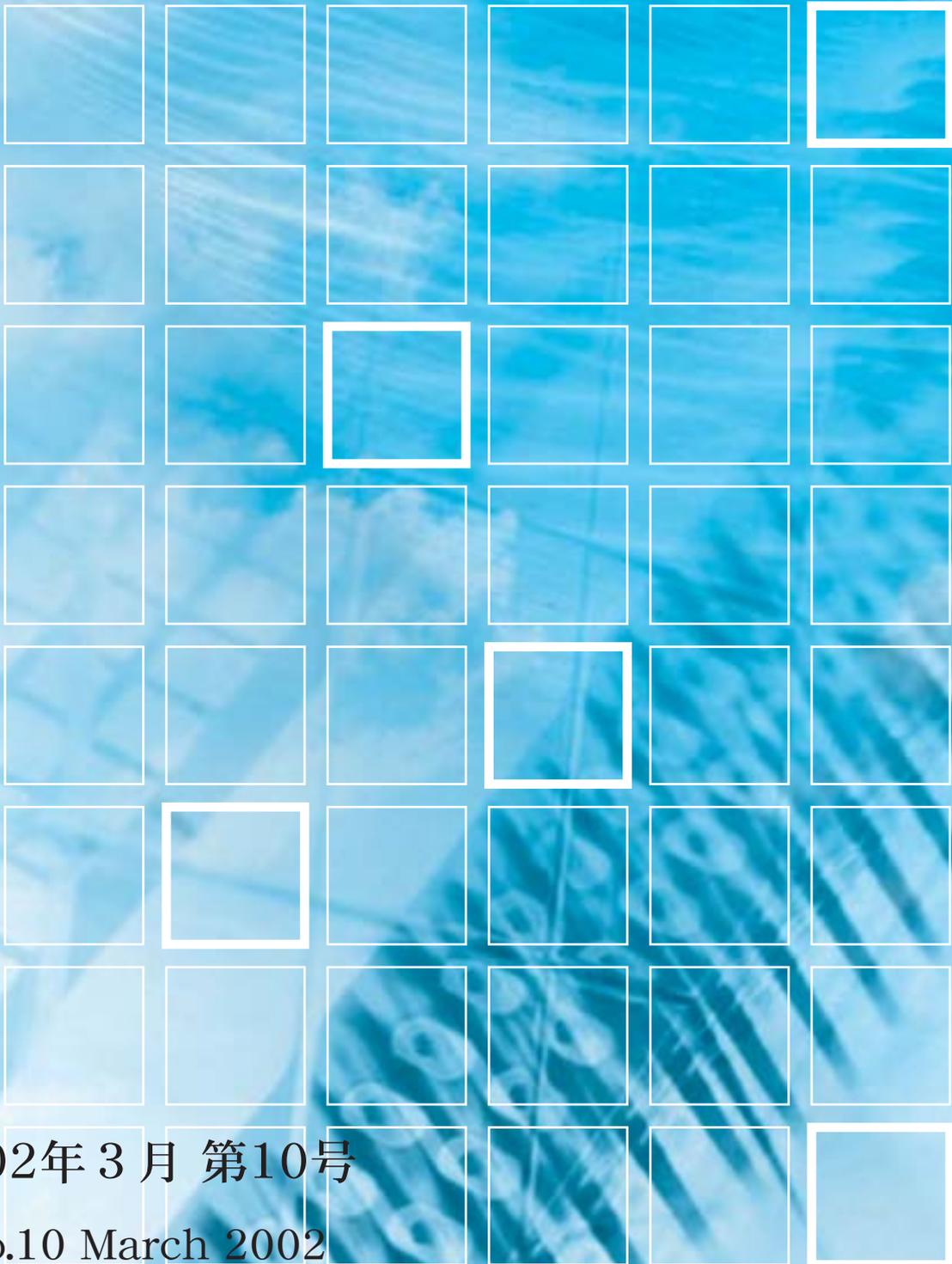


山口大学 機器分析センター報告

Report of Center for Instrumental Analysis
Yamaguchi University



目 次

◇まえがき◇			
機器分析センターの過去・未来	増山 博行	…	1
◇新規導入機器◇			
電子スピン共鳴装置	右田 耕人	…	2
◇研究報告◇			
低温高圧下における単結晶X線回折実験技術の開発と適用	朝日 孝尚 守分 聡史 河村 幸彦 長谷部勝彦	…	6
ヘテロ原子の特性を活かした分子集合体の設計	村藤 俊宏 藤本 直樹 西尾 和純 杉原 美一	…	12
山口県内における三郡変成岩風化土の化学的・物理的性質および締固め特性	山本 哲朗 鈴木 素之 小山 泰正 植野 泰史	…	15
南部九州に分布する玄武岩の島弧横断方向の化学組成変化	永尾 隆志 長谷 義隆	…	21
◇機器利用の手引き◇			
高速液体クロマト質量分析計			28
◇規則◇			
山口大学機器分析センター規則			29
山口大学機器分析センター運営委員会規則			30
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			31
山口大学機器分析センター機器運用部会について			31
山口大学機器分析センター利用規則			31
◇委員会委員◇			
山口大学機器分析センター運営委員会委員			34
◇ニュース◇			
「YU-CIA（研究開発部門の講演会）」報告			35
山口県立山口博物館と共催でテーマ展「山口の火山」を開催			36
◇センター利用の手引き◇			37
◇センター日誌◇			39
◇センタースタッフ◇			40

◇まえがき◇

機器分析センターの過去・未来

機器分析センター長 増山博行

1992年（平成4年）に発足した機器分析センターは14年度に11年目となります。センターは25年前、理学部から計測機器センターとして概算要求されていましたが、実現には至りませんでした。その後85年に発足した山口大学将来計画検討委員会において「共同利用機器センター」として立案され、設置準備委員会が88年6月に発足しました。84年に愛媛大学で機器分析センターが設置された後は設置例がなく、「機器分析センターは終わった。これからは共同利用センターの時代だ。」といわれる中で、しんどい議論をしたことが思い出されます。

90年になり、ようやく文部省に説明に行く機会を得ましたが、大学から機器分析センターの要求が出て来ないから設置しないのである、というのが担当者の言でした。全学の施設としての学内合意に手間取っている間に、我々の構想を知った1, 2の大学に先を越されたのは痛恨の極みです。そうはいつでも、センター設置は相対的には早いほうでした。そのおかげか設置後の10年は比較的順調に経過したと思います。

これまで、概算要求が実現するには3段階の関門がありました。学部で1位の順位となること、全学で上位に位置づけられること、文部省の「事前審査」にパスすること、です。そのため、順番待ちで定年間際によく特別設備が実現した、逆に思いがけず早い順番に巡り合わせ運が良かった、という悲喜劇はいろんな大学で聞いたことがあります。順番待ちはこうした矛盾がある半面、地道な研究課題に関するものでも取り上げられるという側面がありました。

さて、2年後に国立大学は法人化され、「事前審査」ではなく「事後審査」になり、大学の主体的決定に委ねられる、と言われています。6年単位

の中期計画にもとづく運営交付金で賄うとなると、中期計画の中にどう位置づけられるのか、その際にどのような審査で学内の要求を取捨選択するのか、ということ大学自らの判断で行うことになるでしょう。

19世紀のイギリスの科学者、ファラデーが、導線につくった輪に磁石を近づけたり遠ざけたりすると導線に電流が流れる、電磁誘導の法則を発見したときのことです。新発見の講演を聴いていた大蔵大臣が、何の役に立つか、と質問したそうですが、ファラデーは将来は課税できるかようになるかもしれない、と答えたそうです。この法則を適用して発電機が発明されるまで暫くかかったでしょうが、今日の文明は電気の力をぬきには考えられませんから、電磁誘導の法則の意義は超ノーベル賞級であったことに疑いの余地はありません。しかし発見時は当の本人にもそれにどれだけの「価値」があるか分からなかったという逸話です。

このところ科学技術の重点5領域以外は科研費もあたりにくいといわれています。重点5領域の重要性は衆人が認めるところですが、科学を大学のため、国のため、役に立つことに限定することはとんでもないことだと考えます。幸い、機器分析センターは特定の研究課題を遂行する場所ではなく、分析実験の基本的設備を提供しています。

冒頭、4半世紀前のことを書きましたが、当時、計測機器センターを立案していたのは無機分析化学の林謙次郎先生でした。その研究室の後継者である佐々木義明教授に次期センター長を引き継ぐことになったのも何かの因縁かも知れません。ともあれ、大変な時期、新センター長のリーダーシップと運営委員会および機器運用部会の方々のサポートで機器分析センターが順調に稼働するとともに、新たな発展があることを期待いたします。

電子スピン共鳴装置

理学部 右田 耕人

1. はじめに

平成12年度補正予算の理工系教育高度化設備費で電子スピン共鳴装置が導入された。電子スピン共鳴装置は外部磁場を受けている常磁性種によってマイクロ波領域の電磁波が吸収される物理学的現象を検出するために用いられる。この現象は電子スピン共鳴(ESR)あるいは電子常磁性共鳴(EPR)と呼ばれる。例えばフリーラジカルやある種の金属イオンなどの常磁性種はゼロではない全電子スピンをもち、ESR活性を示す。導入された装置は約9GHzの定常波(Xバンド)のマイクロ波ユニットのみ装備されていて、4.2 Kから300 Kの温度範囲で測定できる。もう一つの主要な付属装置はNd:YAGレーザー照射装置である。この照射装置を使うと短寿命のラジカル種の(80ナノ秒までの)信号の時間分解測定ができる。ESR分光法は、化学、生物学、固体物理学、古生物学、材料開発、医学などの多くの分野で応用されている。

本装置を用いた研究には次のような例がある。

- 1) フリーラジカルの構造
- 2) 過渡的な常磁性種についての時間分解ESR研究

- 3) 過渡的なフリーラジカルのスピントラッピング
- 4) ニトロキシドフリーラジカルを用いたスピントラベル実験
- 5) レーザー光励起で生成した励起状態の動力学過程
- 6) 常磁性遷移金属の配位構造と電子状態
- 7) 短寿命励起三重項状態や開殻分子の基底状態および励起状態の電子構造

2. 電子スピン共鳴装置 (ELEXSYS E500) の概要

A. 装置の概要

電子スピン共鳴装置 ELEXSYS E500 の概要について述べる。装置の外観を図1に示す。

B. 装置構成

- (1)分光計
- (2)電磁石
- (3)Xバンドマイクロ波ブリッジ
- (4)共振器
- (5)極低温温度可変装置
- (6)レーザーシステム

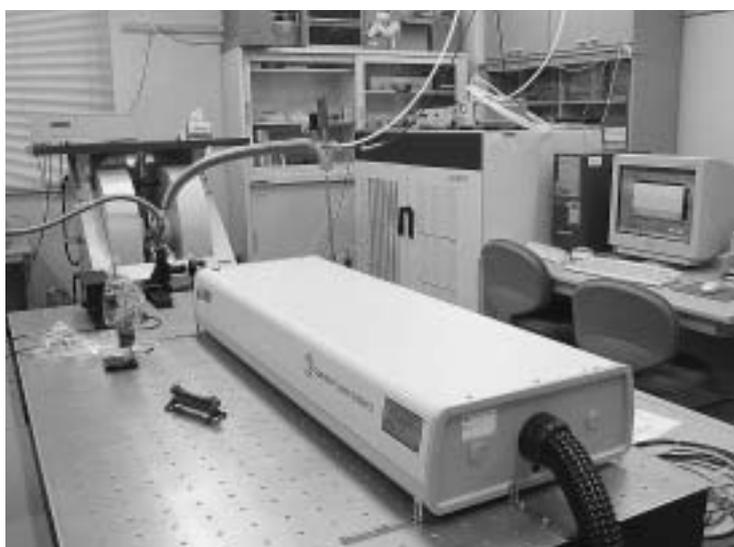


図1. 装置の外観

C. 構成品の性能

(1)分光計

- (a)磁場変調は基準発振周波数を基にしたデジタル・シンセサイザ方式で行い、100Hzステップで100Hz～100kHzの範囲内の任意の周波数に設定できる。
- (b)検波はスーパー・ヘテロダインによりPSD検波方式で行う。
- (c)磁場制御は $-5\text{mT} \sim +2.3\text{T}$ の範囲で可能であるが、電源部の性能により $-5\text{mT} \sim +1.0\text{T}$ の範囲となっている。ゼロクロス電源を装備しているため、低磁場領域も通常の磁場と同程度の信頼性をもつ。磁場精度は $50\mu\text{T}$ 以下であり、磁場掃引時間は4秒という高速掃引から6時間以上の低速掃引も可能である。磁場測定精度が 5×10^{-6} 以内のガウスメータを装備していて、トラッキング速度が $0.03\text{T}/\text{秒}$ 以上の高速自動トラッキングが可能で、リアルタイムで掃引中の磁場測定ができる。
- (d)マイクロ波ブリッジ制御ユニットは自動チューニングや自動マッチングが可能である。

(2)電磁石

- (a)磁石直径は10インチ（25cm）である。
- (b)磁極間ギャップは72mmである。
- (c)電源出力は2.7kWである。
- (d)最大磁場は1.00Tである。

(3)Xバンドマイクロ波ブリッジ

Xバンドマイクロ波ブリッジはガン発振器を使用していて、発振周波数が9.2～9.9 GHz、発振器の最大出力が400mW、最小出力が $0.2\mu\text{W}$ 、AFCチューニング範囲が60MHzで、AFCトラッキング範囲は10MHzである。AFCの安定度は 10^{-6} 以上である。

(4)共振器

共振器は高感度キャビティと二重矩形キャビティを装備している。測定目的に応じてこの2つのキャビティを使い分ける。高感度キャビティは信号強度の低い試料の測定に適し、二重矩形キャビティは、信号強度の比較が可能なキャビティであり定量実験に利用される。

(a)高感度キャビティ

- 1) TE011モードである。
- 2) 試料に光照射して測定することができる。
- 3) 最大サンプル径が10mmである。
- 4) 無負荷時のQ値が14000以上である。
- 5) 100kHz変調時の検出感度が 1.9×10^9 スピン/ 10^{-4} テスラ以下である。

(b)二重矩形キャビティ

- 1) TE104モードである。
- 2) 前室の試料に光照射が可能である。
- 3) 最大サンプル径が11mmである。
- 4) 無負荷時のQ値が6000（無負荷時）以上である。

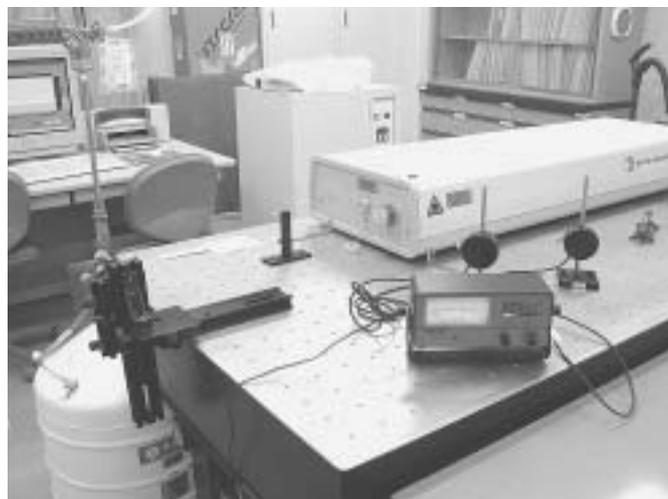


図2. レーザシステムの外観

(5) 極低温温度可変装置

極低温温度可変装置は、液体ヘリウムを流すことにより、4.2 K～室温の温度範囲で試料温度を一定に保つことが可能である。20Kにおける温度制御は±0.1 K以内である。流量は自動で制御できる。冷媒としては液体窒素も利用でき、95K～室温の範囲に試料温度を設定することができる。

(6) レーザシステム

Nd：YAGレーザは光照射によって生じるフリーラジカルや励起三重項状態の検出に用いられる。レーザシステムの性能は以下の通りである。

- 1) 繰り返し周波数は30Hzである。
- 2) レーザ光の波長と出力は1064nmで250mJ, 532nmで90mJ, 355nmで45mJ, 266nmで20mJである。

3. 電子スピン共鳴スペクトルの測定例

A. 化学反応機構の解析への応用

図3は、ヨウ化メチルに紫外線照射して生成したメチルラジカルをトルエン溶液中でスピントラップ剤PBN (N-t-butyl- α -phenyl-nitrone) によって捕捉したラジカル種を検出したESRスペクトルである。中央付近の強度の高い3本の信号は溶液中に酸素分子があるために生じた副生成物の信号である。その信号よりも分裂幅の大きい6本（その中の1本は副生成物の大きい信号と重なっている）の信号がメチルラジカルを捕捉したラジカル種の信号である。

B. 有機フリーラジカルの電子状態解析への応用

図4はブルカー社測定のフェナントレンカチオンラジカルのESRスペクトルである。試料調製と測定装置の最適条件下では非常に線幅の狭いスペクトルが測定できる。このようなフリーラジカルのスペクトルから電子状態についての詳細な情報が得られる。

C. 遷移金属錯体の電子状態解析への応用

図5はアセトニトリル溶液中のシッフ塩基コ

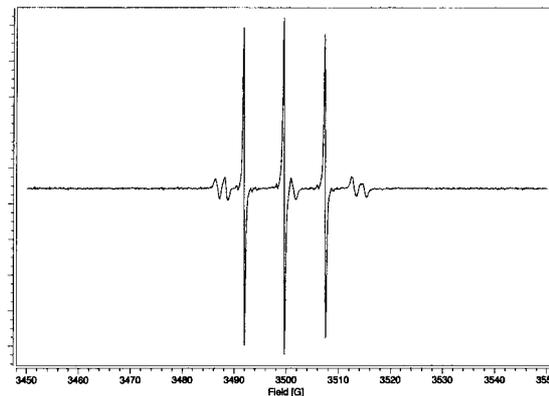


図3. スピントラップ剤によって捕捉されたラジカル種のESRスペクトル

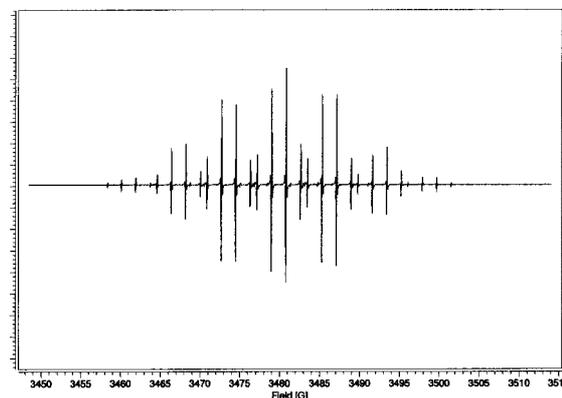


図4. フェナントレンカチオンラジカルのESRスペクトル

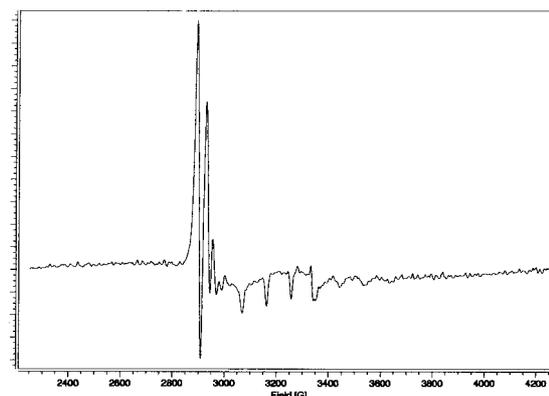


図5. シッフ塩基コバルト(II)錯体のESRスペクトル

バルト(II)錯体のESRスペクトルである。スペクトルの線形から2価のコバルトの電子状態が d^7 軌道に不対電子をもつ低スピン状態であることが分かる。

D. 金属酵素の電子状態および構造解析への応用

図6はヘムタンパク質分子のESRスペクトルである。スペクトルの線形からヘム鉄が3価高スピン状態であることを示している。

4. おわりに

今回導入された装置はマイクロ波のアイリス調整など測定装置の部分は完全にコンピュータ制御されているので、初心者でも簡単に測定できる。実際に理学部化学・地球科学科化学コースの平成13年度前期の物理化学実験で第3年次の学生が本装置を用いて測定をした。しかし、共振器（キャビティ）交換，温度可変装置やレーザシステムの利用は専門的な知識と訓練が必要である。本装置の特性を十分に理解して操作方法に習熟され，多くの方が利用されることを願っている。

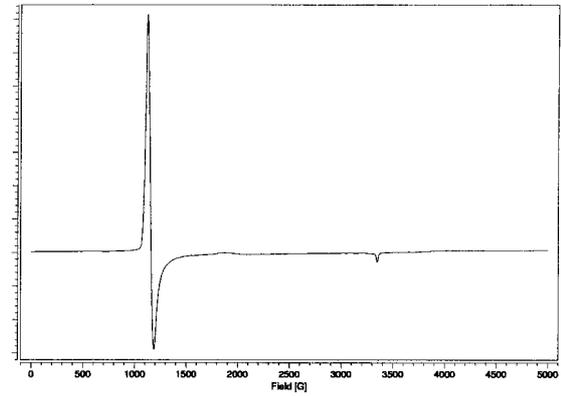


図6. ヘムタンパク質分子のESRスペクトル

低温高圧下における 単結晶 X 線回折実験技術の開発と適用

朝日孝尚*・守分聡史**・河村幸彦**・長谷部勝彦*

Single Crystal X-ray Diffraction Measurements at High Pressure and Low Temperature

Takanao Asahi*, Satoshi Moriwake**, Yukihiro Kawamura** and Katsuhiko Hasebe*

We have been developing experimental and data analysis techniques for single crystal X-ray diffraction measurements at high pressure and low temperature using 18kW X-ray generator, off-center type four-circle goniometer, He-gas cryostat and diamond anvil cell. Results for CsH_2PO_4 , which has pressure-induced antiferroelectric phase below 125K and above 0.33GPa, are presented.

1. はじめに

圧力は原子間の距離を変化させ、原子間相互作用を変化させるのに有効な手段である。圧力をかけることによって新しい状態を作り出してその性質を調べることもでき、圧力をかけない状態での相互作用について新たな知見を得ることも期待できる。

これまで我々の研究室ではダイヤモンドアンビルセル（以下DACと略記）を用いて、室温以上の温度で、約2 GPa以下の圧力範囲（1 GPa \approx 1 万気圧）における単結晶 X 線回折実験を行ってきた。その結果、 NH_4LiSO_4 、 Rb_2ZnBr_4 、 RbHSO_4 の室温高圧相の結晶構造を解析することができた。また、 Rb_2ZnBr_4 の不整合相における変調波数の温度圧力依存性を測定した。

平成12年5月23日付けで山口大学機器分析センターに研究開発部門が発足し、プロジェクト「高圧下の X 線回折強度の測定および解析技術の確立と誘電体の構造相転移の物理的機構解明への適用」が平成14年3月31日までの期限でスタートした。プロジェクトの期間中に $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ の室温高圧相の結晶構造解析¹⁾ や $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ の不整合相に

おける変調波数の温度圧力依存性の測定²⁾ を行ない発表した。ここでは、中心的な課題であった低温高圧下の単結晶 X 線回折実験に話題を絞って報告する。

低温高圧下の回折実験は装置の制約から研究例が少なく、試料としては粉末試料が用いられることが多い。近年、解析技術の進歩によって粉末回折データから多くの情報が得られるようになってきたものの、空間群の判別や超格子構造の観測なども単結晶試料ほど直接的には行なえない。また、低温高圧条件を作るために試料を取り囲んでいる様々な付属品からの散乱がノイズとなって解析を困難にする。そのため粉末試料では、ほとんどの場合、晶系の決定や格子定数の測定に留まっている。一方、単結晶試料については、透過能力が大きな中性子回折実験が主で、X線回折実験の例は少ない。我々が専門とする誘電体分野においても、低温高圧下での単結晶試料による構造解析の報告は、Nelmesらによる KH_2PO_4 の研究³⁾ および Schuele and Thomas による CsH_2PO_4 の報告⁴⁾ のみで、いずれも中性子回折実験である。これに対して、我々は通常の実験室系における低温高圧

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

** 理工学研究科 Graduate School of Science and Engineering



図1 オフセンター型極低温4軸回折装置

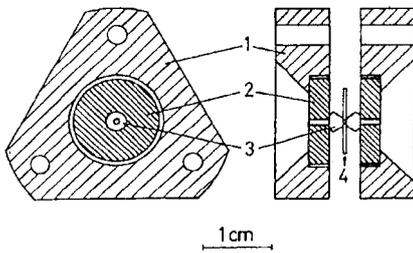


図2. DAC (1 : 支持板, 2 : ベリリウムディスク, 3 : ダイヤモンド, 4 : ガasket)

単結晶X線回折実験技術の開発を目指している。ここでは、平成13年12月現在の状況を報告する。

2. 実験装置

X線回折実験は機器分析センターに設置されているオフセンター型極低温4軸回折装置(図1)を用いて行なう。⁵⁾ 主要部は以下のものから構成されている。

- ①X線発生装置(マックサイエンス社製) : 最大出力60kV×300mA, 通常出力45kV×200mA, ターゲットMo
- ②オフセンター型4軸回折計(Huber社製, HUBER424+511.1)
- ③ヘリウム循環型クライオスタット(APD Cryogenics社製, DE-201) : 重量3 kg, First Stage: 3.5W at 77K, Second Stage: 0.6W at 20K.

使用しているDACは、これまでの室温以上の実験⁶⁾で用いてきた東芝タンガロイ社製のMerrill-

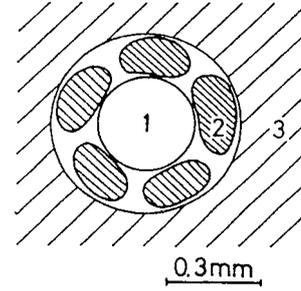


図3. 試料部 (1 : 試料, 2 : グラファイト, 3 : ガasket)

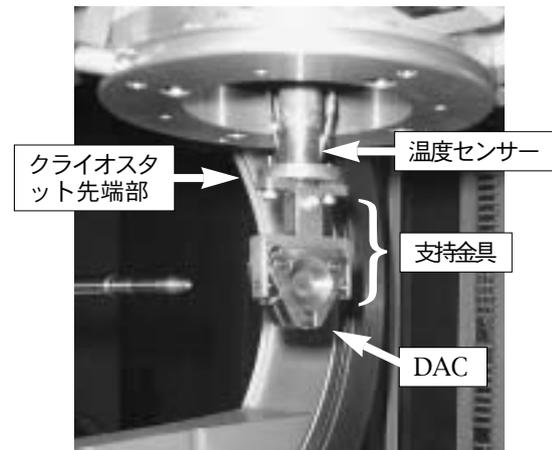


図4. コールドヘッドに支持金具とDACを取り付けたところ

Bassett型DAC(重量は約65g)である(図2参照)。薄い金属板(gasketと呼ぶ)に小さい穴をあけて、その中に試料と圧力媒体を入れ、一对のダイヤモンドで両側から圧縮して高圧を発生させる。加圧は3組のボルトとナットを均等に締め付けて行なう。ダイヤモンドの先端は直径約1.0mmで、gasketには、厚さ0.35mmのステンレス板に0.5mmφの穴を開けたものを使用している。試料は直径約0.25mm、厚さ0.15~0.10mmの円板状に整形する。図3のように、試料をgasketの穴の中央に置き、そのまわりに圧力測定用のグラファイトを置く。圧力媒体は、試料や目標とする温度圧力に応じて灯油、フロリナート、ペンタン-アイソペンタン混合液、エタノール-メタノール混合液などを使い分ける。

DACをクライオスタットに取り付けるために銅製支持金具(図4)を作成した。圧力を調整する際に付け外しを繰り返しても位置がずれないように、遊びが少ないものを作った。取り付け位置の

再現性は±0.03mm以内である。

クライオスタットとDACの組み合わせでは、測定可能な範囲が大きく制限される。まず、クライオスタットは±40°以上傾けることができない。これは、回折計にかかる負荷が大きくなりすぎて、回折計を動かしているパルスモーターが脱調してしまうためである。また、DACの支持板とガスケットの部分はX線が透過できないという制限もある。そのため、互いにはほぼ直交する3方向に切り出した3種類の試料を用いて測定を行なうことにした。さらに、それぞれの試料について強度測定した後、図3の紙面内で試料を約90°回転して強度測定を行ない、6セットのデータを合わせて結晶構造解析をすることにした。

3. データ解析用プログラム

3.1 吸収補正

DACを用いたX線強度測定に基づいて結晶構造解析をするには、通常の試料による吸収の補正だけでなく、ダイヤモンドとベリリウムによるX線の吸収補正が不可欠である。そこで、機器分析センターの4軸回折計 (Rigaku AFC-5R) 用のプログラムをオフセンター型極低温4軸回折装置用に、以下の3項目について書き直した。

- ①4軸角の正負がAFC-5RとHUBERではすべて逆に定義されている。
- ②空間に固定された直交座標系の定義で、鉛直上向きがz軸なのは共通しているが、X線の進行方向がAFC-5Rではy軸であるのに対し、HUBERではx軸と定義されている。
- ③クライオスタットにDACを取り付ける際には、DACの外側に熱放射をシールドするためのアルミ蒸着キャプトンカバーを取り付け、さらにその外に真空を保持するための強化カーボンファイバー製カバーを取り付けるので、カバーによる吸収を補正できるようにする (カバーは3重まで補正可能)。

このプログラムでは結晶を細分し、その各部分について、入射X線と反射X線がカバー、ベリリウム、ダイヤモンドおよび試料を通過する経路の長さを計算して吸収を補正する。ベリリウムとダイヤモンドによる吸収によって強度は4~5割程度

に落ちている。

3.2 ブロック対角近似最小二乗法

X線の反射強度は試料の大きさや入射X線強度などによって変化するので、通常の構造解析では、測定強度にスケール因子をかけて計算値と合わせている。今の場合、実験装置の説明の最後に述べたように、測定可能範囲の狭さを補うため、合計6セットのデータを合わせて結晶構造解析を行なう。したがって、それぞれのデータセットに対して独立にスケール因子を調節できるように、ブロック対角近似最小二乗法プログラムを書き直した。

4. 実験および結果

4.1 ピークサーチ

ピークサーチは結晶を指定した角度範囲で連続的に回転してブラッグ反射を探す作業のことである。通常、15~20個程度の反射を見つけて4軸角を正確に測定し、そのデータから結晶の格子定数と方位を決めることができる。単結晶回折実験では、結晶を取り付けたときに最初に行なわなければならない。

ところが、実験を始めた頃には数時間で済むはずのピークサーチに10時間以上かかっていた。その原因は、ビームを絞るコリメータの太さ1mmφとピークサーチの角度範囲指定 $-40 \leq \phi \leq 40^\circ$ の関係にあった。この条件では、まず $\phi = -40^\circ$ で強度を測定して基準値とする。これに対して有意な強度の増大があると、ピークの可能性があると判断して、ピークを探し始める。しかし、ほとんどの場合、単に入射X線に対して $\phi = -40^\circ$ で大きく傾いていたガスケットの傾きがφ回転で小さくなり、入射X線から見たガスケットの穴の大きさが、見かけ上大きくなってバックグラウンドが増大したことによる偽物であった。更に悪いことに $\phi = +40^\circ$ 近くまでスキャンした後、ピークを探し始めたあたりに戻って同じことを繰り返すので、非常に時間がかかっていたという訳であった。

現在はφの角度範囲を $-30 \leq \phi \leq 30^\circ$ に狭め、ωとχは $8 \leq \omega \leq 30^\circ$ 、 $-38 \leq \chi \leq 38^\circ$ の角度範囲で領域分割法によってサーチを行なっている。

反射数 25 個を指定して、15 個前後の反射を 1 時間半程度で探すことができる。格子定数の標準偏差が大きい場合は、数個の反射を手動で見つけて追加し、格子定数と方位を決めている。前述の CsH_2PO_4 について測定した結果、例えば a 板試料について $a=7.916(7)$, $b=6.394(3)$, $c=4.876(2)\text{\AA}$, $\alpha=90.08(4)$, $\beta=107.69(4)$, $\gamma=89.97(6)^\circ$ を得ている。これに対して、文献値は $a=7.912(2)$, $b=6.383(1)$, $c=4.8802(8)\text{\AA}$, $\beta=107.73(2)^\circ$ である⁷⁾ (単斜晶なので $\alpha=\gamma=90^\circ$)。上の例で格子定数 a の標準偏差が他に比べて大きいのは、a 板試料では指数 h の大きな反射が測定できないためである。

4.2 表示温度と試料温度の差

クライオスタットの温度センサーは、コールドヘッド先端の少し上に付いている半導体センサー (図 4 参照) のみで、試料のすぐそばには温度センサーがない。そこで、半導体センサーの表示温度と試料温度の差を調べるために、チオ尿素 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ の不整合相を測定した。

チオ尿素は常温常圧では斜方晶の結晶であり、 $T_i=202\text{K}$ から $T_c=169\text{K}$ の間で c 軸方向に原子配置の変調が起こる。この変調波の周期は、元の結晶構造の周期の整数倍でなく、「不整合相」を持つ物質として有名である。また、 T_c の直上数 K の温度範囲では 9 倍周期の整合相が現れる。チオ尿素は、変調波数の温度変化が詳しく調べられており、温度履歴が小さいので温度差のチェックをするのに適当な試料である。

まず、ガasketのまわりに、銅の網線を巻いて支持金具にネジ止めして測定を行なった。その結果が、図 5 の「Cu カバーなし」のデータである。Ti および T_c に約 12~17K のずれがあった。特に、低温になるほど温度差が大きくなる傾向がある。そこで、X 線が通る部分以外の DAC 表面を 0.5mm 厚の銅板で覆ってみた。その結果が図 5 の「Cu カバーあり」のデータである。こちらは、温度のずれが約 7K でほぼ一定であり、依然として差があるものの、かなり改善されていることがわかる。

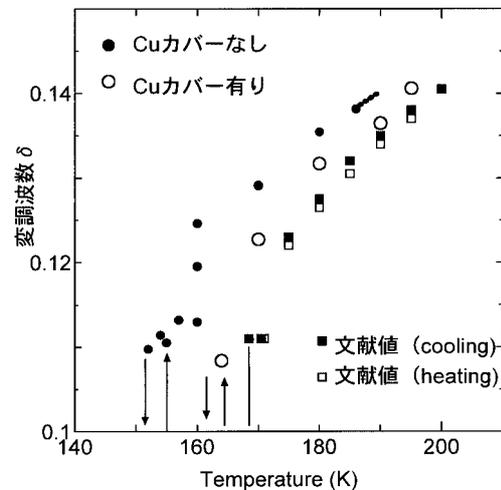


図 5. 試料部 (1 : 試料, 2 : グラファイト, 3 : ガasket)

4.3 強度測定

最初の試料として CsH_2PO_4 の強度測定を行なった。この物質は約 0.33 GPa 以上、約 125 K 以下の温度圧力領域で低温高压相が存在し、反強誘電性を示す。⁸⁾ はじめに述べたように低温高压中性子回折実験が行なわれ、結晶構造が報告されているが、不思議なことに反強誘電相であるにもかかわらず極性の空間群 $P2_1$ で解析が行なわれている。反強誘電相では a 軸 2 倍の超格子構造を示すので相転移が明瞭にわかると期待されるだけでなく、結晶構造解析をやり直すことにも意味がある。

4.3.1 室温・1 気圧の強度測定

まず、室温、1 気圧における強度測定を行なった。グラファイトと圧力媒体を入れずに試料を DAC にセットした。クライオスタットのカバーは、低温測定の時と同じようにすべて取り付けた。可動範囲の制限を緩和するために、a 板、b 板、c 板試料を用意し、強度測定をしたあと、円板の面内で約 90° 回転して再び強度測定を行なった。測定条件は $2\theta \leq 55^\circ$, $-40 \leq \phi \leq 40^\circ$, $-40 \leq \chi \leq 40^\circ$, ω スキャン (スキャンスピード $10^\circ/\text{min}$) であった。DAC の測定では、必ず ω スキャンで積分強度を測定する。ガasket やベリリウムからの散乱が Debye リング状にあるために、 $\theta-2\theta$ スキャンをすると偽のピークが現れてしまうからである。測定データは、試料、ダイヤモンドおよびベリリウムによる吸収補正をした。今の

表1. 室温・1気圧におけるCsH₂PO₄の強度測定と結晶構造解析（反射数とR因子）

試料	測定反射数	吸収補正後の 反射数	平均・選別後 の反射数	R _{int}	最小二乗法 の反射数	R 因子
a 板	198	123	88	0.0246	87	0.1005
a 板 90°	260	155	138	0.0832	135	0.1214
b 板	271	149	137	0.0243	135	0.0979
b 板 90°	287	153	111	0.0242	109	0.1131
c 板	362	213	142	0.0052	139	0.0590
c 板 90°	296	151	136	0.0240	134	0.0815

ところクライオスタットのカバーによる吸収の補正は行なっていない。等価反射の平均をとり、 $F > 2\sigma(F)$ で選別をした。

表1に反射の個数と解析結果のR因子を示す。吸収補正では、ガスケットの面法線に対して40°以上傾いて入射または、出射する反射を取り除いている。R_{int}は等価反射の一致の程度を表すもので、 $\sum |F_o - \langle F_o \rangle| / \sum F_o$ で定義される（ただし和は等価反射についてとる）。最小二乗法の計算では消衰効果が効いていると判断される数個の反射を取り除いた。各データセットについて、等方性温度因子で、ブロック対角近似最小二乗法により構造解析を行なったところ、R因子は6%から12%になった（パラメータ数は18）。全部のデータを合わせて、独立な反射455個について計算した結果は、R因子=0.1157となった。R_{int}は0.095で、試料間の強度の不一致を示唆しているため、強度測定をやり直している。

4.3.2 低温・高圧の強度測定

c板試料について、4.2で述べた銅製カバーを付けない状態で測定した。

圧力測定は次のようにして行なう。まず、室温・1気圧でグラファイト多結晶試料からの002反射のブラッグ角を2θスキャンで測定する。受光絞りには、最も細い0.38°の水平絞りに鉛板を貼り付けて更に半分にしたものを用いている。測定は「マニュアル操作」－「ゴニオメータ走査」で行なう。測定条件は、(1)スキャン軸：2θ、(2)スキャン方法：FT、(3)測定範囲：圧力によって異なるが、例えば1気圧では約12.1°を中心に±0.25°程

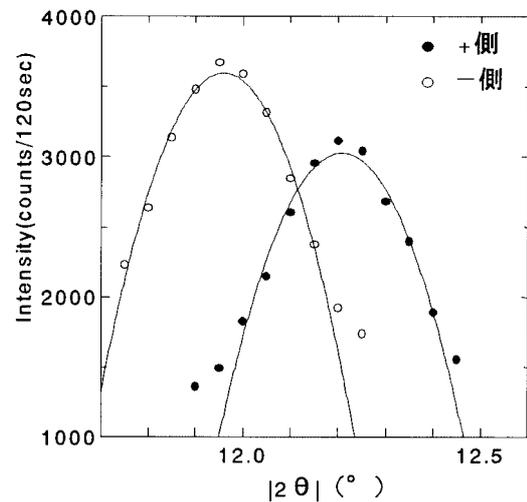


図6. グラファイトの測定例（室温・1気圧）

度、(4)ステップ幅：0.05°、(5)測定時間：120秒である。測定が終了してから、グラフ表示窓の「出力」ボタンを押すと、測定結果が印刷されると同時に作業ディレクトリ内のintwork.txtに書き込まれるので、このファイルを別名で保存しておく方が良い。測定結果の例を図6に示す。図のようにピークの中央部分を放物線でフィットしてピーク位置を求め、+側と-側の平均値をとってブラッグ角を求めている。室温でのグラファイトの格子定数cの圧力依存性は図7のように報告されている⁹⁾。このデータを3次式でフィットした式（図中に示した）を使って圧力を計算している。グラファイトは多結晶試料であるために反射強度が弱く、測定に40分程度を要するが、そのおかげで、試料の強度測定への影響を無視できるという利点がある。

c板試料の実験では、室温で0.4GPaに加圧した

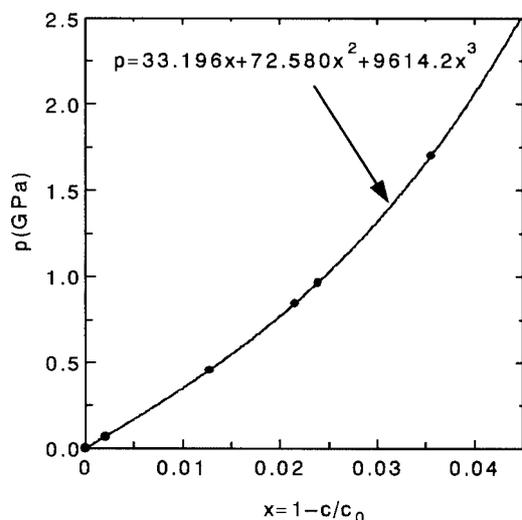


図7. グラファイトの格子定数 c と圧力の関係⁷⁾

のち、温度コントローラの表示で50Kまで温度を下げた。温度低下に伴いクライオスタットが収縮するための試料位置調整は、約1 mmの高さ調整のみでよく、前後左右の位置調整は不要であった。銅製カバーを付けていなかったため温度のずれが大きく、圧力は正確にはわからないが、この温度でのグラファイトの格子定数とグラファイトの熱膨張率から、圧力変化は0.1GPa以内と見積もられた。a軸2倍を仮定して強度測定を行なった結果、有意な強度を示す衛星反射は観測できず、低温高压相は確認できなかった。どの条件に問題があったのかは、今のところ不明である。

基本反射の測定数は292個、吸収補正後143個、平均・選別後133個 ($R_{int}=0.0229$)であった。室温・1気圧で安定な常誘電相であると仮定して、等方性温度因子でブロック対角近似最小二乗法により構造解析を行なったところ、R因子は0.0417となり、これまでの解析の中では最も良い値に収束した (パラメータ数は18)。

5. まとめ

以上、述べてきたように、低温高压下において構造解析ができる強度データが得られるようになり、目処が立ったという段階である。以下に今後の課題を挙げる。

- ①試料温度と表示温度の差をできるだけ小さくするように、さらに工夫する。
- ②いくつかの適当な試料を測定して、温度差の

較正曲線を作り、到達温度を調べる。

- ③状態方程式がわかっているNaCl単結晶とグラファイトを同時測定して、低温におけるグラファイトの格子定数 c の温度・圧力依存性を測定する。
- ④強度測定の問題点の解明：R因子が10%前後と室温以上のDAC測定より5%程度高くなる原因を突き止めて改善する。

最近、新たに円柱形ダイヤモンドアンビルセル (協和製作所製クランプ型DAC, CR-DAC-KY04-4型, 外径30mm, 高さ20mm) を入手した。これは低温用のセルで、熱伝導が良いCu-Be合金で作られている。外形が円柱形で突起部がないので、セル全体を取り囲んで密着するように支持金具を作ることができるので、温度差の解消に役立つと期待される。また、4軸角 χ の可動範囲の制限を緩和するための試料の90°回転が、圧力を抜くことなくセル全体を回転するだけで容易に行なえるという利点もある。これまでのセルによる実験と平行して、新しいセルによる実験を始めたい。

文 献

- 1) T. Asahi, K. Hasebe and A. Onodera: J. Phys. Soc. Jpn. **69**(2000)2895.
- 2) 井筒康平, 朝日孝尚, 長谷部勝彦: 日本物理学会第55回年次大会講演概要集(2000)第4分冊, p.822.
- 3) R. J. Nelmes: J. Phys. C: Solid State Phys. **21**(1988)L881.など
- 4) P. J. Schuele and R. Thomas: Jpn. J. Appl. Phys. **24**(1985)935.
- 5) 増山博行, 笠野裕修: 機器分析センター報告4(1996)p.2.
- 6) 長谷部勝彦, 朝日孝尚: 機器分析センター報告1(1993)p.14.
- 7) H. Matsunaga, K. Itoh and E. Nakamura: J. Phys. Soc. Jpn. **48**(1980)2011.
- 8) N. Yasuda, M. Okamoto, H. Shimizu and S. Fujimoto: Phys. Rev. Lett. **41**(1978)1311.
- 9) H. Miyaji: J. Phys. Soc. Jpn. **39**(1975)1346.

ヘテロ原子の特性を活かした分子集合体の設計

村藤俊宏*・藤本直樹*・西尾和純*・杉原美一*

Molecular Design based on the characteristics of heteroatoms

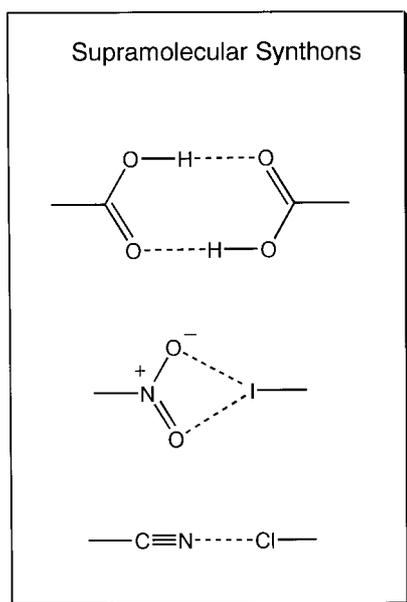
Toshihiro Murafuji*, Naoki Fujimoto*, Kazuyoshi Nishio* and Yoshikazu Sugihara*

Triarylbismuthanes **1a,c** fully substituted with arenes each bearing a p-accepting substituent such as ester and cyano group, which are inaccessible by a conventional Grignard method, were synthesized by using the iodine-magnesium exchange of iodoarenes with isopropylmagnesium bromide. Furthermore, a convenient route to **1d** using the iodine-lithium exchange of 4-iodonitrobenzene with phenyllithium was developed. Bismuthane **1b** was obtained by hydrolysis of **1a** under alkaline conditions. Construction of three-dimensional organometallics based on the supramolecular interaction in the crystalline states was attempted by using **1b, c** and **1d**.

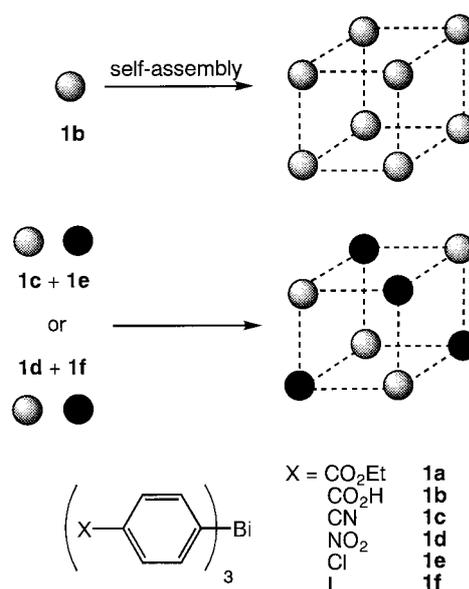
1. はじめに

配位結合, 水素結合, 静電的相互作用, van der Waals 力などのゆるやかな非共有結合性相互作用によって分子間が結ばれ, 組織化された分子集合体は, 個々の分子を越えた複雑な化学物質という意味から「超分子」と呼ばれる¹⁾。特に, 金属中心が鑄型となり, 多座配位子がこれを配位結合で

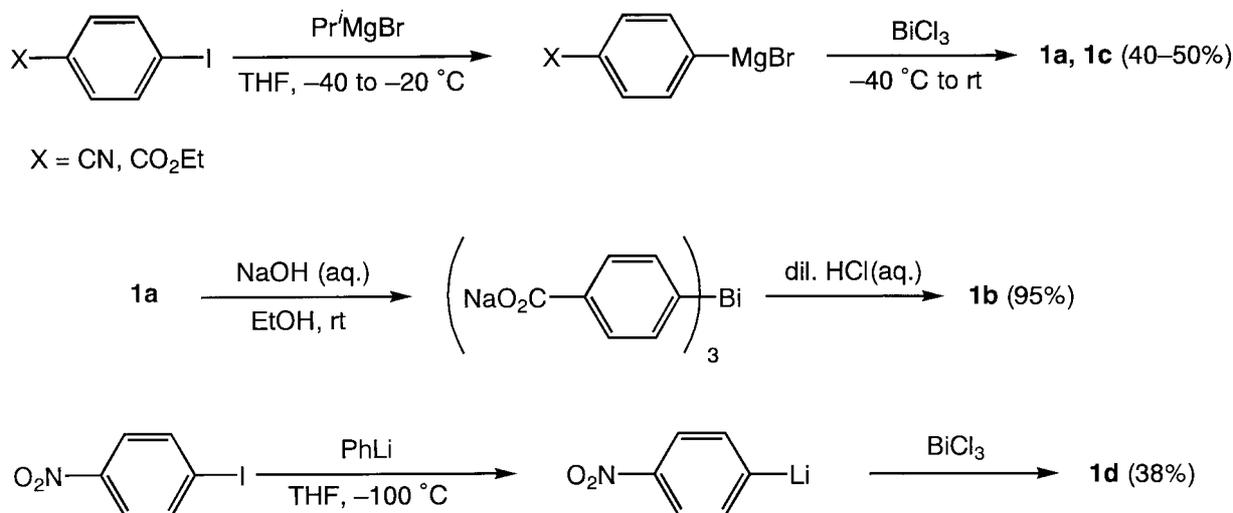
取り囲むように連結した多面体型金属錯体は²⁾, ゲスト分子の包接に十分な大きさの内部空孔を持つことから, ホスト分子として注目を集めている。近年, ホスト機能を有する金属錯体の構築に向け, 金属中心と配位子の組み合わせが種々検討されているが, 遷移金属中心を有する錯体の例がほとんどであり, 典型元素を金属中心に用いた系はこれ



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

まで知られていない。

本研究では、周期表第15族の最後部に位置し、自然界で安定に存在する最も高原子量の元素である「ビスマス」³⁾を鑄型金属中心とし、有機ビスマス(III)化合物の自己集合に基づく分子集合体の形成を検討した。

2. 分子設計

金属中心となる3価ビスマス原子の構造的特徴は、①共有結合半径が非常に大きい(1.46 Å)、②窒素、酸素、硫黄原子に対する親和性が高い⁴⁾、③軌道の混成を伴わないため結合角が直角に近い⁵⁾、の3点に集約されるが、本研究では鑄型中心の観点から③が最も重要である。このような3価ビスマス原子の結合角特性を利用すれば、8個のビスマス原子を鑄型中心とするCube型金属錯体の構築が可能となる。次に、ビスマス原子間の連結であるが、これは、3価有機ビスマスに代表されるトリアリールビスマタンのパラ位に超分子シントン⁶⁾となる官能基を導入し、官能基間の相互作用を用いて行うことにした。超分子シントンとは、結晶中で互いに相互作用が可能な官能基間の組み合わせを指し、例えば電子受容性のカルボキシル基、ニトロ基、シアノ基の場合、それぞれScheme 1に示したような相互作用が特定の官能基との間で可能である。したがって、本研究では

トリアリールビスマタン 1b-dを合成し、超分子相互作用に基づくCube型金属錯体の構築を試みた(Scheme 2)。

3. 結果, 考察

これまでに電子供与性基を有する種々のトリアリールビスマタンが報告されているが、カルボキシル基、エステル基、シアノ基のような電子受容性基を有する1a-cの合成報告例はない。また、ニトロ基を有する1dは、既知化合物であるが、収率が非常に悪く、合成法も一般性に欠けている。このような状況に至った背景として、Grignard試薬、あるいは有機リチウム試薬のようなトリアリールビスマタンの合成に必要な有機金属試薬が電子受容性基と反応するため、これらの官能基を含む有機金属試薬の調製は困難とされて来たことが挙げられる。しかし、近年、Knochelはハロゲン-メタル交換反応を低温で行うことにより、電子受容性基を有するGrignard試薬の調製に成功した⁷⁾。今回、この方法に基づいて調製したGrignard試薬を塩化ビスマス(III)と反応させて1a, 1cを合成することにした。塩化ビスマス(III)は強力なルイス酸であり、カルボニル基やシアノ基のルイス塩基性部に強く配位してGrignard試薬との反応を阻害、あるいは官能基の活性化により副反応を促進することが予想されたが、実際、1a, 1cが生

成し、そのような傾向は見られなかった (Scheme 3)⁸⁾。1aをエタノールと希水酸化ナトリウム水溶液の混合溶液中で加水分解すると、1aのナトリウム塩が直ちに析出し、この塩を希塩酸で中和して目的化合物1bを単離した。酸性および塩基性の条件下では、有機ビスマス化合物はビスマス-炭素結合の開裂を経て分解することが知られているが、今回、希薄な酸性、ならびに塩基性下で反応を速やかに行うことで分解は回避された。続いて、1dを合成するため、4-ヨードニトロベンゼンのハロゲン-メタル交換反応に臭化イソプロピルマグネシウムを用いたが、複雑な混合物しか得られなかった。反応条件を種々検討した結果、フェニルリチウムを用いると、従来法の2倍の収率で1dの合成が可能となった。

1a-1dの同定は、機器分析センターに設置された核磁気共鳴スペクトル(Bruker Avance 400S)、質量分析スペクトル(Waters LC-MS Integrity System)、元素分析(Perkin Elmer)の各装置を用いて行った。

次に1c、1dを用いて1e、1fとの混晶形成を試みた (Scheme 2)。1c、1dのトルエン溶液にそれぞれ1e、1fを当量加え、結晶が析出するまで数日間放置した。析出した結晶の¹H-NMRスペクトルを測定したが、混晶の形成は見られず、1c-fがそれぞれ単独で析出した結果に終わった。今後、新たな系として、1cと1e、あるいは1dと1fをそれぞれ組み合わせた混合型トリアリールビスムタン、(4-NCC₆H₄)_nBi(4-ClC₆H₄)_{3-n}(n=1,2)、(4-O₂NC₆H₄)_nBi(4-IC₆H₄)_{3-n}(n=1,2)を合成し、同様に検討を行いたい。

1bは有機溶媒への溶解性が低く、高融点(300℃以上)を示すことから、固体状態でカルボキシル基間の分子間相互作用により自己集合し、高次の会合構造を形成していると考えられる。1bの結晶構造をX線結晶構造解析により明らかにするため、単結晶の調製を行った。ベンゼン-アセトン

混合溶媒中で良好な単結晶が得られることを見出したが、この結晶は溶液中から取り出すと直ちに白濁するため、解析には至っていない。アセトン中で単結晶が生成しないことを考慮すると、単結晶内にはベンゼン分子が取り込まれており、結晶を取り出した際に気化、消失することが原因であると推測している。今後、トルエンやキシレン、メシチレンのような高沸点溶媒中での結晶化、さらには、アルキル基等の置換基をフェニル基に導入した1bの各種誘導体を合成し、溶解性の向上を図りたい。

参考文献

- 1) J.-M. Lehn 著 竹内敬人訳 超分子化学 (化学同人)
- 2) K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, **37**, 1694.
- 3) H. Suzuki, T. Ogawa, N. Komatsu, Y. Matano, T. Murafuji, T. Ikegami, *Organobismuth Chemistry* (Edited by H. Suzuki, Y. Matano), Elsevier, 2001.
- 4) T. Murafuji, M. Nagasue, Y. Tashiro, Y. Sugihara, N. Azuma, *Organometallics* 2000, **19**, 1003.
- 5) T. Murafuji, I. Makabe, K. Nishio, Y. Sugihara, Y. Mikata, S. Yano, *J. Organomet. Chem.* 2000, **611**, 100.
- 6) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, **34**, 2311.
- 7) L. Boymond, M. Rottlander, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, **37**, 1701.
- 8) T. Murafuji, K. Nishio, M. Nagasue, A. Tanabe, M. Aono, Y. Sugihara, *Synthesis* 2000, 1208.

◇研究報告◇

山口県内における三郡変成岩風化土の 化学的・物理的性質および締固め特性

山本哲朗*・鈴木素之*・小山泰正**・植野泰史***

Chemical and physical properties, and compaction characteristics of weathered soil of Sangun metamorphic rock in Yamaguchi prefecture

Tetsuro Yamamoto*, Motoyuki Suzuki*, Yasumasa Koyama**, Hirohumi Ueno***

Sangun metamorphic rock is widely distributed in Yamaguchi prefecture. Slopes consisting of the weathered soil of Sangun metamorphic rock with schistosity, frequently failed during heavy rainfalls. Therefore the weathered soils may be regarded as one of problematic soils. Chemical and physical properties of 15 samples were examined using a X-ray fluorescence spectrometer and some soil test apparatuses, respectively. Furthermore compaction test were performed on the samples. The tests showed that compaction index had a good correlation to SiO_2 , Fe_2O_3 contents.

1. はじめに

山口県内には中生代トリアス紀の三郡変成岩（狭義には周防変成岩）が県北東部から西部にかけて分布している。この岩石類は明瞭な片理や節理を有するものが多く、きわめて風化し易い性質がある。そのため三郡変成岩およびその風化土からなる斜面の表層部は脆く、梅雨およびその末期における豪雨時に斜面崩壊もたびたび発生し^{1)~5)}、問題土として認識されてきた。その一方で、最近では道路工事や宅地造成における盛土材料など様々な土工材料として注目されつつある⁶⁾。しかしながら三郡変成岩風化土は土質工学的観点からみれば未だ不明な点が多い。

本研究では、まず三郡変成岩の鉱物・化学組成および諸物理的性質を、また土質工学的性質のうち締固め特性を調べた。さらに締固め特性と化学的性質との関係について分析を試みた。

2. 三郡変成岩の分布と試料採取地点

図1に山口県における三郡変成岩（狭義には周防変成岩）の分布図を示す⁷⁾。三郡変成岩は九州

北部から中国地方を経て中部地方西部にかけて広く散在する高圧型の変成岩類であり、1941年に福岡市東方の三郡山塊にちなんで命名された。しかし、その後の研究により三郡変成岩は形成年代や形成条件から以下の3つのタイプ、1)三郡-蓮華変成岩(約300Ma：古生代石炭紀)、2)周防変成岩(約220Ma：中生代トリアス紀)、3)智頭変成岩(約180Ma：中生代ジュラ紀)に区分される⁷⁾。

このうち山口県内に広く分布するのは周防変成

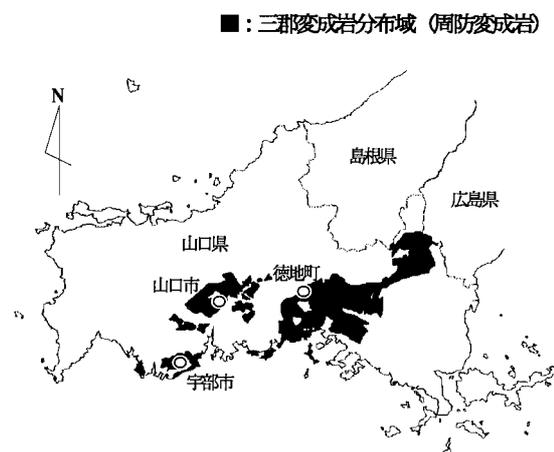


図1. 山口県における三郡変成岩分布図

* 工学部社会建設工学科 Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering

** 大学院 Graduate School of Science and Engineering

*** 常盤地下工業(株) Tokiwa Tika Kogyo Co., Ltd

岩であり、泥質片岩、塩基性片岩、砂質片岩といった千枚岩ないし片岩類を主体とし、蛇紋岩などの超苦鉄質岩類を伴う。それらは白亜紀後期に貫入した花崗岩類による接触変成作用を受けてホルンフェルス化している（アプライト）ことが多い。

以下に本研究で用いた三郡変成岩の風化した土試料の内訳を示す。宇部市、山口市、徳地町および島根県浜田市から採取した泥質片岩風化土（12試料）、宇部市から採取した塩基性片岩風化土（1試料）、および宇部市から採取した蛇紋岩風化土（2試料）の計15試料、さらに比較のための試料として、熊毛町から採取したまさ土（1試料）、および宇部市から採取したアプライト（1試料）である。

3. 物理的性質

三郡変成岩風化土の物理的性質を土質試験法⁸⁾にもとづいて調べ、表1に示す結果を得た。三郡変成岩風化土の物理的性質は土粒子密度 ρ_s 2.6～2.7g/cm³、液性限界 w_L =29～52%、塑性限界 w_P =23～44%、塑性指数 I_P =4～16である。試料採取時の三郡変成岩風化土の自然含水比 w_n は11～45%であり、全試料の I_L は0.2以下である。液性指数 I_L は細粒土の自然状態における相対的な硬軟の度合いを示す量であり、 I_L の値が0に近いほ

ど土は硬くなる。したがって、三郡変成岩風化土は相対的に固い状態で存在していることがわかる。強熱減量 L_i は土の風化の度合いを知るための指標である。三郡変成岩風化土のほとんどが10%近い値をとっており、各試料とも比較的風化の進んだ土であることがいえる。

工学的分類について記す。泥質片岩はほとんどの試料が低液性限界シルト(ML)であり、一部、砂質土(SF)であった。塩基性片岩については高液性限界シルト(MH)、蛇紋岩においてはML、粘土(CH)であった。

図2は、工学的性質の指標の一つである液性限界および塑性指数を示した塑性図である。これは土の塑性や圧縮性など工学的性質を定性的に知るためのものである。

三郡変成岩風化土の粒度特性を調べ、図3の粒径加積曲線を得た。泥質片岩風化土の粒度特性は、均等係数 U_c =10～128、細粒分含有率 F_c =32～72%と広範に分布する。また含有されている土粒子の粒径範囲が広く、粒度分布がよい。塩基性片岩風化土および蛇紋岩風化土は細粒分を多く含んで階段状粒度を呈しており、粒度分布が悪い。

4. 化学組成

本研究で用いた試料の化学組成を調べるため、

表1. 土試料の物理的性質

試料採取地点	試料名	岩種	w_n (%)	ρ_s (g/cm ³)	U_c	D_{max} (mm)	D_{30} (mm)	F_c (%)	F_{60} (%)	w_L (%)	w_P (%)	I_P	I_L	L_i (%)	土質分類
宇部市	U-A	泥質片岩	21.0	2.703	9.8	9.5	0.058	52.0	6.8	37.9	26.0	11.9	-0.42	5.4	ML
	U-B		16.0	2.683	30.7	15.1	0.120	50.2	6.8	34.6	27.1	7.5	-1.48	4.5	ML
	U-C		20.2	2.674	8.6	7.3	0.042	71.0	8.0	32.7	27.0	5.7	-1.19	5.6	ML
	U-D		17.9	2.706	128.2	19.0	0.420	32.0	7.0	36.0	25.8	10.2	-0.77	7.1	SFG
	U-E		11.5	2.662	21.2	12.0	0.095	44.8	6.0	33.6	27.9	5.7	-2.88	4.9	SF-G
山口市	Y-A		21.1	2.688	25.0	16.7	0.040	58.3	14.5	34.4	25.6	8.8	-0.51	6.7	ML
	Y-B		13.2	2.685	30.2	7.5	0.085	50.4	9.8	31.7	25.8	5.9	-2.14	5.6	ML
徳地町	T-A		20.8	2.706	18.5	11.1	0.061	53.6	8.0	29.8	25.2	4.6	-0.96	5.6	ML
	T-B		19.8	2.700	15.0	10.3	0.065	71.8	3.6	29.1	23.5	5.6	-0.66	6.2	ML
浜田市(島根県)	HA		16.8	2.679	23.1	11.5	0.650	31.8	4.2	43.7	37.0	6.7	-3.01	7.4	SFG
	HB		12.5	2.638	36.7	11.6	0.550	36.0	6.4	43.1	27.3	15.8	-0.94	4.2	SFG
宇部市	U-F		26.2	2.667	24.5	4.8	0.075	53.1	9.5	37.5	27.5	10.0	-0.13	6.6	ML
	U-G	塩基性片岩	42.0	2.728	5.7	13.0	0.022	77.0	9.2	52.0	44.0	8.0	-0.25	9.7	MH
	U-H	蛇紋岩	35.5	2.615	5.4	5.1	0.017	84.5	13.1	47.7	32.8	14.9	0.18	9.8	ML
	U-I	80.7	2.903	14.0	2.0	0.012	93.4	19.0	90.7	38.4	52.3	0.81	7.5	CH	
熊毛町	K-A	花崗閃緑岩	12.5	2.639	12.1	6.4	0.280	20.4	4.0	-	N.P.	N.P.	-	3.6	SF
宇部市	U-J	アプライト	-	2.594	17.1	12.4	0.650	13.9	3.0	-	N.P.	N.P.	-	3.6	SF-G

全自動蛍光 X 線分析装置（理学電機工業株；RIX3000）による試験を行った。X 線管電圧および管電流はそれぞれ 50kV, 50mA である。表 2 に試験結果を示す。泥質片岩, および比較のための試料 K-A, U-J は SiO₂ が多く, 石英が多く含まれていることによると考えられる。また, 泥質片岩は Al₂O₃ に富み, MgO に乏しいことがわかる。一方の塩基性片岩 U-G, および蛇紋岩 U-H, U-I は SiO₂ に乏しく, MgO, Fe₂O₃ に富んでいる。

5. 三郡変成岩の土質工学的性質

三郡変成岩風化土の土質工学的性質を知るため, 「突き固めによる土の締固め試験(JIAA1210)」⁹⁾ を行った。以下に試験方法および試験結果を示す。

締固め試験は, 土を締め固めたときの乾燥密度と含水比の関係を知ることができ, これにより土を最も安定な状態に締め固められる最適含水比を予測することができる。試験方法は, 所定のモールドに試料を 3 層あるいは 5 層に分けて入れ, いずれかのランマーで所定の突き固め回数で突き固める。このとき試料の含水比を 6 種程度に変え, それぞれの含水比に対応する乾燥密度を求め, 含水比と乾燥密度の関係を示す曲線を描いた。乾燥密度が最大となる点を最大乾燥密度 ρ_{dmax} とし, そのときの含水比を最適含水比 w_{opt} とする。さらに, 試料の乾燥処理から乾燥法と湿潤法に分けられ,

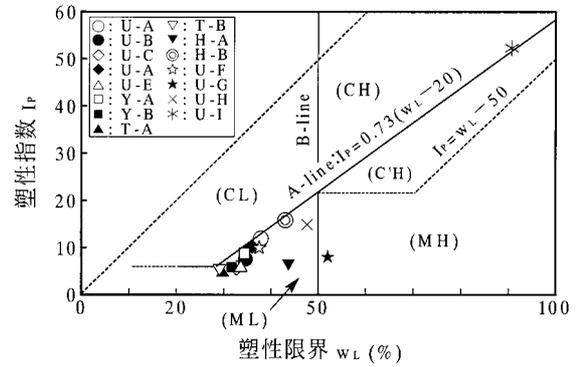


図 2. 塑性図

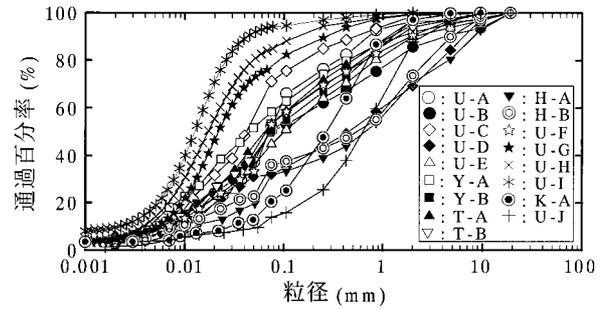


図 3. 土試料の粒径加積曲線

前者に関しては, 含水比を変えて突き固める際, 同一試料を全試験中繰り返して用いる繰り返し法 (a 法) と, 常に新しい試料を用いる比繰り返し法 (b 法) とがある。表 3 (a),(b) に各試験の突き固め方法の種類および土試料の準備方法を示す。今回は E-a 法により実験を行った。

表 2. 土試料の化学組成

試料名	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ig Loss	Total
U-A	64.52	0.82	16.84	6.94	0.14	2.00	0.16	0.26	3.05	0.04	5.4	100.2
U-B	63.69	0.72	15.29	6.56	0.14	4.04	0.99	1.40	2.92	0.04	4.5	100.3
U-C	63.68	0.82	17.02	6.85	0.17	2.05	0.14	0.76	3.37	0.04	5.6	100.5
U-D	58.26	1.01	20.34	7.92	0.09	1.79	0.16	0.55	3.14	0.06	7.1	100.4
U-E	62.46	1.16	17.17	8.98	0.19	2.01	0.15	0.49	1.91	0.05	4.9	99.5
Y-A	61.11	0.95	17.96	7.07	0.11	2.29	0.07	0.42	3.33	0.02	6.7	100.0
Y-B	65.17	0.83	18.20	5.24	0.05	1.17	0.14	1.28	3.03	0.04	5.6	100.8
T-A	61.58	0.88	18.35	7.06	0.13	2.18	0.14	0.99	3.39	0.03	5.6	100.3
T-B	61.55	0.91	18.82	7.20	0.12	2.06	0.07	0.14	3.41	0.02	6.2	100.5
H-A	57.37	0.90	22.16	7.18	0.10	1.00	0.06	0.33	3.35	0.06	7.4	99.9
H-B	65.38	0.76	17.47	5.37	0.12	1.20	0.18	2.23	3.21	0.04	4.2	100.2
U-F	60.92	0.94	19.31	7.86	0.13	2.04	0.06	0.15	2.28	0.04	6.6	100.3
U-G	45.53	2.27	21.62	18.83	0.11	0.99	0.12	0.06	0.80	0.05	9.7	100.1
U-H	51.25	1.14	23.71	10.33	0.07	1.04	0.04	0.00	1.92	0.07	9.8	99.3
U-I	42.12	0.35	9.81	16.36	0.24	13.17	1.73	0.07	0.47	0.07	7.5	91.9
K-A	68.98	0.51	16.10	3.65	0.06	0.73	0.95	1.55	3.80	0.05	3.6	100.0
U-J	75.82	0.05	14.56	0.29	0.002	0.05	0.11	0.87	5.51	0.01	3.6	100.9

図4に各試料の締固め曲線(E-a法)を示す。泥質片岩風化土は最大乾燥密度 $\rho_{dmax}=1.73\sim 1.89\text{ g/cm}^3$ および最適含水比 $w_{opt}=11.0\sim 17.5\%$ であり、締固め特性としては悪くはなかったが、細粒分を含む塩基性片岩風化土および蛇紋岩風化土は最大乾燥密度が低く、最適含水比が高い。

6. 三郡変成岩における化学組成と工学的性質との相関

化学組成等の土の諸物性が工学的性質に与える影響としてここでは締固め特性を取り上げ、両者の相関性をみる。

図5(a)~(c)に最大乾燥密度と SiO_2 、 Al_2O_3 および Fe_2O_3 含有率の関係を示す。図5(a)から分かるように、三郡変成岩、花崗岩類の種類に関わらず、 SiO_2 含有率が増加するほど、最大乾燥密度が増加する傾向にある。このことから、同じ三郡変成岩でも、 SiO_2 すなわち石英が多く含まれる泥質片岩は締固め特性が良いといえる。また、逆に SiO_2 に乏しい超苦鉄質の変成岩である蛇紋岩については最大乾燥密度が低い。図5(c)から、 Fe_2O_3 含有率が増加するほど最大乾燥密度は減少しており、すなわちFeを多く含む苦鉄質の変成岩である塩基性片岩の締固め特性が悪いことを示している。

図6(a), (b)にそれぞれ最大乾燥密度と細粒分含有率および強熱減量の関係を示す。図6(a)より三郡変成岩、花崗岩類に関わらず、細粒分含有率60%を境に、それ以上の範囲で最大乾燥密度は減少傾向にある。また同様に、図6(b)より、強熱減量の増加に伴い最大乾燥密度は減少している。このことから、土の風化が締固め特性に影響している

ことが考えられる。

7. まとめ

山口県内を中心として15種類の三郡変成岩風化土の化学的・物理的性質および締固め特性を調べて以下の点が明らかになった。

- 1) 三郡変成岩風化土のうち泥質片岩風化土および比較のための花崗岩類の試料は SiO_2 に富む。蛇紋岩および塩基性片岩の風化土は逆に SiO_2 に乏しく、 MgO 、 Fe_2O_3 に富む。
- 2) 三郡変成岩風化土は比較的風化の進んだ土であり、細粒分を多く含む。とくに塩基性片岩および蛇紋岩の風化土に関してはその傾向が強い。
- 3) 三郡変成岩風化土のうち泥質片岩風化土は最大乾燥密度 $\rho_{dmax}=1.73\sim 1.89\text{ g/cm}^3$ および最適含水比 $w_{opt}=11.0\sim 17.5\%$ であり締固め特性とし

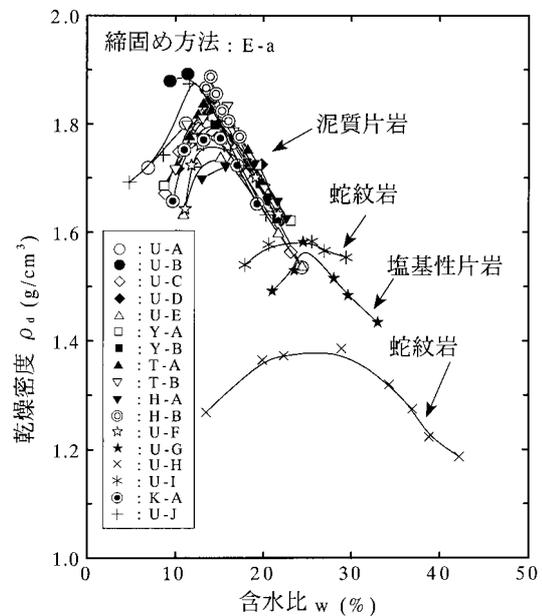


図4. 土試料の締固め曲線

表3(a). 突固め方法の種類

呼び名	ランマー 質量 (kg)	締固め エネルギー (kJ/m ²)	モールド 内径 (cm)	突き固め 層数	1層当たり の突き固め 回数
A	25	550	10	3	25
B	25	550	15	3	55
C	45	2500	10	5	25
D	45	2500	15	5	55
E	45	2500	15	3	92

表3(b). 試料の準備および使用方法の組合せ

組合せの 呼び名	試料の準備準備 および使用方法
a	乾燥法で繰返し法
b	乾燥法で比繰返し法
c	湿潤法で比繰返し法

ては悪くなかったが、細粒分を多く含む塩基性片岩風化土および蛇紋岩風化土は最大乾燥密度が低く最適含水比が高い。

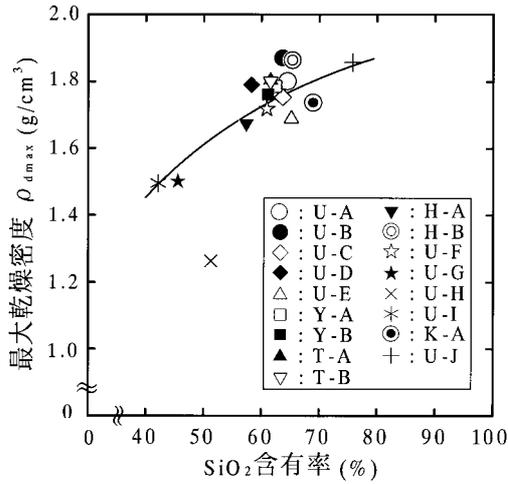


図 5(a). SiO₂と最大乾燥密度の関係

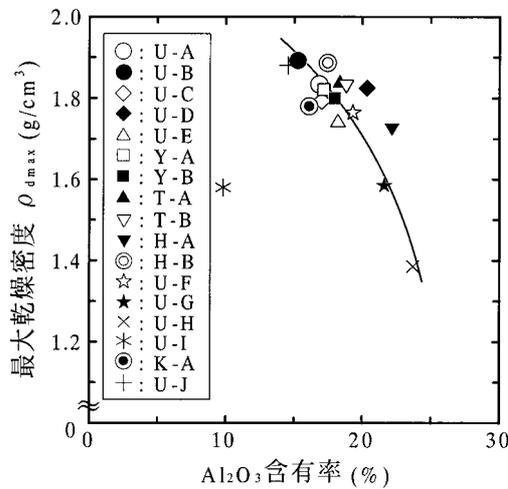


図 5(b). Al₂O₃と最大乾燥密度の関係

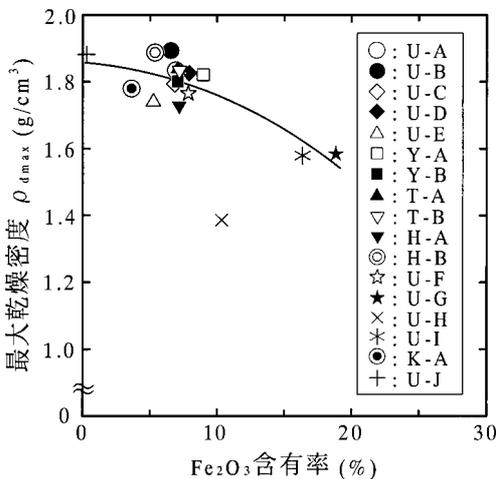


図 5(c). Fe₂O₃と最大乾燥密度の関係

- 4) SiO₂およびFe₂O₃の含有率の差異による三郡変成岩の締固め特性の違いが見られた。
- 5) 三郡変成岩における締固め特性は風化の影響を受けやすい。

謝辞 蛍光分析X線分析装置を用いた化学分析を行うにあたり多大な御協力を頂きました機器分析センターの永尾隆志助教授に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 山本哲朗・大原資生・西村祐二郎・瀬原洋一：山口県下の三郡変成岩からなる切土斜面に見られる豪雨崩壊の特徴，地盤工学会論文報告集，Vol.36, No.1, pp.123～132, 1996.
- 2) 山本哲朗・高本直邦・西村祐二郎・瀬原洋一：三郡変成帯における鋸状斜面崩壊，土と基礎，

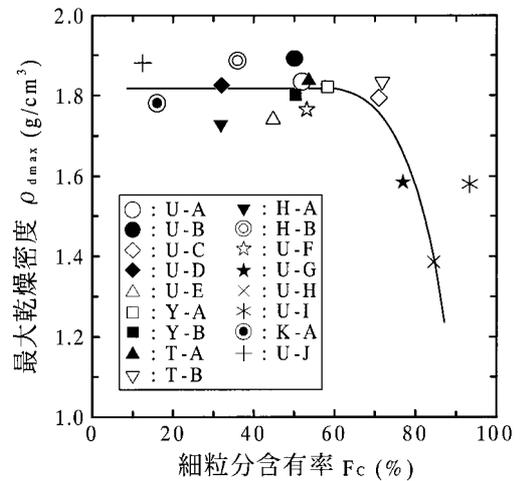


図 6(a). 細粒分含有率と最大乾燥密度の関係

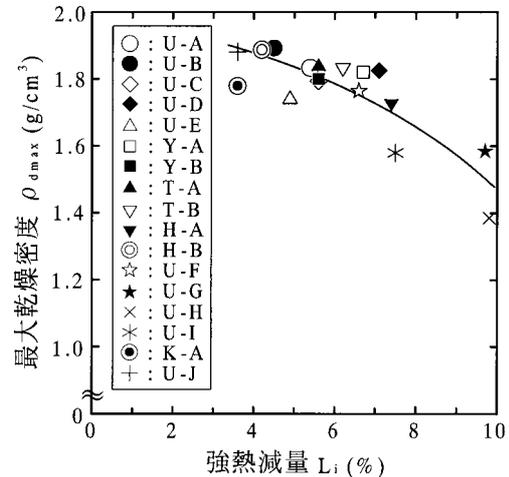


図 6(b). 強熱減量と最大乾燥密度の関係

- Vol.44, No.11, pp.9～12, 1996.
- 3) 山本哲朗, 鈴木素之, 宮内俊彦, 植野泰史, 三郡変成岩からなる切土斜面の豪雨時崩壊, 土と基礎, Vol.47, No.8, pp.29～31, 1997.
 - 4) 山本哲朗, 瀬原洋一, 中森克己, 森岡研三: 三郡変成帯に発生した地すべりの特徴と対策, 土と基礎, Vol.45, No.6, pp.17～19, 1997.
 - 5) 山本哲朗, 瀬原洋一, 中森克己, 森岡研三: 三郡変成帯で発生した地すべりについてー山口県宇部市の例ー, 地すべり, Vol.34, No.3, pp.41～50, 1997.
 - 6) 小林 健・北川俊昭・山本哲朗・上野孝弘: 三郡変成岩風化度を用いた盛土施工, 地盤と建設, vol.15, No.1, pp.75～79, 1997.
 - 7) 山口地学会編(代表編集西村祐二郎, 松里英男): 山口県の岩石図鑑, 第一学習社, pp.158～164, 1991.
 - 8) 地盤工学会編: 土質試験の方法と解説(第一回改訂版), pp.51～108.
 - 9) 地盤工学会編: 土質試験の方法と解説(第一回改訂版), pp.252～265.

◇研究報告◇

南部九州に分布する玄武岩の 島弧横断方向の化学組成変化

永尾隆志*・長谷義隆**

Across-arc chemical variations in the basalts distributed in Southern Kyushu

Takashi Nagao* and Yoshitaka Hase**

In Southern Kyushu, the basalts which erupted at about 1Ma are distributed in across arc direction. From the volcanic front to the back-arc, these basalts vary from island-arc basalt through within-plate alkali basalt and within-plate tholeiite to island-arc basalt. This is not common in many island arcs and means that magma generation processes across in Southern Kyushu cannot be explained by the partial melting of the metasomatized mantle wedge source.

1. はじめに

火山弧の伸長方向に直交する向きに、火山岩の化学組成が系統的に変化することは、よく知られている^{1), 2)}。この事実、沈み込み帯のマグマの成因モデルの重要な束縛条件とされ、島弧横断方向の化学組成の系統的变化は、マグマの分離深度の違い、それぞれの火山弧下で脱水分解する鉱物の違いによって引き起こされると考えられている³⁾など。

南部九州の後期新生代の火山岩類分布地域は、

四万十層群に隔てられて、肥薩、北薩、南薩火山区として区分されている⁴⁾。これらの火山区は主に安山岩から構成されているが、玄武岩類も分布している。肥薩火山区では、ステージ1(7.6 – 2.5Ma)とステージ3(2.0 – 0.4Ma)に島弧の特徴をもつ玄武岩が活動し⁵⁾、特にステージ1では玄武岩およびその分化岩が大量に存在する。北薩火山区には、いわゆる川内玄武岩類^{6), 7)}と火山フロントを構成する玄武岩が分布している。南薩火山区では、火山フロントを構成する玄武岩のみが分布

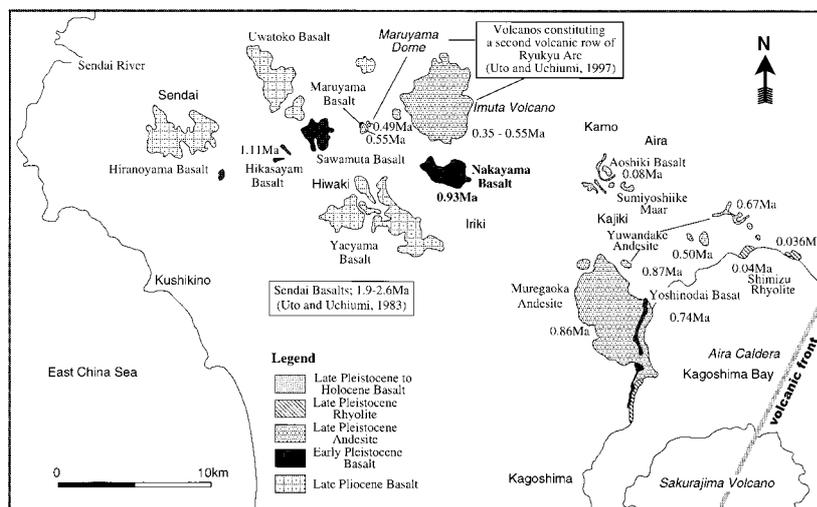


図1. 北薩火山区の玄武岩の分布。年代は松本・藤井²⁷⁾、周藤ほか^{28), 29)}、宇都・内海^{11), 19)}、内海・宇都¹⁰⁾、永尾ほか⁹⁾による。

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

** 熊本大学理学部地球科学教室 Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Kumamoto University

している。

さて、北薩火山区の川内地域には、小規模な台地を形成する玄武岩質溶岩類が散在しており川内玄武岩類と呼ばれている⁶⁾。宇都⁷⁾、宇都ほか⁸⁾や永尾ほか⁹⁾によれば、川内玄武岩類は、活動時期によって2 Ma前後と1 Ma前後の2つのグループに区別されることが明らかになった。またそれぞれのグループの玄武岩は、現在の火山フロントにほぼ直交して列状に分布している(図1)。さらに、現在の火山フロント近くにも0.74Maの玄武岩¹⁰⁾が分布しており1 Ma前後の南部九州の島弧横断方向の玄武岩の化学組成変化を検討することができる。このことは、南部九州の新生代マグマティズムやマグマプロセスを考える際、重要な情報となる。

2. 1 Ma 前後の玄武岩の分布と化学組成の特徴

1 Ma 前後の玄武岩は、火山フロントから背弧側にむかって、吉野台玄武岩、中山玄武岩、丸山玄武岩、沢牟田玄武岩、日笠山玄武岩が分布している^{10), 11), 8), 9)}。

これらの玄武岩を、山口大学機器分析センターの蛍光X線分析装置で分析した。分析法は、角縁ほか¹²⁾、永尾ほか¹³⁾に詳しい。中山玄武岩(NK01)、丸山玄武岩(HOKU8)の化学組成は、Shinjo et al.¹⁴⁾によっても報告されている。また、吉野台玄武岩はShinjo et al.¹⁴⁾によった。その結果をSiO₂-

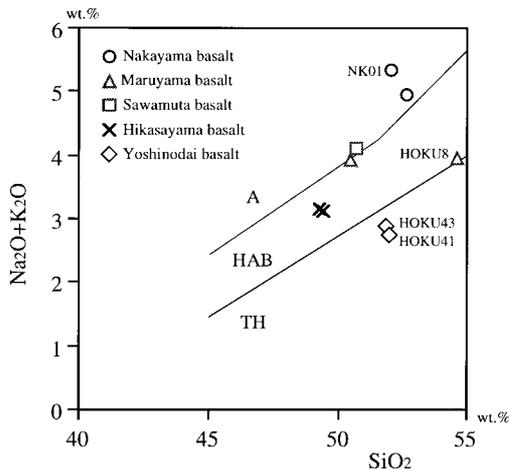


図2. SiO₂-Na₂O+K₂O図。TH; ソレライト系列, HAB; 高アルミナ玄武岩系列 A; アルカリ系列, 境界はKuno^{1), 15)}による。NK01, HOKU8, HOKU41, HOKU43はShinjo et al.¹⁴⁾の分析値。

Na₂O+K₂O図^{1), 15)}(図2)に示した。吉野台玄武岩は、ソレライト系列、日笠山玄武岩と丸山玄武岩は、高アルミナ玄武岩系列、沢牟田玄武岩と中山玄武岩はアルカリ系列に属する。また、マグマのテクトニックな場を推定するMeschede¹⁶⁾の2Nb-Zr/4-Y区分図(図3)では、吉野台玄武岩はN-MORB(中央海嶺玄武岩)+VAB(火山弧玄武岩)、中山玄武岩はWPA(プレート内アルカリ玄武岩)、丸山玄武岩は、筆者らが分析したサン

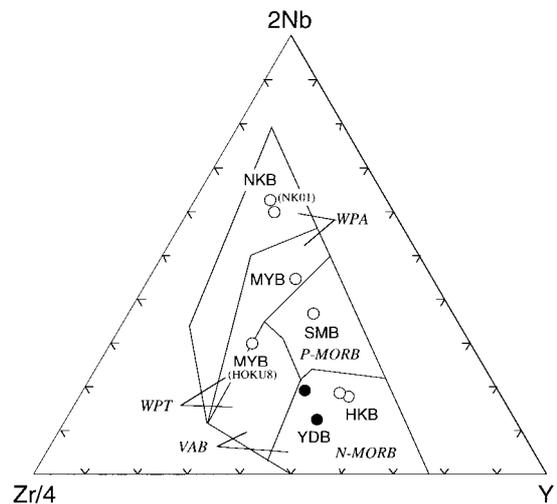


図3. Nb-Zr-Y区分図¹⁶⁾。NKB, 中山玄武岩; MYB, 丸山玄武岩; SMB, 沢牟田玄武岩; HKB, 日笠山玄武岩; YDB, 吉野台玄武岩。NK01(中山玄武岩), HOKU8(丸山玄武岩), YDB(吉野台玄武岩)は, Shinjo et al.¹⁴⁾による。

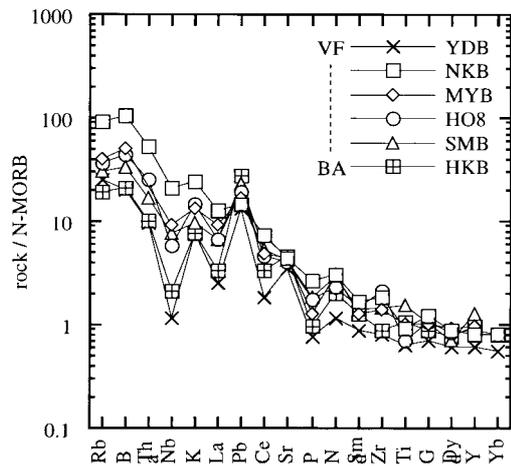


図4. N-MORBで規格化¹⁷⁾した微量元素のパターン。ラベルは図3と同じ。ただしHO8はHOKU8。VFは火山フロント, BAは背弧を意味する。Nbの負の異常は、火山フロントのYDBが最も大きく、次に背弧のHKBが大きい。NKBから灰弧側に向かってNbの負の異常はだんだん大きくなっていく。

プルはWPT（プレート内ソレアイト）+WPA, Shinjo et al.¹⁴⁾のHOKU8は、WPT+VAB, 沢牟田玄武はP-MORB（プルーム型MORB）、日笠山玄武岩はVAB+N-MORBの領域にプロットされる。つまり海溝側から背弧側に向かって島弧玄武岩、プレート内アルカリ玄武岩、さらに背弧側にむかって次第に島弧的な特徴が強くなるという、特異な組成変化が明らかになった。ちなみに、火山フロントの吉野台玄武岩は、最も背弧側の日笠山玄武岩と同じN-MORB+VABの領域にプロットされる。また、Shinjo et al.¹⁴⁾の丸山玄武岩(HOKU41)を除き、ほぼ一直線上にプロットされる。

N-MORB規格化パターン¹⁷⁾（図4）では、Nbの負の異常は、火山フロントの吉野台玄武岩が最も大きい。中山玄武岩はNbの負の異常の程度は小さく、背弧側に向かってNbの負の異常はだんだん大きくなっていく。つまり、火山フロント側と背弧側に島弧的な特徴を強く示す玄武岩が存在し、その中間に、アルカリ玄武岩や中間型玄武岩が存在することになる。なお、Pearce¹⁸⁾のN-MORB規格化値を用いると日笠山玄武岩以外はNbの負の異常は認められない。

3. 島弧横断方向の特異な化学組成変化の原因

宇都・内海¹⁹⁾は、中山玄武岩の北～北西部に位置する藪牟田火山や丸山溶岩円頂丘が、0.35 – 0.5Ma頃に第四紀火山フロントから約30kmの地点で活動し、この地点の和達–ベニオフ帯の深さが150 – 160km²⁰⁾であり、巽²¹⁾が指摘する沈み込み帯第2列目（背弧側）火山列直下のスラブ深度は、173 ± 12kmであるという条件を満たしていると考えている。丸山玄武岩と丸山溶岩円頂丘は、同じ地域に分布しているが、宇都・内海¹⁹⁾は、溶岩円頂丘と玄武岩の上下関係は不明としている。丸山玄武岩は、前期更新世山之口層を覆っている¹⁹⁾ので、その活動時期は少なくとも前期更新世以降であると考えられる。また、丸山玄武岩の化学組成の特徴から考えると、これらの玄武岩のマグマソースは、沈み込み成分の影響を受けていないか、小さいと考えられ、丸山溶岩円頂丘との上下関係は重要である。また、清水ら²²⁾は、震源分布

から、九州南部では、フィリピン海プレートの沈み込みは50km以深でかなり高角であるが、断面形状はゆるやかなS字を描いているように見え九州西部まで達していないと述べている。彼らの断面図から読みとると平均的な沈み込みの角度は約60°であり、藪牟田火山や丸山溶岩円頂丘の下には、沈み込むスラブは存在しないようにも見える。0.93Maの中山玄武岩や1.11Maの日笠山玄武岩が活動した時期の、火山フロントの位置やフィリピン海プレートの沈み込み角度についてはわからないが、0.86Maの牟礼ヶ岡安山岩や0.74Maの吉野台玄武岩¹⁰⁾が火山フロントを形成していたと考えられると、当時の火山フロントは、現在の火山フロントから約12km背弧側に存在していたことになる。

さて、すでにのべたように、中山玄武岩はプレート内アルカリ玄武岩であり、沈み込み帯のマグマ活動とは考えられない。さらに、ほぼ同じ時期に活動した1 Ma前後の玄武岩は、中山玄武岩から背弧側に向かって、島弧火山岩の特徴が強まる。また、最も背弧側の日笠山玄武岩と当時の火山フロントを形成していた吉野台玄武岩の化学的特徴は類似している。これらのことは、一般的な島弧横断方向の玄武岩の化学組成変化の特徴と異なっており^{2), 21)}など、少なくとも中山玄武岩とそれより背弧側の玄武岩は、沈み込み帯のマグマティズムの枠組みとは異なったマグマプロセスを考えなければならぬ。

Nakada and Yokose²³⁾は、2 – 1Maの川内玄武岩と0.5 – 0Maの鹿児島グラーベンの東側の米丸、住吉玄武岩の時空分布は、マンテル対流によって束縛されており、玄武岩の組成変化は部分融解度の増加やエンリッチソースに対するディプリートソースの交代によると解釈している。マンテルウエッジの交代は西側の深部からはじまり、東側の浅部に拡がっていった。すなわち、南西九州の火山活動は、沈み込むスラブの脱水によって支配されているのではなく、背弧側からマンテルウエッジへのマンテル流によって支配されていると考えている。同様に、Shinjo et al.¹⁴⁾は、背弧側にプレート内アルカリ玄武岩である中山玄武岩が存在するので、そこにはスラブの先端は存在しなかったと考え、このアルカリ玄武岩の存在や火山

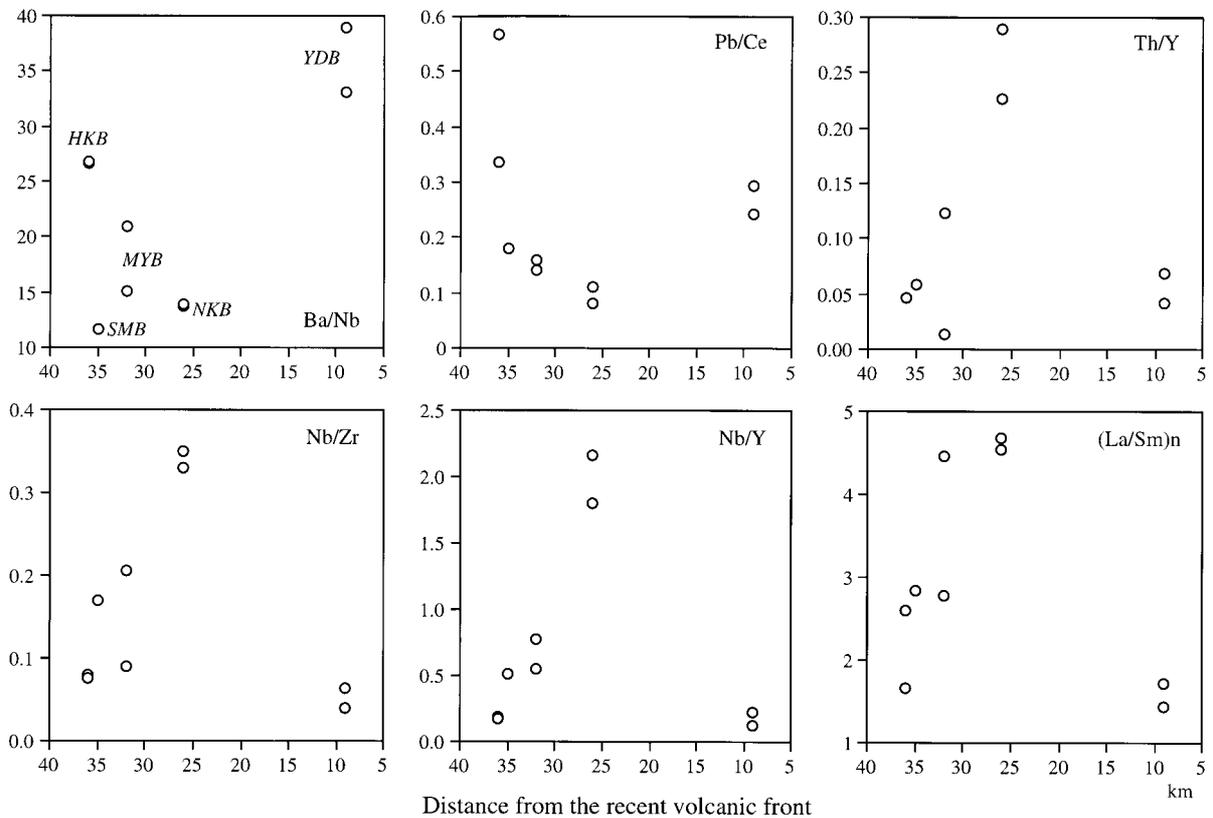


図5. 現在の火山フロントからの距離と玄武岩の化学組成（元素比）の関係。ラベルは図3と同じ。

フロント下のスラブの屈曲は、南部九州のマントルウエッジの中に、Indian-MORBに似たアセノスフェアの流入と関係があると考えた。また、北西九州の上昇帯からのアセノスフェアの流れが、沈み込むスラブを押し、上位のリソスフェアの底で引きずり力を生み出し、それがスラブの屈曲と引張的な地殻の回転を引き起こしたと考えた。Shinjo et al.¹⁴⁾は、中山玄武岩(NK-01)は、LILEとPbのわずかなエンリッチメントを除いて、微量元素とSr-Nd-Pb同位体組成は、北西九州のプレート内玄武岩と似ていると述べている。

1Ma前後に活動した玄武岩の、現在の火山フロントからの距離と化学組成（元素比）の関係を検討した（図5）。火山フロントに分布する吉野台玄武岩は、島弧玄武岩の特徴を示しているがそれより背弧側の中山玄武岩は、プレート内アルカリ玄武岩でさらに背弧側に向かってより島弧的な特徴が強まっていく。Ba/Nb比は沈み込むスラブからマントルウエッジに供給されるフルイドの程度を、またPb/Ce, Th/Y比は、沈み込む堆積物の

寄与の程度を示すと考えられているが、Ba/Nb, Pb/Ce比は、火山フロントの吉野台玄武岩で高く、中山玄武岩で最も低く背弧側に向かって高くなっていく。また、Th/Y比は、吉野台玄武岩で低く、中山玄武岩が最も高く背弧側に向かって低くなる。なお、Pbは沈み込む堆積物よりもフルイドによって運ばれるという議論もある²⁴⁾。また、マントルのエンリッチメントの程度を示すと考えられているNb/Zr, Nb/Y, (La/Sm)_n比は、フロントの吉野台玄武岩で低く、中山玄武岩から背弧側に向かって低くなる。このような北薩火山区の1Ma前後の玄武岩の島弧横断方向の化学組成の変化は、一般的な沈み込み帯の玄武岩の示す特徴とは異なっている²¹⁾。

Shinjo et al.¹⁴⁾は、背弧側にプレート内アルカリ玄武岩である中山玄武岩が存在するので、そこにはスラブの先端は存在しなかったと考えた。つまり、中山玄武岩よりも背弧側に分布する島弧的な特徴をもつ玄武岩は、沈み込み帯玄武岩とは異なったプロセスで生成されたと考えなければなら

を意味している。したがって、(1)の島弧的な特徴をもつ日笠山玄武岩以外を同じマグマソース（アセノスフェア）の部分融解の程度の違いによって説明するのは簡単ではない。より複雑なマグマプロセスを考える必要がある。(2)については、マグマソースの不均質の原因を検討しなければならない。中山玄武岩はアセノスフェアの部分融解で生成されたと考えられるので、ここでの検討には加えない。簡単のために、ほかの玄武岩のマグマソースはふたつの端成分どうしの混合によって作られたと考える。そうするとDMMとPhの混合しかない。しかも、その混合の程度はPhが10%以下でよい。それぞれの玄武岩は、DMMとPhの異なった程度の混合によってできたマグマソースの部分融解で説明することが可能である。(3)のモデルは次のように考えるとことができる。中山玄武岩マグマと、どの端成分を混合させても、ほかの玄武岩の化学組成を説明することはできない。そこで、マグマソースの組成を変化させ、それと中山玄武岩マグマを反応させることによって、多様な組成の玄武岩をつくることを考えた。説明可能なソースはDMMとRyの混合、あるいは、DMMとSssの混合で作ったソースである。さらに、DMMとRyあるいはSssの混合比、また作られたソースと中山玄武岩の反応の程度を考えると、DMMとRyの混合が現実的である。つまり、中山玄武岩マグマと Ry_{10} (DMM:Ry=90:10), Ry_1 (DMM:Ry=99:1)の混合線の間、ほかの玄武岩の組成が収まってしまい(3)のモデルが説明可能である。

どのモデルが、最も観察事実を説明できるかさらに検討が必要である。

謝辞 山口大学の沢井長雄氏、佐賀大学の角縁進氏には、岩石薄片を作成していただいた。厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 1) Kuno, H. (1966); Lateral variation of basalt magma type across continental margins and island arcs. Bull. Vol., 29, 195-222.
- 2) Gill, J.B.(1981); Orogenic Andesites and Plate Tectonics. pp 390. Springer-Verlag, New York.
- 3) Tatsumi, Y, (1989); Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones. Jour. Geophys. Res., 94, 4697-4707.
- 4) 山本 敬(1960); 肥薩火山区の火山地質学的並びに岩石学的研究. pp90, 九工大地質研究室.
- 5) 永尾隆志, 長谷義隆, 長峰 智, 阪口和之, 角縁 進(1999); 不均質なマグマソースから生成された後期中新世~中期更新世の肥薩火山岩類—火山岩の分布と化学組成の時空変からの証拠—. 岩鉱, 94, 461-481.
- 6) 太田良平(1971); 川内地域の地域. 地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, pp28.
- 7) 宇都浩三(1980); 南九州川内玄武岩類の岩石学. 火山, 25, 289-290.
- 8) 宇都浩三, 阪口圭一, 寺岡易司, 奥村公男, 駒澤正夫(1997); 20万分の1地質図「鹿児島」, 地質調査所.
- 9) 永尾隆志, 長谷義隆, 梅田浩司, 投稿中, 岩石鉱物科学.
- 10) 内海 茂, 宇都浩三(1997); 20万分の1地質図幅「鹿児島」北西部の年代未詳火山岩のK-Ar年代. 地調月報, 48, 107-112.
- 11) 宇都浩三, 内海 茂(1983); 南部九州川内玄武岩類のK-Ar年代. 火山, 28, 204.
- 12) 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.
- 13) 永尾隆志, 長谷義隆, 長峰 智, 角縁 進, 阪口和之(1998); 南部九州, 肥薩火山岩類のマグマの成因に寄与した“堆積物成分”について—Rh/WデュアルX線管球を用いた低希釈率ガラスビード法による岩石の主成分, 微量成分および希土類元素分析の例. 理学電機ジャーナル, 29, 34-46.
- 14) Shinjo, R., Woodhead, J.D. and Hergt, J.M. (2000); Geochemical variation within the northern Ryukyu Arc: magma source

- compositions and geodynamic implications. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 140, 263-282.
- 15) Kuno, H.(1968); Differentiation of basalt magmas, *Basalts* (H.H.Hess and A. Poldervaart eds.), New York, 623-688.
- 16) Meschede, M. (1986); A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chem. Geol.*, 56, 207-218.
- 17) Sun, S-S. and McDonough, W.F. (1989); Chemical and isotopic systematics of ocean basalts: implications for mantle composition and processes. *In* *Magmatism in the Ocean Basins* (Saunders, A.D. and Norry, M.J. eds.). Blackwell Scientific Publ., London, UK. 313-345.
- 18) Pearce, J.A. (1983); Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. 230-249. *In* (Hawkesworth, C.J. and Norry, M.J. Eds.), *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*. Shiva, Nantwich.
- 19) 宇都浩三, 内海 茂(1997); 鹿児島県樋脇町丸山溶岩円頂丘のK-Ar年代: 琉球弧第2列目の第四紀火山. *火山*, 42, 299-302.
- 20) 石原和彦, 吉田明夫(1992); 九州下フィリピン海スラブの形状と地震活動. *地震* 2, 45, 45-51.
- 21) 巽 好幸(1995); 沈み込み帯のマグマ学—全マントルダイナミクスに向けて. pp159. 東京大学出版会, 東京.
- 22) 清水 洋, 馬越孝道, 松尾紉道(1996); 九州西部の微小地震活動とS波偏光異方性. *月刊地球*, 17, 402-405.
- 23) Nakada, S. and Yokose, H. (1998); Pliocene-Pleistocene Volcanism in Sendai Area, southern Kyushu, Japan: Implication for the Opening of Okinawa Trough. *AGI*.
- 24) Kogiso, T., Tatsumi, Y. and Nakano, S. (1997); Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 148, 193-205.
- 25) Borg, L.E., Clyne, M.A. and Bullen, T.D. (1997); The variable role of slab-derived fluids in the generation of a suite of primitive calc-alkaline lavas from the southernmost Cascades, California. *Can. Mineral.*, 35, 425-452.
- 26) Plank, T. and Langmuir, C.H. (1998); The chemical composition of subducting sediment and its consequence for the crust and mantle. *Chem. Geol.*, 145, 325-394.
- 27) 松本哲一, 藤井紀之(1989); 鹿児島県蘭牟田火山のK-Ar年代—入来カオリン鉱床の生成時期と関連して—. *岩鉱*, 84, 398-402.
- 28) 周藤正史, 石原和弘, 巽 好幸(2000); 始良カルデラ地域の先カルデラ火山活動史—カルデラ北縁部加治木, 国分地域及び南縁部牛根地域の溶岩流試料のK-Ar年代測定—. *火山*, 45, 1-12.
- 29) 周藤正史, 宇都浩三, 味喜大介, 石原和弘(2001); 始良カルデラ周辺部の火山活動の時間空間変遷. *日本火山学会講演予稿集 2001年度秋季大会*, 3.

高速液体クロマト質量分析計

1. 装置の概要

機種：Waters社製 高速液体クロマト質量分析計 (LC-MS Integrity System)

システム一覧：サーマビームMS検出器，2690セパレーションモジュール (カラムバイパスモジュール内蔵)，996フォトダイオードアレイ検出器，溶媒トレイ，バキュームポンプ (2台)，ミネリアムクロマトグラフィーマネージャー (PC)，プリンター，キャリアーガス (ヘリウム)

分析の全体像：

1) HPLC分析システム

サンプルの注入とクロマトグラフィー分離

2) サーマビームLC-MSインターフェース

ネブライゼーション及び脱溶媒，モメンタム分離

3) イオナイザー

エバポレーションとイオン化

4) 四重極マスフィルター

マスソーティング

5) イオン検出器

イオン検出

6) データー解析システム

データー解析

7) プリンター

解析結果，及びマススペクトルの印刷

2. 装置の原理

Waters Integrity Systemは，HPLCシステム専用が開発され，液体クロマトグラフィー (LC) と

マススペクトル (MS) 検出器を組み合わせたベンチトップ型のLC-MSシステムである。LCより分離された試料中の分子は，サーマビームMS検出器 (TMD) 内で気化されたのち，イオン化 (電子衝撃：70eV) される。この時，イオン化によって生成した1価の正電荷イオン (分子イオン，フラグメントイオン) が検出される。生成したイオンは，質量/電荷比 (m/z) にしたがって分離される (本システムではm/z 10-1000の範囲を検出)。イオンの分布パターンはマススペクトルと呼ばれ化合物に固有のため，化合物の同定に使用できる。

3. 試料および得られる情報

試料：有機化合物 (有機金属化合物も含む)

得られる情報：分子量 (分子イオンピークが観測される場合)，特定の原子や置換基の有無 (例えばハロゲン原子等)

4. 利用に関する注意

機器分析センターに利用申請書を提出すること。

5. 運用責任者等

運用責任者：理学部 化学・地球科学科 村藤 俊宏 (内線5738)，機器分析センター事務室 (内線5773)

6. 利用料金

消耗品の実費と保守に関わる経費の一部を負担してもらいがある。

◇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た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たときは、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け出るものとする。

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◇

機器分析センター運営委員会

(平成13年度)

機器分析センター	センター長	増山 博行
機器分析センター	助教授	永尾 隆志
人文学部	教授	近藤 喬一
教育学部	教授	村上 清文
経済学部	教授	立山 紘毅
理学部	教授	岩尾 康宏
医学部	教授	中村 和行
工学部	教授	長岡 勉
農学部	助教授	内海 俊彦
医学部附属病院	助教授	田中 経彦
研究開発部門担当	教授	長谷部勝彦
人文学部・理学部	事務長	柳 洋二

◇ニュース◇

「YU-CIA セミナー（山口大学機器分析センター研究開発部門講演会）」報告

3月1日、午後1時より大学会館会議室で標記の会議が開かれました。昨年度から設置された研究開発部門の研究成果発表会として行われ、物理学講座、化学講座の教官・院生・学生を中心に約50人の出席者がありました。

セミナーは増山博行センター長の挨拶ではじまり、4つの講演が行われました。

1. 「高圧下の単結晶X線回折測定および解析技術の開発と適用」
……………朝日 孝尚, 長谷部勝彦
2. 「循環型社会に対応したゲル吸着法の開発」
……………田頭 昭二
3. 「ゲル吸着法によるニッケル, 銅等の分離・回収法の研究」
……………中井 隆行, 田頭 昭二, 村上 良子
4. 「非交互共役複素環を含む配位子の合成研究」
……………阿部憲孝

1.の講演は、通常の実験室レベルでダイヤモンドアンビルを用いた高圧単結晶X線回折技術を開発したこと、また低温での測定や解析の例について紹介されました。2.3.4の講演は、循環型社会の一端を担う廃棄物から資源回収や有害物質除去の研究成果について、詳しい報告が行われました。

このセミナーは機器分析センターとしては、初めての試みでしたが、今後は、研究開発部門の報告だけではなく、学際的な講演会も企画したいと思っています。



センター長
挨拶



講演 1 (長谷部氏)



講演 2 (田頭氏)



講演 3 (中井氏)



講演 4 (阿部氏)

山口県立山口博物館と共催でテーマ展「山口の火山」を開催

山口大学機器分析センターと山口県立山口博物館が標記のテーマ展を、以下の要領で開催します。大学と地方公共団体が協力して、最新の研究成果をわかりやすく説明し、生涯学習や学校週休2日制によってできた時間を自然に親しみ郷土の生い立ちを学んでいただく場として活用されるよう企画しました。

1 趣 旨 「火山」と呼ばれるにはある条件を満たすことが必要です。その条件は、噴火が160万年よりも新しい時代におこったということです。この決まりによると山口県には約70の火山があります。これらの火山は、噴火の様式やマグマのでき方によって2つのグループ、阿武単成火山群と青野火山群に分けられます。特に阿武単成火山群は、おもな活動が70万年～約8800年前におこった日本でも最も若い火山群のひとつです。さて、現在、「活火山」は気象庁によって「過去2000年間に噴火した火山、または、現在、噴気活動の活発な火山」と決められています。しかし、世界には数千年～数万年年ごとに噴火を繰り返す火山があることが知られており、気象庁と噴火予知連絡会は世界の基準にあわせて「活火山は、過去1万年間に噴火した火山、または、現在、噴気活動の活発な火山」と基準を変える準備をしています。新しい基準によると阿武単成火山群には「活火山」が存在することになります。また、阿武単成火山群と青野火山群は、数kmしか離れていないにもかかわらず、マグマのでき方や噴火の様子が全く異なっています。今回のテーマ展では、このような興味深い火山群のでき方、ここでしか見れない火山地形などを紹介し、あわせてマグマの活動の歴史を、数億年前までさかのぼることによって、山口県の大地の生い立ちを探ります。

- 2 **主 催** 山口県立山口博物館
山口大学機器分析センター
- 3 **後 援** 日本火山学会
- 4 **会 期** 平成14年4月25日（木）
～6月2日（日）（月曜・祝日休館）
- 5 **会 場** 山口県立山口博物館 常設展示室3階
- 6 **観覧料** 常設展観覧料に含む
（大人120円 高大生80円 小中生50円）
- 7 **展示構成**
 - (1)火山とは？
 - (2)山口の火山
 - (3)火山が作った山口の大地
- 8 **関連行事（テーマ展開催中のイベント）**
 - (1)サイエンストーク（第1回）「山口の火山・世界の火山」
山口大学機器分析センター・永尾隆志
5月12日（日）山口博物館別館 午後1時から
 - (2)サイエンスツアー「山口の火山をみようーオープンエア・ミュージアム」
山口大学機器分析センター・永尾隆志
5月19日（バス見学会 午前9時博物館集合）
 - (3)サイエンストーク（第2回）「火山が作った山口の大地」
山口大学機器分析センター・永尾隆志
5月26日（日）山口博物館別館 午後1時から

◇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)	
	(E-mail)			
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13年

- 4月 2日 技術補佐員（今川拓昌氏）の採用
- 4月18日 センター機器運用部会（センター講習室）
- 4月23日 第21回センター運営委員会（TV会議室）
- 4月25日 X線装置利用者講習会（受講者：45名）
- 4月26日 電子スピン共鳴装置 搬入
- 5月 9日 電子スピン共鳴装置 搬入（その2）
- 5月10日 依頼分析：フマキラー
- 5月16日 放射線安全管理委員会（TV会議室）
- 6月 7日 山口大学放射線障害予防のための教育訓練（大学会館）3名出席
- 6月17日 オープンエアミュージアム「山口の火山をたずねて」山口博物館主催（永尾）
- 7月19日 センター機器運用部会（センター講習室）
- 7月23日 第22回センター運営委員会（TV会議室）
- 8月28日 ハノイ農業大学 学長 施設見学
- 9月13～14日 第38回分析化学講習会（今川出席）
- 9月14日 山口大学技術系職員等研修（森福）
- 10月 第23回機器分析センター運営委員会（持ち回り）
- 10月27日 技術相談：宇部興産
- 11月12日 放射線安全管理委員会（TV会議室）
- 11月12日 理学部改修工事業者による事故停電 14:00～13日 18:40
- 11月14日 全国国立大学機器・分析センター会議（永尾・埼玉大学）
- 11月16日 分析相談会：工学部社会建設工学科 吉本
- 11月20日 技術相談：宇部興産
- 11月20日 山口大学接遇研修（森福）
- 11月21日 機器分析センター運用部会
- 11月21日 山口大学接遇研修（今川）
- 11月28日 第24回機器分析センター運営委員会
- 11月29日 九州・山口地区 機器分析センター会議（増山・琉球大学）
- 12月10日 岡山大学機器分析センター施設見学（森福）
- 12月18日 電子スピン共鳴装置利用者講習会
- 1月25日 山口県立山口博物館テーマ展「山口の火山」について打合せ（共催）
- 1月30日 第25回機器分析センター運営委員会
- 2月20日 山口大学・タイ5大学 第1回国際大学セミナー参加者の施設見学
- 2月22日 人事院中国事務局から業務見学
- 2月28日 高岡短期大学から施設見学

◇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
技術補佐員 今川 拓昌

研究開発部門担当

○高圧下のX線回折強度の測定および解析技術の確立と誘電体の構造相転移の物理的機構解明への適用

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 理工学研究科自然情報科学専攻 博士課程後期3年

○環境型社会に対応したゲル吸着法による環境有害金属の分離・回収法の研究

田頭 昭二 理学部化学・地球科学科 教授
阿部 憲孝 理学部化学・地球科学科 教授
村上 良子 理学部化学・地球科学科 助手

