



山口大学
機器分析センター報告

Report of Center for Instrumental Analysis
Yamaguchi University

2001年3月 第9号

No.9 March 2001

目 次

◇まえがき◇

21世紀をむかえて	増山 博行	…	1
-----------------	-------	---	---

◇研究報告◇

最大エントロピー法による結晶構造解析	河村 幸彦 朝日 孝尚 長谷部勝彦 増山 博行	…	2
--------------------------	----------------------------------	---	---

共焦点レーザー顕微鏡法を用いた両生類胚の細胞分裂の観察	阿部 庸二 岩尾 康宏	…	9
-----------------------------------	----------------	---	---

イオン交換樹脂を用いた岩石中のRb, Srおよび希土類元素の分離と ICP-AESによる希土類元素の測定	大和田正明 赤崎 英理 亀井 淳志 今岡 照喜 村上 良子	…	13
---	---	---	----

アパタイト中のフッ素と塩素の定量, 東南極ナピア岩体トナー島産の 変成超苦鉄質岩中のアパタイトの起源	大和田正明 森福 洋二	…	19
---	----------------	---	----

大分県杵築地域に分布するNbに富む安山岩	永尾 隆志 木戸 道男 沢井 長雄	…	27
----------------------------	-------------------------	---	----

◇規則◇

山口大学機器分析センター規則			33
山口大学機器分析センター運営委員会規則			34
山口大学機器分析センターの専任教官の選考に関する規則			35
山口大学機器分析センター機器運用部会について			35
山口大学機器分析センター利用細則			35

◇委員会委員◇

山口大学学内共同利用施設管理委員会委員			38
山口大学機器分析センター運営委員会委員			38

◇ニュース◇

「第3回九州・山口地区機器分析センター会議」報告			39
--------------------------------	--	--	----

◇センター利用の手引き◇			40
--------------------	--	--	----

◇センター日誌◇			42
----------------	--	--	----

◇センタースタッフ◇			43
------------------	--	--	----

◇まえがき◇

21世紀をむかえて

機器分析センター長 増山博行

21世紀を迎え、学内外ともに新たな変革期に入っています。正月早々、中央省庁が再編されました。これに伴い文部科学省と大学の関係も法人化を待たずとも徐々に変化が起こるでしょう。学内では昨年、運営諮問会議が設置され、評議員選出方法が変わり、企画運営会議が発足しました。これにくわえ、13年度から学内の委員会体制が大きく変わります。

機器分析センターでは管理委員会が廃止され、新しい運営委員会において管理運営が一元的に審議されます。12年度に学内省令3施設（地域共同、機器分析、遺伝子実験）の管理委員会が一本化され、互いに有機的な発展をはかろうとした矢先の変革であり、大学管理機関とセンターとの関係をあらたに整理しなければなりません（本報告の末尾に改訂された規則を採録）。本センターは平成4年に発足し、新年度で10年目という節目の年を迎えますが、大学を巡る新たな変革期において、自己点検評価の実施と、学内共同教育研究施設としての運営の見直しが課題となっています。

ここで機器分析センターの12年度を振り返ると、研究開発部門を学内措置で発足させ、導入価格500万円以上の分析機器を網羅した「山口大学機器一覧2000」を初夏に発刊、秋には要望の強かった依頼測定ルール作りを行いました。新規の機器では電子スピン共鳴装置の導入が認められ、近々に設置されます。また、センターを紹介する英文パンフレットの発行と英文ホームページの開設を行い、国際化への対応という要請に応えます。「機器一覧2000」は全学の分析関係機器について、その新旧、共同利用の可否、保管状態に関わらず、現状を正確に伝え、研究者の相互交流や理解、共同利用の促進に寄与することをめざして編集しました。この一覧が契機で学内での機器の管理替が行われるなどの具体的成果があがっていることを付記します。

センターの役割は学内共同利用の大型分析機器等を集中して設置し、維持管理をはかり、機器の共同利用をすすめる、もって本学の教育研究に資することです。ところで、分析機器を使うことが、メーカーの作った機器を操作して分析データを出す、ということだけであれば、設備投資と人件費、稼働率を考えると、民間の分析センターに依頼分析するほうが安上がりということになるかも知れません。また、次々に最新鋭の高度化機器を導入しない限り、センターの機能を果たせないことになります。

しかし、研究というのは単にデータを出すだけではないし、ましてや教育は機器がやってくれるわけではありません。大学という教育研究機関の中であって、学生へ機器の原理、限界、ほかの手段との関連を教育することはもとより、機器の使用を通して分析技術の真髄の伝授、データを分析する知的能力の助長、機器の改良や新たな技術の提案と試行などを無視できません。

先端科学の国家的プロジェクトは、あたらしい科学の発展と同時に、新技術の開発・確立の投資であると位置づけられています。これに比べて、小さな機器分析センターが貢献できることは些細かもしれませんが、広く使われている分析機器の改良、あるいは技術の蓄積・伝授は裾野が広いだけに、相当の「経済効果」を生むでしょう。

センターに設置の研究開発部門はまだ萌芽的段階ですが、現在のテーマの一つは既存の高圧と極低温の機器を組み合わせ、高圧・低温でのX線回折技術の確立をめざしています。この組み合わせのメーカー品はありません。成功すれば物質科学の分野で解明が待たれているテーマに適用できます。

科学の新しい地平線は新しい技術で切り開かれることが少なくありません。分析技術を蓄積し、活用するとともに、技術の交流をひろくはかることにおいてセンターが貢献できることを望みます。

最大エントロピー法による結晶構造解析

河村 幸彦*, 朝日 孝尚**, 長谷部 勝彦**, 増山 博行**

Crystal Structure Analysis by Maximum Entropy Method

Yukihiko Kawamura*, Takanao Asahi**, Katsuhiko Hasebe** and Hiroyuki Mashiyama**

Recently the maximum-entropy method (MEM) has been applied to refine crystal structures. In this report, we introduce the method and assess the method in comparison with the Fourier synthesis method. X-ray diffraction intensity was measured by the use of a 4-circle diffractometer equipped in the Center. Two dielectric crystals, NaNO_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, were investigated; the former is a famous ferroelectrics. The MEM gives successful results both for ferroelectric and paraelectric phases. For the latter crystal, however, it is found that a 'ghost atom' may appear in the MEM, if the observed diffraction data contain some systematic error.

1. はじめに

(A) 最大エントロピー法

最大エントロピー法 (Maximum Entropy Method, 以下MEMと略記) は, 情報理論の中の通信理論において開発された。受信者が受け取る符号化され, ノイズの混じった信号から, 送信者が送った信号を予測する方法の一つである。1978年 Gull and Danielらの研究 [1] が契機となって, MEM法による誤差を伴った有限のフーリエ係数を用いてフーリエ逆変換を行うことができるようになり, 画像処理を行うさまざまな分野 (電子工学・物理学・化学・医学・天文学・経済学など) で用いられるようになった。この方法は, 与えられた情報を満足し, 得られていない情報に関しては, もっとも偏りのない解を推定するという方法である。

情報理論では, 事象 r は, 起こる確率を $\eta(r)$ とすると, $\ln \eta(r)$ の情報量を持ち, 全ての事象について平均の情報量

$$S = -\sum_r \eta(r) \ln \eta(r) \quad (1)$$

が定義される [2]。この量は全ての事象 n 個が等

確率 $\eta=1/n$ で起こるとき最大値 $\ln n$ をとるという数学的性質からエントロピー (entropy) と呼ばれている。もし事象 r に対する事前確率 $\xi(r)$ が与えられている時は

$$S = -\sum_r \eta(r) \ln \{ \eta(r) / \xi(r) \} \quad (2)$$

が条件付きエントロピー S となる。もし, 他に情報がなければ $\eta(r)=\xi(r)$ が S の極大値となる。

(B) 熱力学的エントロピー

さて, エントロピーといえば, 19世紀末に Boltzmann の定義した熱力学のエントロピーが有名である。多粒子系が状態 r をとる確率を $\rho(r)$ として, 熱力学のエントロピーは, ボルツマン定数を k_B とすると

$$S = -k_B \sum_r \rho(r) \ln \rho(r) \quad (3)$$

である [3]。熱力学系は温度 T を持ち, 系の全エネルギー E は保存する。また, 確率は規格化されるので

$$E = \sum_r \varepsilon(r) \rho(r), \quad 1 = \sum_r \rho(r) \quad (4)$$

* 理工学研究科自然共生科学専攻 Division of Natural Science and Symbiosis, Graduate School of Science and Engineering

** 理学部自然情報科学科 Department of Physics, Biology and Informatics, Faculty of Science

という条件下でエントロピーが最大になる状態が自然に実現される（エントロピー最大の原理）と考える。これは

$$\delta \left[S - \lambda_1 \sum_{\mathbf{r}} \varepsilon(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - \lambda_2 \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \right] = 0 \quad (5)$$

という変分を行うことになる。ここで λ_1 と λ_2 はラグランジェの未定乗数である。変分の結果は良く知られているように

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon/k_B T} \quad (6)$$

という、Boltzmannの分布関数が導かれる。ただし、 $T=1/\lambda_1$ は絶対温度に、 λ_2 は分配関数 Z に対応する量であることが分かる。

(C) 画像処理への応用

情報におけるエントロピーと熱力学のエントロピーは直接には関係ないが、多数の可能な状態の中で最も起こりやすい（期待値が高い）ものを選び出す（推定する）方法としてMEM法が有効なことが期待される。

MEM法が画像処理の分野で応用された具体的な例を紹介する。

Fig.1は、Silver et al(1990)[4]から引用したものである。左の写真は走っている自動車の写真で、シャッタースピードが遅いためひどくぶれた画像になっている。この写真（data）を元に、フェンダー部分のぶれ具合から分解能関数を求め、MEMにより復元したものが右の図（結果）である。“LUE991L”とナンバープレートに書かれているのが読みとれる。Fig.2は、坂田氏が固体物理の解説記事[5]の中で引用しているもので、ノイズの入った画像が復元されていることがわかる[6]。

2. MEM法の結晶構造解析への応用

前出の坂田氏の解説[5]に従ってMEM法を結晶構造解析に応用する方法を説明しよう。それには、現実の結晶格子の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を(2)式に対応させればよい。今、結晶格子の単位胞において、格子の対称性を考えた上で独立な領域を適当に分割してピクセル \mathbf{r} として、そこでの電子密度を $\rho(\mathbf{r})$

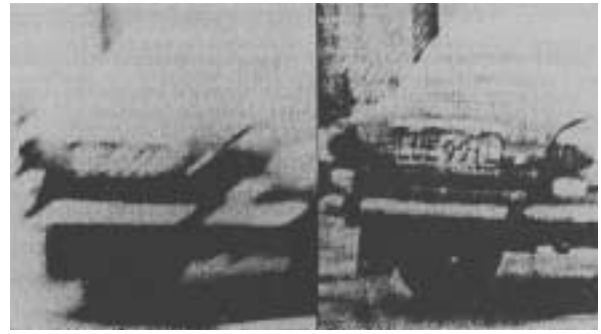


Fig.1 MEM法による、ぶれた画像の復元例[4]。



Fig.2 “スージー”さんの写真。(a)はオリジナルの写真で、(b)と(d)はノイズを加えた写真（ノイズレベルが異なる）。(c)と(e)はMEM法によりイメージング処理した写真で、かなりの程度復元できている。

とする。そして

$$\eta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) / \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \quad (7)$$

のように規格化して「確率変数」にする（中性子散乱の場合は $\rho(\mathbf{r})$ は原子核の散乱能であるが、ここではX線散乱の場合について述べる）。

もし、何の情報も与えられていない状態でMEM法による推定を行うと、すべての $\eta(\mathbf{r})$ は全て等しくなってしまう。結晶の構造を解析するために、

対象となる結晶の情報(data)を集めなければならぬ。そのためには、X線回折計を使い回折強度を観測する。これに必要な補正を施し、かつ結晶構造因子としての位相を推定して得られるデータ、結晶構造因子(F_{obs})を用意する。この因子は結晶中に含まれる電子によるX線散乱の量をあらわすものであり、さまざまな値を持つ。

MEM法で結晶構造解析をする際、推定した $\rho(r)$ を使って計算される結晶構造因子 $F_{\text{cal}}(\mathbf{k})$ が、観測された結晶構造因子 $F_{\text{obs}}(\mathbf{k})$ と、反射の測定誤差(標準偏差) $\sigma(\mathbf{k})$ の範囲で一致するという束縛下で計算しなくてはならない。そこで、次の式を用いる。

$$C \equiv N^{-1} \sum |\mathbf{F}_{\text{cal}}(\mathbf{k}) - \mathbf{F}_{\text{obs}}(\mathbf{k})|^2 / \sigma^2(\mathbf{k}) \quad (8)$$

ここで、計算される結晶構造因子 F_{cal} はMEM法より得られた電子密度のフーリエ変換

$$\mathbf{F}_{\text{cal}}(\mathbf{k}) = V \sum_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}) \quad (9)$$

である。

(8)式で N は測定されたデータの総数であるので、誤差論により C の値は1となることが期待される。それゆえ、これは $C=1$ として条件つきエントロピー S を最大にするような電子密度分布を求める問題に帰着できる。そのためラグランジュ未定乗数の λ を用いて、束縛を受けたエントロピー Q は、次のようになる。

$$Q(\lambda) = - \sum \eta(\mathbf{r}) \ln \{ \eta(\mathbf{r}) / \xi(\mathbf{r}) \} - (\lambda/2) \sum |\mathbf{F}_{\text{cal}}(\mathbf{k}) - \mathbf{F}_{\text{obs}}(\mathbf{k})|^2 / \sigma^2(\mathbf{k}) \quad (10)$$

結晶構造解析におけるMEM法は、この式を最大にする電子密度分布を求める問題となる。そこで

$$\partial Q(\lambda) / \partial \eta(\rho) = 0 \quad (11)$$

の変分を行う。これらから、適当な近似を使うことにより [7]

$$\rho(\mathbf{r}) = \exp \left[\ln \tau(\mathbf{r}) + (\lambda F_0 / N) \sum \sigma^2(\mathbf{k})^{-1} \{ \mathbf{F}_{\text{obs}}(\mathbf{k}) - \mathbf{F}_{\text{cal}}(\mathbf{k}) \} \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{k}) \right] \quad (12)$$

となり、これが最終式であり基本形となる。上式で F_0 は単位格子中の電子の総数で、 $\tau(r)$ は事前電

子密度である。実際のMEM法による電子密度分布の計算は完全に均一な電子密度から出発して、まずこれを事前電子密度 $\tau(r)$ として(12)式で $\rho(r)$ を推定する。次に推定した $\rho(r)$ で、 $\tau(r)$ をおきかえ、再び $\rho(r)$ を推定する。

以上の手順を、整理すると次のようになる。

- 1) 実験により測定されたデータにスケール合わせをおこない、かつ初期位相を推定した結晶構造因子とその誤差を得ておく。
- 2) まず、基準値となる任意の電子密度として ρ_0 を与える。ここでは、まだ何も情報がないので平坦な電子密度分布となっている。
- 3) その基準の電子密度より、最大エントロピーの式(12)を用いて ρ を得る。
- 4) 結晶構造因子を計算し、実験より観測された結晶構造因子との比較を行う。(8)式の値が1以下であれば推定を終了し、そうでなければ、最大エントロピー法の基本式を反復しようすることにより推定を続行する。

3. 機器分析センターX線解析室の装置を使った強度測定及び解析

さてこれから先は具体的に機器分析センターに設置されている装置、自動X線4軸回折装置AFC5Rあるいはオフセンター型極低温4軸回折計HUBER-MXCを用いてデータを収集し、MEM法による解析を行った結果について記述する。具体的にMEM法で解析するには、名古屋大学の坂田グループにより開発されたMEEDというプログラムを使う。このプログラムは、PC版、Unixワークステーション版それぞれ用意されており、これらの情報については、

<http://www.mcr.nuap.nagoya-u.ac.jp/mem/>
および

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~kumazawa/Software/Software.html>

にのっており、これらのページからプログラムはダウンロードできる。

MEEDを使う際に準備しておくこと、また留意すべき点をいくつか述べる。実験から得られるデータ(構造因子 F)は、結晶の大きさ(正確には結晶の体積)に比例し、また実験条件に依存する。

そのため、まず最初にデータをスケール合わせ（規格化）をしなければならない。また、実際にはFの係数は複素数であるが、X線実験で得られるデータではFの絶対値しか分からないために、その実数部と虚数部の推定の計算をしなければならない。そのためにはかなりの程度、構造モデルがわかっている必要がある。もし結晶が中心対称を有しておれば、Fの虚数部は0で、実数部の正負の符号のみが問題となる。たとえば数個のFの符号が正しくないだけでも、その結果にゴーストピークがあらわれる事がある。また、MEM法の計算サイクルの中で符号や位相をある程度は正しくしてくれる場合もある。しかし、基本的には入力するFは正しい符号、位相をもっていることが望ましい。

(A) NaNO_2

我々の研究室グループでは、(強)誘電体結晶と呼ばれる物質について研究を行っているが、その強誘電体は2つのグループに分類できる。 NaNO_2 は、その一つのグループ、秩序無秩序型相転移とよばれる構造相転移をする代表的なものとして古くから研究されている[8]。

NO_2^- は H_2O 分子と同じような形で結晶中に「くの字」の形で存在していて、結晶の温度が高い場合、Nが+cと-cの2つの方向を向いた状態を無秩序にとっている。しかし、温度が $T_c=435\text{K}$ 以下では、その向きが片方の状態にそろそろ（秩序化する）。このため、この物質が秩序無秩序型と呼ばれるのである。

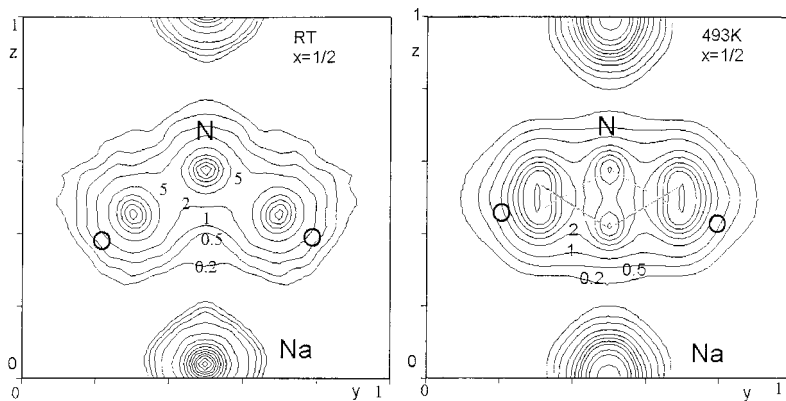


Fig. 3 MEM法による NaNO_2 のbc面内の電荷密度。左が室温の強誘電構造で、右が493Kの常誘電構造であり NO_2 分子は上と下向きを等確率でとっている。等高線は0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, ... (単位は $\text{e}/\text{\AA}^3$)である。

Fig.3に示してあるのがMEM法による結果で、左の図は室温のもので、 NO_2^- イオンが秩序化していて、 Na^+ イオンがクーロン力によりO⁻側に引き寄せられていることが分かる。そのためこの物質は低温側で、電気的な偏り（電気分極）が生じ強誘電性を示す。図中の数字は電荷密度の値を示している。右の図が高温のものである。わかりやすくするためにNとOの重心間を線でしめしているが、 NO_2^- イオンが2つの状態をとっていることがよく分かる。これを無秩序状態という。そのため、電氣的に双極子モーメントが打ち消し合っ常誘電状態となる。 Na^+ イオンも2つの配置を無秩序にとっているが、位置が近いので電荷密度はc方向に伸びる単一のピークとみえる。

このようにMEM法では電子密度が直接明示される。一方通常のX線結晶構造解析[9]では、

$$\sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} (|F_{\text{obs}}(\mathbf{k})| - |F_{\text{cal}}(\mathbf{k})|)^2$$

を最小とするように原子座標と温度因子（デバイワラー因子）を決定する（最小二乗法）。計算された F_{cal} の実数部を A_c 、虚数部を B_c とすると、観測された構造因子 F_{obs} の実数部 A_o と虚数部 B_o は

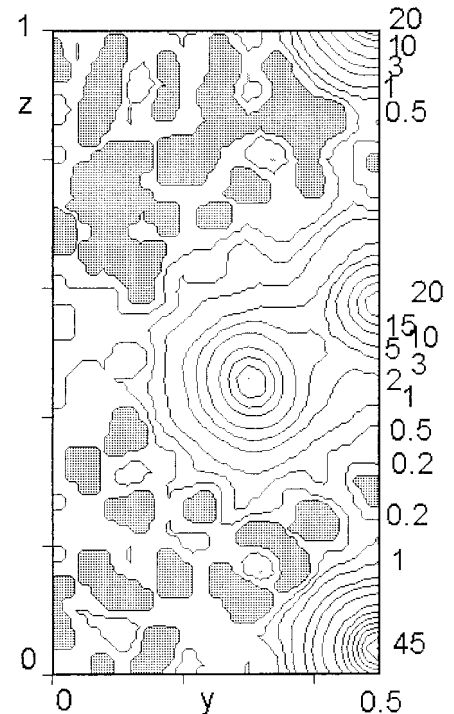


Fig. 4 通常のフーリエ合成法で得られた NaNO_2 の室温の電荷密度。網掛けは負の値となった領域を示す。

$$A_o = |F_{obs}| \times A_c / |F_{cal}|, \quad B_o = |F_{obs}| \times B_c / |F_{cal}| \quad (13)$$

とわりあてられる。こうして、複素数としての F_{obs} がきまると、フーリエ変換で電子密度がわかる。Fig.4は、このようにして計算した NaNO_2 の室温での電子密度である。フーリエ法では、観測された F_{obs} が有限個であるために、フーリエ打ちきり誤差が生ずる。そのため、Fig.4には、負の領域や不自然な「波うち」がみられる。一方、MEM法で求めたFig.3では、電子密度は常に正であり、不自然な「波うち」は出現しない。

結晶構造解析において、波長 λ のX線を用い、測定した反射データの最大回折角度を $2\theta_{max}$ とすると光学的分解能は

$$r = \frac{0.6\lambda}{2\sin\theta_{max}} \quad (14)$$

となる [9]。 NaNO_2 の室温データは $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$ 、 $\theta_{max}=60^\circ$ であるので、 $r=0.246 \text{ \AA}$ である。格子の相対座標で表すと、これは $\delta y=0.0455$ 、 $\delta z=0.0440$ に相当し、Fig.4の「波打ち」の半周期程度であり、分解能以内のピークは分解できないことを示す。しかし、原子座標そのものは、原子位置の重心の位置であり、分解能の1/10~1/100の精度で決まる。これは最小二乗法でも、MEM法でも大差ない。

(B) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$

この物質はペロブスカイト構造という結晶構造をとる。ペロブスカイト構造で有名なものに強誘電体のチタン酸バリウム BaTiO_3 がある。 BaTiO_3 は、格子振動の一つのモードがソフト化し、変位が凍結して低対称相が実現し、変位型相転移をする物質の中で代表的なものである [8]。

化学式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ は、XにハロゲンCl, Br, Iが入り、最高温相では立方ペロブスカイト構造をとる [10]。このことを反映して、結晶の外形は正六面体になる。ところで、メチルアンモニウム基

(CH_3NH_3 , 以下MA基)は C_{3v} の低対称な形をとっているために、この結晶の立方対称性を満たすために24通りの分子配向状態を等確率で取る必要がある。10年前の比熱によるエントロピーの研究から、この無秩序状態のモデルとしてFig.5に示す3通りが予想された [11]。しかし、A, B, C-typeどのモデルが妥当なのか検証されていなかったため、我々は、その構造モデルのうちどの構造が実現しているのか検討するために、X線回折強度データを測定し最小二乗法を使った構造解析を行った。その結果、そのモデルはB-Typeであり [12]、またハロゲンが4つのサイトは無秩序にとっているのではないかと結論づけた [13]。

Fig.6にその根拠となったCl塩に対するフーリエ合成図を示す。MA基を無視し、Clは $(1/2, 0, 0)$ の位置において最小二乗法でパラメータを細密化し、 F_{obs} と F_{cal} の差分をフーリエ合成した。こうすることでMA基の部分の電荷密度が浮かびあがる。Fig.6の下図は $z=1/2$ の断面であり、 $x=y=1/2$ の付近にMA基がある。電荷密度の極大は $x=y=0.42$ 付近にある。これはC又はNのピークと解され、MA基はB-typeの $\langle 110 \rangle$ 配向をしていると考えられる。一方、Fig.6の上図は $z=0$ の断面であり $x=y=0$ のPbの周囲にある残像は、最小二乗法で採用したPbの原子形状因子とデバイ

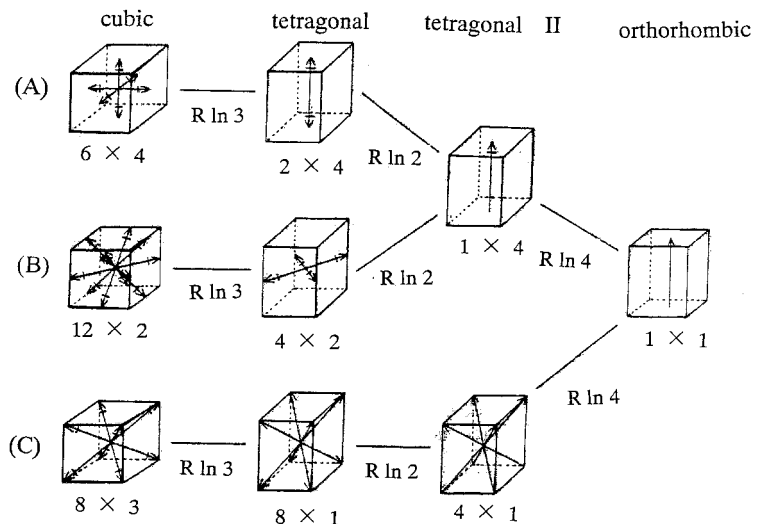


Fig. 5 メチルアンモニウム(MA)イオンの無秩序配向の3つの可能性と、それぞれの予想される秩序化過程 [11]。立方晶(cubic)ではA, B, C-typeの可能性があり、MAイオンはそれぞれ $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 配向をとる。いずれのタイプでも低温で正方晶(tetragonal), 斜方晶(orthorhombic)の構造へ逐次転移することと、その際の転移エントロピーの変化を説明できる。

ワラー因子では表現できなかったPbの電荷密度が残っていることを示す。さらに、 $x=1/2$, $y=0.08$ (及び $x=0.08$, $y=1/2$) に残差のピーク (Fig.6の下の図では $x=y=0$ 付近の環状の電子密度) がある。これはClが4つのサイトを無秩序にとっていると解釈した[13]。

ところが構造的に同型である CsPbCl_3 では、ハロゲンは非調和熱振動をしている変位型と結論づけられている[14]。また、低温の構造からは変位型が好都合である。そこでMEM法による解析を試みた。

その結果、ハロゲンについてはFig.7をみてわかるように、楕円型の電子密度をとっている事がわかる。この結果は、先の最小二乗法による結果とは多少異なっている。すなわち、ハロゲンは無秩序な状態をとっているのではなく、単に軸に垂直な方向に大きな熱振動をもっているとも解釈できる。従来の最小二乗法で解析をしてきた物質の中には、もしかしたら無秩序な状態をとっているのではなく、実は、大きな振幅の熱振動 (場合によっては非調和な振動) をしているという場合があるかもしれない。

話を戻して、MA基について考察してみる。Fig.7の左の図は高さ0.5のカットでMA基があらわれている。このMEM法による解析からすると、MA基の配向は $\langle 110 \rangle$ のB-Typeであると言える。しかしながら、他の温度のデータを使った解析結果をみると、A-Type ($\langle 100 \rangle$ 配向) を示すものもあった。

この矛盾した結果を考察するために、MA基の位置としてB-Typeを仮定して適当な温度因子を与えて構造因子Fを計算で出し、これを観測データだとみなしてMEM法にかけた。その結果、本来MAがあるはずの位置にMAの電子密度はほとんどみられなかった (Fig.8の左の図)。これは、Pbとハロゲンの電荷でFがほとんどが決まるために、それらのデータのバラツキでMA基のサイトの電子密度の推定が著しくあいまいにされているからであると考えられる。

さらに低密度の部分の分布に注目すると、 $x=z=1/2, y=0$ または $x=0, y=z=1/2$ の位置にゴーストピークがある。Fig.8の右図は、負となる反射

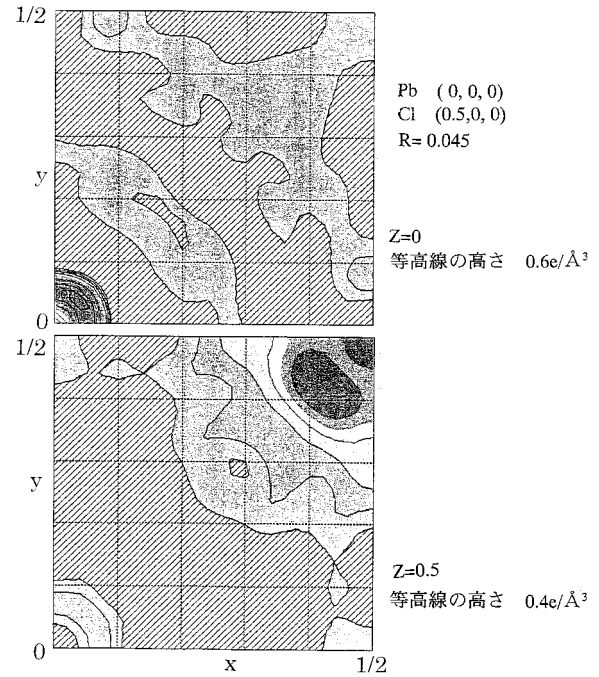


Fig. 6 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ の差のフーリエ合成図。斜線部は電荷密度が負の領域を示す。

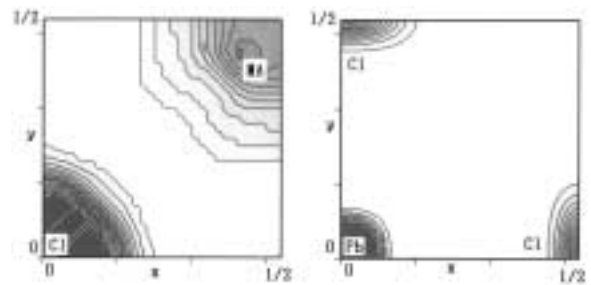


Fig. 7 MEM法による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ の解析結果の電荷密度。左の図が $z=1/2$ の断面図で $x=y=0$ にClの大きな電荷密度が、 $x=y=1/2$ にMAイオンの弱い電荷密度が見える。右の図は $z=0$ の断面図であり、Pbは球状の電荷密度をとるが、ClはPb-Clの結合と垂直方向に伸びた扁平な電荷密度である。

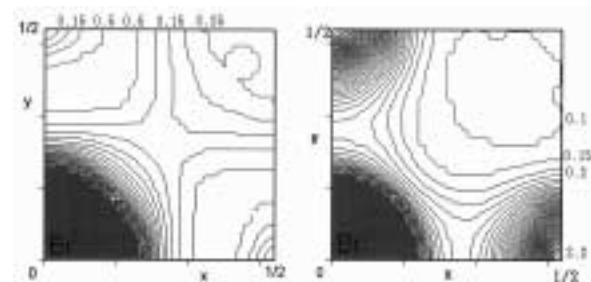


Fig. 8 MEEDで現れたゴーストピークの例。左の図では $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の構造解析の結果のパラメータを用いて計算した構造因子に対してMEM法を適用し、求めた $z=1/2$ の断面図を示す。MAの温度因子が大きいとき、MAの電荷密度は弱く、 $(1/2, 0, 1/2)$ および $(0, 1/2, 1/2)$ の位置に極めて弱いゴーストピークが認められる。右の図は構造因子が負である $F(111)$ を除外したデータに対してMEM法を適用して求めた $z=1/2$ の断面図である。ゴーストピークの値は $2.2e/\text{Å}^3$ にも達している。

F(111)のみを除外してMEM法を実行した結果を示す。MA基付近の電子密度が激減し、かわりにゴーストピークが強調されMA基以上の電荷密度をとっている。

この事実は、MEM法はあくまでも推定をするものであるために、限られた個数のデータからは必ずしも正しい結果を導き出すものではないことを示している。しかしながら、このような例は希であり、普通に解析するには、特殊な場合を除き神経質になることもないだろう。

結論として、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ のペロブスカイト型高温相については、低温相の構造をあわせ考えるならMA基は $\langle 110 \rangle$ のB-Typeの無秩序配向であるが、ハロゲンは大振幅（非調和）の熱振動を行っている（変位型）と考えている。しかし、高温相のデータからだけではハロゲンが4配位の無秩序状態なのか、あるいは変位型なのかは、ここで示したX線回折だけでは区別できるものではない。

4. まとめ

MEM法による結晶構造解析に関しては、いくつかの欠点があり、しかも結晶構造因子Fに対してスケール合わせと事前の位相の決定をしないとイケないので、ある程度の構造モデルが必要とされている。特に注意しなければならない事は、精度の高い反射データを、観測可能な範囲は欠落することなく全てを測定しておくことである。もちろん、消衰効果や吸収補正など、適正になされていなければならない。測定データに系統誤差があるとゴーストピークを生み得る。この点、最小二乗法はモデルが正しい限り、補正が不十分でも大きなまちがいをおかすおそれは少ない。

いまのところ未知の物質を初めからMEM法で解析するためには、さらにその方法を発展させる必要がある。しかしながら、構造解析の際、従来のように単に原子位置の決定をするだけでなく、

MEM法は電子密度状態を視覚的により詳しく調べることができたり、結合電子密度を原子形状因子や熱振動の仮定によらずに浮かびあがらせることができたり、秩序無秩序型なのか変位型なのかの予断なく電子密度が求まるなど、これから先、よりミクロな物理現象の解明に一翼を担うことが期待される。

〈参考文献〉

- [1] S. F. Gull and G. L. Daniel, *Nature*, **272**, 686 (1978)
- [2] 福村晃夫著, 情報理論 (コロナ社, 昭和45) 第2章
- [3] 久保亮五編, 大学演習 熱学・統計力学 (裳華房, 1994), 第5章
- [4] R. N. Silver, D. S. Sivia and J. E. Gubernatis, *Phys. Rev. B*, **41**, 2380 (1990)
- [5] 坂田 誠, 高田昌樹, 西堀英治, *固体物理* **35**, 707 (2000)
- [6] S. F. Burch, S. F. Gull and J. Skilling, *Vision and Image Process.* **23**, 113 (1983)
- [7] S. Kumazawa, Y. Kubota, M. Takata and M. Sakata, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 453 (1993)
- [8] 中村輝太郎編著, 物理科学選書 強誘電体と構造相転移 (裳華房, 1988)
- [9] 桜井敏雄, 物理科学選書2 X線結晶解析 (裳華房, 1993)
- [10] A. Poglitsch and D. Weber, *J. Chem. Phys.*, **87**, 6373 (1987)
- [11] N. Onoda-Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga, *Phys. Chem. Solids.*, **51**, 1383 (1992)
- [12] 河村幸彦, 堀田秀邦, 増山博行, 大山研司, *日本物理学会講演概要集*, **55**, 1-4, 816 (2000)
- [13] H. Mashiyama, Y. Kurihara and T. Azetsu, *J. Kor. Phy. Soc.* **32**, 56 (1998)
- [14] M. Sakata, J. Harada, M. J. Cooper and K. D. Rouse, *Acta Cryst.* **A36**, 7 (1980)

◇研究報告◇

共焦点レーザー顕微鏡法を用いた 両生類胚の細胞分裂の観察

阿部庸二*・岩尾康宏*

Observation of cell division in amphibian embryos with confocal laser microscopy

Abe Y.* and Iwao, Y.*

In order to investigate the molecular mechanisms of cell division in early development of amphibians, the embryos were fixed and stained with anti-cyclin B1 antibody or anti- α and γ tubulin antibodies and the second antibody conjugated with FITC. Cyclin B1 was localized in the condensed chromatins, chromosomes, centrosomes, and spindles. γ tubulin was localized centrosomes and poles of spindles. The confocal laser microscopy enabled us to observe the localization of these molecules in a large size of cells, more than 500 μ m in diameter.

1. はじめに

細胞分裂は動物の受精卵から成体の体をつくるときに欠くことのできないものである。その基本的な分子機構は進化上よく保存されていて、細胞分裂周期で中心的な役割をはたしているM期促進因子(MPF)の分子は、単細胞の酵母菌から多細胞生物のヒトにおいてもほぼ共通である。とくに発生初期の細胞分裂は卵割とよばれ、同調した、早い分裂が見られる。例えば、アフリカツメガエル(*Xenopus laevis*)の受精卵(1細胞)は一晩で数千の細胞に分裂する。この初期胚の卵割は細胞分裂のしくみを調べる上で格好の材料の一つである。今回、卵割をモデルに細胞分裂の研究での共焦点レーザー顕微鏡法の適用を紹介する。

ヒトの体においても、赤血球や精子などは新たな分裂により毎日作り出されている。これらの細胞分裂(体細胞分裂)では細胞周期はM期、 G_1 期、S期と G_2 期に分けられる。 G_1 期はDNA合成準備期でS期にはDNA合成をおこなう。 G_2 期は分裂準備期であり、 G_2 期から核と細胞質が分裂するM期への移行は細胞質中のMPFの有無によって制御されている。また、M期はさらに前期、前

中期、中期、後期、終期に分けられる。両生類のアフリカツメガエルとアカハライモリ(*Cynops pyrrhogaster*)の卵割では、第12卵割頃までは成長に必要な G_1 と G_2 期が存在しないため、1回の分裂サイクルが非常に早い。しかし、M期とS期の活動はほとんど他の細胞と同じであり、M期には核分裂(有糸分裂)と細胞質分裂が起き、2つの娘細胞ができる。すなわち、卵割期の細胞分裂の進行はMPF活性の有無によって決定されている。MPFは活性サブユニットのcdc2キナーゼと調節サブユニットのサイクリンBの複合体であり、卵割期のMPF活性はサイクリンB量のみによって制御されている。また、この有糸分裂では微小管からなる双極の紡錘体が染色体を両極に移動させる。その後、微小繊維(マイクロフィラメント)からなる収縮環の働きで細胞が二分される。微小管は α と β チューブリンが管状に重合したもので、一般に中心体から重合開始するが、それには γ チューブリンが重要な役割をはたしている。

今回、アフリカツメガエルとアカハライモリの受精卵を用いて卵割期における α 、 β チューブリンと γ チューブリンの挙動を間接蛍光抗体法と共

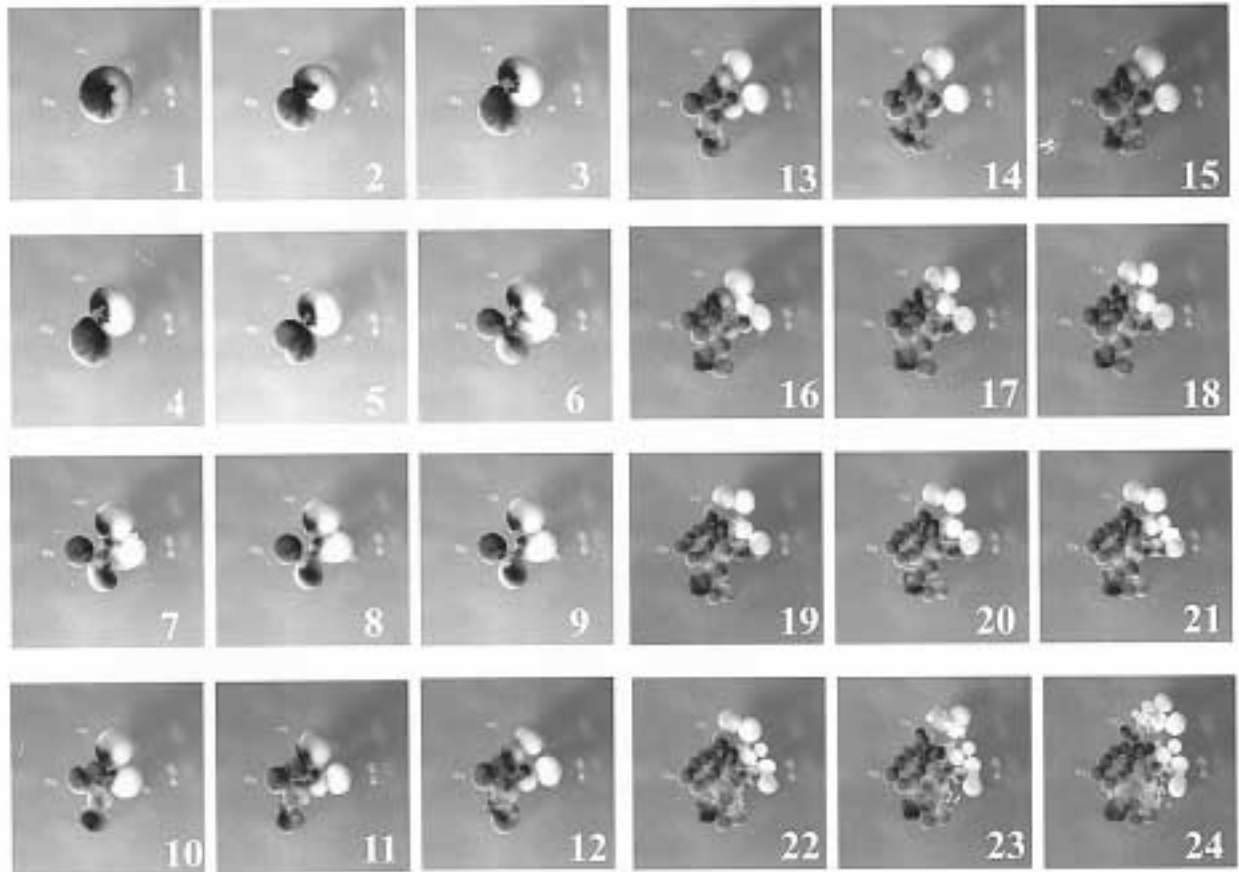


図1. イモリ胚の同調的卵割

焦点レーザー顕微鏡で詳しく観察することを試みた。

2. 同調的な卵割の観察

第2卵割を終えたイモリ胚から動物半球の割球を単離し、卵割する様子を30分ごとに撮影した(図1)。第9卵割までは、ほぼ2時間ごとに割球が一斉に同調して分裂することがわかる。

3. イモリ卵でのサイクリンBとDNAの観察

イモリ卵内のサイクリンBの分布を観察するために、第6卵割の卵割溝が見え始めた直後から10分ごとに卵を固定して、抗サイクリンB抗体を用いて蛍光抗体染色をおこなった。FITC結合2次抗体とDNA染色にpropidium iodide (PI)を用いて、分子細胞情報解析システムの共焦点レーザー顕微鏡(Carl Zeiss, LSM-510)で観察した。間期(S期)の割球では、サイクリンBは細胞質と核内に存在していた(図2A)。とくに、DNAをまとめている核内の染色糸に多く見られた。M期中期

では、サイクリンBは染色体と紡錘体の両極に多く分布し、紡錘糸にも見られた(図2B)。M期後期では両極へ移動中の染色体と星状体を広げている紡錘体極に多く見られた(図2C)。M期終期では紡錘体は消失し、卵割溝が形成されるが、染色体にサイクリンBが多少残っていた(図2D)。

4. アフリカツメガエル卵での微小管と γ チューブリンの観察

アフリカツメガエル卵内の微小管構造と γ チューブリンの分布を観察するために、第6卵割期に卵を固定して、抗 α チューブリン抗体または抗 γ チューブリン抗体を用いて蛍光抗体染色をおこなった。ツメガエル卵では間期(S期)の割球では核のそばに α チューブリンが集中した微小管重合中心(MTOC)である中心体が1ヶ存在し、そこから微小管が放射状に細胞質内に広がっていた(図3A)。M期前中期になると中心体が2つに分かれ始めていた(図3B)。核の部分は染色されずに黒く抜けて見えた。M期中期では大きな双極の紡錘

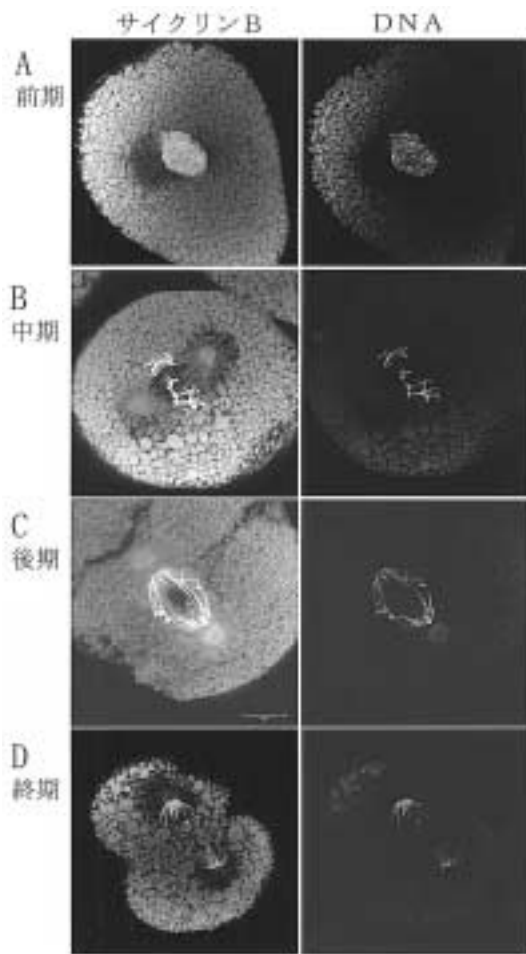


図2. イモリ胚の第7卵割期におけるサイクリンB 1とDNAの分布

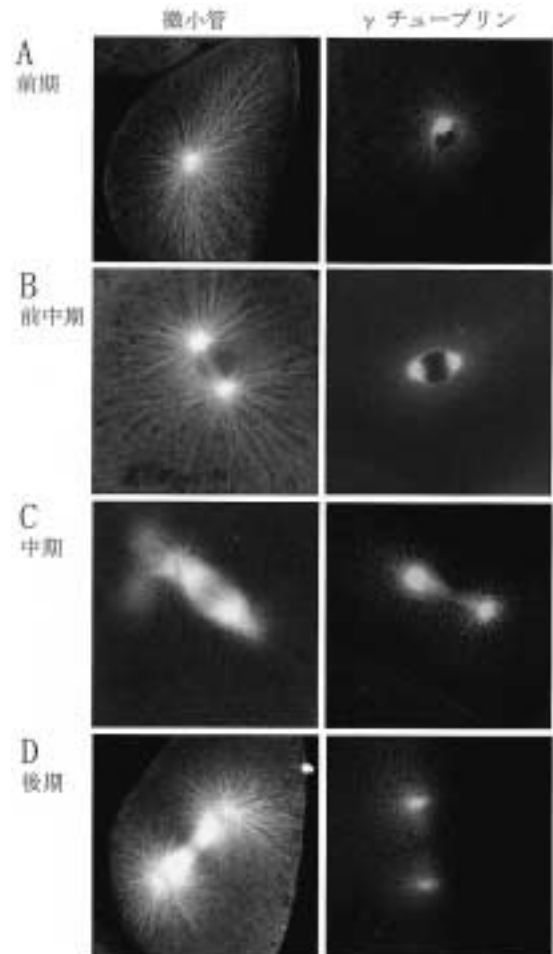


図3. アフリカツメガエル胚の第6卵割期における α と γ チューブリンの分布

体がつくられた (図3 C)。M期後期になると、紡錘体が伸張して、両極の星状体が発達した (図3 D)。M期終期には2極の星状体の間に卵割溝が形成された。

γ チューブリンの分布を見ると、間期 (S期) では中心体のみ存在し、それから伸びた微小管には見られなかった (図3 A)。M期前中期では2つに分かれ始めた中心体のみ見られた (図3 B)。M期中期でも紡錘体極にのみ存在しており、紡錘糸や極星状体には見られなかった (図3 C)。M期後期から終期にかけても、紡錘体極に存在した (図3 D)。

今回、直径が500 μ mもの大きな細胞 (割球) において細胞内構造を蛍光抗体法と共焦点顕微鏡法により詳細に観察できることがわかった。この方法では数 μ mから数百 μ mの厚さの光学切片を自在に得ることができるので、通常の蛍光顕微鏡

では見ることの出来ない高解像度の画像を容易に観察できた。今後、初期胚細胞内の分子の局在・挙動を明らかにし、細胞の機能を明らかにする研究に大いに役立つと考えられる。共焦点レーザー顕微鏡法は今後盛んになるとされるプロテオーム解析 (遺伝子から発現したタンパク機能解析) の基本的手法の一つである。以前、電子顕微鏡が細胞生物学の基本的技術となり、各研究室での使用が当然となったように、共焦点レーザー顕微鏡法も使えて当然のものとなりつつある。学生実習や院生の研究でこの技術に触れることは、最先端の生命科学を学ぶ上からも大変有意義なことである。

参考文献

- (1) 「両生類の発生生物学」片桐千明編 5章 (岩尾康宏) 「多精拒否—精子1ヶのみを受け付ける

- ためにしくみ」北海道大学図書刊行会 (1998)
- (2) "Fertilization in Protozoa and Metazoan Animals, Cellular and Molecular Aspects" Tarin, J.J. and Cano, A. (Eds.) (原生動物と後生動物の受精, 細胞と分子的側面) Chapter 4, pp. 147-191. Springer-Verlag Heidelberg (2000) ISBN 3-540-67093-9
- (3) Mechanisms of egg activation and polyspermy block in amphibians and comparative aspects with fertilization in other vertebrates. (両生類での卵付活と多精防止

- のしくみ, および他の脊椎動物との比較):Y. Iwao *Zoological Science* 17: 1-11 (2000)
- (4) Changes in microtubule structures during the first cell cycle of physiologically polyspermic newt eggs (生理的多精受精のイモリ卵での第一細胞周期における微小管構造の変化) :Y. Iwao, K. Yasumitsu, M. Narihira, J. Jiang & Y. Nagahama *Molecular Reproduction & Development* 42, 210-221 (1997)

◇研究報告◇

イオン交換樹脂を用いた岩石中のRb, Srおよび希土類元素の分離とICP-AESによる希土類元素の測定

大和田正明*, 赤崎英里*, 亀井淳志*, 今岡照喜*, 村上良子*

Rb, Sr and REE separation from rocks using ion-exchange resin and quantitative analysis of REE with ICP-AES

Owada, M.*, Akasaki, E.*, Kamei, A.*, Imaoka, T.* and Murakami, Y.*

Rb, Sr and REE (Rare Earth Elements) separation from rock samples using ion-exchange resin has been conducted in the clean laboratory. The silicate rock powder is completely decomposed using mixed acid (40% HF + 60% HClO₄ + 30% HCl) in screwed teflon vessel at c. 110°C for about one week. Rb, Sr and REE from the rock powder is separated by ion-exchange resin of 7.4 cm³ with hydrochloric acid as eluent. The calibration for Rb, Sr and REE windows are determined using chemical reagents for Rb, Sr and Nd as representation of REE. To verify collected ratio of REE concentration using this method, we carried out quantitative analysis for Nd as representation of REE using ICP-AES. The results indicate that the collected ratio is almost 100%. Consequently, Rb, Sr and REE can be separated from rock samples using this method.

1. はじめに

岩石試料の年代測定や火成岩の起源物質を推定する上で、放射性同位元素は重要な情報を与えてくれる。火成岩や変成岩のRb-Sr系における年代測定や起源物質に関する研究は1950年代に確立された。また、1970年代にはいと希土類元素(REE)であるSm-Nd系の同位体比の測定技術が確立された。近年、これら同位体データを用いた研究報告は本学に籍を置く研究者によって多数報告されている¹⁻¹⁶⁾。同位体比の測定は、表面電離型質量分析計で行われるが、本学にこの分析機器は設置されておらず、共同利用研究所や他大学で測定を行ってきた。質量分析計での測定には試料の前処理(目的とする元素の分離)が必要で、これは試料の汚染を防ぐためにクリーンルームあるいはそれに匹敵する環境下(クラス1000)で行うことが不可欠である。筆者らは既存の実験室を改装して同位体比測定のための処理システムを構築した。また、1998年度の学長裁量経費を使用

してクリーンドラフトを設置した。本報告ではこの実験室において、Rb, SrおよびREE (Sm, Nd)の分離システムを確立したのでその概要を報告する。また、機器分析センターに設置されたICP-AESを用いて、REEの定量を試みたのでその結果もあわせて報告する。

2. 試料の溶解

同位体比測定に用いる岩石試料の作成は通常の化学分析に用いるものと同様に以下のとおり行う。まず、岩石カッターでスライスして表面を研磨した岩石試料またはハンマーで荒砕きした試料をタンガロイ乳鉢で細粉化する。粗粒な変成岩や深成岩は、その後四分法によって縮分する。さらにメノウの遊星型ボールミルでパウダー状にする。Rb, Sr, SmおよびNd同位体比測定用には、岩石パウダーを100~200mg秤取り、7mlのテフロン製のフタ付容器に入れる。これに混酸(40%HF + 60%HClO₄ + 30%HCl)を加えてフタを締め、約

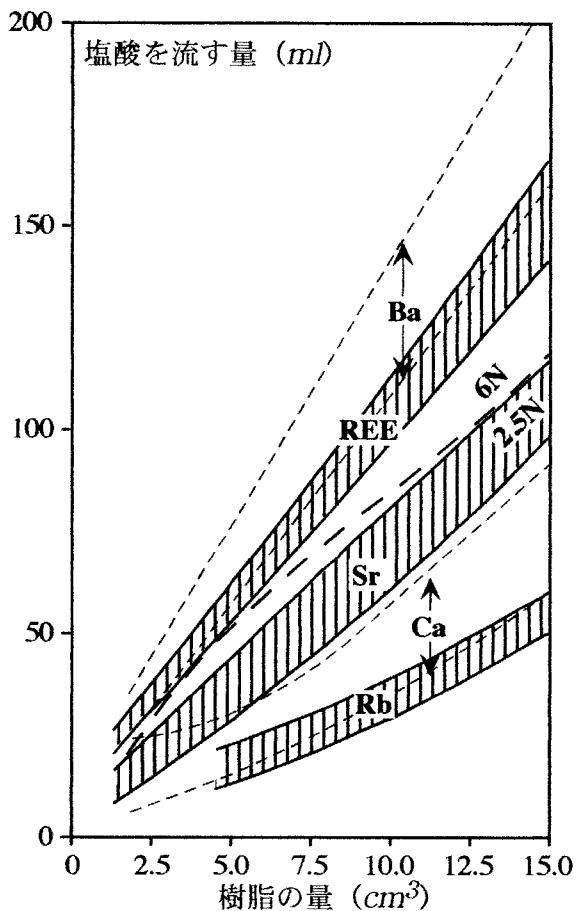
*理学部化学・地球科学科 Institute for Chemistry and Earth Sciences, Faculty of Science.

110℃で1週間保つ。サンプル中に難溶性鉱物（ザクロ石、ジルコン、磁鉄鉱、チタン鉄鉱、スピネル等）が含まれている場合は、Krough式などの圧力かける方法（例えば、Hamamoto et al.¹⁷⁾）を用いて完全に溶解させる必要がある。

3. 分離

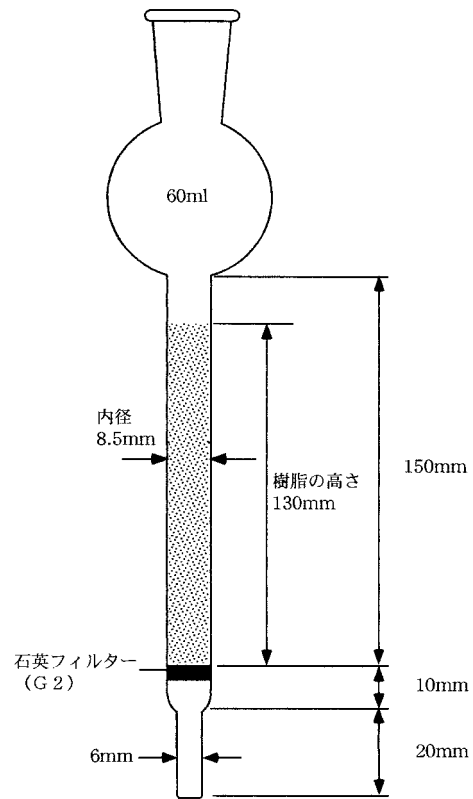
元素（Rb, SrおよびREE）の分離にはイオン交換樹脂を用いた。本研究では、Hamamoto et al.¹⁷⁾の方法に従い、陽イオン交換樹脂（DOWEX 50W-X8H FORM, 200-400 MESH：ダウケミカル社製）を使用した。

一般に、イオン交換体（樹脂）のイオンに対する親和力は、電荷と原子量が増すにつれて大きくなる。また、樹脂の体積とカラムの大きさによって、元素の抽出に用いる塩酸の量が異なってくる。すなわち、樹脂の体積が増えると元素の分離は良くなるが、塩酸の量も増える¹⁷⁾（第1図）。その結



第1図 目的元素を抽出するためのHCl量とイオン交換樹脂の量（体積）との関係（Hamamoto et al.¹⁷⁾のFig. 4）

果、分離に際しての費用と時間がかかる。そこで本研究では、Hamamoto et al.¹⁷⁾の結果をもとに、カラムのサイズを内径8.5mm、高さ150mm



第2図 イオン交換樹脂をつめるカラムのサイズ.



第3図 イオン交換樹脂をつめた状態のカラム.

に定め（第2図）、このカラムに高さ130mm、体積にして7.4cm³の樹脂を充填したものをを用いることにした（第3図）。

樹脂の淘汰

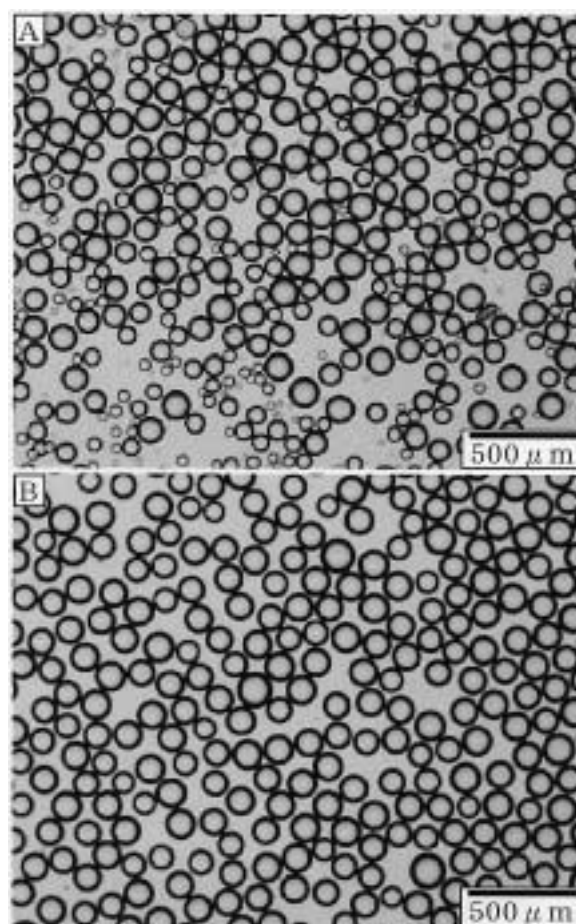
山元・丸山¹⁸⁾は、イオン交換樹脂の粒径がそろっていないと樹脂の表面積の違いによって元素の分離が悪くなることを指摘した。そこで、以下の方法によって樹脂の粒径をそろえるようにした。まず、樹脂をビーカーに入れて超純水（1st grade Milli-Q water: 1st Milli-Q）を注ぎ、攪拌して上澄みを捨てる。これを十数回くりかえす。次に洗浄のため12N・HCl（電子工業用：関東化学EL grade、以下HClはすべて同様の規格を使用）を加えて攪拌し、上澄みを捨てるとともに不純物を除去する。この段階で樹脂の淘汰度を顕微鏡で観察する。また、粒度がそろっていない場合は、再び1st Milli-Qを注いで攪拌し、上澄みを捨てる。この作業を樹脂の淘汰が良くなるまでくりかえす。この方法によって樹脂の粒度は100～125 μmにそろえることができた。購入時と淘汰後の樹脂の粒度を第4図に示す。粒度をそろえた樹脂は、テフロン製のボトルの中で、2.5N・HClに浸して保存する。

Rb, SrおよびREEの分離

Rb, SrおよびREEの分離は、上述の陽イオン交換樹脂を詰めたカラム（第3図）を用いた。各元素の検定には試薬を用いた。使用した試薬と濃度を第1表に示す。CaとSrはイオン交換樹脂内での挙動が類似している。すなわち、樹脂の体積が10cm³以上ではCaとSrの抽出位置は重ならないが、6cm³以下では重なってくる¹⁷⁾（第1図）。質量分析計でSrを測定する際、CaはSrの信号を妨害する。また、CaCl₂は潮解性があり、質量分析計の真空度を下げたり、機械の内部を汚す原因

第1表 検定に使用した試薬とその濃度。

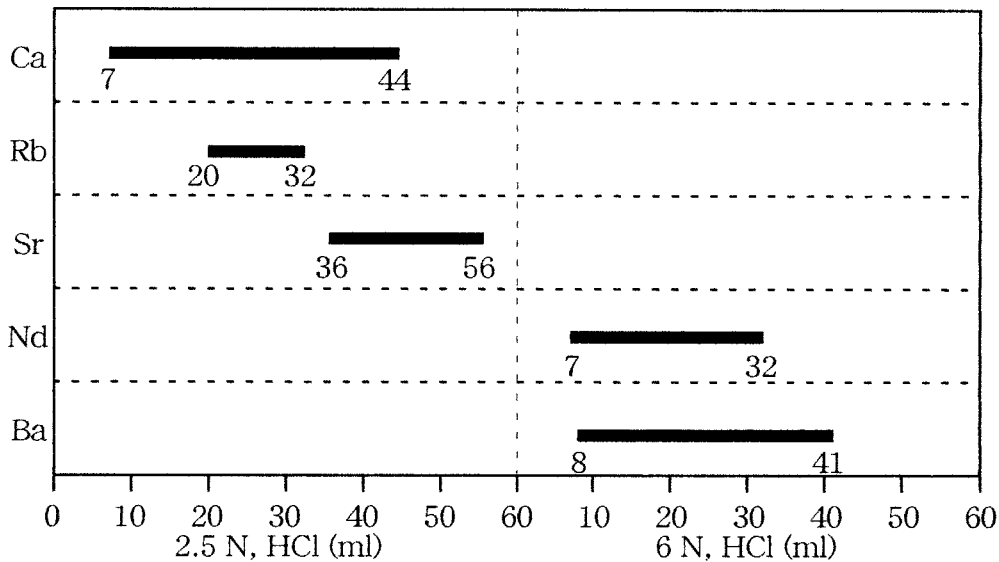
試薬	目的元素	濃度
RbCl	Rb	約5000 ppm
SrCO ₃	Sr	約5000 ppm
Nd ₂ O ₃	Nd	約500 ppm
CaCl ₂	Ca	約2%
BaCl ₂ ・2H ₂ O	Ba	約5000 ppm



第4図 イオン交換樹脂の購入時 (A) と淘汰後 (B) の粒径。

となる。そこで、Caの抽出位置についても検定を行った。また、Baは岩石試料を抽出する時にほぼ最後に出てくる元素として知られている¹⁷⁾。つまりBaの抽出が終わる位置まで塩酸を流せば樹脂を洗浄することができるので、Baの抽出位置についても検定した。7.4cm³の樹脂量でのRb, SrおよびREEの抽出位置の検定結果を第5図に示す。なお、以下に記述する抽出作業はすべて室温が19°～22°Cの範囲で行った。以下に各元素の抽出手順を示す。

試料をカラムに通したあと、まず2.5N・HClを20ml流し捨てる。次に、2.5N・HClを10ml流してRbを回収する。2.5N・HClを14ml流し捨てる。2.5N・HClを16ml流してSrを回収する。次に、6N・HClを7ml流し捨てる。その後、6N・HClを23ml流しREEを回収する。6N・HClを20ml流し捨てる。これによって、Baがカラムから出てくる。最後に2.5N・HClを20ml流し捨てる。これは、樹脂の状態を2.5N・HClに



第5図 Rb, SrおよびREE抽出位置の検定結果.

戻すために必ず行う。この方法でRb, SrおよびREEの分離に要する時間を第2表に示す。

回収したSrとREEは7mlのガラスピーカーに移して、ホットプレート上で乾固させた後、保存する。一方、RbはCaと完全に重なってしまい、両者を分離することはできない。この場合、Rbのフラクションはテフロンピーカーに回収する。ホットプレートでHClを乾固させた後、HFを加えてCaF₂を沈殿させ、遠心分離器にかけてCaF₂を完全に除去し、Rbを分離する。

4. ICP-AESによる検定結果

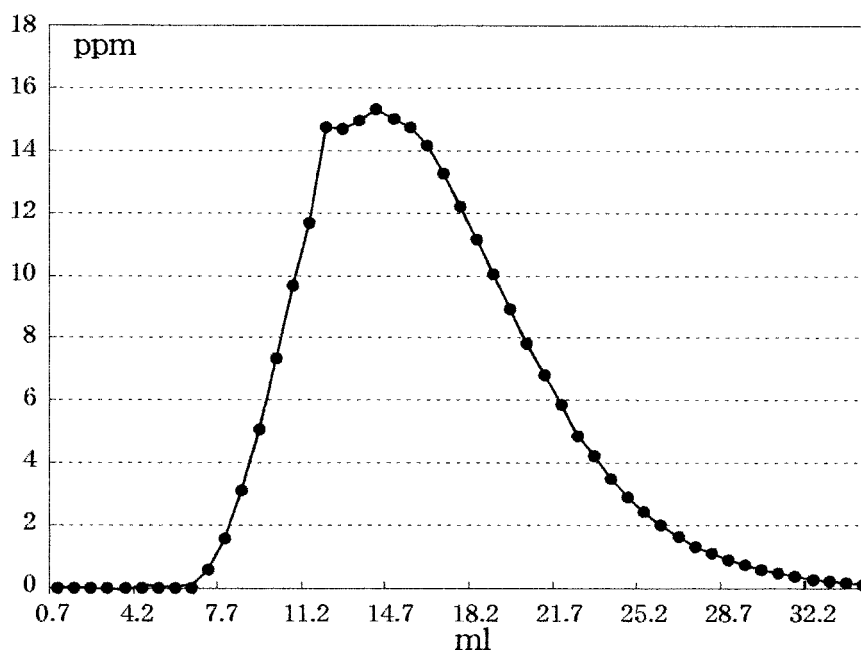
火成岩や変成岩中のSmやNd含有量は、RbやSrのそれに比べて一般に低い¹⁹⁾。そこで、SmとNdの回収率を確認するため、上記の検定に加えICP-AESによる定量分析を行った。分析には山口大学機器分析センターに設置されているICP-AES (Varian ICP-AES Liberty II YA型)を用い、検量線法で定量分析を行った。SmとNdは質量数や電荷が似ているため、上記のイオン交換樹脂では分離できず、両元素は一緒に抽出される。そこで、ここではNdについて検定を行った。

検定は2通りの方法で行った。第1に、20mlの2.5N・HCl中にNd₂O₃試薬を0.0113g溶解させ、この溶液2mlをカラムに通す。溶液中には0.00113gのNd₂O₃が溶けていることになる。次に、2.5N・HClを60ml流して捨てる。さらに6N・HClを

第2表 Rb, SrおよびREEの分離に要する時間.

HClの濃度	HClの量	作業	所要時間
2.5N	20ml	捨てる	1時間55分
2.5N	10ml	Rbを回収	1時間
2.5N	14ml	捨てる	1時間10分
2.5N	16ml	Srを回収	1時間30分
6N	7ml	捨てる	30分
6N	23ml	REEを回収	1時間40分
6N	20ml	捨てる	1時間20分
2.5N	20ml	捨てる	1時間20分

7ml捨て、同じく6N・HClを37ml流し、回収する。回収した溶液をホットプレート上で乾固させ、2.5N・HClを5ml加える。第2は第1の方法と同じくNd₂O₃試薬0.0113gを20mlの2.5N・HCl中に溶解させ、その内2mlをカラムに通す。2.5N・HClを60ml流して捨てた後、6N・HClを35mlを流す。今度はカラムから落ちてくる滴を10滴(0.7ml)ずつ小ビンに回収する。この小ビンホットプレート上で乾固させ、2.5N・HClを5ml加える。これら2通りの方法で回収した試料をICP-AESで定量した。第1の方法で回収したNd₂O₃量は0.00118gであった。第2の方法では、回収した小ビンをすべて定量分析した。測定結果を第6図に示す。6N・HClがカラムから7.0ml～30.1mlの間に落ちてくるNd₂O₃量の累計は0.00124gであった。以上から、ここで行った分



第6図 ICP-AESによるNdの定量分析結果.

離によって、少なくともNdはすべて回収できることが明らかとなった。

5. おわりに

岩石試料のRb-Sr系とSm-Nd系の同位体比を測定するため、Rb, SrおよびREEの分離を目的として、クリーンルームとクリーンドラフトを山口大学理学部に設置した。本研究はこの実験室で行った分離・抽出法をまとめたものである。その中で、REEについては機器分析センターに設置されているICP-AESを用いて定量できることを確認できた。今後は、REEのうち同位体比測定に用いるSmとNdの単独分離に取り組むと同時に、今回の分離方法でICP-AESによる岩石試料のREE測定を行う予定である。

謝 辞 新潟大学自然科学研究科の加々美寛雄教授、濱本拓志博士および佐賀大学の川野良信助教授には、イオン交換樹脂を用いた抽出法について御教授いただいた。元素抽出のための実験室改装の諸費用は1998年度学長裁量経費（代表：今岡照喜）を使用した。本報告のうち、実験室の設計は理学部加納 隆教授との共同研究による。以上の方々と当局に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Iizumi, S., Imaoka, T. and Kagami, H. (2000), Sr-Nd isotope ratios of gabbroic and dioritic rocks in a Cretaceous-Paleogene granite terrain, Southwest Japan. *Island Arc*, **9**, 113-127.
- 2) 井川寿之・鬼村雅和・今岡照喜・加々美寛雄 (1999), 山口県中央部, 白亜紀石洞ヶ岳文象斑岩と随伴流紋岩類の岩石記載とSr, Nd同位体比. *地質学論集*, 53号, 333-348.
- 3) 今岡照喜・西村祐二郎・吉原和彦・田中盛正・加々美寛雄 (1999), 古第三紀宇部層群中の白岸凝灰岩の岩石記載とその噴出源. *地質学論集*, 53号, 393-401.
- 4) 加々美寛雄・川野良信・井川寿之・石岡 純・加々島慎一・柚原雅樹・周藤賢治・飯泉 滋・今岡照喜・大和田正明・小山内康人・田結庄良昭 (1999), 本州弧白亜紀～第三紀火成活動の時空変遷と下部地殻 -Rb-Sr全岩アイソクロン年代とSr, Nd同位体比初生値からの検討. *地質学論集*, 53号, 1-19.
- 5) 加々美寛雄・大和田正明・大石祥之・岩田昌寿 (1999), 北九州, 新生代火山岩に捕獲された苦鉄質グラニュライトのSr, Nd同位体比. *地質学論集*, 53号, 47-55.

- 6) 亀井淳志・大和田正明・小山内康人・濱本拓志・加々美寛雄 (1997), 熊本県肥後変成帯に産する深成岩類の形成年代と冷却年代. 岩鉱, **92**, 316-326.
- 7) Kamei, A., Owada, M., Hamamoto, T., Osanai, Y., Yuhara, M. and Kagami, H. (2000), Isotopic equilibration ages for the Miyanochara tonalite from the Higo metamorphic belt in central Kyushu, Southwest Japan: Implications for the tectonic setting during the Triassic. *Island Arc*, **9**, 97-112.
- 8) Owada, M., Osanai, Y. and Kagami, H. (1991), Timing of anatexis in the Hidaka metamorphic belt, Hokkaido, Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **97**, 751-754.
- 9) Owada, M., Osanai, Y. and Kagami, H. (1994), Isotopic equilibration age of Sm-Nd whole-rock system in the Napier Complex (Tonagh Island), East Antarctica. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Geosci.*, **7**, 122-132.
- 10) 大和田正明・田中 忍・柚原雅樹・加々美寛雄 (1995), 山口県東部, 土生花崗閃緑岩類の Rb-Sr 全岩年代. 岩鉱, **90**, 358-364.
- 11) Owada, M., Osanai, Y. and Kagami, H. (1997), Rb-Sr isochron ages for hornblende tonalite from the southeastern part of the Hidaka metamorphic belt, Hokkaido, Japan: Implication for timing of peak metamorphism. *Mem. Geol. Soc. Japan*, No. 47, 21-27.
- 12) 大和田正明・亀井淳志・山本耕次・小山内康人・加々美寛雄 (1999), 中・北部九州, 白亜紀花崗岩類の時空分布と起源. 地質学論集, 53号, 349-363.
- 13) 大和田正明・直原俊介・小山内康人・山本耕次 (2000), 北部九州, 脊振山地雷山周辺の低圧高温型変成岩類とその帰属. 地質学論集, 56号, 229-240.
- 14) 弓削智子・今岡照喜・飯泉 滋 (1998), 山口県阿武地域における白亜紀流紋岩類と花崗岩類の全岩化学組成および Sr, Nd 同位体比. 地質学雑誌, **140**, 159-170.
- 15) 柚原雅樹・大平寛人・大和田正明・亀井淳志・加々美寛雄 (1999), 山口県東部土生花崗閃緑岩の年代学的研究. 地質学論集, 53号, 323-331.
- 16) 柴田 賢・加納 隆・浅野将人 (1989), 飛騨山地久婦須川上流地域の灰色花崗岩の同位体年代. 岩鉱, **84**, 243-251.
- 17) Hamamoto, T., Yuhara, M., Miyazaki, T., Fukase, M., Kondo, H., Ikawa, T., Ishioka, J., Kagami, H. and Shuto, K. (2000), Rb, Sr, Sm and Nd separation from rocks, minerals and natural water using ion-exchange resin. *Sci. Rep., Niigata Univ., Ser. E (Geology)*, No. 15, 49-58.
- 18) 山元正継・丸山孝彦 (1996), MAT261 による Sr, Nd 同位体比の測定と Rb, Sr の定量. 秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告, No. 61, 17-30.
- 19) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995), 1994 compilation values for GSJ reference samples, Igneous rock series. *Geochem. J.*, **29**, 91-95.

◇研究報告◇

アパタイト中のフッ素と塩素の定量，東南極ナピア岩体トナー島の 変成超苦鉄質岩中のアパタイトの起源

大和田正明*・森福洋二**

Quantitative analyses of F and Cl in apatite:
Implication for origin of apatite in meta-ultramafic rock
from Tonagh Island in Napier Complex, East Antarctica

Owada, M.* and Morifuku, Y.**

The Napier Complex, East Antarctica is one of the oldest Archaean terrane in the world. Tonagh Island is located in the southern end of Amundsen Bay. Mafic gneisses and meta-ultramafic rocks are exposed on Tonagh Island. The meta-ultramafic rock that is located at the northeastern part of the island cuts the layers or foliations of neighboring quartzo-feldspathic gneisses, suggesting that the meta-ultramafic rock was originally intrusive rock. The meta-ultramafic rock consists mainly of olivine, clinopyroxene, orthopyroxene and hornblende. Subhedral apatite is included in olivine. Major and trace element compositions of the meta-ultramafic rock resemble those of komatiitic rocks from the Archaean greenstone belts. Chondrite normalized REE pattern for the meta-ultramafic rock shows enrichment in LREE. Quantitative analyses of F and Cl were done for the apatite in the meta-ultramafic rock. F and Cl contents of the apatite revealed that the apatite was directly crystallized from komatiitic melt. An apatite is regarded as a main container for LREE in the upper mantle. Both LREE-enriched and -depleted types of komatiitic rocks are exposed on the Archaean continents. Therefore, an apatite component may play an important role to understand the petrogenesis of Archaean komatiitic rocks.

1. はじめに

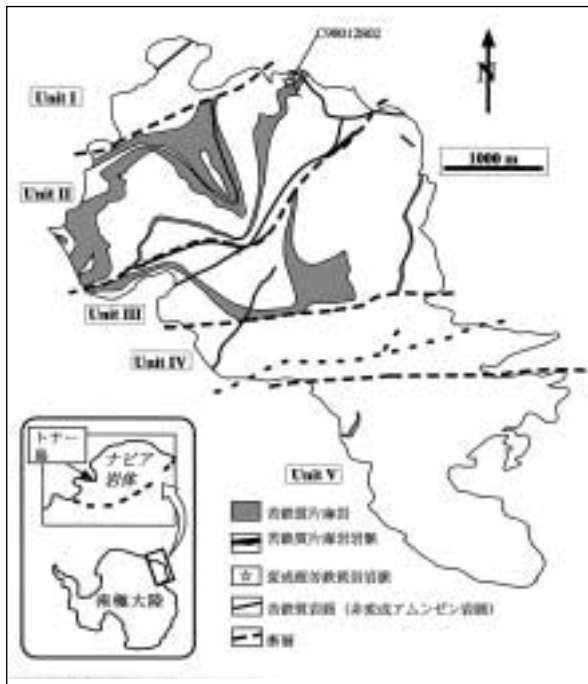
南極大陸の沿岸部東経47°～58°を中心に露出するナピア岩体は，グラニュライト相変成岩類が広く分布する。これら変成岩類の原岩の形成年代は約39億年前にさかのぼり¹⁾，地球上で最も古い大陸地殻が露出している地域のひとつである。また，この岩体は，最高1100℃，1.2 Gpaに達する超高温変成作用（Ultrahigh-temperature metamorphism: UHT）をこうむったとされている^{2,3)}。

ナピア岩体西部のアムンゼン湾南部に位置するトナー島は，各種変成岩類と非変成貫入岩から構成される（第1図）。変成岩類は構成岩石から Unit

I～Vの5ユニットに区分されている⁴⁾。各ユニットはWNW-ESE～E-Wの断層によって境されている。Unit Iは泥質，苦鉄質および珪長質片麻岩の細互層によって特徴づけられる。これらの互層に加え，Unit IIとIIIには層厚50～100mに達する苦鉄質片麻岩が分布する。それに対し，Unit Vは苦鉄質片麻岩をほとんど含まず，厚い珪長質片麻岩が卓越する。Unit IVはUnit IIIとVには含まれた狭長なゾーンである。このユニットは，構成岩石全体がマイロナイト化をこうむっている。また，各ユニットには少量であるが，石英－磁鉄鉱片麻岩を挟在するほか，超苦鉄質岩や石灰珪質片麻岩がレンズやブロックとして産する。

* 理学部化学・地球科学科 Department of Earth Sciences, Faculty of Science

** 機器分析センター Center for Instrumental Analysis



第1図. ナピア岩体トナー島の位置とトナー島のユニット区分。変成超苦鉄質岩岩脈の採集位置も示してある。

Unit IVや各ユニットを境する断層付近の岩石を除くと、トナー島を構成する各種変成岩類は面構造の発達が弱い。各岩相境界と弱い面構造はほぼ平行である。一方、苦鉄質片麻岩の一部には岩相境界を切って産するものがある⁴⁾。同様の産状を示すものは、トナー島の北東40kmに位置するナピア岩体のリーセル・ラルセン山地からも報告されている⁵⁾。Ishizuka et al.⁵⁾やOwada et al.^{6,7)}は、このような産状を示す変成岩類の原岩が貫入岩であるとした。特に、Owada et al.⁶⁾では、超苦鉄質岩で同様の産状をUnit II中に見出した(第1図)。そして、この岩石の化学組成が太古代の緑色岩地帯に産するコマチアイトに類似することから、岩脈として貫入したコマチアイト質岩が変成作用をこうむったものであるとした。本論文では、以後この岩石を変成超苦鉄質岩と呼ぶことにする。

Owada et al.^{6,7)}は、変成超苦鉄質岩中にアパタイトを見出した。アパタイトはマントルカンラン岩、キンパーライトおよびアルカリ玄武岩中に広く見出されているが、太古代の非変成コマチアイトからはこれまでほとんど知られていない。一方、マグマから晶出した初生ホルンブレンドを含むコマチアイトは世界各地の太古代緑色岩体か

ら報告されている⁸⁾。このことは、少なくともコマチアイト質マグマの一部が含水マグマからもたらされたことを示している。すなわち、地質時代を通じ、多種類の玄武岩質本源マグマが生じているように、コマチアイト質マグマについてもその起源物質が多様であったことを示唆している。

最近筆者らは、機器分析センターに設置してあるEPMA(島津V6)で造岩鉱物のFとClの定量化を行ってきた。その一環として上述のアパタイトについてもFとClの定量化を行った。本論文では、FやClのデータをもとに変成超苦鉄質岩中のアパタイトの起源とその意味について検討する。

2. 変成超苦鉄質岩と産状と岩石記載

Unit IIの北東部には、斜方輝石を含む珪長質片麻岩と斜方輝石と単斜輝石を含む苦鉄質片麻岩の互層が発達する。Owada et al.⁶⁾は、これらの岩相境界を切って産する幅5mの変成超苦鉄質岩岩脈を報告した。第2図に変成超苦鉄質岩の産状を示す。この変成超苦鉄質岩の周縁部には、幅数cmで周囲の珪長質片麻岩との反応帯がしばしば発達している。周辺部の粒度は内部に比べてやや細粒であるが、岩脈内部の粒度変化はほとんどない。同様の岩脈は全部で3本確認している。他の2本はいずれも幅数10cmと狭く、岩脈の幅が狭い程、鉱物の粒度は小さくなる。

変成超苦鉄質岩は、主にホルンブレンド、斜方輝石、単斜輝石およびカンラン石から構成され、スピネル、磁鉄鉱およびアパタイトを副成分鉱物として含む。珪長質片麻岩との反応帯では斜長石



第2図. 変成超苦鉄質岩岩脈の産状。貫入母岩は珪長質片麻岩。

を含みカンラン石を欠く。主成分鉱物はグラノブラスティック組織を示し、各鉱物に累帯構造はほとんど認められない⁷⁾。ホルンブレンドはカンラン石に包有されるものがある。そのようなホルンブレンドの産状から、変成超苦鉄質岩の原岩はもともとH₂Oに富むマグマからもたらされたと考えられている⁶⁾。スピネルは褐色または緑色を示す。前者はCrに富み、自形～半自形でカンラン石に包有されるが、後者は半自形～他形で磁鉄鉱とともに鉱物粒間に産する。アパタイトは、今のところ幅5mの岩脈から1粒見いだされたのみである。半自形でカンラン石に包有されている(第3図)。また、このアパタイト中には微細な結晶を多数包有している。また、アパタイトを包有しているカンラン石中には、上述した自形の褐色スピネルも包有されている(第3図)。

3. 鉱物化学組成

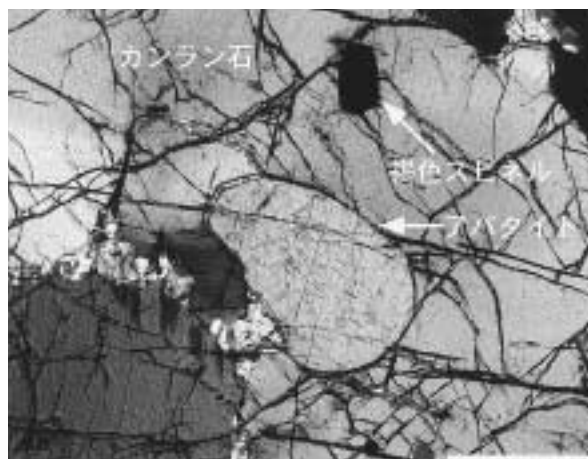
変成超苦鉄質岩の構成鉱物について、主要造岩鉱物(カンラン石、斜方輝石、単斜輝石および角閃石)とアパタイトの分析を行った。

3-1. 分析条件

分析は本学機器分析センターの波長分散型EPMA(島津V6)を用いて以下の分析条件で10元素(Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K)とアパタイト用の4元素(Ca, P, F, Cl)を行った。主要10元素については、加速電圧15kV、試料電流は15nAそしてビーム径5 μ mで分析した。一方、アパタイトの分析は、加速電圧、試料電流は同じで、ビーム径は10 μ mで行った。リンの分析は標準試料としてGa(PO₄)を用い、測定時間はピーク10秒、バックグラウンドはピーク位置の前後各10秒とした。また、ピークサーチは測定毎に行わせた。塩素の分析は標準試料としてNaClを用い、測定時間は、Pと同様にピーク、バックグラウンド各10秒とした。フッ素は標準試料としてCaF₂を用いて、ピーク100秒、バックグラウンド各20秒で測定を行った。補正法はすべての元素についてZAFで行った。

3-2. 主要造岩鉱物とアパタイトの組成

変成超苦鉄質岩に含まれる各鉱物の代表的な組成を第1, 2表に示す。アパタイトのFとClは上



第3図. アパタイトの産状を示す鏡下写真。スケールバーは0.2mm。アパタイトは半自形で、カンラン石に包有されている。また、同じカンラン石には、自形の褐色スピネルも包有されている。

述の方法によって測定した値であるが、H₂Oについては計算によって求めた。

第4図にカンラン石、斜方輝石、単斜輝石およびホルンブレンドのFeO (wt%) - MgO (wt%)図を示す。この図には、太古代緑色岩帯に産する非変成のコマチアイト(Belingwe)と緑色岩相～角閃岩相の変成作用をこうむった変成コマチアイト(Sula Mountain)の鉱物組成範囲⁹⁾も示してある。トナー島の変成超苦鉄質岩は、グラニュライト相の変成作用をこうむっており、各鉱物組成は変成作用時に再平衡した組成を示していると考えられる。第4図でトナー島の変成超苦鉄質岩のカンラン石と単斜輝石の組成に注目すると、それらは、BelingweやSula Mountainのコマチアイトの鉱物組成が示す火成岩(非変成)から変成岩(～角閃岩相)へ向かう矢印の組成トレンド上にプロットされる。

変成超苦鉄質岩のカンラン石に包有されるアパタイトのFとCl組成を第5図に示す。同図には同じくトナー島の苦鉄質片麻岩中のアパタイトの組成と大陸に産する苦鉄質層状分化岩体やマントルカンラン岩ゼノリス中のアパタイトについてもプロットした。苦鉄質片麻岩中のアパタイトは半自形で、鉱物粒間あるいは黒雲母中に包有されている。層状分化岩体やマントルゼノリス中のアパタイトはFに富むものとClに富むものに区分される。トナー島の変成超苦鉄質岩中のアパタイトの組成は層状分化岩体のFに富む領域内にプロットされ

第1表. 主要造岩鉱物の代表的な化学組成.

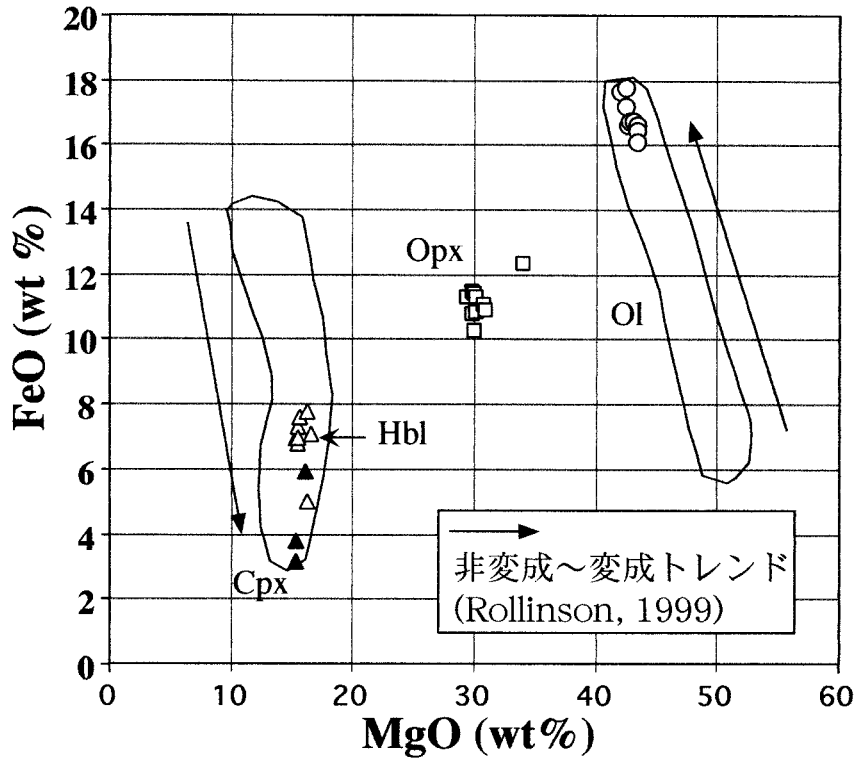
Sample No. C98012802								
	Ol	Ol	Opx	Opx	Cpx	Cpx	Hbl	Hbl
SiO ₂	39.93	39.44	55.39	54.58	49.83	51.93	43.28	44.03
TiO ₂	0.00	0.00	0.31	0.00	0.66	1.07	2.49	2.80
Al ₂ O ₃	0.38	0.47	3.18	3.28	4.51	4.46	14.02	13.78
Cr ₂ O ₃	0.00	0.19	0.00	0.31	0.11	0.06	0.46	0.15
FeO	17.22	16.76	11.47	10.83	5.92	3.83	7.32	5.03
MnO	0.00	0.00	0.12	0.12	0.17	0.00	0.01	0.04
MgO	42.44	42.95	29.88	29.70	16.12	15.36	15.46	16.21
CaO	0.03	0.11	0.26	0.47	21.56	23.04	12.23	13.06
Na ₂ O	0.09	0.01	0.04	0.21	0.62	0.60	2.93	2.90
K ₂ O	0.08	0.00	0.00	0.06	0.21	0.16	0.52	0.81
Total	100.17	99.93	100.65	99.56	99.71	100.51	98.72	98.81
NOA	O=4	O=4	O=6	O=6	O=6	O=6	O=23	O=23
Si	1.01	1.00	1.94	1.93	1.85	1.89	6.18	6.23
Ti	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.03	0.27	0.30
Al	0.01	0.01	0.13	0.14	0.20	0.19	2.36	2.30
Cr	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.02
Fe	0.36	0.35	0.34	0.32	0.18	0.12	0.87	0.60
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Mg	1.60	1.62	1.56	1.57	0.89	0.83	3.29	3.42
Ca	0.00	0.00	0.01	0.02	0.86	0.90	1.87	1.98
Na	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.04	0.81	0.80
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.09	0.15
XMg	0.81	0.82	0.82	0.83	0.83	0.88	0.79	0.85

Ol: カンラン石, Opx: 斜方輝石, Cpx: 単斜輝石, Hbl: ホルンブレンド.

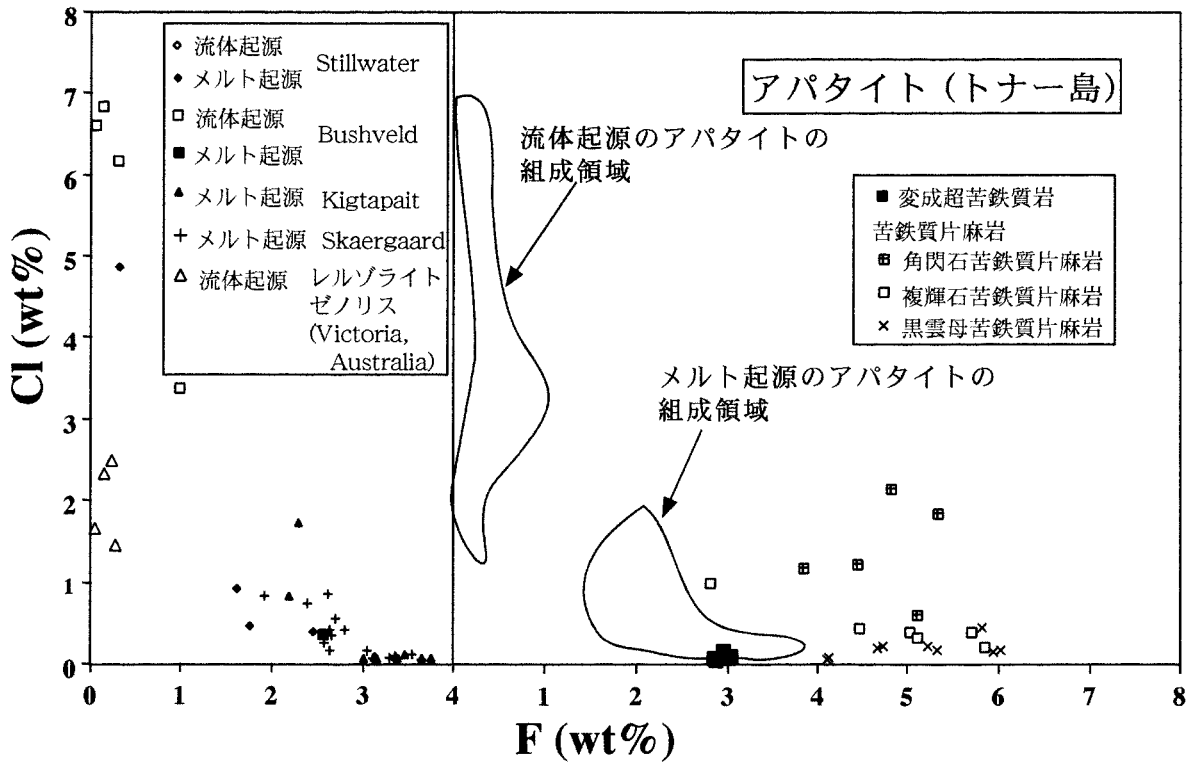
第2表. アパタイトの化学組成.

Sp. No. C98012802					
	Ap	Ap	Ap	Ap	Ap
CaO	55.03	56.97	55.21	57.01	55.82
P ₂ O ₅	41.64	38.73	41.61	40.79	41.03
F	2.95	2.87	3.04	3.03	2.85
Cl	0.19	0.06	0.12	0.11	0.09
F=O	1.24	1.21	1.28	1.27	1.20
Cl=O	0.04	0.01	0.03	0.02	0.02
Total	98.52	97.41	98.67	99.63	98.56
H ₂ O*	1.48	2.59	1.33	0.37	1.44
Total*	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
NOA	O=26	O=26	O=26	O=26	O=26
Ca	9.77	10.12	9.81	10.13	9.91
P	5.84	5.44	5.84	5.72	5.76
F	1.55	1.50	1.59	1.59	1.49
Cl	0.05	0.02	0.03	0.03	0.02
OH	1.63	2.87	1.47	0.41	1.59
XF	0.48	0.34	0.51	0.78	0.48
XCl	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01
XOH	0.50	0.65	0.47	0.20	0.51

H₂O量は計算によって求めた. Ap: アパタイト.



第4図. 変成超苦鉄質岩中に含まれる苦鉄質鉱物のFeO (wt%) - MgO (wt%)図. Ol: カンラン石, Opx: 斜方輝石, Cpx: 単斜輝石, Hbl: ホルンブレンド。実践で囲った領域はRollinson⁷⁾による非変成～角閃岩相のコマチアイトに含まれる各鉱物の組成範囲。矢印は、それらの組成トレンドで、矢印の先に向かって変成度が上昇していく。



第5図. アパタイトのCl (wt%) - F (wt%)図. 変成超苦鉄質岩中のアパタイトの他に、トナー島に分布する各種苦鉄質片麻岩 (角閃石苦鉄質片麻岩, 複輝石苦鉄質片麻岩, 黒雲母苦鉄質片麻岩) 中のアパタイトの組成と層状分化岩体とマンツルカンラン岩中のアパタイトの組成もプロットしてある。トナー島産のアパタイトのデータは本研究とOwada et al. (未公表), 層状分化岩体とマンツルカンラン岩中のアパタイトのデータはTribuzio et al. ⁹⁾とその中の文献による。

るが、苦鉄質片麻岩中のアパタイトはよりFに富む領域にプロットされる(第5図)。

4. アパタイトの起源

アパタイトはリン酸カルシウムを主成分とするリン酸塩鉱物で、結晶構造の中に(OH)⁻、F⁻およびCl⁻を含む。Tsuchiya¹⁰⁾は、西南北海道の松前深成岩体を例に、結晶作用の進行に伴うアパタイト中のFとClの組成変化を検討した。マグマの結晶作用の進行や圧力の減少によってH₂Oが飽和した場合、流体相の脱ガスが生じる。その場合、FやClにおける流体とメルトの分配からみてClは脱ガスしやすいので、アパタイト中にはClよりFが濃集する¹⁰⁾。つまり、アパタイトのFやCl量はマグマの脱ガス時期のよい指標となると同時に、マグマ中のH₂Oの飽和度についても示唆できることを明らかにした¹⁰⁾。しかし、アパタイト、流体相、気相および珪酸塩メルト間の(OH)、FおよびClに関する分配は判明しておらず、アパタイトの組成に関する定量的な議論については不明な点が多い¹¹⁾。

一方、層状分化岩体やマントルゼノリスに含まれるアパタイトのうち、流体相の関与が大きなものはClに富むことが知られている¹¹⁾。これは、ClがFより流体に入りやすく、流体の組成がClに富んでいたためと考えられている。第5図に示した層状分化岩体やマントルゼノリスのアパタイトで、流体相の関与が大きなものはClに富み、メルトから晶出したものはFに富む。たとえば、同じ岩体(Stillwater ComplexやBusveld Complex)でも、アパタイトのFとCl含有量は起源によって異なっている(第5図)。したがって、母岩や流体相の組成を考慮すれば、FやCl量からアパタイトの起源が推定できることになる。

トナー島の変成超苦鉄質岩中のカンラン石に含まれるアパタイトは、Fに富みメルトから晶出したアパタイトの領域にプロットされる。一方、苦鉄質片麻岩中のアパタイトは変成超苦鉄質岩のそれに比べてよりFに富む(第5図)。しかし、両岩石に含まれるアパタイトは産状が異なる。すなわち、苦鉄質片麻岩中アパタイトの組成は、鉱物粒間や黒雲母に包有された産状を示すのに対して、変成超苦鉄質岩中のものはカンラン石に包有され

ている。

トナー島産変成岩類のProgradeステージに形成された黒雲母や角閃石は、アパタイトと同様に高いF含有量で特徴づけられる¹²⁾。Tsunogae et al.¹²⁾は、苦鉄質片麻岩中のホルンブレンドと共存するアパタイトについて、FとClの分析を行った。それによれば、共存するホルンブレンドのF含有量が高くなるとアパタイト中のF量も高くなる。このことから、彼等はホルンブレンドやアパタイトの高いF含有量は原岩形成時の全岩化学組成に依存しているとした。このことは、今回示した苦鉄質片麻岩中のアパタイトの組成が原岩形成時のF量を反映したものであることを示唆する。しかし、黒雲母中にもFやClが含まれることから、黒雲母に包有されるアパタイトはFやClに関して再平衡に達していたと考えられる。また、鉱物粒間に存在するアパタイトについても変成作用時の流体と平衡であった可能性がある。したがって、苦鉄質片麻岩中のアパタイトは原岩形成時の組成をそのまま残しているとは考えにくい。それに対して、変成超苦鉄質岩中のアパタイトは、以下に述べるように変成作用時の流体と平衡でなかった可能性がある。

第4図で示したように変成超苦鉄質岩中のカンラン石や単斜輝石は非変成～変成コマチアイトの鉱物組成のトレンド上にプロットされる。このことは、カンラン石や単斜輝石の組成が変成作用時に再平衡に達していたことを示唆する。しかし、カンラン石に包有されるアパタイトはカンラン石結晶にブロックされて流体の影響をほとんど受けなかったと考えられる。また、このカンラン石はもともとPを含み、Caについてもほとんど含んでいない(第1表)。したがって、アパタイトは変成作用を受ける以前の組成を残している可能性がある。すなわち、変成超苦鉄質岩中のカンラン石に包有されるアパタイトは岩脈形成時にメルトから晶出し、その組成をほぼ凍結していると考えられる。

最近、世界の各地からホルンブレンドを含むコマチアイトが報告されてきた⁸⁾。Stone et al.⁸⁾によると、このようなホルンブレンドは変質や変成作用によって生じたのではなく、含水マグマから

晶出した初生的なものとされている。既述のように、変成超苦鉄質岩はホルンブレンドを含むことからH₂Oに富むマグマからもたらされたと考えられている⁶⁾。また、ここで述べたアパタイトの組成はFに富みClに乏しく、大陸に産する層状分化岩体のそれと同様の組成を示す(第5図)。これらのことは、アパタイトがH₂Oに飽和して脱ガスしたメルトから晶出し、Fに富むようになったことを示唆する。また、アパタイトはマントルにおけるLREEの貯留鉱物としても知られている。実際、変成超苦鉄質岩のREE組成はLREEに富んでいる⁶⁾。コマチアイト質マグマの成因については諸説あるが、前述の含水マグマやここで述べたようにアパタイト成分やLREEに富むfertileマントルの存在も今後検討する必要がある。

謝 辞 理学部地球科学教室の飯石一明教授には、EPMAの使用に際して便宜をはかっていただいた。同教室の亀井淳志博士には測定を手伝っていただくとともに、日常的に議論していただいた。また、岡山大学の小山内康人助教授と島根大学の角替敏昭助教授には本論文の内容について日頃から議論していただいた。以上の方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) Black, L.P., Williams, I.S. and Compston, W. (1986), Four zircon ages from one rock: The history of a 3930 Ma-old granulite from Mount Sones, Antarctica. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 427-437.
- 2) Sheraton, J.W., Tingey, R.J., Black, L.P., Offe, L.A. and Ellis, D.J. (1987), Geology of Enderby Land and western Kemp Land, Antarctica. *BMR Bull.*, **223**, 51 p.
- 3) Harley, S.L. and Hensen, B.J. (1990), Archaean and Proterozoic high-grade terranes of East Antarctica (40-80° E): A case study of diversity in granulite facies metamorphism. *High-Temperature Metamorphism and Crustal Anatexis*, ed. by J.R. Ashworth and M. Brown. London, Uniwin Hyman, 320-370.
- 4) Osanai, Y., Toyoshima, T., Owada, M., Tsunogae, T., Hokada, T. and Crowe, W.A. (1999), Geology of ultrahigh-temperature metamorphic rocks from Tonagh Island in the Napier Complex, East Antarctica. *Polar Geosci.*, **12**, 1-28.
- 5) Ishizuka, H., Ishikawa, M., Hokada, T. and Suzuki, S. (1998), Geology of the Mt. Riiser-Larsen area of the Napier Complex, Enderby Land, East Antarctica. *Polar Geosci.*, **11**, 154-171.
- 6) Owada, M., Osanai, Y., Toyoshima, T., Tsunogae, T., Hokada, T. and Crowe, W.A. (1999), Petrography and geochemistry of mafic and ultramafic rocks from Tonagh Island in the Napier Complex, East Antarctica: A preliminary report. *Polar Geosci.*, **12**, 87-100.
- 7) Owada, M., Osanai, Y., Tsunogae, T., Toyoshima, T., Hokada, T. and Crowe, W.A. (2000), LREE-enriched mafic and meta-ultramafic rock from Tonagh Island in the Napier Complex, East Antarctica. *Polar Geosci.*, **13**, 86-102.
- 8) Stone, W.E., Deloule, E. and Larson, M.S. (1997), Evidence for hydrous high-MgO melt in the Precambrian. *Geology*, **25**, 143-146.
- 9) Rollinson, H. (1999), Petrology and geochemistry of metamorphosed komatiites and basalts from the Sula Mountains greenstone belt, Sierra Leone. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **134**, 86-101.
- 10) Tsuchiya, N. (1986), Cl and F contents of apatite in the Matsumae plutonic rocks, southwestern Hokkaido, Japan - A useful indicator of vapor saturation -. *Jour. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **81**, 67-76.
- 11) Tribzio, R., Tiepolo, M. and Thirlwall, M. (2000), Origin of titaian pargasite in gabbroic rocks from the Northern Apennine

- ophiolites (Italy): Insights into the late-magmatic evolution of a MOR-type intrusive sequence. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **176**, 281-293.
- 12) Tsunogae, T., Osanai, Y., Toyoshima, T., Owada, M., Hokada and Crowe, W.A. (2000), Fluorine-rich calcic amphiboles in ultrahigh-temperature mafic granulite from Tonagh Island in the Napier Complex, East Antarctica: Preliminary report. *Polar Geosci.*, **13**, 103-113.

◇研究報告◇

大分県杵築地域に分布するNbに富む安山岩

永尾隆志*・木戸道男**・沢井長雄***

Nb-rich andesites from Kitsuki area in Oita Prefecture

Takashi Nagao*, Michio Kido** and Osao Sawai***

Nb-rich andesites (NRAs; Nb 27-15 ppm) are found in the Miocene Usa Formation which distributes in Kitsuki area, Oita Prefecture. Phenocrysts of the NRAs are euhedral olivines, orthopyroxenes, clinopyroxenes, hornblendes and plagioclases. The NRAs possess SiO₂ contents of 58.1-62.6 and FeO*/MgO ratios of 1.39 - 2.19, and are rich in TiO₂, K₂O, Ba, Nb, Rb, Pb, Th, Zr and light rare earth elements as well as the alkali basalts. N-MORB-normalized incompatible element patterns of the NRAs are similar to those of the SW Kyushu alkali basalt (JB-1a) and the Oninomi alkali basalt (within-plate type alkali basalt) rather than the Kuju-type basalts (island arc type basalt) and Yabakei-type basalt (intermediate between island arc and within-plate type basalts). The above chemical characteristics suggest that alkali basalt magmas or magma sources might play an important role in the origin of the NRAs.

1. はじめに

沈み込み帯の火山岩は、他のテクトニックセッティング、特に海嶺や海洋島に産する火山岩に比べ特徴的な化学組成を有している。例えば、イオン半径が大きいために液相濃集元素として挙動するRb, K, Baなどに富み、価数が大きくイオン半径が小さいために液相濃集元素になるNb, Zr, Tiなどに乏しい。このような特徴は、Pearce¹⁾のN-MORB規格化パターンで明瞭に現れ、特にNbの負の異常が沈み込み帯の火山岩か否かを判別する基準のひとつとして使われてきた。

最近、筆者らは九州の海溝側に位置する国東半島の杵築市周辺(図1)でNbに富み、Pearce¹⁾のN-MORB規格化パターンでNbの負の異常を示さない安山岩を見いだしたので、その化学的特徴を記載し、マグマの成因を考える際の意義について検討する。

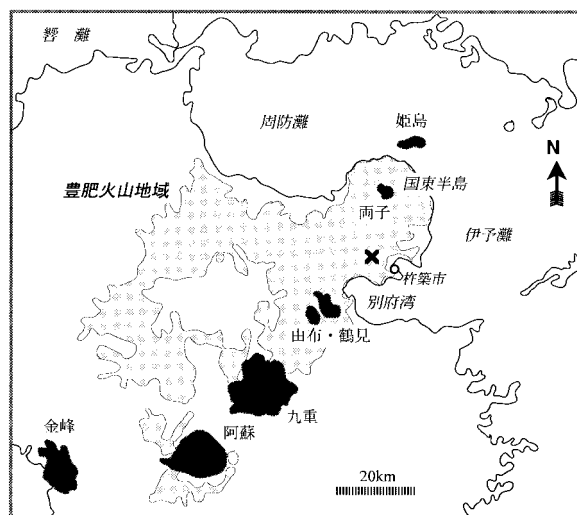


図1. 試料採集地点の位置図。

×が、試料採集地点である。黒く塗色した部分は、火山フロント上の火山である。灰色の部分は、後期中新世から更新世中期までの火山岩が分布している地域である。

2. 地質と岩石の概要

国東半島の地質は、現在の火山フロント上の火山と考えられている両子火山とその基盤岩から構成されている(図1)。今回報告する大分県杵築市

* 機器分析センター Center for Instrumental Analysis

** 福岡県立大川高校 Fukuoka Prefectural Okawa High School

*** 理学部 Faculty of Science

周辺に分布するNbに富む安山岩（以下、杵築高Nb安山岩）は、両子火山の基盤岩の一部を構成する中新世の宇佐層²⁾中の溶岩である。杵築市周辺の宇佐層の放射年代は報告されていないが、沢井ほか³⁾によって杵築市北西の山香地域に分布する宇佐層相当層である山香火山岩類から6.45-5.17MaというK-Ar年代が報告されている。

Nbに富む安山岩は、黒色の斑状岩で、斜長石、輝石、角閃石の斑晶が散点している。鏡下では、斑状組織を示し、斑晶として自形～半自形の斜長石、自形の角閃石、自形～半自形の斜方輝石、やや小型の自形単斜輝石、自形のカンラン石からなる。斜長石は累帯構造が著しいのが特徴である。リム（最外殻ではない）が汚濁帯になっている結晶も稀に存在する。角閃石はほとんどオパサイト化しているが、小型結晶のコアが新鮮な場合があり、淡褐色～褐色の多色性を示す。長柱状の微斑晶も存在する。斜方輝石は淡緑色～淡赤褐色の多色性を示し、不透明鉱物を包有している。単斜輝石には、ラメラ双晶が発達するものもある。カンラン石は粘土化しているがスピネルを包有している。

石基はインターサータル組織を示し、短冊状の斜長石、単斜輝石、斜方輝石、不透明鉱物と少量のガラスから構成される。

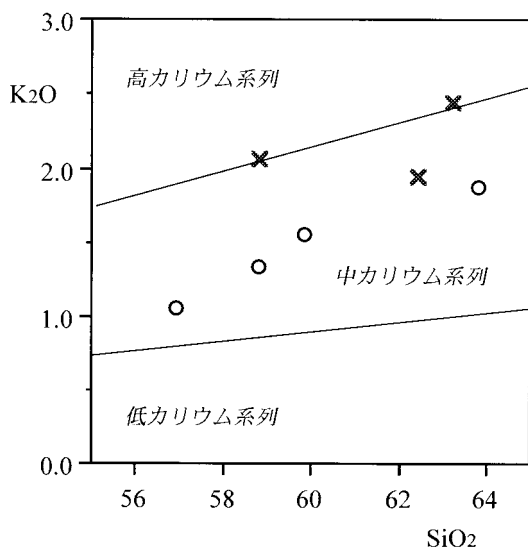


図2. $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 図。
×は杵築高Nb安山岩で、○は周辺に分布するNbに乏しい安山岩である。各系列の境界線は巽⁵⁾による。

3. 化学組成の特徴

岩石の化学組成分析は機器分析センターの蛍光X線分析装置（理学電機株式会社製 RIX3000）を用いて角縁ほか⁴⁾の方法で行った。今回、分析したNbに富む3試料の安山岩は、 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 図（図2）では、巽⁵⁾の中カリウム系列から中カリウム系列と高カリウム系列の境界付近にプロットされる。さらに、非アルカリ系列の中性～酸性火山岩については、Miyashiro⁶⁾の $\text{SiO}_2\text{-FeO}^*/\text{MgO}$ 図で、カルクアルカリ系列とソレライト系列に区分されている。これに加えて、佐藤⁷⁾は、Miyashiro⁶⁾の $\text{SiO}_2\text{-FeO}^*/\text{MgO}$ 図上で、第四紀の成層火山に産するカルクアルカリ安山岩の組成分布限界を高マグネシア安山岩とカルクアルカリ岩の境界であると考え区分線を引いた。この線を、巽⁵⁾の小笠原諸島の高Mg安山岩系列の $\text{SiO}_2\text{-FeO}^*/\text{MgO}$ 図に描くと、小笠原諸島の高Mg安山岩系列の組成分布限界（特に SiO_2 55-65wt.%の範囲）と一致した（図3）。このことは、佐藤⁷⁾の高マグネシア安山岩/カルクアルカリ安山岩境界に合理性があることを意味している。佐藤⁷⁾の高マグネシア安山岩/カルクアルカリ安山岩境界を引いた $\text{SiO}_2\text{-FeO}^*/\text{MgO}$ 図（図4）に杵築高Nb安山岩をプロットすると高マグネシア安山岩の境界線あるいは高マグネシア安山岩の領域にプロットされる。また、最も未分化な岩石は、 SiO_2 58.06wt.%で FeO^*/MgO

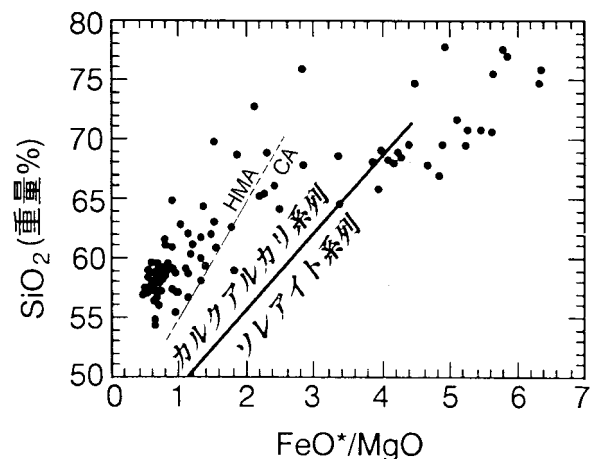


図3. $\text{SiO}_2\text{-FeO}^*/\text{MgO}$ 図での高マグネシア安山岩の領域の検討。

巽⁴⁾の「図2.3 小笠原諸島の高マグネシア安山岩系列の化学組成」に佐藤⁷⁾の高マグネシア安山岩系列(HMA)/カルクアルカリ系列(CA)の境界を書き入れた。

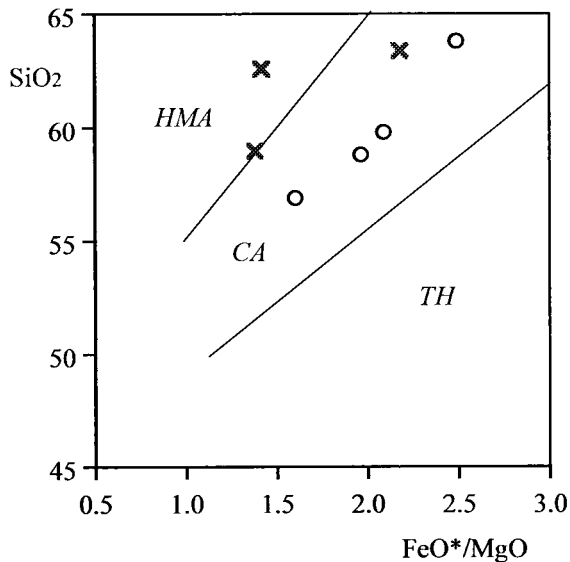


図4. SiO_2 - FeO^*/MgO 図。
 ×は杵築高Nb安山岩で、○は周辺に分布するNbに乏しい安山岩である。THはソレイト系列、CAはカルクアルカリ系列、HMAは高マグネシア安山岩系列を示す。ソレイト系列とカルクアルカリ系列の境界はMiyashiro⁶⁾、高マグネシア安山岩系列とカルクアルカリ系列の境界は佐藤⁷⁾による。

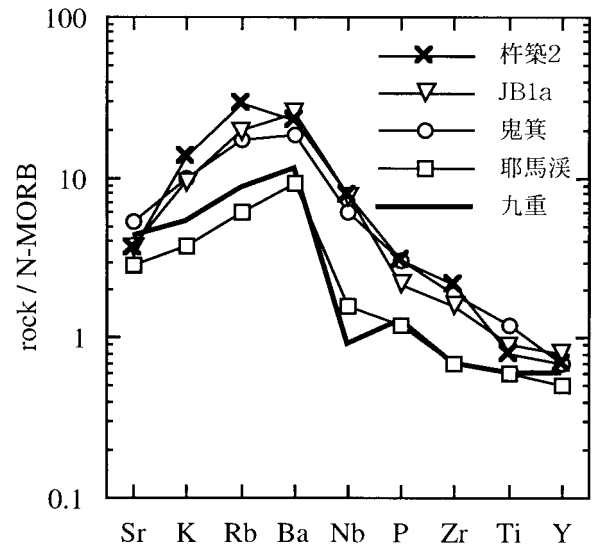


図5. Pearce¹⁾のN-MORB規格化図。
 杵築2は杵築高Nb安山岩、JB1aは北西九州のアルカリ玄武岩(海洋島型)¹⁷⁾、鬼箕は由布・鶴見火山群の鬼箕アルカリ玄武岩(海洋島型)、耶馬溪は、4.7Maの耶馬溪型玄武岩(海洋島型と島弧型の中間)⁸⁾、九重は2.2Maの九重型玄武岩(島弧型玄武岩)⁸⁾。杵築高Nb安山岩はJB-1aや鬼箕アルカリ玄武岩と類似したパターンを示すが、島弧型玄武岩である九重玄武岩とは異なったパターンを示す。

1.39, Ni 34.6ppm, Cr 100ppmであり、親マグマは高マグネシア安山岩である可能性が高い。また、Nbは27ppmで、Pearce¹⁾のN-MORB規格化図(図5)では、沈み込み帯の火山岩(島弧型)に特徴的なNbの負の異常は認められず、比較のために示した島弧型玄武岩である九重型玄武岩(2.2Ma)や島弧型と海洋島型玄武岩(あるいはプレート内玄武岩)の間である耶馬溪型玄武岩(4.7Ma)⁸⁾とも異なったパターンを示している。ちなみに、耶馬溪型玄武岩は、九重型玄武岩に比べNbの負の異常の程度が小さい。

4. 議論

九州に産するNbに富み、Pearce¹⁾のN-MORB規格化図でNbの負の異常を示さない代表的な火山岩は、プレート内玄武岩(プレート内ソレイト、プレート内アルカリ玄武岩)である(図5)。杵築高Nb安山岩は、 TiO_2 、 K_2O 、Ba、Nb、Rb、Pb、Th、Zrや軽希土類元素などに富みプレート内アルカリ玄武岩と類似した化学的特徴を持っている。そこで、杵築高Nb安山岩とアルカリ玄武岩の類似点、相違点を明らかにするためSun and McDonough

⁹⁾のN-MORBの組成で規格化した図(図6)で両者を比較した。なお、規格化に使われるN-MORBの分析値は、Pearce¹⁾とSun and McDonough⁹⁾では少し異なり、Sun and McDonough⁹⁾の値で規格化すると日本の多くのアルカリ玄武岩はNbの負の異常を示すが、荒戸山ベイサナイトはNbの負の異常を示さない。図6から明らかなように、杵築高Nb安山岩は、北西九州のアルカリ玄武岩(JB-1a)、由布・鶴見火山と同じ時期に活動した¹⁰⁾鬼箕アルカリ玄武岩や中国山地の荒戸山ベイサナイトと類似したパターンを示している。このことは、杵築高Nb安山岩の成因にアルカリ玄武岩～ベイサナイトマグマあるいはマグマソースが何らかの役割を果たしていることを示唆している。ただし、杵築高Nb安山岩は、荒戸山ベイサナイトに比べNbやTiに乏しく、KやPbに富んでおり、JB-1aや鬼箕アルカリ玄武岩に比べるとThに乏しく、KやPbに富んでいる。杵築高Nb安山岩が、荒戸山ベイサナイトと異なる特徴を持つ元素は“沈み込み成分(subduction component)”と呼ばれるものである。以上のことから、杵築高Nb安山岩は、アルカリ玄武岩～ベイサナイトマ

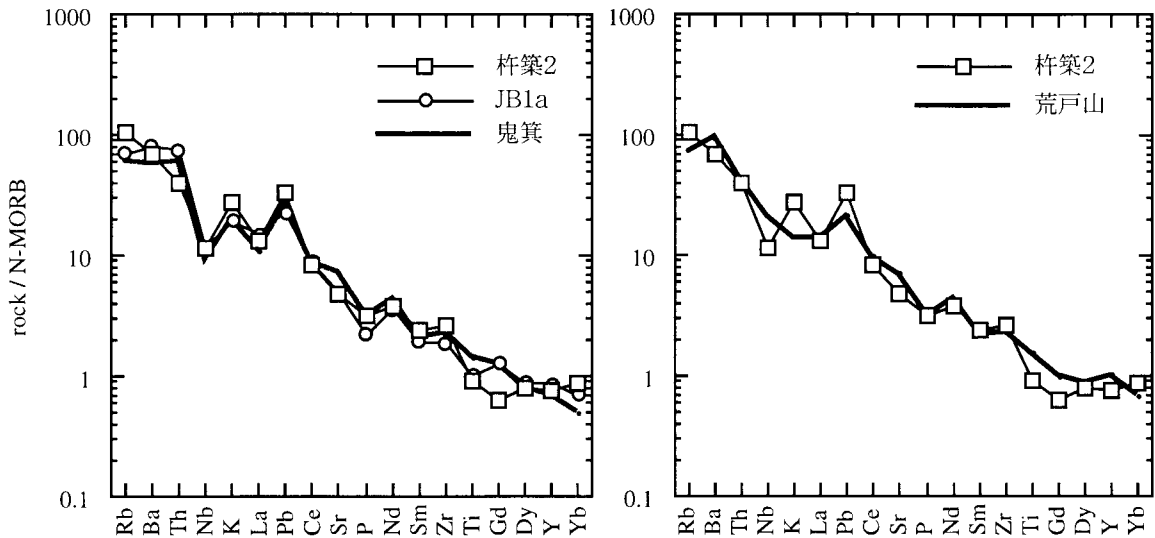


図6. Sun and McDonough⁹⁾のN-MORB規格化図。

杵築2は杵築高Nb安山岩、JB1aは北西九州のアルカリ玄武岩¹⁷⁾、鬼箕は由布・鶴見火山群の鬼箕アルカリ玄武岩、荒戸山は中国山地の荒戸山ベイサナイトを示す。

グマあるいはそれらのマグマソースに“沈み込み成分”が付加されたものと考えることができる。また、C1コンドライト組成¹¹⁾で規格化した希土類元素図でも、杵築高Nb安山岩とアルカリ玄武岩～ベイサナイトはパターンも濃度もほぼ同じであり、上記の考えを支持している。

さて、Nbに富む安山岩が分布する杵築市周辺は、Kamata¹²⁾の豊肥火山地域に含まれている。そこで、豊肥火山地域の火山活動とマグマの成因に関するこれまでの研究を簡単にレビューし、杵築高Nb安山岩と豊肥火山活動の関連を議論する。鎌田¹³⁾やKamata¹²⁾は、豊肥火山地域は、火山構造型陥没地であり、火山活動は6Maにはじまり、初期から現在に至るまで活動規模を単調に減少させ、その結果火山岩分布地域が中心部に向けて縮小したことを指摘した。さらに、これらの火山活動はフィリピン海プレートの斜め沈み込み開始に起因すると考えている。また、Nakada and Kamata⁸⁾は、沈み込むスラブから由来する液体で上部マントルが時間とともに汚染され、それとともにマントルが海洋島型マントルから島弧型マントルに変わったことを主張した。つまり、豊肥火山地域で活動する玄武岩の組成が海洋型玄武岩（北西九州型玄武岩）（豊肥火山地域には分布していない）から海洋島型と島弧型の間中型（耶馬溪型玄武岩）、さらには島弧型玄武岩（久重型玄

武岩）に変化したと考えている。また中田¹⁴⁾は、豊肥火山地域の主な構成要素である安山岩・デイサイトは、玄武岩マグマが熱源となり下部地殻物質が溶融してできたと考えた。すなわち、特に火山活動の初期には、マントルウエッジでのマグマの生産量が多く、地殻物質を大量に溶かすに十分な熱があったと考えている。この結果、地殻内で大量のマグマが蓄積されたため、深部からのより苦鉄質マグマは地殻内でトラップされて地表までもたらされることが少なかったと考えた。

沢井ほか³⁾は、杵築市の北西に分布する山香火山岩類は、その活動時期から考えて豊肥火山地域の初期の火山活動の産物と考えている。沢井・河村（未公表）によると山香地域の火山岩の特徴は、杵築市周辺のNbに富む安山岩と類似しておりほぼ同じ時期に活動した可能性がある。ただし、鎌田¹³⁾によると杵築市周辺は、3-2Maのゾーンに含まれている。

さて、杵築高Nb安山岩は、Pearce¹⁾のN-MORB規格化パターンでNbの負の異常を示さないことはすでに述べた。このような特徴を持つ安山岩はどのようにして形成されたのであろうか。中田¹⁴⁾が考えたように豊肥火山活動の初期に活動した安山岩が、下部地殻の溶融によって形成されたとすると、安山岩の化学組成の特徴は下部地殻のそれに依存すると考えられる。中田・鎌田¹⁵⁾は、

北西九州の下部地殻物質（輝石ガブロ～角閃石ガブロ）は、N-MORB規格化パターンではNbとZrに著しく乏しく、このような物質の部分溶融ではNbに著しく乏しい珪長質マグマが生じると考えている。国東半島下の下部地殻もこの様な物質であれば、部分溶融によってNbに富み、Pearce¹⁾のN-MORB規格化図でNbの負の異常を示さない安山岩は生成されない。

そこで、中田や鎌田の豊肥火山活動のシナリオを採用してNbに富む安山岩の成因を考えると以下のようなモデルが考えられる。豊肥火山地域下の海洋島型マンツルの部分溶融によってNbに富むアルカリ玄武岩マグマが発生し、その熱によって下部地殻が溶かされ珪長質マグマが生成され、さらにそのマグマとアルカリ玄武岩の混合によってNbに富む安山岩が形成される。ただし、珪長質マグマはN-MORB規格化パターンではNbの負の異常を示すと考えられるので、Nbの負の異常がない安山岩を形成するためには、アルカリ玄武岩はNbの負の異常があってはならない。しかし、このモデルは、沈み込み帯という環境を考えなくても良いか、あるいはスラブの沈み込みがあってもアルカリ玄武岩マグマが生成されなければならない。

永尾ほか¹⁶⁾は、九州の後期新生代火山岩類（現在の火山フロント上の火山を除く）の初生マグマは、フィリピン海プレートの沈み込みと直接的な関係を持たず、深部から上昇してきたアセノスフェアに由来するメルト（プレート内アルカリ玄武岩～ソレライト）と、かつての沈み込みプロセスで形成された不均質な島弧性マンツルの様々な程度の反応（この過程で“沈み込み成分”を獲得しSiO₂のエンリッチメントが行われなければならない）によって形成された可能性を示唆している。杵築高Nb安山岩にはPearce¹⁾のN-MORB規格化パターンでNbの負の異常が認められないので、アセノスフェアに由来するメルトのNbの量はかなり高かったのであろう。

また、Kamata¹²⁾によれば豊肥火山岩類の化学組成はK₂Oを除いて5Maの間、大きな変化はなかったが、1.6Maより若い岩石はそれ以前よりもK₂Oに富むとされている。Nakada and Kamata⁸⁾

は、豊肥火山岩のK₂Oは時間とともに増加していると指摘した。しかし、豊肥火山活動の初期の活動と考えられる杵築高Nb安山岩は、Kamata¹²⁾の1.6Maより若い火山岩の領域にはいり、この点でも豊肥火山活動の一般的な特徴と異なっている。

今後、豊肥火山活動についてマグマ成因論を含めた再検討が必要であろう。

謝辞：1999年に当時理工学研究科の院生であった河村博之氏と著者のひとり沢井によって、大分県山香地域でN-MORB規格化パターンでNbの負の異常を示さない安山岩が見いだされている。河村博之氏には種々ご教示をいただいた。また、熊本大学 長谷義隆氏、佐賀大学 角縁 進氏にも、貴重なご意見をいただいた。以上の方々に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Pearce, J.A.(1983); Role of the subcontinental lithosphere in magma genesis at active continental margins. In Hawkesworth, C.J. and Norry, M.J.(eds) Continental basalts and mantle xenoliths, Shiva, 230-250.
- 2) 松本幡郎, 成重欽也 (1985) ; 大分県国東半島の火山地質. 熊本大学教養部紀要 (自然科学編), 20, 61-76.
- 3) 沢井長雄, 河村博之, 板谷徹丸 (2000) ; 大分県北東部山香地域の新生代火山岩類のK-Ar年代. 日本地質学会第107年学術大会講演要旨, 172.
- 4) 角縁 進, 永尾隆志, 山田康治郎, 河野久征, 白木敬一 (1997) ; 低希釈率ガラス円板を用いた岩石中の希土類元素の定量. 山口大学機器分析センター報告, 第5号, 16-25.
- 5) 巽 好幸 (1995) ; 沈み込み帯のマグマ学. 東京大学出版会, pp186.
- 6) Miyashiro, A. (1974); Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. Am. J.Sci., 274, 521-535.
- 7) 佐藤博明 (1989) ; 高マグネシア安山岩の生成環境に関する研究. 昭和63年度科学研究費補助金一般C研究成果報告書. pp99.
- 8) Nakada, S. and Kamata, H.(1991);

- Temporal change in chemistry of magma source under Central Kyushu, Southwest Japan: progressive contamination of mantle wedge. *Bull. Vol.*, **53**, 182-194.
- 9) Sun, S.S. and McDonough, W.F.(1989); Chemical and isotopic systematics of ocean island basalts: implications for mantle compositions and processes. In Saunders, A.D. and Norry, M.J. (eds). *Magmatism in the Ocean Basins* . *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, **42**, 313-345.
- 10) 太田岳洋, 長谷中利昭, 伴 雅雄, 佐々木実 (1992) ; 由布-鶴見地溝内, 鬼箕単成火山の非島弧的な地質学的岩石学的研究. *火山*, **37**, 119-131.
- 11) Anders, E. and Grevesse, N., (1989); Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 197-214.
- 12) Kamata, H(1989); Volcanic and structural history of the Hohi volcanic zone, central Kyushu, Japan. *Bull. Vol.*, **51**, 315-332.
- 13) 鎌田浩毅 (1985) ; 熊本県宮原西方の火山岩類の層序と噴出年代－九州中北部の火山活動の時代と分布－. *地質雑*, **91**, 289-303.
- 14) 中田節也 (1993) ; 九州中部における鮮新世以降の火山活動：豊肥火山地域と島原火山地域の比較. *地質学論集*, **41**, 83-91.
- 15) 中田節也, 鎌田浩毅 (1988) ; 島原半島南部に分布する玄武岩・安山岩類の成因関係. *火山*, **33**, 273-289.
- 16) 永尾隆志, 長谷義隆, 田島俊彦, 長峰 智 (2000) ; 九州の後期新生代火山岩の不均質なマグマソース－不均質の程度と化学的特徴－. *日本地質学会第107年学術大会 講演要旨*, 328.
- 17) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A., (1995); 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series" . *Geochem. J.*, **29**, 91-95.

◇規則◇

山口大学機器分析センター規則

平成4年4月14日 規則第35号
 改正 平成12年3月30日 規則第52号
 平成13年1月16日 規則第17号

(趣旨)

第1条 この規則は、山口大学学則（昭和40年規則第13号）第7条第3項の規定に基づき、山口大学機器分析センター（以下「センター」という。）に関し、必要な事項を定める。

(目的)

第2条 センターは、大型分析機器等（以下「機器」という。）を集中管理し、学内の共同利用並びに機器を利用しての教育及び研究を推進することにより、本学の教育研究活動の活性化に寄与することを目的とする。

(業務)

第3条 センターは、前条の目的を達成するため、次の各号に掲げる業務を行う。

- (1) 機器の管理運用に関すること。
- (2) 計測・分析技術の研究及び開発並びにこれらの情報の収集及び提供に関すること。
- (3) 機器の利用及びその講習に関すること。
- (4) 学内の共同利用研究に関すること。
- (5) 本学の学生に対する教育及び研究指導に関すること。
- (6) その他センターの運営に関すること。

(部門)

第4条 センターに計測・分析技術の研究及び開発並びに機器を利用した研究を推進するため、研究開発部門を置く。

(運営委員会)

第5条 センターの管理及び運営に関する事項を審議するため、山口大学機器分析センター運営委員会（以下「運営委員会」という。）を置く。

2 運営委員会に関し必要な事項は、別に定める。

(職員)

第6条 センターに、次の各号に掲げる職員を置く。

- (1) センター長
- (2) センターの専任教官
- (3) その他必要な職員

(センター長)

第7条 センター長は、本学の専任の教授から選考する。

2 センター長は、センターの業務を掌理する。

3 センター長の任期は2年とし、再任を妨げない。

4 センター長に欠員が生じた場合の補欠のセンター長の任期は、前任者の残任期間とする。

(センター長の選考)

第8条 センター長の選考は、運営委員会の議に基づき、学長が行う。

(センター長の選考時期)

第9条 センター長の選考は、次の各号の一に該当する場合に行う。

- (1) センター長の任期が満了するとき。
 - (2) センター長が辞任を申し出たとき。
 - (3) センター長が欠員となったとき。
- 2 前項第1号に該当する場合の選考は、任期満了の30日前までに、第2号及び第3号に該当する場合は、速やかにこれを行わなければならない。

(専任教官の選考)

第10条 専任教官の選考は、運営委員会の議に基づき、学長が行う。

2 この規則に定めるもののほか、専任教官の選考に関し必要な事項は、別に定める。

(利用)

第11条 センターの利用に関し必要な事項は、センター長が別に定める。

(事務)

第12条 センターに関する事務は、人文学部・理学部事務部において処理する。

(雑則)

第13条 この規則に定めるもののほか、センターに関し必要な事項は、別に定める。

附 則

1 この規則は、平成4年4月14日から施行し、平成4年4月10日から適用する。

2 この規則施行後、最初に任命されるセンター長の選考については、第8条の規定にかかわらず、学長が行う。

3 この規則施行後、最初に任命されるセンター長の任期は、第7条第3項の規定にかかわらず、平成6年3月31日までとする。

附 則

この規則は、平成12年4月1日から施行する。

この規則は、平成13年4月1日から施行する。

山口大学機器分析センター 運営委員会規則

平成4年4月14日 規則第37号

改正 平成8年4月1日 規則第44号

平成13年1月16日 規則第17号

(趣旨)

第1条 この規則は、山口大学機器分析センター規則（平成4年規則第35号）第5条第2項の規定に基づき、山口大学機器分析センター運営委員会（以下「運営委員会」という。）の組織及び運営に関し、必要な事項を定める。

(審議事項)

第2条 運営委員会は、山口大学機器分析センター（以下「センター」という。）に関し、次の各号に掲げる事項について審議する。

- (1) 管理及び運営に関する事項
- (2) センター長の人事に関する事項
- (3) 専任教官の人事に関する事項
- (4) 予算及び概算の方針に関する事項
- (5) その他センターの管理及び運営に関し、必要な事項

(組織)

第3条 運営委員会は、次の各号に掲げる委員をもって組織する。

- (1) センター長
 - (2) センターの専任教官
 - (3) 各学部及び医学部附属病院から選出された教授又は助教授各1名
 - (4) 研究開発部門を担当する兼任教官1名
- 2 前項第3号の委員の任期は2年とし、再任を

妨げない。ただし、委員に欠員が生じた場合の補欠の委員の任期は、前任者の残任期間とする。

(委員長)

第4条 運営委員会に委員長を置き、センター長をもって充てる。

2 委員長は、運営委員会を招集し、その議長となる。

3 委員長に事故あるときは、委員長があらかじめ指名した委員が、その職務を代行する。

(議事)

第5条 運営委員会は、委員の過半数の出席をもって成立する。

2 議事は、出席委員の過半数をもって決し、可否同数のときは、議長がこれを決する。

(委員以外の出席)

第6条 委員長が必要と認めるときは、委員以外の者を運営委員会に出席させ、意見を聴くことができる。

(機器運用部会)

第7条 運営委員会に、センターの機器の運用を円滑に行うため、機器運用部会を置くことができる。

2 機器運用部会は、機器の利用者及び管理を担当している者の意見を聴し、機器の利用調整並びに利用方法等の改善を図ることを目的とする。

3 機器運用部会に関し必要な事項は、運営委員会の議を経てセンター長が別に定める。

(幹事)

第8条 運営委員会に幹事を置き、人文学部・理学部事務長をもって充てる。

2 幹事は、運営委員会の会務について委員長を補佐する。

(事務)

第9条 運営委員会の事務は、人文学部・理学部事務部において処理する。

(雑則)

第10条 この規則に定めるもののほか、運営委員会に関し必要な事項は、運営委員会が定める。

附 則

1 この規則は、平成4年4月14日から施行し、平成4年4月10日から適用する。

2 この規則施行後、最初に委嘱される第3条第

1 項第 3 号に規定する委員の任期は、同条第 3 項本文の規定にかかわらず、平成 6 年 3 月 31 日までとする。

附 則

この規則は、平成 8 年 4 月 1 日から施行する。

この規則は、平成 13 年 4 月 1 日から施行する。

山口大学機器分析センターの 専任教官の選考に関する規則

平成 4 年 4 月 14 日 規則第 38 号

改正 平成 13 年 1 月 13 日 規則第 17 号

(趣旨)

第 1 条 この規則は、山口大学機器分析センター規則（平成 4 年規則第 35 号）第 10 条第 2 項の規定に基づき、山口大学機器分析センター（以下「センター」という。）の専任教官の選考に関し、必要な事項を定める。

(選考委員会)

第 2 条 山口大学機器分析センター運営委員会（以下「運営委員会」という。）に、教官選考委員会（以下「選考委員会」という。）を置く。

2 選考委員会は、専任教官の候補者の選考を行い、運営委員会に報告する。

(選考委員会の組織)

第 3 条 選考委員会は、センター長及び運営委員会が選出した山口大学の教授 5 名をもって組織する。

(選考委員会の委員長)

第 4 条 選考委員会に委員長を置き、センター長をもって充てる。

2 委員長は、選考委員会を招集し、その議長となる。

3 委員長に事故あるときは、委員長があらかじめ指名した委員が、その職務を代行する。

(選考委員会の議事)

第 5 条 選考委員会は、委員の 3 分の 2 の出席をもって成立する。

2 議事は、出席委員の 3 分の 2 ををもって決する。

附 則

この規則は、平成 4 年 4 月 14 日から施行し、平成

4 年 4 月 10 日から適用する。

附 則

この規則は、平成 13 年 4 月 1 日から施行する。

山口大学機器分析センター 機器運用部会について

平成 4 年 6 月 23 日

1 山口大学機器分析センター運営委員会規則第 7 条第 3 項の規定に基づき、山口大学機器分析センター機器運用部会（以下「運用部会」という。）に関し、必要な事項を定める。

2 運用部会は、次の各号に掲げる委員をもって組織する。

一 センター長

二 センターの専任教官

三 センターの技官

四 山口大学機器分析センター利用細則第 9 条に規定する機器運用責任者

3 運用部会に部会長を置き、センター長をもって充てる。

4 部会長は、運用部会を招集し、その議長となる。

5 部会長に事故あるときは、部会長があらかじめ指名した委員が、その職務を代行する。

6 部会長が必要と認めるときは、委員以外の者を運用部会に出席させ、意見を聞くことができる。

7 運用部会の事務は、人文学部・理学部の事務部において処理する。

山口大学機器分析センター 利用細則

(趣旨)

第 1 条 この細則は、山口大学機器分析センター規則第 11 条の規定に基づき、山口大学機器分析センター（以下「センター」という。）の利用に関し、必要な事項を定める。

(利用の資格)

第 2 条 センターを利用することができる者は、

次の各号に掲げる者とする。

- 一 本学の教職員
- 二 本学の学生
- 三 その他センター長が適当と認めた者

(利用の範囲)

第3条 センターは、次の各号に掲げる場合に、利用することができる。

- 一 学術研究を目的とし、かつ、その成果を公表できるとき。
- 二 学生の教育を目的とするとき。
- 三 その他センター長が特に適当と認めるとき。

(利用時間及び休業日)

第4条 センターの利用時間及び休業日は、次のとおりとする。ただし、センター長が特に必要と認めるときは、この限りでない。

利用時間

月曜日から金曜日 午前9時から午後5時まで

休業日

- 一 日曜日及び土曜日
- 二 国民の祝日に関する法律（昭和23年法律第178号）に規定する休日
- 三 本学創立記念日
- 四 12月28日から翌年1月4日まで

(利用の申請)

第5条 センターを利用しようとする者は、利用しようとする機器ごとに所定の申請書をセンター長に提出しなければならない。

(利用の承認)

第6条 センター長は、前条の規定による申請が適当であると認めるときは、年度ごとに課題番号を付して承認するものとする。

(変更の届出)

第7条 前条の規定により承認された者（以下「利用者」という。）は、申請書の記載事項に変更が生じたときは、速やかにその変更事項をセンター長に届け出て、その承認を受けなければならない。

(機器の供用の方法)

第8条 機器は、次の各号に掲げる方法により供用するものとする。

- 一 利用者が自ら機器を操作する方法
- 二 利用者がセンターに測定を依頼する方法

三 学部学生、大学院学生等の教育に利用する方法

(機器運用責任者)

第9条 センター長は、機器の操作及び維持並びに利用者の指導に関する業務を行わせるため、機器ごとに機器運用責任者を置く。

(講習会)

第10条 センターは、機器の操作方法等に関する講習会を開催するものとする。

(利用者の責務)

第11条 利用者は、機器ごとに別に定める使用心得を厳守しなければならない。

2 利用者は、センターの職員及び機器運用責任者（以下「職員等」という。）の指示に従わなければならない。

(異状時の措置)

第12条 利用者は、機器の操作中その機器に異状を認めるときは、直ちにその機器の操作を中止するとともに職員等に連絡しなければならない。

2 利用者は、機器使用による測定結果に異状を認めるときは、速やかに職員等に連絡するものとする。

3 センター長は、前項に規定する測定結果の異状が機器によるものであると認めるときは、第16条に規定する経費を徴収しないものとする。

(報告)

第13条 利用者は、機器の利用を終了し、又は中止したときは、速やかにその旨を職員等に届出るものとする。

2 職員等は、必要に応じて、利用者に対し、その機器の稼働状況について、報告を求めることができる。

(課題番号の転用の禁止)

第14条 利用者は、課題番号を当該課題以外の測定のために利用し、又は第三者に利用させてはならない。

(利用承認の取消し等)

第15条 センター長は、利用者が次の各号の一に該当するときは、その利用の承認を取り消し、又は一定期間その者のセンターの利用を停止することができる。この場合において、停止を命ずるときは、あらかじめ 山口大学機器分析センター

運営委員会の議を経るものとする。

一 この規則又は別に定める使用心得に違反したとき

二 センターの運営に重要な支障を生じさせたとき

三 その他職員等の指示に従わなかったとき

(経費の負担)

第16条 利用者は、その利用にかかる経費の一部を負担しなければならない。

2 前条に規定する経費の額及び納入方法は別に定める。

(雑則)

第17条 この規則に定めるもののほか、センターの利用に関し必要な事項は、センター長が別に定める。

附 則

この細則は、平成4年6月23日から施行する。

◇委員会委員◇

学内共同教育研究施設管理委員会

(平成12年度)

副学長	村田 秀一
人文学部長	田中 晋
教育学部長	星出 一巳
経済学部長	平野 充好
理学部長	岩田 允夫
医学部長	加藤 紘
工学部長	大坂 英雄
農学部長	加藤 昭夫
連合獣医学研究科長	徳力 幹彦
附属図書館長	小嶋 直哉
医学部附属病院長	江里 健輔
医療技術短期大学部長	友永 進
地域共同研究開発センター長	三木 俊克
機器分析センター長	増山 博行
遺伝子実験施設長	河野 道生
事務局長	鎌田 賢

機器分析センター運営委員会

(平成12年度)

センター長	教授	増山 博行
センター専任教官	助教授	永尾 隆志
人文学部	教授	近藤 喬一
教育学部	助教授	村上 清文
経済学部	教授	立山 紘毅
理学部	教授	佐々木義明
医学部	教授	中村 和行
医学部附属病院	助教授	田中 経彦
工学部	教授	大石 勉
農学部	助教授	内海 俊彦
医療技術短期大学部	助教授	石川 敏三
研究開発部門担当教官	教授	長谷部勝彦
人文学部・理学部	事務長	柳 洋二

◇ニュース◇

「第3回九州・山口地区機器・分析センター会議」報告

11月30日、宮崎大学で標記の会議が開かれました。午後1時30分から附属図書館で受付がはじまり、写真撮影の後、遺伝子実験施設、機器分析センターの見学を行いました。

会議は午後3時からがはじまり、宮崎大学の二神光次学長の歓迎のあいさつがありました。学長は、国立大学の独立法人化問題にふれ、どのような事態になっても、教育の機会均等、教育を受ける権利は保障されるべきだと強調されました。引き続き宮崎大学 木島 剛機器分析センター長を議長に選び、会議は進められました。これに先だって2000年2月に急逝された長崎大学機器分析センターの渡辺三明さんのご冥福を祈り黙祷をささげました。

今回の会議の最も重要な議題は、機器分析センター間での共同利用と利用料金の振替についてでした。九州・山口地区では、機器分析センター間の共同利用をすすめるために九州工業大学や熊本大学機器分析センターのお世話で「共同利用可能装置一覧」が作成されました。しかし、現在、利用料金の校費振替ができず、共同利用の障害になっています。

この問題は、11月8日に開かれた第4回国立大学機器・分析センター会議でも取り上げられました。横浜国立大学の福富洋志機器分析センター長のコメント（文書）によれば、「機器・分析センターは設置法上、学内共同利用施設と位置づけられているが、他大学の利用は可能であり、その場合の支払いは振替で行う。」との回答を文部省からいただいているとのことでした。したがってこの回答をもとに大学の事務局と交渉すれば、相互利用は可能であると考えられます。ただし、これを実現するためにはいくつかの問題があり、11月8日の国立大学機器・分析センター会議において、この問題は小委員会で検討し、小委員会としては九州・

山口地区機器・分析センター会議とすると、決まりました。

これを受けて国立大学機器・分析センター会議に出席された宮崎大学の田辺公子さんや、九州工業大学の下崎敏唯さんの補足説明、山口大学のセンター長のメモを参考に議論をした結果、以下のような結論に達しました。

- (1) 九州・山口地区には共同利用に積極的・前向きなセンターも少なくないので、当地区としては取りあえず来年1月末までに、今回の会議でだされた意見に加えて、共同利用に関する問題点その他についての意見をさらに出し合い、宮崎大学がこれを集約する。
- (2) 集約した結果は全国センター会議の幹事校に報告する。
- (3) しかし、文部省との折衝を要する具体策づくりについては、当地区がそのための小委員会を引き受けるのは地理的な点からも適当でないと考えられるので、全国センター会議の幹事校が中心となって進めていただくことをお願いしたい。

次に、九州・山口地区でのデータ、画像転送などのネットワーク化の可能性、地域における機器・分析センターの役割について意見交換をしました。最後に、来年度の会議を琉球大学で開催することを決め会議を終了しました。

その後、会場を移し宮崎大学工学部長、機器分析センター運営委員の方も参加され和気あいあいとした雰囲気懇親会が開かれました。今回の会議や懇親会では、学長をはじめとする宮崎大学の関係者の皆さんの周到な準備と心のこもったおもてなしで有意義かつ楽しい時間をすごすことができました。心からお礼申し上げます。

(文責：永尾隆志)

◇センター利用の手引き◇

センター利用の手引き・依頼測定負担金・自己測定負担金について

機器分析センターを利用できるのは、山口大学の教職員・院生・学生ですが、センター長が適当と認められた場合には、その他の研究者も利用できます。また、センターによる依頼測定も行っています。

センターを利用するためには、まず機器毎に「利用登録申請書」の提出が必要です。その後、機器の「運用責任者」と測定試料や条件などを打ち合わせ、日時の設定をうけて実際に機器を使用していただきます。なお、機器毎に「利用負担金」が決められています。機器の利用が終了した時点あるいは年度末に所定の様式の「利用報告書」を提出し、さらに公表した研究成果、論文等の別刷の提出をお願いします。

なお、センターの利用時間は平日の午前9時から午後5時までとなっています。

■依頼測定負担金

X線解析室	単結晶自動回折装置 動的構造解析装置 動的構造解析装置 オフセンター型4軸回折計	Rigaku AFC-5R DIP-220 DIP-3000 HUBER 424+511.1	1日以内：2,000円、2日以降は1日当たり：1,500円。 ただし室温の強度測定に限る。連続2週間以内。
	生体高分子構造解析装置	BRUKER AVANCE 400S BRUKER AVANCE 500S	プロトン一次元測定：1,000円/検体。その他は別途定める。
	電子線マイクロアナライザ	島津 EPMA-V6	1日：4,000円
	誘導結合プラズマ発光分光分析装置	Varian ICP-AES	定量分析で、単一測定項目：サンプル数×2,000円、 複数測定項目：サンプル数×測定項目×1,200円。 定性分析：サンプル数×500円
	元素分析装置	パーキンエルマー 2400 II CHN	1検体：1,500円
	液体クロマトグラフ質量分析装置	Waters Integrity System	
	LCRメータ 示差走査熱量計	Ando AG-4311 Rigaku DSC-8230B(TAS100)	1測定または2時間：500円
	蛍光X線分析装置	Rigaku RIX-3000	主要10元素（Na,Mg,Al,Si,P,K,Ca,Ti,Mn,Fe）1試料： 1,000円。その他の元素は相談に応じるが、別料金。
	全自動強力X線回折装置	Rigaku RINT-2500V	1時間：400円

※負担金は校費の振替とする

■自己測定負担金

X線解析室	単結晶自動回折装置 動的構造解析装置 動的構造解析装置 オフセンター型4軸回折計	Rigaku AFC-5R DIP-220 DIP-3000 HUBER 424+511.1	1日あたり1,000円。低温装置は500円/日
	生体高分子構造解析装置	BRUKER AVANCE 400S BRUKER AVANCE 500S	1時間：200円、ただし技術指導を受けて測定する場合には、通常の利用料金に加えて別途1時間につき600円。維持管理費が不足する場合には不足分を別途徴収。
	電子線マイクロアナライザ	島津 EPMA-V6	1日：2,000円
	透過型電子顕微鏡	フィリップス CM120	1日又は1回：1,000円。年間の保守に関わる費用は利用負担金を充当し、不足の場合は利用者で話し合う。
	誘導結合プラズマ発光分光分析装置	Varian ICP-AES	1時間：1,950円
	元素分析装置	パーキンエルマー 2400 II CHN	1検体：750円
	走査型電子顕微鏡	JEOL JSM-810	1時間：200円（または1検体：50円）。金蒸着装置1時間：1400円
	分子細胞情報解析システム（レーザー顕微鏡）	カール・ツァイス LSM510-1	
	液体クロマトグラフ質量分析装置	Waters Integrity System	1検体：1,000円
	LCRメータ 示差走査熱量計	Ando AG-4311 Rigaku DSC-8230B(TAS100)	1測定または2時間100円；消耗品実費 蛍光X線分析装置
	蛍光X線分析装置	Rigaku RIX-3000	1時間：400円（融剤などの消耗品は含まない）
	全自動強力X線回折装置	Rigaku RINT-2500V	1時間：200円
	生体成分分離分析装置	ファルマシア FPLC	1日：2,000円
	DNAシーケンサ	LI-CON	1年間：20,000円

※負担金は校費の振替とする

山口大学機器分析センター利用登録申込書

【利用者欄】

申請区分	1. 新規	2. 更新	3. 変更	4. 取消
申請種別	1. 新規	2. 教育	3. 保守	4. その他
申請期間	年 月 日～ 年 月 日			
利用室	(室番) (室名)			
利用機器				
課題番号	□□□□□□			
利用責任者	(氏名)		(職名)	
	(所属)		(電話)	
	(室E-mail番)			
利用課題目				

【利用者一覧】

氏名	所属	職名(学年)	連絡先	備考

【センター欄】

上記申請を承認します 機器分析センター長	受付期日	年 月 日
	受付番号	
	装置責任者	

◇センター日誌◇

平成12年

- 4月17日 センターニュース発行(2000-1)
- 5月15～19日 蛍光X線, EPMAの機器分析センター相互利用(琉球大学から来山)
- 5月23日 第18回機器分析センター運営委員会(センター講習室)
- 5月24日 透過型電子顕微鏡講習会(フィリップス社から講師)(受講者:7名)
- 5月29日 上海医科大学Wen教授施設見学
- 6月29日 教育研究重点化経費のヒアリング(センター長)
- 7月4日 学内共同教育研究施設管理委員会(TV会議室)
- 7月4日 山口大学「主要機器一覧2000」刷り上がり
- 7月12日 山口大学機器分析センター報告 第8号刷り上がり
- 8月10日 高校生の一日体験入学
- 8月23～25日 平成12年度山口大学技術職員等研修(工学部:森福技官参加)
- 8月28日 センター機器運用部会(センター講習室)
- 8月29日 講演会「ICP質量分析の原理と実際」, 「in situ 抽出剤生成法と用いる金属イオンの溶媒抽出について」(日本分析化学会中国四国支部と共催)(受講者:30名)
- 9月4日 第19回機器分析センター運営委員会(TV会議室)
- 9月12日 学内共同教育研究施設管理委員会(TV会議室)
- 9月12日 高校生の一日体験入学(物理)
- 10月8日 第4回全国国立大学機器・分析センター会議(横浜国立大学:センター長出席)
- 10月10日 生体高分子構造解析装置講習会(ICON-NMRによる測定法)(受講者:8名)
- 10月11日 生体高分子構造解析装置講習会(XWIN-NMRによる測定法)(受講者:9名)
- 10月11日 液体窒素利用者講習会(受講者:84名)
- 10月18日 X線装置利用者講習会(受講者:52名)
- 10月26日 東京大学海洋研究所から施設見学
- 11月13日 センター機器運用部会(センター講習室)
- 11月16日 神戸大学機器分析センター施設見学(森福技官)
- 11月27日 第20回機器分析センター運営委員会(TV会議室)
- 11月30日 第3回九州・山口地区機器・分析センター会議(宮崎大学:永尾助教授出席)
- 12月12日 山口地区高等学校理化部会・生物部会の教諭 施設見学
- 12月19日 センターニュース発行(2000-2)
- 12月22日 大分大学機器分析センターから施設見学

平成13年

- 1月11日 NHKディレクター 機器分析センター施設見学
- 1月18日 概算要求ヒアリング(センター長)
- 1月25日 機器分析センター英文ホームページ掲載開始
- 3月31日 機器分析センター報告第9号発行
- 31日 機器分析センターカタログ発行
- 31日 電子スピン共鳴装置設置

◇機器分析センタースタッフ◇

センター長	増山 博行
助 教 授	永尾 隆志
技 官	森福 洋二

研究開発部門担当

長谷部勝彦	理学部自然情報科学科・教授
朝日 孝尚	理学部自然情報科学科・助教授
河村 幸彦	理工学研究科自然共生科学専攻 博士後期課程 2 年

山口大学機器分析センター報告 第9号

発行日 平成13(2001)年3月31日

編集・発行 山口大学機器分析センター
〒753-8512 山口市吉田1677-1
☎083-933-5771~5773(事務室)
URL [http://www.sv.cc.yamaguchi-u.ac.jp/
~kikibun/home1.html](http://www.sv.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~kikibun/home1.html)
E-mail:kikibun@po.cc.yamaguchi-u.ac.jp

印刷 株式会社 桜プリント社
〒753-0051 山口市旭通り1-1-6
☎083-922-1712 FAX083-922-1743
E-mail:sakura-co@gem.hi-ho.ne.jp

