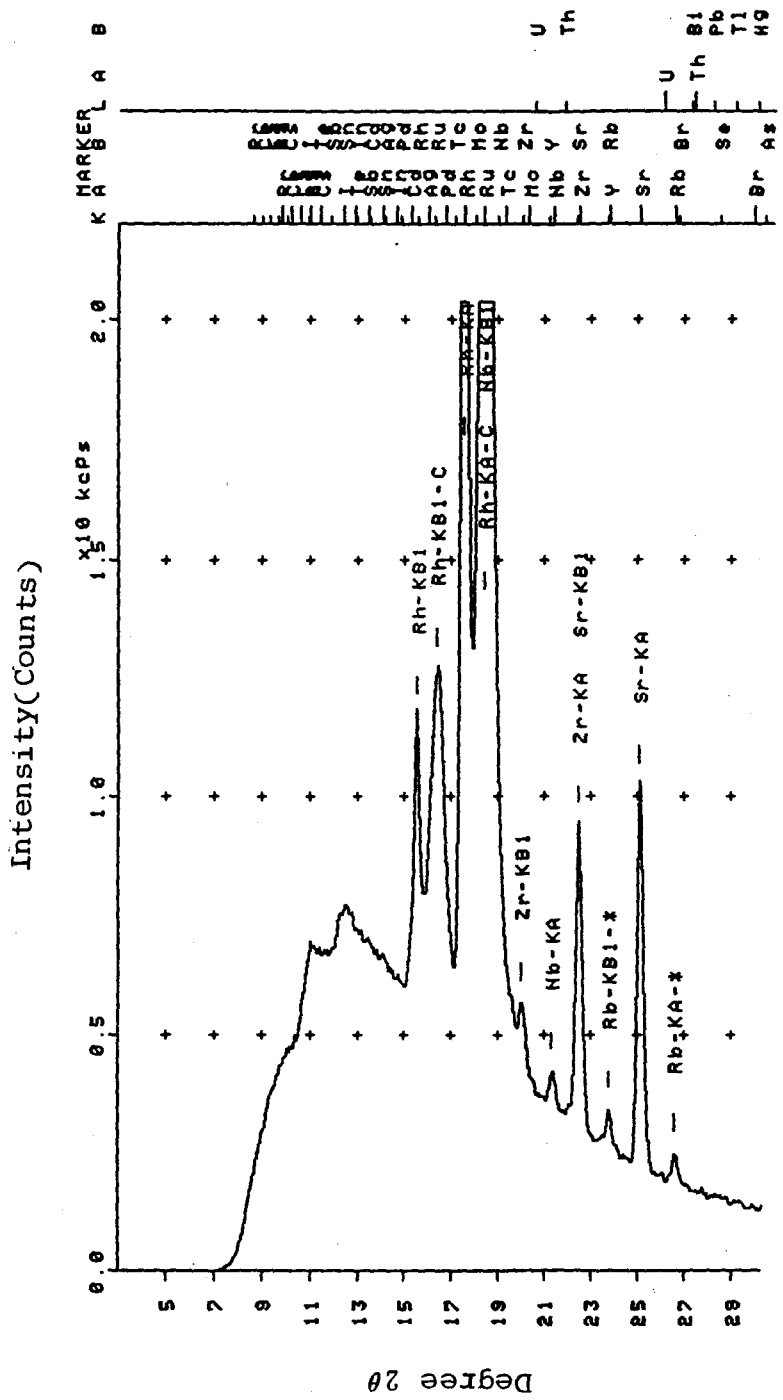


FIG.5.1 Simulated Relations between 2-theta degree (2θ) and Intensity (kcps) for X-ray Fluorescent Spectrography

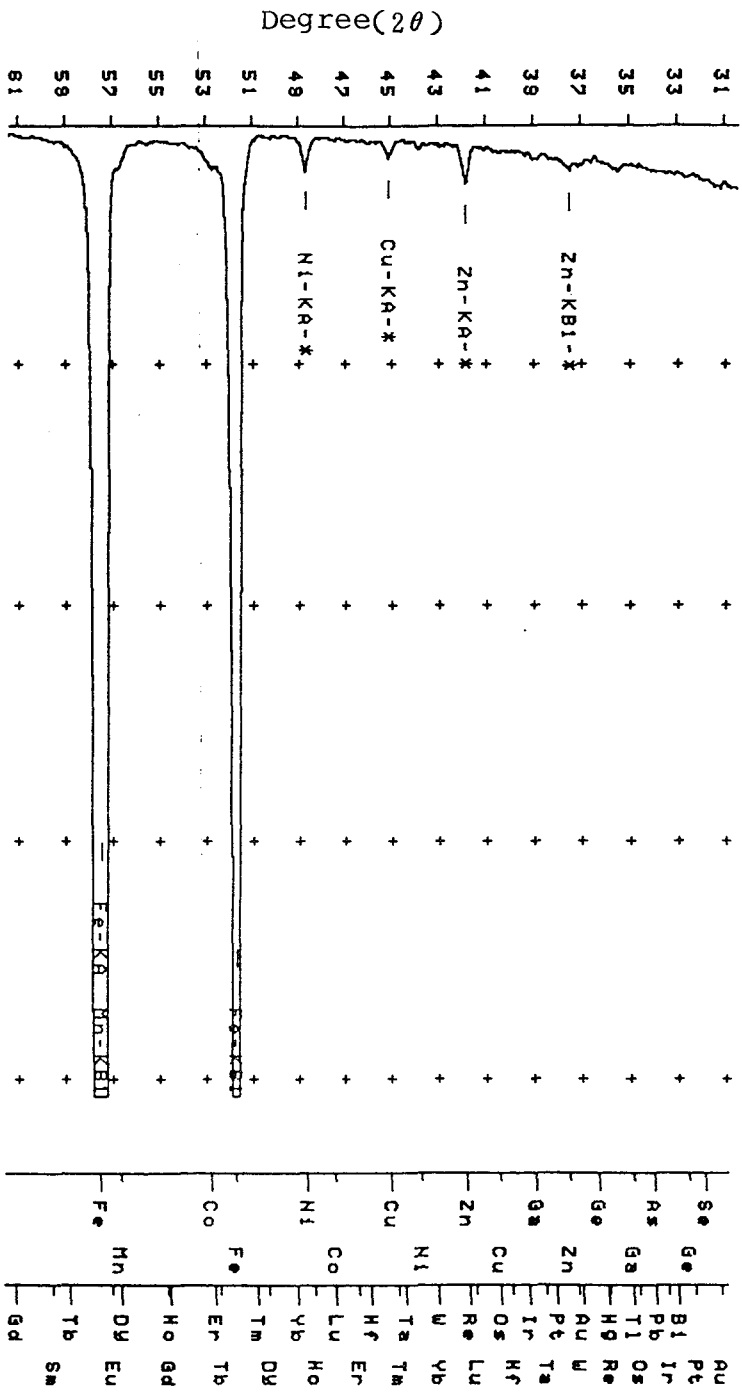


FIG.5.2. Simulated Relations between 2-theta degree (2θ) and Intensity(kcps) for X-ray Fluorescent Spectrography[(Zn,Cu,Ni and Fe) and (Zn, Fe and [Zn,Fe)and Mn)(kβ)]

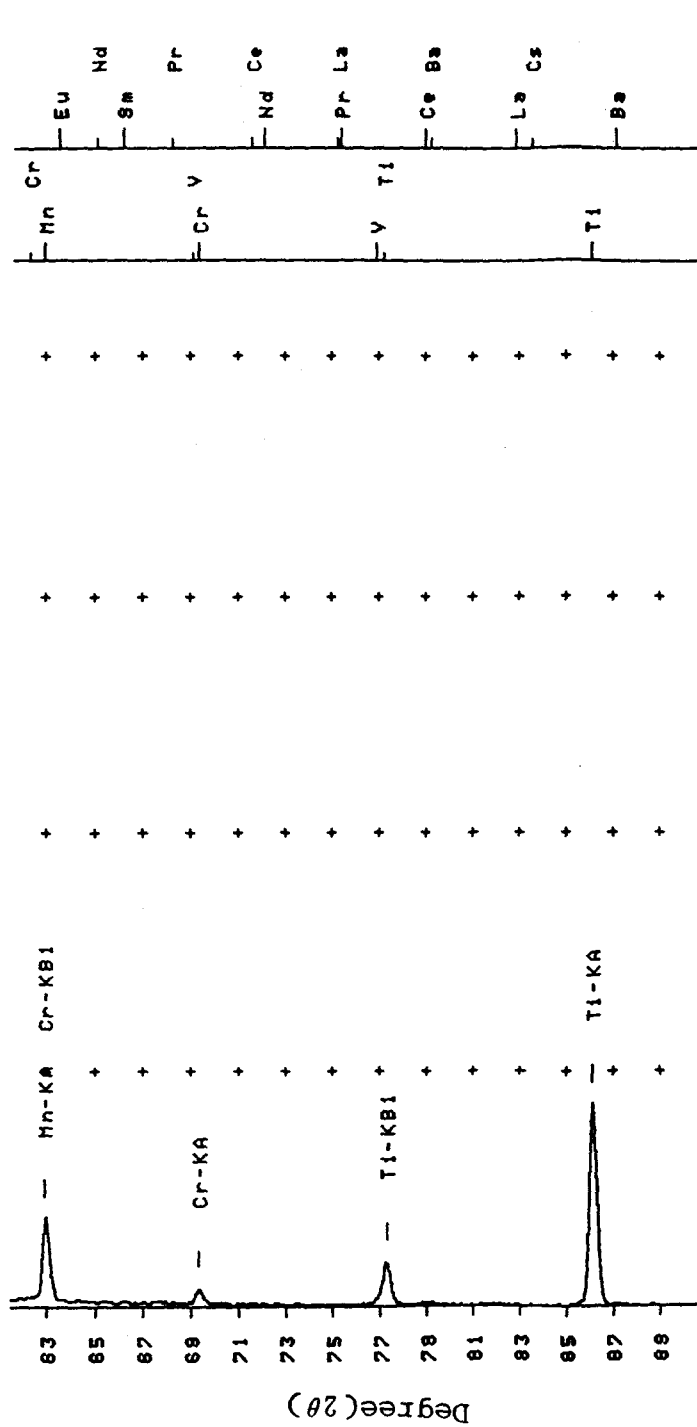


FIG.5. 3 Simulated Relations between 2-theta degree (2θ) and Intensity (Kbps) for X-ray Fluorescent Spectrography[(Mn,Cr and Ti)K α and (Cr and Ti)K β]

4. 實 驗 結 果

萬丈窟內的 雙子石柱의 成分은 水素와 酸素를 包含한다면 12種類의 元素로 構成되어 混含物質이 되고 있다는 것을 알게 되었다. 이 熔岩石柱의 中間部에는 새로운 植物이 生成되고 있다. 이 熔岩石柱(사랑의기둥)에는 觀光者들을 위하여 照明 設備가 完備되고 있다. 植物은 成長하는 條件이 있으면 育成된다. 그러므로 育成 環境 條件이 加추어진 雙子 熔岩石柱에 花粉이 人間の 옷에 붙어 와서 生成된 것이라고 본다. 特히 照明裝置가 人間出入이 가진 影響이라고 본다. 그리고 12種의 元素가 이 植物을 키우는데 榮養의 根據地로 되고 있다. TABLE 3는 雙子 石柱의 元素이다.

TABLE.3. Periodic Table of Elements in Manjang Cave of Twinrock

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VA	VIA	VII		IB	II B	III B	IV B	VB	VB
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	
4	19 K 39.098	20 Ca 40.080		22 Ti 47.88			25 Mn 54.938	26 Fe 55.847				典型金屬元素 (水素包含)			
	遷移金屬元素														
	典型金屬元素														

TABLE. 3 에 의하면 遷移金屬元素에는 치탄(Ti), 망강(Mn), 그리고 鐵(Fe)成分이 包含되어 있다. 이 以外 9成分은 典型金屬元素로 되어있다. 이 典型金屬元素에 있어서는 IA族(H, Na 및 K) II A족(Mg 및 Ca), III B족(Al), IV B족(Si), V B족(P) 그리고 III A族(O)이 있다. 여기서 알루미늄(Al), 규소(Si) 및 인(P)는 半道體材料로써 貴重한 元素이고 電子計算機는 包含한 電子工學에 크나큰 役割을 지니고있다. 이 以外에 含有量이 0.06(Wt%) 以下인것 SO₃(0.049 Wt%), Cl(0.036 Wt%), Cr₂O₃(0.057 Wt%), SrO(0.052 Wt%), ZrO(0.017 Wt%) 그리고 NbO(0.003 Wt%) 이었다.

4.1 酸化마그네슘(MgO)

MgO 에 있어서 마그네슘의 螢光 X線強度는 Mg K α 線에 $2\theta = 45.17^\circ$ 時에 10,470 (KCPS)이었다. 그 結果 MgO 의 含有率은 5.5 (Wt%)로 되어 있다.(FIG. 6 의 上部, TABLE. 4)

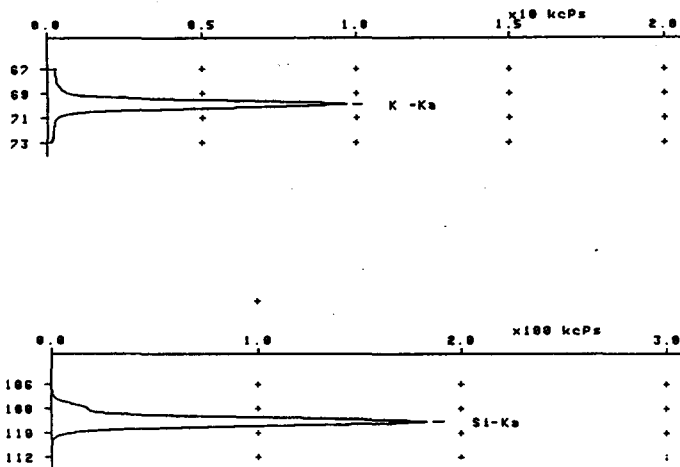


FIG.6 Chart Recording from by MaK α , NaK α and CaK α X-ray Fluorescent Lines for Manjang Cave of Twinrock

TABLE.4 Results of Order Estimation in Manjang
Cave of Twinrock

Component	Definition EL.CODE	Spectrum	Int.kcps	Conc wt%
NA20	NAOO	Na-KA	2.479	3.6
MGO	MGOO	Mg-KA	10.470	5.5
AL203	ALOO	Al-KA	74.019	17.
SI02	SIOO	Si-KA	166.96	49.
P205	P OO	P -KA	2.786	0.28
SO3	S OO	S -KA	0.334	0.049
CL	CLOO	Cl-KA	0.126	0.036
K20	K OO	K -KA	8.936	0.86
CAO	CAOO	Ca-KA	86.565	8.1
TI02	HVOO	Ti-KA	4.052	2.1
CR203	HVOO	Cr-KA	0.263	0.057
MNO	HVOO	Mn-KA	1.627	0.20
FE203	HVOO	Fe-KB1	34.729	13.
SRO	HVOO	Sr-KA	7.968	0.052
ZRO2	HVOO	Zr-KB	0.730	0.017
NBO	HVOO	Nb-KA	0.686	0.0026

洞窟 (Vol 14 의 P 55)¹⁴⁾¹⁵⁾ 의 DATA 에 의하면 平均率 (5.19), 最小值 (0.13), 最大值 (10.61) 그리고 範圍 (10.48) 이고 標準偏差 (2.664) 分散 (7.096), 標準誤差 (0.336) 그리고 變動係數 (0.513) 이다. 이것과 比較하여 본다면 平均值로 가까운 含有率을 되어있다.

一方 韓國地質學會 (Vol 12 의 P124)³⁾ 의 元鍾寬教授의 論文에 의하면 『MgO 는 SiO₂ 含有率이 減少됨에 따라 增加하는 傾向을 나타낸다. 그들의 範圍는 8.7%에 까지 달하다.』라고 한다.

筆者는 MgO 와 SiO₂ 의 關係를 다음과 같이 計算하였다.

$$W(\text{MgO}) = 30.44 - 0.495 W(\text{Si}(\text{O}_2)\text{O}_2) \quad \dots\dots\dots (1)$$

SiO₂ 와 MgO 의 相關係數는 (-0.790)로 되고 있으니 元鍾寬 論文은 確證하게 된다.

同時에 MgO 와 Al₂O₃ 의 關係를 算出하였다.

$$M(\text{MgO}) = 29.028 - 1.438 W(\text{Al}_2\text{O}_3) \quad \dots\dots\dots (2)$$

로 되고 있으며 相關係數는 -0.751 되고 있다. MgO 는 Al₂O₃ 보다 SiO₂ 가 相關性이 크다는 것을 알게 되었다.

4.2 酸化나트륨 (Na₂O)

Na₂O 에 있어서 나트륨의 螢光 X 線強度는 NaK α 線에 2 θ = 55.12° 時에 2,475 (Kcps) 이었다. 그 結果 Na₂O 의 含有量은 3.6 (Wt %) 로 되어있다. (FIG. 6 의 中部, TABLE 2 또는 TABLE 4)

洞窟 (Vol 14 의 P55)¹⁴⁾ 의 DATA 에 의하면 平均值 (4.01), 最小值 (2.10), 最大值 (6.39) 그리고 範圍 (4.92 Wt %) 이고 標準偏差 (0.871), 分散 (0.758), 標準誤差 (0.110) 그리고 變動係數 (0.217) 이다. 이

DATA 와 比較하여 본다면 實驗值 (3.6 Wt %) 란 것은 平均值以下로 되어있다.

一方, 韓國地質學會 (Vol 12의 P 214)³⁾에 의하면 『Na₂O는 SiO₂ 含量에 따르는 變化를 나타내지 않아 그의 變化曲線은 거의 水平이다. Na₂O + k₂O 含量은 最高 12.3%로서 後期の 火山岩 일수록 增加한다.』라고 지적하고 있다.

筆者는 Na₂O 와 SiO₂ 의 關係를 다음과 같이 算出하였다.

$$W(\text{Na}_2\text{O}) = -5.5297 + 0.183 W(\text{Si}(\text{O}_2)\text{iO}_2) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 Na₂O 와 SiO₂ 의 相關係數는 0.891 로 되어 있으니 元鍾寬教授의 水平이란 것은 包配(0.183)에 의하여 確認할 수 있다. 따라서 Na₂O 와 Al₂O₃ 에도 算出하였다.

$$W(\text{Na}_2\text{O}) = -2.673 + 0.403 W(\text{Al}_2\text{O}_3) \dots\dots\dots (4)$$

로 되고 있으며 相關係數는 0.645로 되어 있다. Na₂O 는 Al₂O₃ 보다 SiO 가 相關성이 크다는 것을 알게 되었다.

4.3 酸化칼슘 (CaO)

CaO 에 있어서 칼슘의 螢光 X線強度는 CaK α 線에 $2\theta = 61.93^\circ$ 時에 86.565 (Kcps) 이었다. 그 結果 CaO 의 含有量은 8.1 (Wt%) 로 되어있다. (FIG.6 의 下部, TABA.2 또는 TABLE4)

洞窟 (Vol 14의 P55)¹⁴⁾¹⁵⁾의 DATA 에 의하면 平均值(7.19), 最小值(1.07), 最大值(10.17) 그리고 範圍(9.10)이고 標準偏差(2.077),

分散(4.313), 標準誤差(0.262) 그리고 變動係數(0.289)이다. 이 DATA와 比較하여 본다면 實驗值(8.1 Wt %)란 것은 平均值보다 크다는 것을 알게 되었다.

韓國地質學會誌(Vol 12의 P.214)³⁾에 의하면 『CaO의 含量은 2.1~12.7%로서 各期에 따르는 變化曲線은 거의 同一線上에 놓인다.』라고 지적하고 있다.

CaO는 SiO₂와 Al₂O₃에 對한 關係式을 算出하였다.

$$W(\text{CaO}) = 30.79 - 0.463 W(\text{SiO}_2) \dots\dots\dots (5)$$

$$W(\text{CaO}) = 19.54 - 0.745 W(\text{Al}_2\text{O}_3) \dots\dots\dots (6)$$

여기서의 相關係數는 SiO₂(-0.948)와 Al₂O₃(-0.500)로 되어 있다. CaO는 Al₂O₃보다 SiO₂가 相關係數가 크다. 反面에 勾配는 反對로 되어있다.

4.4 酸化칼륨(K₂O)

K₂O에 있어서 칼륨의 螢光X線強度는 KK α 線에 2 θ = 69.92°時에 8.936(Kcps)이었다. 그 結果 K₂O의 含有率는 0.86(Wt%)로 되어있다. (FIG.7의 上部, TABLE.2 및 TABLE 4)

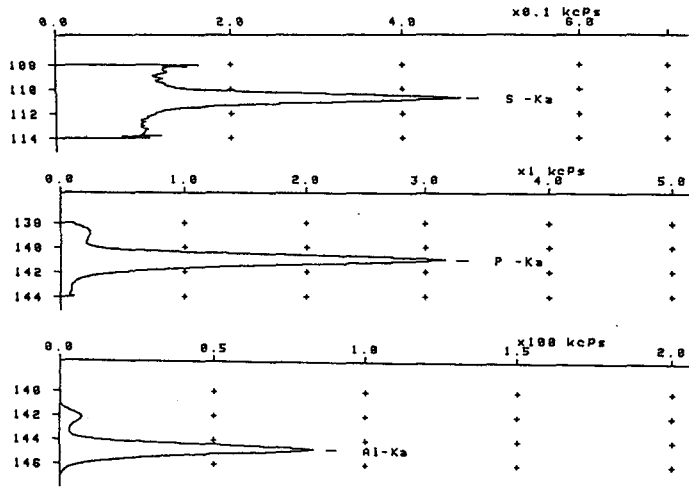


FIG.7. Chart Recording from by $KK\alpha$ and $SiK\alpha$ X-ray
Fluorescent Lines for Manjang Cave of Twinrock

洞窟(Vol 14의 p55)¹⁴⁾의 DATA에 의하면 平均的(1.97), 最小值(0.83), 最大值(5.63) 그리고 範圍(4.80)이고 標準偏差(1.057), 分散(1.117), 標準誤差(0.135) 그리고 變動係數(0.536)이다.

本實驗의 0.86(Wt%)는 最小值에 가까운 편에 있다.

韓國地質學會誌(Vol 12의 P124)³⁾에 의하면 『 K_2O 成分의 含量은 0.5~5.3%이며 SiO_2 의 量이 많아짐에 따라 增加된다.』라고 지적하고 있다.

筆者는 K_2O 에 對하여 SiO_2 와 Al_2O_3 와의 關係式을 算出하였다.

$$W(K_2O) = -10.04 + 0.236 W(SiO_2) \dots\dots\dots (7)$$

$$W(K_2O) = -3.028 + 0.302 W(Al_2O_3) \dots\dots\dots (8)$$

여기에서의 相關係數는 $SiO_2(0.948)$ 이고 $Al_2O_3(0.397)$ 이다.
 K_2O 와 SiO_2 의 相關係數는 매우 크다는 것을 알게 되고 Al_2O_3
 는 매우 적다는 것을 알게 되었다.

4.5 珪酸(SiO_2)

SiO_2 에 있어서 珪素의 螢光 X線強度는 $SiK\alpha$ 線에 $2\theta=109.03^\circ$
 時에 166.963 (Kcps) 이었다. 그 結果 SiO_2 의 含有率은 49(Wt%)
 이었다. (FIG.6의 下部, TABLE 2 및 TABLE 4)

洞窟(Vol 14의 P55)¹⁴⁾의 DATA 에 의하면 平均值(50.99), 最小
 值(45.11), 最大值(65.54) 그리고 範圍(20.43)이고 標準偏差(4.252)
 分散(18.076), 標準誤差(0.536) 그리고 變動係數(0.083)이다. 本實驗
 의 49 Wt%는 平均值 부근에 있다.

韓國地質學會誌(Vol 12의 P214)³⁾에 의하면 『含量的 範圍가넓
 은 것은 第2期와 第4期에 屬하는 것들이고 그들의 分布面積도
 比較的 넓다. 玄武岩의 경우 平均 成分值로 보아 SiO_2 의 量은 時
 前期에서 後期로 갈수록 增加하는 傾向 보여준다.』라고 지적하고
 있다.

여기서 SiO_2 와 各成에의 關係式과 相關係數(R)를 표시한다.

$$W(\text{TiO}_2) = 10.061 - 0.151 W(\text{SiO}_2) \quad R = -0.897 \quad (9)$$

$$W(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10.351 + 0.122 W(\text{SiO}_2) \quad R = 0.373 \quad (10)$$

$$W(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.235 + 0.031 W(\text{SiO}_2) \quad R = 0.096 \quad (11)$$

$$W(\text{FeO}) = 30.754 - 0.456 W(\text{SiO}_2) \quad R = -0.822 \quad (12)$$

$$W(\text{MnO}) = 0.167 - 0.002 W(\text{SiO}_2) \quad R = -0.037 \quad (13)$$

$$W(\text{MgO}) = 30.439 - 0.495 W(\text{SiO}_2) \quad R = -0.790 \quad (14)$$

$$W(\text{CaO}) = 30.787 - 0.463 W(\text{SiO}_2) \quad R = -0.948 \quad (15)$$

$$W(\text{Na}_2\text{O}) = -5.297 + 0.183 W(\text{SiO}_2) \quad R = 0.891 \quad (16)$$

$$W(\text{K}_2\text{O}) = -10.040 + 0.236 W(\text{SiO}_2) \quad R = 0.948 \quad (17)$$

$$W(\text{H}_2\text{O}^+) = 0.083 + 0.007 W(\text{SiO}_2) \quad R = 0.113 \quad (18)$$

$$W(\text{H}_2\text{O}^-) = 0.424 - 0.003 W(\text{SiO}_2) \quad R = -0.081 \quad (19)$$

$$W(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.187 - 0.010 W(\text{SiO}_2) \quad R = -0.228 \quad (20)$$

여기서 正比例에 큰것은 $\text{Na}_2\text{O}(0.183)$ 와 $\text{K}_2\text{O}(0.236)$ 이고 反比例에 큰것은 $\text{MgO}(-0.495)$ 와 $\text{CaO}(-0.463)$ 이다. 相關係數에 있어는 $\text{CaO}(-0.498)$, $\text{TiO}_2(-0.897)$ 그리고 $\text{FeO}(-0.822)$ 이다.

相關係數는 平方味에 의하여 決定되기 때문에 關連性を 檢討할 必要가 있다. 여기서 相關係數가 제일 큰것은 $\text{K}_2\text{O} = 0.948$ 임을 알게 되었다.

4.6 無水硫酸 (SO_3)

SO_3 에 있어서 硫黃의 螢光 X線強度는 $\text{SK}\alpha$ 線에 $2\theta = 110.77^\circ$ 時에 $0.334(\text{Kcps})$ 이었다. 그 結果 SO_3 의 含有量은 $0.049(\text{Wt}\%)$ 로 되어있다. (FIG. 7의 上部, TABEL 2 및 TABEL 4)

硫黃은 酸素와 같이 VI族에 所屬하고 있으며 하로젠 다음에 가

는 強力한 非金屬元素이다. 많은 金屬들과도 化合 되기 쉬운 元素이다.

硫黃은 淡黃色의 固體이지만 물에는 熔解하기가 어려움지만 CS_2 에는 熔解하기가 쉽다. 매우 작은 含有量으로 되고 있으나 酸化力이 있기 때문에 發煙에는 注意가 必要하다.

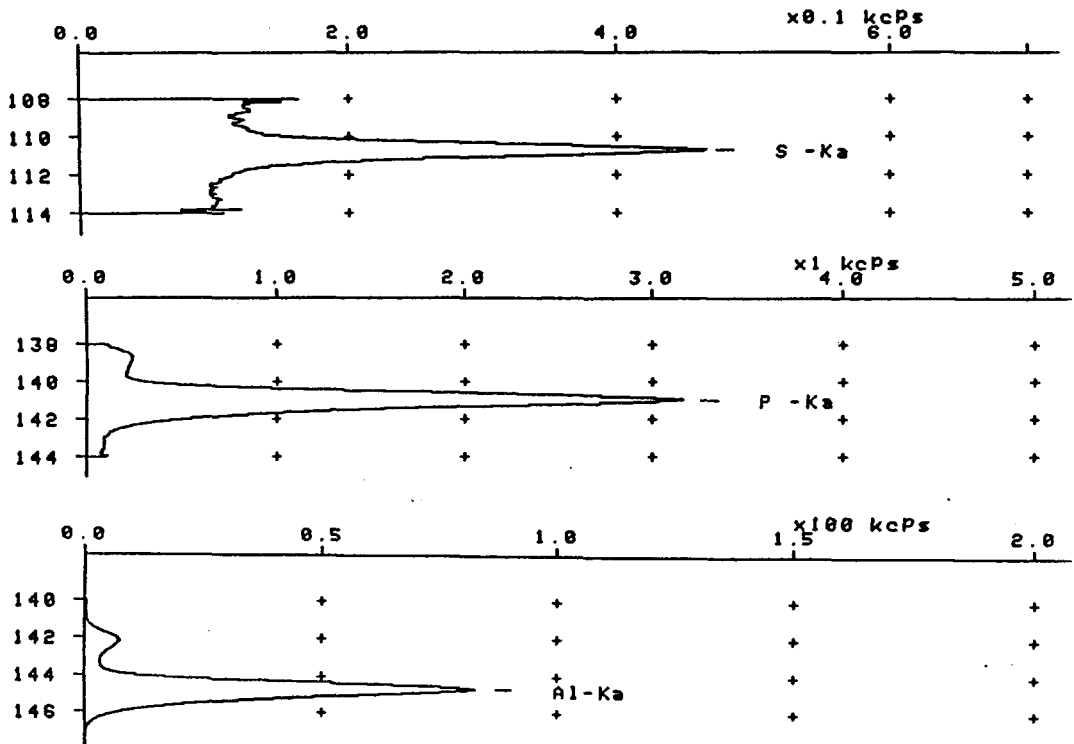


FIG.8. Chart Recording from by S $K\alpha$, P $K\alpha$ and Al $K\alpha$ X-ray Fluorescent Lines for Manjang Cave of Twinrock.

4.7 五酸化磷 (P_2O_5)

P_2O_5 에 있어서 磷의 螢光 X線強度는 P $K\alpha$ 에 $2\theta = 141.02^\circ$ 時에 2.786 (Kcps) 이었다. 그 結果 P_2O_5 의 含有量은 0.28 (Wt%) 로 되어 있다.(FIG.7 의 中部, TABLE₂ 및 TABLE 4)

洞窟 (Vol 14의 P 55)¹⁴⁾ 의 DATA 에 의하면 P_2O_5 의 平均值 (0.56), 最小值 (0.03), 最大值 (1.00) 그리고 範圍 (0.97) 이고 標準偏差 (0.193), 分散 (0.037), 標準誤差 (0.024) 그리고 變動計數 (0.344) 이다. 本 實驗의 0.28 Wt% 는 平均值보다는 적다.

P_2O_5 는 SiO_2 , Al_2O_3 에 대한 方程式과 相關係數를 求했다.

$$W(P_2O_5) = 1.087 - 0.010(SiO_2) \quad R = -0.228 \quad \dots\dots (2D)$$

$$W(P_2O_5) = -0.132 + 0.042(Al_2O_3) \quad R = 0.301 \quad \dots\dots (2E)$$

P_2O_5 에 對하여 SiO_2 와 Al_2O_3 에는 相關性이 없다는 것을 確認 하였다.

4.8 酸化알루미늄 (Al_2O_3)

Al_2O_3 에서있어서 알루미늄의 螢光 X線強度는 Al $K\alpha$ 線에 $2\theta = 144.77^\circ$ 時에 74.019 (Kcps) 이었다. 그 結果 Al_2O_3 의 含有量은 17 (Wt %) 로 되어 있다.(FIG.7 의 下部 TABEL 4)

洞窟 (Vol 14의 P55)¹⁴⁾ 의 DATA 에 의하면 Al_2O_3 의 平均值 (16.57), 最小值 (13.84), 最大值 (19.21) 그리고 範圍 (5.37) 이고 標準偏差 (1.392), 分散 (1.937), 標準誤差 (0.175) 그리고 變動係數 (0.084) 이다.

韓國地質學會誌 (Vol 12의 P221)³⁾에는 元鍾寬教授가 Al_2O_3 와 $Na_2O + K_2O$ 에 關한 diagram 를 쓰고 있다. 各 噴出期의 特性 을 알게 되었다.

여기서는 Al_2O_3 와 各成分에의 關係式과 相關係數 (R) 를 表示 한다.

$$W(TiO_2) = 4.504 - 0.134 W(Al_2O_3) \quad R = -0.258 \quad (23)$$

$$W(SiO_2) = 32.112 + 1.139 W(Al_2O_3) \quad R = 0.373 \quad (24)$$

$$W(Fe_2O_3) = -1.229 + 0.245 W(Al_2O_3) \quad R = 0.245 \quad (25)$$

$$W(FeO) = 20.843 - 0.804 W(Al_2O_3) \quad R = -0.475 \quad (26)$$

$$W(MnO) = 0.201 - 0.003 W(Al_2O_3) \quad R = -0.159 \quad (27)$$

$$W(MgO) = 29.028 - 1.438 W(Al_2O_3) \quad R = -0.751 \quad (28)$$

$$W(CaO) = 19.536 - 0.745 W(Al_2O_3) \quad R = -0.500 \quad (29)$$

$$W(Na_2O) = -2.673 + 0.403 W(Al_2O_3) \quad R = 0.645 \quad (30)$$

$$W(K_2O) = -3.028 + 0.302 W(Al_2O_3) \quad R = 0.397 \quad (31)$$

$$W(H_2O^+) = 0.620 - 0.013 W(Al_2O_3) \quad R = -0.070 \quad (32)$$

$$W(H_2O^-) = -0.178 + 0.027 W(Al_2O_3) \quad R = 0.223 \quad (33)$$

$$W(P_2O_5) = -0.132 + 0.032 W(Al_2O_3) \quad R = 0.301 \quad (34)$$

여기서 正比例에 큰것은 $SiO_2(1.139)$ 와 $Na_2O(0.403)$ 이고 反比例에 큰것은 $MgO(-1.438)$ 와 $FeO(-0.804)$ 이다. 相關係數는 勾配와 比例하고 있다는 것을 알게 되었다.

5. 考 察

5.1 電子顯微鏡寫眞에 의한 考察

萬丈窟 雙子熔岩石柱의 一部를 粉碎하고 球製粉機(Ball Mill) 로써 200 mesh 以下를 만들었다. 이렇게 粉碎한 粉末을 銀Paste 와 같이 有機物質과 같이 熔解시키었다. 實驗에 使用한 裝置는 日本電子工業(株)製 JSM-35 Type 의다. 測定에는 走査型으로 顯하고 加速電壓은 15 KV.이고 電流는 50 mA 로 設定하였다. FIG.10의 右側寫眞은 材料의 1200倍로 撮影한것이고 左側의 寫眞은 右側의 3倍(3600倍)로 撮影한 寫眞이다. 1200倍로 된 右側의 寫眞은 黑白部分에 있어서 傾河·秩序에 있어서의 構造는 明白히 알 수가 없다. 한편 左側의 寫眞에는 明白히 알수가 있게 되었다. 3600倍된 中央에는 三角形 모양이 이루어지고 있다. 雙子 三角形은 SiO_2 의 成分이 珪素(Si)는 IV B族에 屬하고 있고 單結晶으로 되기 쉬운 半導體材料이면 電子工學分野에 크나큰 役割을 이루고 있다. 半導體工學의 論文에는 흔히 볼 수 있는 事實이다. 珪素는 全體에 49 Wt%로 차지하고 있는 事實을 보아도 認定할 수 있다. 앞으로 Coler 寫眞과 擴大寫眞에 의하여 새로운 現象을 찾을 수 있다.

5.2 螢光 X線度에 관한 考察

熔岩石柱를 分析하기 위하여 TABLE 2 에는 螢光 X線圖折解房, 螢光 X線強度 그리고 Spectra 를 表示하였다. FIG.5 에 있어서 螢

光 X 線의 強度와 用度를 圖示化하였다. TABEL 4 에 있어서 成分 Spectra, 螢光 X 線強度 그리고 含有率을 表示하고있다. TABEL 4 에 의한 DATA 를 使用하여서 縱軸에는 含有率로하고 橫軸에는 螢光 X 線強度로 하여 圖示化하였다.(FIG. 10).

FIG. 10에 있어서 那種의 直線性이 있다. 上部의 直線에는 TiO_2 , MgO , Fe_2O_3 그리고 SiO_2 가 있고, 下部의 直線에는 MnO , P_2O_5 , K_2O 그리고 CaO 가 있다. 여기서 Na_2O 와 Al_2O_3 는 이 直線부터는 조금 멀어지고 있다. 全體적으로 보다 螢光 X 線強度가 增加할 수록 含有量도 增加하고 있다는것을 알게 되었다.

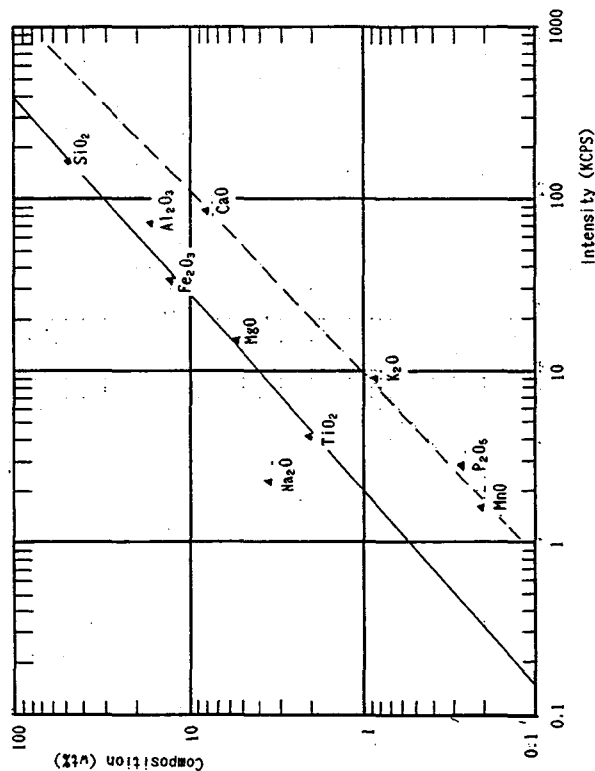


FIG. 10. Relation between Composition (Wt%) and Intensity for X-ray Fluorescent (KCPS)

FIG.11는 TABLE 4에의 DATA를棒 graph로表示하였다.
 FIG.11에 의하면Ⅳ族 SiO_2 가 49Wt%이고,ⅢB族인 Al_2O_3 가 17 Wt%이며 79 Wt%이다.그他는 21 Wt%이 되어있다.

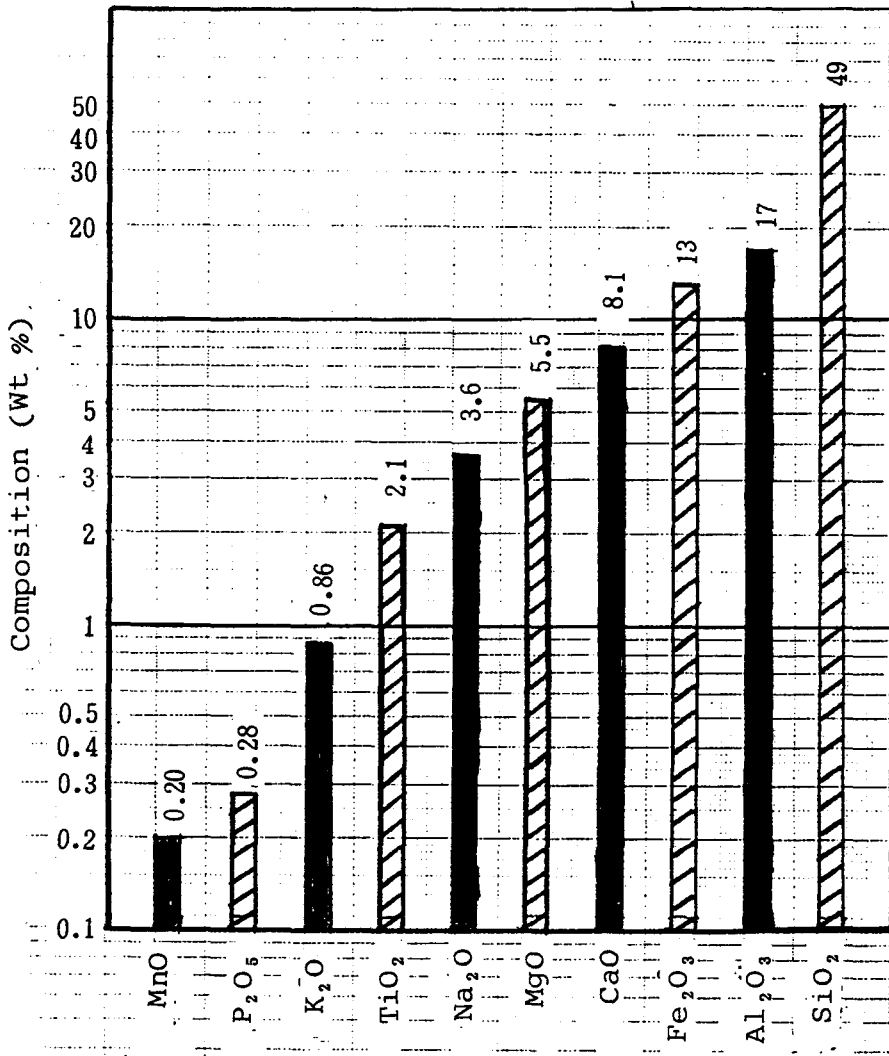


FIG.11. Composition obtained by Fundamental Parameter Method for X-ray Fluorescent in Manjang of Twinrock

6. 結 論

濟州火山島에 있어서 萬丈窟의 螢光 X線分析은 最初의 論文이라고 生覺된다. 螢光 X線分析에 있어서 Semi-Fundamental Parameter 法을 使用함에 있어서 非破壞의 일 뿐만 아니라 早期 分析이 可能하다는 長點을 가지고 있다. 本 實驗에 있어서의 內容을 다음과 같이 要約할 수 있다.

- (a) 化學周期律表로 본다면 3價 및 4價의 元素가 包含되어 있다.
- (b) 金屬元素에는 典型金屬元素와 遷移金屬元素가 있다. 遷移金屬元素에는 Ti(Titanium), Mn(Manganese) 그리고 Fe(鐵) 이 있다. 그他是 典型金屬元素로 되어있다.
- (c) 含有量이 많은것은 SiO_2 (49 Wt%), Al_2O_3 (17% Wt%) 그리고 Fe_2O_3 (13 Wt%) 의 順으로 되어있다.
- (d) 含有量이 적은것은 MnO (0.20 Wt%), P_2O_5 (0.28 Wt%) 그리고 K_2O (0.86 Wt%) 順으로 되어있다.
- (e) 螢光 X線強度와 含有量과에 있어서 一定한 傾向과 關係를 알게 되었다.
- (f) 電子顯微鏡寫眞에 의하여 3600 倍로 擴大를 하여 보니 Si(珪素)의 雙子三角形이 뚜렷하게 알게 되었다.
- (g) 萬丈窟 雙子熔岩石柱의 含有量은 濟州火山島의 平均 分析值와比較하여 본다면 크나큰 差異가 없다는 것을 알게 되었다.

Abstract

Cheju Island, which was formed by volcanic activity, is an oval in its shape with the major axis of 80km and the minor axis of 40km. The island holds in its heart Mt. Hanala rising 1,950m above the sea.

Petrological study of this volcanic island has been made actively by Sang-Man Lee, Chong-Kwan Won and Moon-Won Li. The chronological measurements of the island by Chong-Kwan Won and Moon-Won Lee showed that it is composed of Sanbongsan trachytes and Backlokdam trachytes (25,000 year ago). These reports are based on the chemical analysis and the radiometric chronological measurements on the ground. However, there has been no reports about the inside of caves.

We made an (composition) analysis of the inside of Manjang Cave by the fundamental parameter method in X-ray fluorescence spectrometry.

The fundamental parameter method in X-ray fluorescence spectrometry is nondestructive analysis, and it enables us to make the values processed by a computer.

The results obtained by this methods are as follows:
 SiO_2 (49%), Al_2O_3 (17%), Fe_2O_3 (13%), CaO (8.1%), MgO (5.5%), Na_2O (3.6%), TiO_2 (2.1%), K_2O (0.86%), P_2O_5 (0.28%) and MnO (0.20%) respectively.

The data obtained by the fundamental parameter method in X-ray fluorescence was compared with the data provided by Chong-Kwan Won and Moon-Won Lee. Our measurement was made by K-Ar-method in cooperation with T. ITAYA. The samples are of 30,000-420,000 years ago.

The composition of the values of our underground analysis with the existing values obtained by the analyses on the ground produced new data about Cehju volcanic island.

參 考 文 獻

1. Lee, S. M. J. Geol. Soc. Korea 「Volcanic Rocks in cheju Island」 10 P 25 ~ 36 (1966).
2. 元鍾寬 建國大學教，理學論集「濟州島の 形成過程과 火山活動에 관한 研究」 1 P 7 ~ 48 (1975).
3. 元鍾寬 地質學會誌 「濟州島の 火山岩類에 對한 岩石化學的인 研究」 12 P 207 ~ 226 (1976).
4. 李文遠 岩石鑛物鑛床學會誌 「韓國，濟州火山島の 地質」 77. P 55 ~ 64 (1982).
5. 李文遠 The Science Report of the TOHOKU University 「Petrology and Geochemistry of JEJU Volcanic Island, Korea」 Series III. P. 177 ~ 256 (1982).
6. 李文遠 地質學會誌 「濟州火山岩類에 含有된 Mafic 捕獲岩」 20. P 306 ~ 313 (1984).
7. 元鍾寬, 李文遠 李商萬教授頌壽記今論文集 「韓半島에서의 第四紀 火山活動과 火山岩類의 特徵」 P 227 ~ 242 (1986).
8. 元鍾寬, 松田准一, 長尾敬介, 金光浩, 李文遠 The, Journal of the Korea Institute of Mining Geology 「Paleomagnetism and Radiometric Age of Trachytes in Jeju Island, Korea」 19 P 25 ~ 33 (1986).
9. 板谷撒丸・澤勳 (未發表)
10. 大野勝美 第 19 回 X線分析討論會 講演要旨集 P 37. (1982)

- 11) J.W.Criss:Adv, X-ray,Anal 23,93(1980)
- 12) 園田司, 赤松信 X線分析의 進歩「Fundamental Parameter法에 의
한 Aluminium 과 銅合金의 螢光 X線分析」17.(1986)
P177 FGI.1. Model 實驗方法式
- 13) J.W.Criss, L. S. Birks; Anal, Chem 40,1080 (1968).
- 14) 澤 勳 洞窟 「濟州火山島의 岩石成分에 關한 統計學的인 數值
解析」14 P 42 ~ 90 (1987).
- 15) 金景勳 第 10次 國內外韓國科學技術者綜合學術大會論文集
「The Statistical on Numerical Analysis for
the Petrogy and Bulk Chemical Composition in
cheju Volcanic Island」III-II P874 (1987).