

The background of the cover is a blue-tinted image of a microchip or circuit board. Overlaid on this are white geometric shapes: a grid of lines, several overlapping circles, and a large square with a smaller square inside it. The text is centered in the middle of the page.

山口大学 機器分析センター報告

Report of Center of Instrumental Analysis
Yamaguchi University

2000年3月 第8号

No.8 March 2000

目 次

まえがき	
機器分析センターセンターこの一年	増山 博行1
ソフトウェア開発	
動的構造解析装置DIP3000の画像データ処理プログラムIPDA	吉田 孝2
研究報告	
界面活性剤ゲル抽出法を用いる金と銅の分離回収	
村上 良子・津森 美保・佐々木義明・田頭 昭二	...10
混合融剤（A12）を使用した岩石の蛍光X線分析	
梅本 研吾・今岡 照喜・山崎 徹・大和田正明	...16
長崎県西彼杵半島南部の高Mg安山岩と玄武岩	
白木 敬一・宮本 光隆・松尾 弘昭・植木 有子	
東 高照・永尾 隆志・松本 隼夫・田島 俊彦	...24
熊本県天草下島玄武岩の微量元素，希土類元素組成，Sr, Nd同位体比の特徴	
永尾 隆志・角縁 進・藤林 紀枝・長谷 義隆	
長峰 智38
機器利用の手引き	
分子細胞情報解析システム44
全自動元素分析装置45
走査型電子顕微鏡46
規則	
山口大学機器分析センター規則47
山口大学学内共同教育研究施設管理委員会規則48
山口大学機器分析センター運営委員会規則49
山口大学機器分析センター機器運用部会について49
山口大学機器分析センター利用細則50
委員会委員	
山口大学機器分析センター管理委員会委員52
山口大学機器分析センター運営委員会委員52
センター日誌53

まえがき

機器分析センターこの一年

機器分析センター長 増山博行

ミレニアムの年を迎え、本センターは発足後まる8年を経過しました。この一年間に新規に設置された機器はありませんが、前年度末に導入された核磁気共鳴装置などが本格的に稼働しております。

この間、第3回国立大学機器・分析センター会議が9月に筑波大学で、第2回九州・山口地区機器分析センター会議が12月に熊本大学で開催されました。インターネットを利用した相互連絡体制(分析技術等の交流)、および大学間の相互利用が議論されています。またセンター運営経費の捻出は何処でも話題となっており、今回、分析料の科研費による支払いが可能であるとの見解が文部省によって示されました。

国立大学を巡っては、定員削減や行政法人化問題など、近未来に対応せざるをえない難問が山積しております。恒常的予算や人員の現状からの低減と重点的配分・配置の時代を迎えています。大学における研究とは何なのか、長い視点で見て、どういう研究体制であるべきかは、もっと慎重な議論が必要であるとも思われます。いずれにせよ、大型機器はセンターで保守管理し、高い稼働率で利用し、教育研究に効率的に使用することが求められています。さらに、学部・学科・講座に設置の機器も可能なものは共同利用をはかる、既存の機器の設置・使用状況を踏まえて新規要求する、という考え方になりつつあります。

このような状況を踏まえ、機器分析センターに学長裁量経費が配分され、全学の大型機器(導入価格が500万円以上の機器全て)の一覧を作成することとなりました。備品台帳をもとに各装置の管理者にお願いして、装置の性能・使用目的・共同利用の状況等の調査を行いました。調査には半年以上を要しましたが、このたび印刷のはこびとなりましたことは、学内の皆様のご理解・ご協力のおかげであり、お礼申し上げます。なお、冊子

以外に、CD-ROMでの提供と、ホームページでの公開を行います。センターのホームページには既に試供版が掲示してあります。

さて、上述のような情勢のもとでは、センターの予算と人員に抜本的な改善が図られる見通しは当面ありません。一方、センターの機能をより一層高めておかなければ、今後の見通しはますます暗くなります。そこで、文部省からの予算措置を伴わない学内措置により、センター研究開発部門を設置し、運営の高度化を図ることいたしました。この部門は学内教官が併任として担当し、センター職員や機器運用責任者と協力して、(1)センター機器の保守管理、(2)共同利用の推進、(3)機器分析にかかる研究や装置の改良、を分担します。同時に、センター機器を有効に利用し、研究成果をあげることが期待されています。この部門の設置を盛り込んだセンター規則の改正は12年4月から適用されます。

なお、この4月からの副学長制の導入を機に、地域共同研究開発センター、遺伝子実験施設、および本センターの3省令施設の管理体制の効率化と相互の連関を高めるため、管理委員会が1本化されることになりました。運営委員会以下の体制は変更はありません。また、センター設立の経緯で制限されていたセンター独自の特別設備等の概算要求が、運営委員会、管理委員会を経てセンター独自でも行えることとなりました。これにより学部の枠を越えて大型機器の共同利用が進み、研究成果があがることを期待いたします。

はからずも、第5期目のセンター長を務める予定となりました。センター設置機器の共同利用をより一層促進するため、今後、利用規程の見直しを含めた検討を始めたいと考えております。センター運営への提言や忌憚のないご意見をお寄せ下さい。

動的構造解析装置DIP3000 の画像データ 処理プログラムIPDA

吉田 孝*

Data processing program IPDA for image data of DIP3000

Takashi Yoshida *

1. はじめに

X線を使用して物を見るということは想像以上に大変な作業である。とはいえ、ここ10数年の間にはるかに短時間に解析が進むようになった。その最大の理由はコンピュータの進歩であろう。コンピュータの高速化と記憶容量の大容量化は目覚ましいものがある。さらに、コンピュータの小型化と低価格化によって、「自宅でちょっと解析」ということが可能になった。

X線を観測する手段には、シンチレーションカウンターと写真フィルムが一般的である。シンチレーションカウンターとは、放射線（荷電粒子、X線、ガンマ線）が当たると蛍光を発する物質を利用してこの光を光電効果によって電気信号に変えるものである。他方、写真フィルムは古くから使われてきたが最近になって、X線を観測する別の方法として、イメージングプレートが開発された。

イメージングプレート（以下、IPと略す）はシンクロトロン放射光等の強度の強いX線を有効に利用するために開発された。IPは、BaFBr:Euという輝尽発光体からできている。X線が照射されると、荷電子帯や不純物Euの準位から電子が励起され伝導帯に持ち上げられる。伝導体の電子は格子欠陥にトラップされて準安定な状態に落ち着く。このトラップされた電子の量がX線照射量に比例する。これがIPへの記録である。この準安定状態に落ちている電子にHe-Neレーザー（波長

633nm）等の光を照射すると、伝導帯に励起され、価電子帯やEuの準位に落ちる。この過程で、Photo Stimulated Luminescence (PSL) という光が放射される。この光の強度を測定することでX線の照射量が分かる。これがIPからの再生である。IPの最大の特徴は、100ミクロンの分解能と6桁にもおよぶダイナミックレンジである。

センター設置のマックサイエンス製のワイセンベルグ型IPカメラDIP3000においては、1枚のIPに記録するために、4400×2600ピクセルで、16bit/pixelの記録を行っている。1回の記録のために約23MBのデータの記憶領域が必要である。結晶を回転させて全回折強度を測定したり、あるいは温度等の条件を変える測定をすると、このサイズのファイルが10～30個は作成されることになる。

DIP3000にはマックサイエンス製XPRESS、MAX-DENZOといったソフトウェアが用意されている。XPRESSはX線、ゴニオメータ、IPの移動や消去等のシステムの制御のほかに測定したIP写真の階調表示、3次元ネット表示、数値データの表示やプロファイルの表示が可能である。MAX-DENZOは方位決定、反射の指数付け、積分強度の抽出、複数のファイルのスケーリング、マーキング、データの表示が可能である。これらは、全てWINDOW環境によるマウス処理システムである。WINDOWのシステムは初心者には分かりやすいが、数10枚にわたる画像ファイルに対し同じ場所を正確にカットしたり、プロファイルの作成は大変な作業である。ドットデータや角度データを逆格子に変換するといった作業は、標準のシス

*山口短期大学（防府市台道）
Yamaguchi Junior College
E-mail : yoshida@yamaguchi-jc.ac.jp

テムではできない。また、データ処理のために専用のコンピュータが必要になると効率が悪い。そこで、市販のコンピュータによってデータの処理ができ、さらに数10枚のデータファイルを連続して処理できるソフトウェアを作成することにした。

IPの情報を処理するためには、どのようなソフトウェアが必要であろうか。まず、測定強度を読み取った結果で出力される数値データを画像データに変換する必要がある。次に、ピーク形状をプロファイルとして数値データに変換する。また、ピークの位置と強度を数値データとして出力する必要がある。実験では一般的に、温度、外部電場、外部磁場等の条件を変えて測定することが多い。そこで、ピーク位置、強度、ピーク形状（含むFWHM）におけるそれらの依存性を1つのファイルにする必要がある。今回、これら一連のプログラムを新規に作成した。ここでは、それらプログラムの基本的な使用方法から、実際にチオ尿素の解析について述べる。

2. プログラミング環境

今回プログラムを作成するにあたって、まずコンセプトを明確にした。

- (1) マルチプラットフォームに対応する。
- (2) スクリプトによる連続自動処理が可能なシステムとする。すなわち、会話型やウインドウタイプの処理にしない。
- (3) 個々を可能な限り小さくまとめメンテナンスを容易にするとともに、信頼性を確保する。

私は20年ほどプログラムに携わってきた。せっかく作成したプログラムも環境が変わると使用できなくなる。プログラムの書き換えという膨大な無駄な時間が必要になる。そこで1つの解答を得た。それは、固有の機種及びOSに依存するコードは書かないと言うことである。それは、WindowsAPIも同様である。

同様のことがコンパイラにもいえる。言語は何を使用すべきか。コンパイラは何を使用すべきか。将来変更すべき箇所が発生した場合、容易に変更できるのか。変更箇所は独立なユニットにできるかがキーである。

プログラムの形態には、会話処理型とバッチ処

理型（非会話型）処理がある。旧来の大型コンピュータにおけるプログラミングのようなコマンドライン形式では、バッチ処理型のプログラムが作成されてきた。コンピュータの高速化と低価格化によって、従来では、想像もつかなかったソフトウェアがワークステーションやパーソナルコンピュータ上で動作している。それに伴い、多くのソフトウェアが会話処理型に書き換えられて来た。特に、近年のWindowsは会話型処理しか考慮されていない。会話型処理はシステムが実行中に条件を変更できるのが最大の特徴である。逆に、実行条件をログとして記録しない限り、どのような条件で処理を実行したのか分からなくなる。また、システムの実行中は席を離れることができない。人がいなければ動かないシステムといえる。バッチ処理の優れた点は全ての条件を与えた上で処理を行うことである。これにより、処理条件の記録と処理の再現が可能になる。さらに、システムのバックグラウンドでの実行や、自動処理が可能である。以上のことから、スクリプト形式のバッチ処理が可能なシステムを採用した。

今回のプログラムには、実は前身となるプログラムがあった。これはNEC PC-98シリーズのDOSシステムで動作するプログラムである。完成までに半年以上を費やした。これは、画面上でラウエ写真等を表示し、会話形式でピークのプロファイルを作成するものである。このプログラムの機能を強化し、DIP220、DIP3000の画像を処理することができた。しかしながら、機能の強化は、プログラムサイズの肥大化であった。この約1年後にIBM PC/ATのコンピュータが市場に出回る。しかも、Windowsシステムである。当初、このプログラムの書き換えを試みたが、時間の無駄であることに気付いた。また、PC-UNIXのシステム構成の素晴らしさにも驚いた。そこで、メンテナンスを容易にするためにもOSからの切り離しと、個々を可能な限り小さくまとめることによって、信頼性を最優先するプログラム作りに切り替えた。それがこのプログラムである。

今回、DIP3000用にデータ処理システムを新規にソースプログラムから書き起こした。名称は、Imaging Plates Data Analysis system (IPDA)

とした。

3. 各コマンドの意味と基礎知識

処理プログラムは、C言語のプログラムをコンパイルした基本プログラムとそのスクリプトファイル（バッチファイル）で構成される。C言語のソースファイルとそのプログラムの概要を表1に示す。コマンドの説明は、以下の表記方法で示した。

command [入力 1] [入力 2] ...

[] で囲まれた入力変数は、必須である。全プログラムに共通した変数名として、 x_i, y_i は始点の座標（dot）である。また、 x_n, y_n は画像のサイズ（dot）であり、終点座標ではない。拡張子を指定していないfileはIPのファイル名であり、拡張子は（.ipf）である。ファイル名の前の+は、アペンディング（追加記録）を示す。よって新規にファイルを作成する場合、このファイルが無いことを確認する必要がある。

3.1 tipcut.c

IPファイルを必要な部分を切り取り新規にIPファイルとして作成する。

tipcut [oxn] [oy_n] [file1] [x_i] [y_i] [x_n] [y_n] [file2]

oxn : 既存IPファイルのX軸方向のサイズ

oy_n : 既存IPファイルのY軸方向のサイズ

file1 : 既存IPファイル

x_i, y_i : 切り取りを開始する座標（ x, y ）

x_n, y_n : 切り取るドットサイズ（終点座標ではない）

file2 : 新規IPファイル

<実行例>

tipcut 4400 2600 foo.ipf 0 0 2200 1300 new.ipf

3.2 tipcon.c

IPファイルを粗視化（平均化）して新規にIPファイルとして作成する。粗視化数coにより $co \times co$ ドットを平均して1ドットにする。データサイズは、 $1 / (co \times co)$ になる。

tipcon [x_n] [y_n] [file1] [co] [file2]

co: 粗視化数

x_n, y_n: 入力ファイルのサイズ

file1: 既存のIPファイル名

file2: 新規のIPファイル名

<実行例>

tipcon 4400 2600 foo.ipf 2 new.ipf

2 × 2ドットを平均して1ドットにする。データサイズは、1/4になる。

3.3 tip2bmp.c

IPファイルをグレースケール256階調のビットマップ（Windows）に変換し、新規ファイルを作成する。

表1. C言語のソースプログラム

Source	概要
tipcut.c	IPファイルを必要な部分を切り取り新規にIPファイルとして作成
tipcon.c	IPファイルを粗視化して新規にIPファイルとして作成
tip2bmp.c	IPファイルをグレースケール256階調のビットマップ(Windows)に変換し新規に作成
tip2bmpc.c	IPファイルをカラーフルスケールのビットマップ(Windows)に変換し新規に作成
tipwcut.c	IPファイルからワイセンベルク写真の2 - 積分線にそってデータを切り取り 新規にIPデータを作成
tip2asc.c	IPファイルのY軸方向を積算し、X軸(dot)に対する強度をアスキーデータにする
tipascx.c	IPファイルのX軸方向を積算し、Y軸(dot)に対する強度をアスキーデータにする
wnpre.c	dotデータから、逆格子に変換するための準備データを計算する
tdot2wn.c	IPファイルのX軸(dot)から、逆格子に変換する
tw_npeek.c	データから、ピークを求める
tw_nfwhm.c	データとピークから、FWHMを求める

tip2bmp [xn] [yn] [file.ipf] [min] [max]
[file.bmp]

min: この値以下は, 白となる

max: この値以上は, 黒となる

file.bmp: 新規ビットマップファイル (Windows
版)

<実行例>

tip2bmp 4400 2600 foo.ipf 0 200 new.bmp

3.4 tip2bmpc.c

IPファイルをカラーフルスケール32bitのビットマップ (Windows) に変換し新規にファイルを作成する。

tip2bmpc [xn] [yn] [file.ipf] [min] [max]
[file.bmp]

min: この値以下は, 黒となる

max: この値以上は, 赤となる

3.5 tipwcut.c

IPファイルからワイセンベルク写真の2 - 積分線にそってデータを切り取り新規にIPファイルを作成する。

tipwcut [oxn] [oyn] [file1] [xi] [yi] [xn] [yn]
[fs] [fn] [ls] [file2]

fs: スタート角

fn: エンド角

ls: IP shift length[/0.1mm]

3.6 tip2asc.c

IPファイルのY軸方向を積算し, X軸(dot)に対する強度をアスキーデータにする。出力ファイルの拡張子をここでは(.dot)とした。

tip2asc [yi] [xn] [yn] [file1.ipf] [file2.dot]

3.7 tipascx.c

IPファイルをX軸方向を積算し, Y軸(dot)に対する強度をアスキーデータにする。

tipascx [xn] [yn] [file1.ipf] [file2.dot]

3.8 wnpre.c

dotデータから, 逆格子に変換するための準備

データを計算する。

wnpre [start_angle] [end_angle] [casset move]
[H] [X] [Y] [K1] [X1] [Y1] [GAMMA]

start_angle: のスタート角度(deg)

end_angle: のエンド角度(deg)

casset move: カセット移動距離(mm)

H: (H 0 0)

X,Y: 座標(1347,1044)

K1: (H K1 0)

X1,Y1: 座標(1337,556)

GAMMA(deg): 結晶の格子定数の

<実行例>

wnpre 70 90 120 6 1347 1044 1 1337 556
90

3.9 tdot2wn.c

IPファイルのX軸のドットデータを, 逆格子に変換する。出力されるファイルはアスキーデータであるが, ここでは拡張子(.wn)とした。

tdot2wn [start_angle] [end_angle] [casste
move] [H] [X] [Y] [b'] [omega'] [file1.dot]
[file2.wn]

start_angle: のスタート角度(deg)

end_angle: のエンド角度(deg)

casste move: カセット移動距離(mm)

H: (H 0 0)

X,Y: 座標(1347,1044)

3.10 twnpeek.c

データから, ピークを求める。このプログラムの出力ファイルは, アペンディングする。

twnpeek [Temp] [file1.wn] [+file2.pk]

Temp: 温度

file1.wn: 逆格子変換されたプロファイルのデータ

file2.pk: 出力するピークファイル

3.11 twnfwhm.c

データとピークから, FWHMを求める。このプログラムの出力ファイルは, アペンディングする。

twnfwhm [Temp] [file1.wn] [file2.pk]

```
[+file3.fw]
Temp : 温度
file1.wn 逆格子変換されたプロファイルのデータ
file2.pk ピークファイル
file3.fw 出力するFWHM ファイル
```

4. スクリプトの作り方

オリジナルデータ (foo1.ipf , foo2.ipf , foo3.ipf) から始点座標 (900,0) , サイズ (2600,2600) を切り取る。さらに、2 × 2サイズの粗視化を行いビットマップデータにするスクリプトファイルを作成する。このファイル中で%1と%2は入力変数で、IPファイルと出力するビットマップファイルである。

```
[filename=mybmp.bat]
tipcut 4400 2600 %1 900 0 2600 2600
tmp1.ipf
tipcon 2600 2600 tmp1.ipf 2 tmp2.ipf
tip2bmp 1300 1300 tmp2.ipf 0 200 %2
del tmp1.ipf
del tmp2.ipf
```

[mybmp の実行]

```
mybmp foo.ipf foo.bmp
```

さらに、全データを自動で実行するスクリプトファイルは、以下ようになる。

```
[filename=autobmp.bat]
call mybmp foo1.ipf foo1.bmp
call mybmp foo2.ipf foo2.bmp
call mybmp foo3.ipf foo3.bmp
```

4.1 ipf2bmp.bat

IPファイルの座標XI,YIからサイズXN,YNを切り取りBMPマップファイルに変換する。

```
ipf2bmp.bat [file.ipf] [XI] [YI] [XN] [YN]
[file.bmp]
```

5. 実例

実際にチオ尿素のサンプルを使用して解析方法を述べる。ここでの目的は、超格子反射の指数(040)での強度の温度依存性を調べることにする。

そこで、この指数でのピークプロファイルを作成し、温度と強度、温度とサテライトの逆格子のシフト量、温度とピークのFWHM(半値幅)を算出する。まず、DIP-3000によるラウエ写真とワイセンベルグ写真を測定した。

5.1 準備

準備として次の測定を行った。データファイルがすでにあるものとする。

(1) 室温におけるラウエ写真

IP Data File: d293.ipf

(2) 低温のワイセンベルグ写真

測定条件は、a軸ビーム入射、c軸回転の写真であり、対象指数(020)、(040)、(060)、(061)を測定するためにのスタート角70度、エンド角90度、及びカセット移動距離120mmとした。IPファイル名の数字は、測定温度を示す。ここでは、120Kから200Kまで測定している。

IP data File: d120.ipf , d130.ipf , d140.ipf , d150.ipf , d160.ipf , d170.ipf , d180.ipf , d190.ipf , d200.ipf

5.2 写真の出力

まずはじめに測定した写真をビットマップファイルに変換する。これにより、画面に表示させたり、印刷が可能になる。IPのデータは4400 × 2600ドット(約23MB)あるので、必要な部分にカットしたり粗視化を行う。

<ラウエ写真の場合>

写真の中央を正方形に切り取ることにする(図1)。

```
tipcut 4400 2600 d293.ipf 900 0 2600 2600
tmp1.ipf
tipcon 2600 2600 tmp1.ipf 2 tmp2.ipf
tip2bmp 1300 1300 tmp2.ipf 0 200 d293.bmp
```

<ワイセンベルグ写真の全体写真の場合>

```
tipcon 4400 2600 d160.ipf 5 t2.ipf
tip2bmp 880 520 t2.ipf 0 200 d160.bmp
```

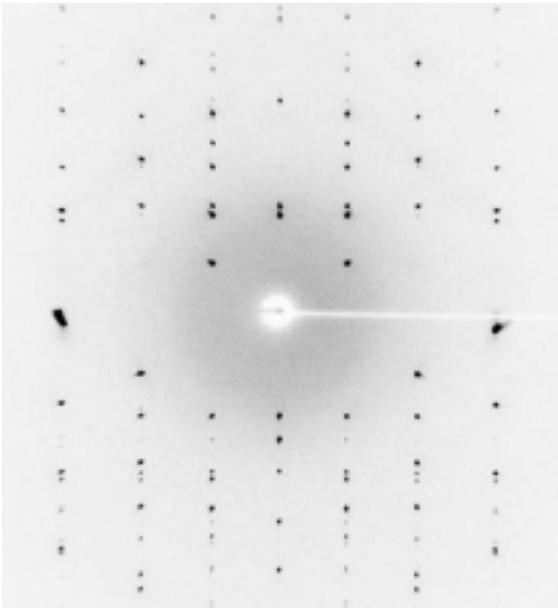


図1. ラウエ写真

<ワイセンベルグ写真の部分写真の場合>
 指数(040)を中心に(020),(060),(061)をカバーする範囲1200ドット四方を切り取り、ビットマップファイルにする(図2)。

```
ipf2bmp d160.ipf 1100 0 1200 1200
d160.bmp
```

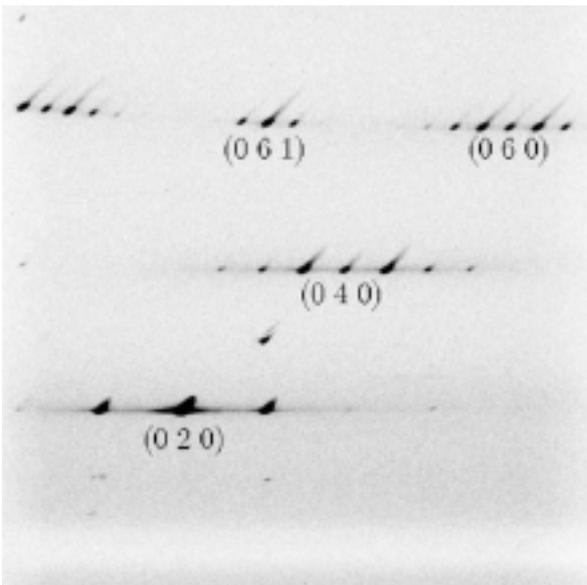


図2. ワイセンベルグ写真

5.3 ピークポジションの取得と c^* の計算

IPファイル上の観測したい指数のピークの座標をドットデータで確認する。ドットデータを逆格子に変換するために(060)と(061)を使用した。こ

の2つの指数から c^* を計算し、表2を作成する。

例) IP data: d120.ipf

のスタート角70度, エンド角90度, カセット移動距離120mm, (060)の(x,y) = (1347,1044), (061)の(x,y) = (1337,556), GAMMA=90degの時

```
wnpre 70 90 120 6 1347 1044 1 1337 556
90
```

実行結果

```
beam center, camera radius = 2219.0 1226.0
1500.0
```

```
X-ray wave length = 0.710730
```

```
Start omega = 70.000000 Coupling= 6.000000
```

```
a = 7.439837 omega = 73.033333
```

```
2theta = 33.689919 omega = 81.166664
```

```
— b*=0.118001 —
```

表2. ピークポジションと c^*

file	(040)	(060)	(061)	c^*
d120	1640,709	1347,1044	1337,556	0.118001
d130	1641,706	1348,1042	1339,559	0.118074
d140	(以下 省略)			

5.4 各指数周辺における強度プロファイル

測定されたIPファイルは, xy座標(ドット)とその強度であるので, このファイルから縦軸が強度, 横軸がドットを示す強度プロファイルを求める。ipファイルのx座標方向5ドット分の平均強度を縦軸にし, y座標方向が横軸となる。

<(020)付近のピークプロファイル>

```
tipcut 4400 2600 d120.ipf 1927 0 5 1000
t1.ipf
tip2asc 5 1000 t1.ipf d120.dot
```

ここで, (020)のピーク位置が(x,y) = (1930,381)である。よって, 前後5ドット分の積算を考慮して, (xi,yi,xn,yn) = (1927,0,5,1000)とした。

5.5 強度プロファイルの逆格子変換

次に、横軸がドットのファイル(.dot)を逆格子(.wn)に変換する(図3)。ここではd120.ipfのファイルの指数(020)に注目している。

```
tdot2wn 70 90 120 2 1930 381 0.1180 90
d120.dot d120.wn
```

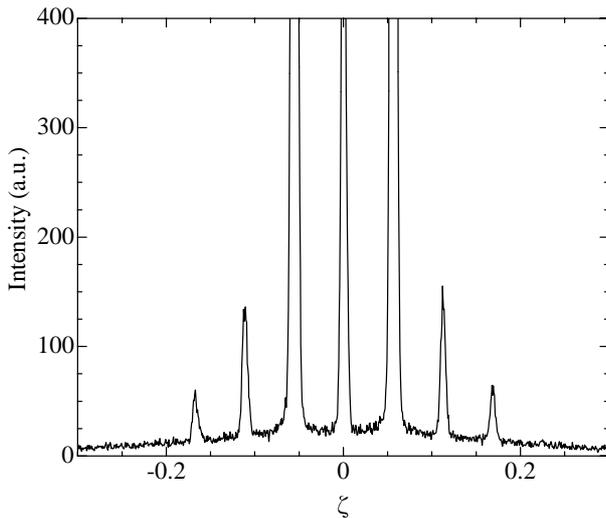


図3. ピークプロファイル

5.6 ピークサーチ

逆格子変換の強度プロファイルからピークポジションを探す。この時点では、バックグラウンドはすべて0になっている。

```
twmpeek 170 d170.wn d170.pk
```

そこで、ピークプロファイルから各ピークでのバックグラウンドを読みとり、エディタを使用して記入する必要がある。

5.7 FWHM

```
twmwhm 170 d170.wn d170.pk d170.fw
```

このプログラムも出力ファイルは、アペンディングされる。入力ミスをした場合などは、d170.fwを削除して再実行する。

5.8 ピークサーチとFWHM

アペンディングモードで使用

```
twmpeek 170 d170.wn data.pk
```

```
twmpeek 180 d180.wn data.pk
```

```
twmpeek 190 d190.wn data.pk
```

back ground 補正

```
twmwhm 170 d170.wn data.pk data.fw
```

```
twmwhm 180 d180.wn data.pk data.fw
```

```
twmwhm 190 d190.wn data.pk data.fw
```

6. おわりに

一般に、プログラムの作成には、多くの時間を要する。しかしプログラムを作成すれば、解析に要する時間を格段に減らすことができる。自分で処理プログラムを作成するという事は、既存のソフトウェアでは出来ない処理か、または不満があるからであろう。自作であるか、商用ソフトウェアであるかは、問題ではない。他人の作ったプログラムが使い辛いのは、そのソフトウェアが優れたソフトウェアでは無いからである。

優れたプログラムとは、

- (1) 処理が信頼できる。当然のことであるが、この当たり前の事ができないソフトウェアが意外に多い。
- (2) システムのメンテナンス性と拡張性が優れている。肥大するソフトウェアは、信頼性を低下させる。
- (3) 優れたユーザインターフェースを持つ。

今回のプログラムによって、当初の目的を満足し、実際にチオ尿素のデータ処理を短時間に行うことができた。しかし、これが最良の方法であるとは言い切れない。マルチプラットフォームを確保しつつ優れたユーザインターフェースを持たせるためにはどのような方法とすべきか、現在思案中であり今後の課題である。プログラムIPDAは、<http://www.yamaguchi-jc.ac.jp/lab/yoshida/>から入手できる。

謝辞

本プログラムの開発にあたり、増山博行教授(山口大学理学部)、DIP3000の装置責任者の濱田亮氏(山口大学理学部、故人)にさまざまな助言を頂きました。心より感謝致します。

参考文献

- 1) (株) マック・サイエンス: DIP3000 システム取

扱説明書

2) T. Yoshida & H. Mashiyama: Metastable

Commensurate Structure in Thiourea. J.
Korean Phys. Soc. 32, pp.S920-S923 (1998.2).

界面活性剤ゲル抽出法を用いる金と銅の分離回収

村上良子*・津森美保*・佐々木義明*・田頭昭二*

Separation and recovery of gold and copper by using a surfactant extraction method.

Yoshiko Murakami*, Miho Tumori*, Yoshiaki Sasaki* and Shoji Tagashira*

An aqueous solution containing surfactants exhibits the property of being separated into two phases due to a temperature change or an addition of salts. The extraction and stripping of copper() and gold () as thiourea complexes were investigated between the anionic surfactant of sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS) and aqueous phases. The combination of extraction and stripping steps exploiting the nature of the separated surfactant phases seems to be a reasonable alternative to traditional extraction procedures being used organic solvents. At the $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ the recoveries of copper() and gold () were 86 % and 5.5 %, respectively. This method was applied to recover the copper and gold from an electric connector of PC.

1 はじめに

現在、多くの先進国ではごみ危機に直面しており日本でも排出総量および一人当たりの排出量も年々増加し大きな社会問題となっている。ごみあるいは廃棄物の処理法として埋め立てなどの陸上投棄、焼却処分による減量化などが採用されている。しかし、一方では有害廃棄物の埋立地からの浸出水による地下水汚染、焼却炉周辺におけるダイオキシンやPCBなど有害物質、およびカドミウム、鉛、水銀などの有害金属による大気汚染や土壌汚染の危険性が指摘されている。プラスチック、紙類、ガラス、金属などの廃棄物について可能な限り回収して再利用をはかることが、ごみ危機を克服する最良の方法と考えられる。また、ゴミとして排出される全量の10%程度が金属類と推定されている¹⁾が、アルミ缶からのアルミニウムの回収にみられるように、リサイクルによる金属類の原材料としての再利用はエネルギーの節約および大気汚染、水質汚濁などの環境汚染の防止の観点からも重要である。

一部の製品をのぞき一般に金属製品の基盤部分には合金が使われ、しばしば鍍金がほどこされている。リサイクルには金属類を他のゴミから分別・回収したのち、目的の金属を分離・精製する必要がある。水溶液中から金属イオンを分離あるいは精製するために、共同沈殿現象を利用した沈殿分離法、溶媒抽出法、イオン交換法、各種のクロマトグラフ的方法、膜分離法、あるいは起泡分離法など多くの手法が知られている²⁾。これらの中で溶媒抽出分離法は古くから金属の分離法として広く利用されており、最も一般的な方法である。しかし、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼンなど汎用の抽出溶媒が揮発性であり、発ガン性などの人体に対する毒性や、環境への影響などが近年問題にされている³⁾。最近、有機溶媒を用いた液-液抽出法の代替法として、固体や液体の界面活性剤を抽出媒体とした界面活性剤抽出法による金属イオンの分離法に興味ももたれている⁴⁻⁹⁾。洗剤の主成分である界面活性剤は、油脂からつくられる石鹼以外に目的に応じて種々のものが合成されている。これらの界面活性剤は一般的に毒性が低く、

また、有機溶媒と異なり不揮発性である事から、実験室や工場内での空気汚染による作業環境の悪化や健康への影響が小さい。陰イオン性界面活性剤水溶液は、強電解質の添加による塩析あるいはKrafft点以下への冷却により、水相と界面活性剤相とに相分離する性質を持つ。このことは低温では石鹼類が溶けにくいこと、多量の塩を含む海水や硬水中では洗剤（界面活性剤）が分離し洗浄効率が低下する現象として良く知られている。また、その相分離の際、ある種の化学種は界面活性剤相中に取り込まれる。本研究ではこの界面活性剤の相分離現象を利用したチオ尿素を配位子とする金（ ）あるいは銅（ ）錯体の塩析相分離による界面活性剤相への抽出挙動、及びその後の冷却相分離による水相への逆抽出挙動について調べた。携帯電話やコンピューターなどの電子機器では銅や金などの多くの有価金属が使われており、パソコン基板の接続コネクタからの銅と金の界面活性剤ゲル抽出法による分離・回収を試みた。

2 実験及び結果

2・1 試薬及び装置

金（ ）貯蔵液は、テトラクロロ金（ ）酸四水和物 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (関東化学特級) の適量を 1 mol dm^{-3} 塩酸で溶解した。市販原子吸光用金（ ）標準液 (1000 ppm) を用いて、原子吸光光度法によりその濃度を決定した ($8.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)。

銅（ ）貯蔵液は、硫酸銅（ ）五水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (関東化学特級) の必要量を 0.1 mol dm^{-3} 硫酸で溶解し、 0.15 mol dm^{-3} 溶液を調製した。使用に際してこの貯蔵液を水で希釈して用いた。チオ尿素溶液は、チオ尿素 (和光純薬工業) の必要量を水で溶解し、 0.1 mol dm^{-3} 溶液を調製した。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) 溶液は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ハードタイプ, 東京化成工業) の必要量を水で溶解し、 $10 \text{ wt} \%$ 溶液を調製した。その他の試薬は、市販の特級品を使用した。

島津製 AA-625-11 型原子吸光 / フレーム分光光度計 (AAS), あるいは Varian 製 Liberty Series 型高周波誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP - AES) を使用し既報¹⁰⁾ に準じ金属濃度の測定をお

こなった。遠心分離には、日立製 HIMAC CENTRIFUGE SCT5B 型及び同 CF7D2 型を使用した。溶液の調製に用いた水の精製には、HiTEC Yamato Pure Line mc WL21 を使用した。

2・2 抽出および逆抽出操作

10 cm^3 容目盛り付き遠心分離管に金（ ）あるいは銅（ ）、塩酸、チオ尿素及び SDBS の各溶液を入れ水で 10 cm^3 とし、これに Na_2SO_4 を加えよく振りまぜ、SDBS 相を析出させた。3000rpm で 5 分間遠心分離をおこない、デカンテーションにより水相と SDBS 相を分離した。SDBS 相に抽出された金（ ）あるいは銅（ ）の抽出率は全濃度と分離後の水相の金属濃度の差から求めた。

分離した SDBS 相に塩酸あるいはチオ尿素を加え水で 10 cm^3 として SDBS 相を溶解したのち、これを氷冷して SDBS を再び析出させた。これを 0 , 5000rpm で遠心分離し、金属を水相に逆抽出した。この水相に含まれる金属は AAS あるいは ICP-AES を用いて定量した。この定量値から金（ ）あるいは銅（ ）の水相への回収率を計算した。

2・3 金()の抽出および逆抽出

金()の抽出および逆抽出 (回収) の最適条件を得るために各因子の影響を調べた。抽出率は SDBS 濃度変化による大きな変化は見られず、濃度が $1 \text{ wt} \%$ の以上になるとほぼ 98% の抽出率が得られた。また、逆抽出についても $1 \text{ wt} \%$ 以上では大きな挙動の変化は見られず、回収率はほぼ 90% と高い値が得られた。また、抽出について Na_2SO_4 濃度の変化によっても大きな挙動の変化は見られず、 $3.5 \text{ wt} \%$ 以上になるとほぼ 98% であった。また、逆抽出についても、 $3.5 \text{ wt} \%$ 以上で平均して 87% の回収率を得た。

チオ尿素濃度の影響は Fig. 1 に示した。低濃度領域と高濃度領域では抽出率が低下し、 $2 \times 10^{-3} - 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度範囲でほぼ 98% の抽出率が得られた。逆抽出についても回収率は抽出の時と同様の傾向が見られたが、 $2 \times 10^{-3} - 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度範囲でほぼ 87% の回収率が得られた。抽出分離後の SDBS 相からの金（ ）の回収率は塩酸の添加により向上した。添加塩酸濃度 $0 - 0.05 \text{ mol}$

dm⁻³の範囲で測定した結果, 0.03 mol dm⁻³以上の濃度で90%の回収率となった。

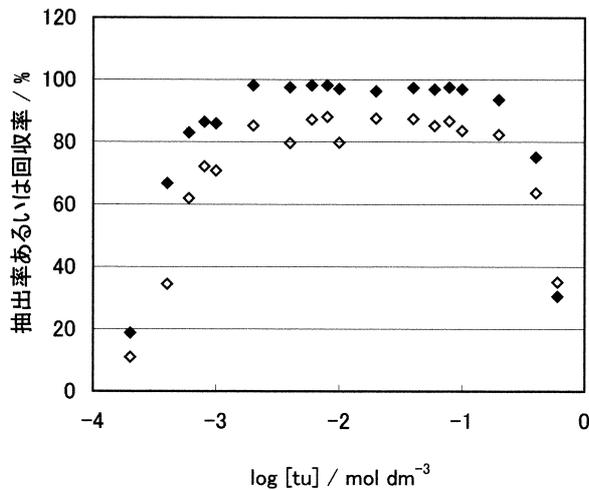


Fig. 1 Au(III)の抽出率と回収率に及ぼすチオ尿素濃度[tu]の影響

抽出率(●), 回収率(○)

$$C_{Au} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, C_{SDBS} = 2 \text{ wt } \%, \\ C_{Na_2SO_4} = 5 \text{ wt } \%, C_{HCl, \text{添加}} = 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$$

2・4 金回収の有効濃度範囲

本法における金回収の有効濃度範囲を金()濃度 $8 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で調べた (Fig. 2)。抽出について, 初濃度の変化に対して抽出された濃度をプロットすると, 本実験の濃度範囲ではすべての点が直線上に乗った。逆抽出については, $8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ の点と $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の点以外はすべて直線上に乗った。 $8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ の点については, 原子吸光光度計の感度下限のところまで測定することとなり, このことによる誤差から正しく測れなかったために直線から外れたものと思われる。本法における金回収の有効濃度範囲は, $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。

以上より, 金()の抽出・逆抽出の最適条件を, チオ尿素濃度 0.01 mol dm^{-3} , SDBS濃度 $2 \text{ wt } \%$, Na_2SO_4 濃度 $5 \text{ wt } \%$, 添加塩酸濃度 0.04 mol dm^{-3} とした。

2・5 銅()の抽出および逆抽出

金()と銅()の分離のために金回収の最適条件での銅()の抽出および逆抽出についてチオ尿素濃度 $2 \times 10^{-4} - 0.6 \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で調べた

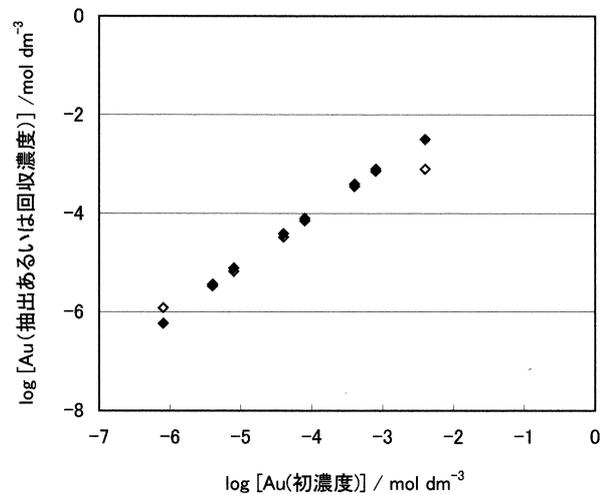


Fig. 2 Au(III)の回収限界

抽出率(●), 回収率(○)

$$C_{tu} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}, C_{SDBS} = 2 \text{ wt } \%, \\ C_{Na_2SO_4} = 5 \text{ wt } \%, C_{HCl, \text{添加}} = 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$$

(Fig. 3)。なお金()の溶液にはあらかじめ塩酸が含まれており, 銅()についての実験においても 0.04 mol dm^{-3} となるように塩酸を加えた。銅()の抽出について測定したすべてのチオ尿素濃度範囲で塩析による分離が観測されたが, 0.4 mol dm^{-3} 以上の濃度範囲ではなかなか相分離せず, 遠心分離に時間がかかった。冷析操作による逆抽出については遠心分離後すべてSDBS相が得られた。このとき回収率が高いものは遠心分離後のSDBS

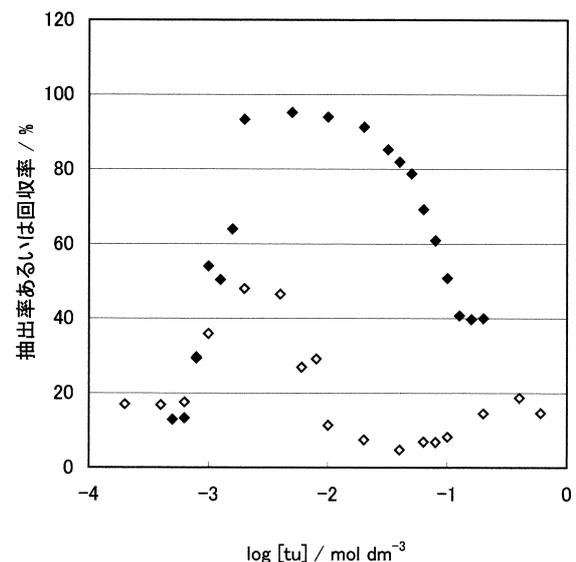


Fig. 3 Cu(II)の抽出率と回収率に及ぼすチオ尿素濃度[tu]の影響

$$C_{Cu} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \\ C_{HCl} = 0.04 \text{ mol dm}^{-3}, C_{SDBS} = 2 \text{ wt } \%, \\ C_{Na_2SO_4} = 5 \text{ wt } \%, C_{HCl, \text{添加}} = 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$$

相の体積が小さく、逆に回収率が低いものについてはSDBS相の体積が大きくなるといった傾向が見られた。銅()の回収は金()と異なり $2 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$ 前後で47%と最大値を示し、これ以上のチオ尿素濃度では回収率が低下した。

2・6 金()と銅()の分離

金()と銅()の抽出率の差が大きく見られたチオ尿素濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ および 0.1 mol dm^{-3} を用いて、金()と銅()の混合溶液からのそれぞれの金属の分離・回収をおこなった(Table 1)。なお、他の条件は金()の最適抽出及び逆抽出条件に準じた。抽出のステップではチオ尿素濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の方が 0.1 mol dm^{-3} の時に比べ銅()の抽出率は抑えられた。しかし、逆抽出においてはチオ尿素濃度 0.1 mol dm^{-3} の時の方が銅()の回収率が抑えられた。また、金()の回収率もチオ尿素濃度 0.1 mol dm^{-3} の時の方が高くなった。このことより、金()と銅()をよりよく分離し金()を回収するにはチオ尿素濃度 0.1 mol dm^{-3} が適当であるということが分かった。

Table 1 金と銅の混合溶液からの金の抽出率及び回収率*

No.	初濃度 / mol dm ⁻³		抽出率 / %	回収率 / %	
	Au / Cu	Cu / Au		Au / Cu	Cu / Au
1	4.0×10^{-4}	1×10^{-3}	77.6	62.4	
	5.0×10^{-4}		31.8	15.4	
	0.8		2.0	3.2	
2	4.0×10^{-4}	0.1	97.3	89.2	
	5.0×10^{-4}		73.8	5.1	
	0.8		1.1	13.9	
3	2.0×10^{-4}	1×10^{-3}	97.8	84.5	
	2.5×10^{-4}		32.4	15.2	
	0.8		2.4	4.4	
4	2.0×10^{-4}	0.1	95.8	88.0	
	2.5×10^{-4}		72.6	13.2	
	0.8		1.1	5.3	
5	4.0×10^{-4}	1×10^{-3}	80.3	65.5	
	5.0×10^{-5}		31.8	10.4	
	8		20.2	50.2	
6	4.0×10^{-4}	0.1	97.3	91.0	
	5.0×10^{-5}		71.9	45.9	
	8		10.8	15.9	
7	4.0×10^{-4}	1×10^{-3}	80.5	69.5	
	1.0×10^{-4}		30.3	13.1	
	4		10.6	21.3	
8	4.0×10^{-4}	0.1	97.5	91.3	
	1.0×10^{-4}		72.8	26.6	
	4		5.4	13.8	

* $C_{\text{SDBS}} = 2 \text{ wt } \%$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 5 \text{ wt } \%$, C_{HCl} , 添加 = 0.04 mol dm^{-3}

2・7 サンプルからの金の分離回収

サンプルとしてパソコン基板の接続コネクタ部分のカッターナイフで削りとり、採取・精秤したものを王水で溶解、蒸発乾固した後、 0.1 mol dm^{-3} 塩酸で溶解したサンプル1、サンプル2(緑色透明)、および王水で溶解する前に接続コネクタに付着した有機物を除く目的で600 で強熱し同様に溶解して調製したサンプル3の3種類を用いた。これらのサンプルについてICP-AESで半定量分析を行ったところ、金や銅のほかにニッケルや亜鉛が存在することがわかった(Table 2)。ニッケル()についてチオ尿素濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ と 0.1 mol dm^{-3} においてSDBSによる抽出挙動を調べたところ、チオ尿素濃度に関係なく7%の抽出率が得られた。また逆抽出についてもチオ尿素濃度に関係なく22%の回収率が得られた。以上の結果から、ニッケル()はチオ尿素を配位子に用いて、ほぼ金()と分離できることがわかった。同様に亜鉛()についてチオ尿素濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の時は11%、 0.1 mol dm^{-3} の時は4%の抽出率が得られた。また逆抽出については濃度に関係なく9%の回収率が得られ、亜鉛()はチオ尿素を配位子に用いた時、ほとんど抽出も逆抽出もされないことがわかった。

Table 2 パソコン基盤の接続コネクタ中の金と銅の含有量

測定元素	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Ag	x	x	-
Al	○	○	-
Au	0.038*	0.053*	0.051*
Ca	◎	◎	◎
Cd	x	x	-
Co	○	○	-
Cr	x	x	-
Cu	0.708*	0.701*	0.830*
Fe	x	x	-
K	○	○	○
La	x	x	-
Li	x	x	x
Mg	○	○	○
Mn	x	x	-
Mo	x	x	-
Na	◎	◎	◎

* 存在量が多量, ◎ 微量, x: 検出せず, -: 測定せず
* (含有量)g / (金属)g

EDTAを加えると金()と他の金属との分離が改善された。EDTA濃度 $1 \times 10^{-5} - 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲でチオ尿素濃度 0.01 mol dm^{-3} と 0.1 mol dm^{-3} について調べた。EDTAは金()と反応して金コロイドを生成する¹¹⁾が、本実験では金コロイドは確認されなかった。このことから金()はEDTAよりもチオ尿素と反応しやすいことが分かった。塩析分離による金()の抽出についてはEDTAの濃度に関係なく一定の抽出率97 - 98%が得られた。逆抽出については、EDTA濃度が高くなるにつれて回収率が減少する傾向が見られた。また、EDTAの濃度が低い範囲ではチオ尿素濃度が 0.1 mol dm^{-3} の方が 0.01 mol dm^{-3} の時の回収率を10%近く上回っていた。

銅(), 亜鉛(), ニッケル()についてEDTA濃度を変化させて調べた。抽出において銅()についてはEDTAを $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 加えるとその抽出率は51%と、EDTAを加えないときよりも低い抽出率が得られた。また、ニッケル()と亜鉛()についてはEDTAを加えても加えなくても抽出率はほぼ0%であった。逆抽出においては、銅()についてはEDTAを加えたときの回収率が54%に対して、EDTAを加えないときの回収率は64%となり、EDTAを加えたときのほうが10%低い抽出率が得られた。ニッケル()については、どちらの回収率も4 - 5%と大差なく、また、どちらの場合も抽出率を上回った。亜鉛()についても、どちらの回収率も15 - 17%と大差なく、また、どちらの場合も抽出率よりも高い値が得られた。以上より、EDTAを加えることは銅()の回収率を抑制するのに効果があることが分かった。

サンプルからの金の分離・回収をチオ尿素濃度 0.1 mol dm^{-3} 、塩酸濃度 0.04 mol dm^{-3} 、SDBS濃度2 wt%、 Na_2SO_4 濃度5 wt%、添加塩酸濃度 0.04 mol dm^{-3} として試みた。また、EDTAを加えた場合と、加えなかった場合を検討した(Table 3)。

EDTAを加えた場合、サンプル1では金()はそのうちの82%が回収された。これに対して銅()の回収率は4.8%であった。金属の含有量が同程度のサンプルについて、先に述べた操作を2

Table 3 パソコン基盤の接続コネクタ部分からの金の回収

Samp. No.		1	2	3	4	5	
C _{EDTA}		10 ⁻⁴ mol dm ⁻³			0M		
含 有 量 / wt%	0	Au	3.93		5.23		3.93
		Cu	84.23		91.29		84.23
		Ni	7.95		9.99		7.95
		Zn	0.41		0.42		0.41
	1	Au	3.23			3.14	
		Cu	4.03			13.26	
		Ni	1.10			1.23	
		Zn	0.00			0.06	
	2	Au		2.24			2.59
		Cu		1.04			1.14
		Ni		0.07			0.29
		Zn		0.00			-0.01
3	Au			3.17			
	Cu			1.14			
	Ni			-0.05			
	Zn			0.00			
回 収 率 / wt%	1	Au	82.24			79.82	
		Cu	4.78			15.75	
		Ni	13.88			15.44	
		Zn	4.68			13.40	
	2	Au		57.11			66.03
		Cu		0.01			1.35
		Ni		0.84			3.59
		Zn		-0.54			-2.77
	3	Au			60.66		
		Cu			1.25		
		Ni			-0.51		
		Zn			0.19		

$C_{\text{HCl}} = 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$, $C_{\text{tu}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, $C_{\text{SDBS}} = 2 \text{ wt}\%$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 5 \text{ wt}\%$

回繰り返して行った場合、金()は57%が回収され、銅()の回収率は0.01%となった。

また、サンプル2について先に述べた操作を全体の液量を5倍にし、抽出・逆操作を3回繰り返したところ金()は60%回収された。また銅()についてはその回収率を1.25%に抑えることができた。EDTAを加えていない場合、サンプル1について操作を一回だけ行くと、金()はそのうちの80%が回収された。それに対して銅()の回収率は15%とEDTAを加えた場合よりも高いものであった。同様のサンプルについて抽出・逆抽出操作を2回繰り返した場合も、金()は66%回収されたが銅()も1.3%回収され、分離の面から見ると、EDTAを加えた場合よりも劣ることが分かった。なお、操作を3回繰り返した場合、金()は35%、銅()は1.1%の回収率となり、操作を繰り返すことによって金()も多くの量が損失することが分かった。

3 結語

実際に金()がどのような形でSDBS相に取り

込まれるのかその機構については不明であるが、チオ尿素を用いることで金()はSDBS相に抽出され、また条件によって90%前後が水相に逆抽出されることが分かった。銅()についても、チオ尿素を用いることでSDBS相に抽出され、条件によっては90%前後が回収されが、その条件が金()とは異なることも分かった。従って金()の最適抽出・逆抽出条件を用いれば、金()と銅()やその他の金属との混合溶液から金()が優先的に分離・回収されることが分かった。

参考文献

- 1) S. F. Zakrzewski 著, 古賀・篠原・松野訳 “環境汚染のトキシコロジー”, pp190-203(1995) (化学同人).
- 2) 日本分析化学会編 “分離分析”, (1998)(朝倉書店).
- 3) 並木博 “環境と測定技術”, 25(8), 77(1998).
- 4) T. Saitoh, T. Ohyama, K. Takamura, T. Sakurai, T. Kaise and C. Matsubara: Anal. Sci., 13, 1(1997).
- 5) S. G. Weber : "Comprehensive Analytical Chemistry XXXI. Surfactants in Analytical Chemistry", Edited by E. Pramauro and E. Pelezetti, pp. 393-451(1996), (Elsevier, Amsterdam).
- 6) W. L. Hinze and E. Pramauro: Crit. Rev. Anal. Chem., 24, 133(1993).
- 7) S. Tagashira, Y. Murakami, S. Otobe and Y. Sasaki: Anal. Sci., 14, 849(1998).
- 8) S. Tagashira, Y. Murakami, M. Yano and Y. Sasaki: Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 2137(1998).
- 9) 田頭昭二, 奥園高太郎, 村上良子, 佐々木義明: 環境化学, 9, 359 (1999).
- 10) 羅曉天, 村上良子, 田頭昭二, 佐々木義明: 山口大学機器分析センター報告, No.7, 15(1999).
- 11) 上野景平著, “キレート滴定”, pp116(1989)(南江堂).

混合融剤 (A 12) を使用した岩石の蛍光 X 線分析

Quantitative chemical analyses of rocks by X-ray fluorescence spectrometry using a mixed alkali flux ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: LiBO_2 = 7:3)

梅本研吾*・今岡照喜*・山崎 徹*・大和田正明*

Umemoto, K.* , Imaoka, T.* , Yamasaki, T.* and Owada, M.*

A systematic XRF analytical routine for major and trace elements of silicate rocks using a mixed alkali flux ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: LiBO_2 = 7:3, Spectromelt A12) has been made with the Rigaku RIX3000 introduced in the Center of Instrumental Analysis, Yamaguchi University. With usage of the Spectromelt A12 (Merck), a homogeneous glass bead could be made even in an infusible quartz-rich rock. In order to make calibration curves, we used 32 geochemical standard samples issued by Geological Survey of Japan, U.S. Geological Survey, Korean Institute of Energy and Resources and S. Africa Bureau of Standards, and the analytical results were a fairly good in comparison with the recommended values for a wide variety of rocks ranging from siliceous to ultramafic ones. Repeated analyses of JB-1a and JG-1a using the calibration curves proved that the analytical system is very well also in the reproducibility. Using this method (named UME5), major and trace element analyses were possible using one single glass bead.

1. はじめに

蛍光 X 線分析法は、岩石試料の主成分元素および微量成分元素組成の分析方法としては現在最も広く利用されている^{1)~11)}。従来、主成分の分析には、融剤 (四ホウ酸リチウム) と岩石粉末試料を 1 : 5 あるいは 1 : 10 の割合で混合し、熔融して作成したガラスビードを用いて測定し、微量成分の分析には、バインダーと岩石粉末試料とを 1 : 1 に混合し、加圧成型された粉末ペレットを使用していた²⁾。

しかし、近年、機器分析法および分析機器の進歩により、単一のガラスビードを用いて、主成分元素と微量成分元素を同時に迅速、簡便かつ精度良く行うことができるようになってきた。山口大学機器分析センターでも、理学電器工業社製蛍光 X 線分析装置 RIX3000 によって単一のガラスビードを用いて岩石試料の定量分析を行ってきた^{10), 12), 13)}。

筆者らは、混合融剤を用いることによって花崗

岩や砂岩など石英を多く含むために溶けにくい試料の熔融を完全にして均質なガラスビードを作成すること、検量線作成に世界の諸研究機関から発行されている多くの岩石標準試料 (32 試料) を用いることによって正確度の高い検量線を作成することができた。これを "UME5" と呼ぶことにする。そこで、本報告においては、試料と混合融剤の重量比 1 : 5 のガラスビードを用いた検量線法による岩石中の主成分元素と微量成分元素の分析手法およびその分析結果について報告する。

2. 試料調整法

検量線の作成には、通産省工業技術院地質調査所で調整された岩石標準試料 (JA-1, JA-2, JA-3, JB-1a, JB-2, JB-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JGb-1, JGb-2, JP-1, JR-1, JR-2, JR-3, JSy-1), 米国地質調査所の岩石標準試料 (BIR-1, PCC-1, RGM-1, G-2, STM-1, DNC-1, W-2, DTS-1), 韓国資源研究所によって提供された韓国岩石標準試料 (KG-1, KG-2, KB-1, KT-1, KD-1, KGB-1), 南アフリカ共和国

の岩石標準試料 (SARM-1, SARM-48) の計 32 試料を用いた¹⁴⁻¹⁹⁾。

ガラスビードの作成法は、以下の通りである。融剤は、ドイツ Merck 社製、Spectromelt A12 (四ホウ酸リチウム 66%, メタホウ酸リチウム 34%) の混合融剤を用いる。混合融剤を用いる理由は、花崗岩などの石英を多く含む岩石の融点を下げ、均質なガラスを作成するためである。ガラスビードを作成する際には、混合融剤の吸着水を除去するために、使用前に 110 で 12 時間以上乾燥させ、その後、デシケーター中で冷却したものを使用した。また、岩石粉末試料については吸着水や結晶水を除去する前処理は行っていない。

試料作成法は、岩石粉末試料 0.9 と混合融剤 (Spectromelt A12) 4.5 を正確に秤量し、酸化剤として硝酸リチウム (LiNO_3) を 0.54, 剥離剤として無水ヨウ化リチウム (LiI) を微量加え、薬包紙上で軽く混合した後、白金るつぼ (蓋つき) に移し、東京科学社製ビードサンブラ装置 (NT-2100) で溶融してガラスビードを作成した。ビー

ドサンブラ装置 (NT-2100) による溶融条件は、初段加熱を 800 で 120 秒、本加熱を 1200 で 150 秒、揺動加熱を 1200 で 200 秒行った。試料によっては、うまく剥離しないものも存在するが、その場合はヨウ化リチウムを更に微量加え、1200 で約 120 秒溶融・揺動すると剥離した。

3. 測定装置と測定条件

検量線作成には山口大学機器分析センターに設置された理学電器工業社製蛍光 X 線分析装置 RIX3000 を使用した。本装置の概要は、白木ほか²⁰⁾に述べられている。RIX3000 の最大の特徴は、Rh/W デュアルアノード X 線管球が装着され、測定元素に応じて Rh 管球と W 管球を制御ソフトウェアで自動的に切り替えることができることである。ある測定元素のスペクトルの励起 (例えば、La-L ; 2.6657 など) には、Rh-K スペクトルよりも W-L スペクトルの方が X 線強度が得られる¹⁶⁾。よってそれらの元素の分析に際しては、W 管球を使用すべきである。

第 1 表 各元素の測定条件

Element	Line	Angle (2θ)			Target	Filter	Crystal	Detector	Collimater	Countingtime (S)	
		peak	BG1	BG2						peak	BG
Si	K α	109.05	110.95	106.90	Rh	-	PET	PC	Coarse	60	30
Ti	K α	86.20	87.90	84.55	Rh	-	LiF(200)	PC	Coarse	40	20
Al	K α	144.75	147.00	140.70	Rh	-	PET	PC	Coarse	40	20
Fe	K α	57.50	59.00	56.00	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	20	10
Mn	K α	62.96	63.88	62.00	Rh	-	LiF(200)	SC	Coarse	20	10
Mg	K α	45.25	47.35	43.05	Rh	-	TAP	PC	Coarse	20	10
Ca	K α	113.15	115.65	110.55	Rh	-	LiF(200)	PC	Coarse	40	20
Na	K α	55.15	56.70	53.05	Rh	-	TAP	PC	Coarse	60	30
K	K α	136.70	138.80	134.10	Rh	-	LiF(200)	PC	Coarse	40	20
P	K α	141.05	143.30	138.15	Rh	-	Ge	PC	Coarse	40	20
Ba	L α	87.12	86.60	87.80	W	-	LiF(200)	SC	Coarse	200	100
Cr	K α	69.42	70.60	68.22	W	-	LiF(200)	PC	Fine	100	50
Ga	K α	38.90	38.64	39.34	Rh	Fe	LiF(200)	SC	Coarse	200	100
Nb	K α	30.40	29.90	30.94	Rh	-	LiF(220)	SC	Fine	600	300
Ni	K α	48.66	49.14	48.06	Rh	Fe	LiF(200)	SC	Coarse	400	200
Pb	L β 1	28.24	28.46	28.06	Rh	-	LiF(200)	SC	Fine	400	200
Rb	K α	38.00	38.48	36.80	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50
Sr	K α	35.84	36.70	35.04	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50
V	K α	76.95	75.90	78.00	W	-	LiF(200)	SC	Fine	200	100
Y	K α	33.90	33.42	34.46	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50
Zn	K α	41.78	42.22	40.98	W	-	LiF(200)	SC	Fine	200	100
Zr	K α	32.06	31.58	32.88	Rh	-	LiF(220)	SC	Coarse	100	50

第2表 検量線の傾きおよび切片と重なり補正

Element	Error	Slope a	Intercept b	overlap element	overlap coefficient
SiO ₂	0.183 (wt.)	0.825	0.652	-	-
TiO ₂	0.015	0.084	0.003	-	-
Al ₂ O ₃	0.102	0.589	0.049	-	-
Fe ₂ O ₃	0.039	0.034	-0.014	-	-
MnO	0.002	0.132	0.005	-	-
MgO	0.028	1.716	0.030	-	-
CaO	0.035	0.061	0.0008	-	-
Na ₂ O	0.031	9.478	-0.014	-	-
K ₂ O	0.014	0.044	-0.008	-	-
P ₂ O ₅	0.006	0.253	-0.0002	-	-
Ba	11.67 (ppm)	5659	10.03	TiO ₂ (wt.)	227.90
Cr	2.020	303.2	-36.09	V (ppm)	-0.016
Ga	0.878	693.3	2.134	-	-
Nb	1.201	1633	0.006	-	-
Ni	3.619	1965	-4.184	-	-
Pb	2.213	83.73	0.235	-	-
Rb	1.544	226.7	-20.34	-	-
Sr	2.177	127.8	1.967	-	-
V	3.196	4712	11.87	TiO ₂ (wt.)	-34.92
Y	0.454	155.4	3.533	Rb (ppm)	-0.1890
Zn	7.753	106.6	-4.400	-	-
Zr	3.048	83.29	-1.110	Sr (ppm)	-0.1035

Rh/WデュアルアノードX線管球の欠点として、Rh管球で励起中にもわずかにW管球からのピークが認められている。特にNi-K線(1.6592)の測定において、W管球から発生するW-LI線(1.6782)が近接した妨害スペクトルとして存在する。そのため見かけ上S/N比が向上する。そこでNi-K線(1.6592)、Cu-K線(1.5418)、およびGa-K線(1.3414)の分析時には、Feの一次X線フィルターを使用した。測定条件は第1表に示すとおりであり、管電圧・管電流は50kV・50mAで使用した。

マトリックス補正は、主成分・微量成分元素ともに本装置に付属するソフトウェアプログラムを用いて行った。マトリックス補正計算は、以下の式で表される。

$$W'_i = W_i (1 + \sum_j A_{ij} W_j) + \sum_j B_{ij} W_j$$

W_i : 分析元素(i)の未補正定量値

W'_i : 分析元素(i)の補正定量値

W_j : 共存元素の(j)の含有率

A_{ij} : 分析元素(i)に対する共存元素(j)の吸収・励起補正係数

B_{ij} : 分析元素(i)に対する共存元素(j)の重なり補正係数

微量成分元素の分析においては、近接したスペクトルの重なりが問題となる。今回の検量線では、1) Ba-L に対する Ti-K , 2) Cr-K に対する V-K , 3) V-K に対する Ti-K , 4) Y-K に対する Rb-K , 5) Zr-K に対する Sr-K についてマトリックス補正と同様に本装置に付属のソフトウェアプログラムを用いて補正計算を行った。なお、本装置の補正計算プログラムによる補正係数が、人工試料の実測による補正係数とよい一致を示すことは本吉ほか⁷⁾で報告されている。

4. 検量線と分析結果

前述の岩石標準試料を用いて作成した主成分元素と微量成分元素の検量線を作成した。検量線は、以下の式で表される。

$$X=A I^2+B I+C$$

X : 重量%等の標準値

I : X線強度

A, B, C : 検量線係数

この式で得られた検量線の傾きおよび切片を重なり補正とともに第2表に示す。今回作成した検量線はいずれの元素においても原点付近を通過する。今回は、前述の通り世界各地の岩石標準試料を数多く使用しているため検量線の正確度 (ACC.=[(SWi-Xi)²/{n-(m+2)}]^{1/2}; Wi:標準値,

第3表 岩石標準試料の分析値と推奨値

No.	JB-1a	r.v. ¹⁴⁾	JB-2	r.v. ¹⁴⁾	JB-3	r.v. ¹⁴⁾	JA-1	r.v. ¹⁴⁾	JA-2	r.v. ¹⁴⁾	JA-3	r.v. ¹⁴⁾	JG-1a	r.v. ¹⁴⁾	JG-2	r.v. ¹⁴⁾	JG-3	r.v. ¹⁴⁾
SiO ₂	52.77	52.41	53.39	53.25	51.03	50.96	64.37	63.97	56.61	56.42	62.22	62.27	72.54	72.30	77.34	76.83	67.38	67.29
TiO ₂	1.30	1.28	1.18	1.19	1.45	1.44	0.87	0.85	0.69	0.66	0.69	0.70	0.24	0.25	0.05	0.044	0.48	0.48
Al ₂ O ₃	14.12	14.45	14.70	14.64	17.01	17.20	15.09	15.22	15.23	15.41	15.51	15.56	14.08	14.30	12.50	12.47	15.40	15.48
Fe ₂ O ₃ *	8.97	9.05	14.30	14.25	11.80	11.82	7.05	7.07	6.29	6.21	6.59	6.60	2.01	2.00	0.94	0.97	3.71	3.69
MnO	0.15	0.148	0.23	0.218	0.18	0.177	0.16	0.157	0.11	0.108	0.11	0.104	0.06	0.057	0.02	0.016	0.07	0.071
MgO	7.75	7.83	4.64	4.62	5.11	5.19	1.56	1.57	7.57	7.60	3.66	3.72	0.69	0.69	0.06	0.037	1.77	1.79
CaO	9.34	9.31	9.81	9.82	9.83	9.79	5.66	5.70	6.38	6.29	6.30	6.24	2.14	2.13	0.69	0.70	3.77	3.69
Na ₂ O	2.77	2.73	2.08	2.04	2.75	2.73	3.86	3.84	3.17	3.11	3.21	3.19	3.45	3.39	3.64	3.54	4.05	3.96
K ₂ O	1.45	1.40	0.43	0.42	0.78	0.78	0.77	0.77	1.80	1.81	1.42	1.41	3.97	3.96	4.74	4.71	2.64	2.64
P ₂ O ₅	0.27	0.26	0.10	0.101	0.29	0.294	0.16	0.165	0.15	0.146	0.12	0.116	0.09	0.083	0.01	0.002	0.13	0.122
V	198	205	566	575	362	372	106	105	127	126	159	169	24.6	22.7	4.90	3.78	64.2	70.1
Cr	398	392	26.2	28.1	60.5	58.1	12.0	7.83	441	436	67.5	66.2	17.5	17.6	4.00	6.37	24.7	22.4
Ni	132	139	14.1	16.6	40.4	36.2	5.02	3.49	131	130	32.1	32.2	7.13	6.91	6.99	4.35	12.9	14.3
Zn	76.1	82.1	122	108	85.6	100	92.7	90.9	67.4	64.7	72.1	67.7	35.3	36.5	11.9	13.6	50.3	46.5
Ga	15.8	17.9	15.7	17.0	18.3	19.8	16.1	16.7	16.6	16.9	15.2	16.3	16.0	16.5	17.0	18.6	16.4	17.1
Rb	39.8	39.2	5.50	7.37	14.4	15.1	13.1	12.3	72.4	72.9	35.8	36.7	176	178	297	301	71.4	67.3
Sr	440	442	179	178	404	403	268	263	249	248	289	287	187	187	17.0	17.9	373	379
Ba	514	504	230	222	225	245	298	311	326	321	316	323	472	470	70.6	81.0	472	466
Y	22.7	24.0	24.6	24.9	27.9	26.9	31.3	30.6	17.4	18.3	20.9	21.2	35.0	32.1	87.3	86.5	15.9	17.3
Zr	143	144	55.4	51.2	99.9	97.8	84.2	88.3	112	116	115	118	123	118	104	97.6	149	144
Nb	25.1	26.9	1.14	1.58	1.93	2.47	1.37	1.85	10.2	9.47	2.38	3.41	10.3	11.4	11.3	14.7	5.23	5.88
Pb	6.87	6.76	7.97	5.36	6.62	5.58	7.55	6.55	18.8	19.2	10.7	7.70	25.4	26.4	30.8	31.5	10.8	11.7

No.	JGb-1	r.v. ¹⁴⁾	JR-1	r.v. ¹⁴⁾	JR-2	r.v. ¹⁴⁾	JP-1	r.v. ¹⁴⁾	SARM1	r.v. ¹⁷⁾	SARM48	r.v. ¹⁷⁾	KG-1	r.v. ^{12,16)}	KG-2	r.v. ^{12,16)}	KT-1	r.v. ^{12,16)}
SiO ₂	44.00	43.66	75.61	75.45	76.02	75.69	42.61	42.38	76.01	75.70	67.51	67.11	77.28	76.69	75.46	75.41	62.79	62.79
TiO ₂	1.62	1.60	0.11	0.11	0.06	0.07	0.01	0.006	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.09	0.14	0.14	0.51	0.52
Al ₂ O ₃	17.29	17.49	12.72	12.83	12.58	12.72	0.68	0.66	12.13	12.08	11.22	11.24	12.72	12.72	13.34	13.57	18.21	18.52
Fe ₂ O ₃ *	15.03	15.06	0.90	0.89	0.77	0.77	8.34	8.37	1.98	2.00	0.56	0.58	1.19	1.15	1.09	1.04	3.96	3.94
MnO	0.19	0.189	0.10	0.099	0.12	0.112	0.12	0.121	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.06	0.06	0.26	0.25
MgO	7.78	7.85	0.15	0.12	0.06	0.04	44.77	44.6	0.04	0.06	0.10	0.18	0.12	0.11	0.21	0.21	0.33	0.32
CaO	11.92	11.90	0.70	0.67	0.51	0.50	0.55	0.550	0.78	0.78	8.96	8.90	0.69	0.70	1.13	1.14	2.72	2.71
Na ₂ O	1.26	1.20	4.08	4.02	4.10	3.99	0.03	0.021	3.39	3.36	3.30	3.22	3.68	3.60	3.83	3.75	6.60	6.48
K ₂ O	0.23	0.24	4.44	4.41	4.49	4.45	0.00	0.003	5.04	4.99	4.28	4.26	4.90	4.86	4.64	4.65	4.38	4.38
P ₂ O ₅	0.06	0.056	0.02	0.021	0.01	0.012	0.01	0.002	0.01	0.01	0.09	0.09	0.02	0.02	0.04	0.03	0.09	0.08
V	621	635	7.70	7.00	6.80	3.00	24.8	27.6	2.90	2	4.40	8	6.20	3.0	7.40	10.4	14.1	4.9
Cr	59.6	57.8	3.30	2.83	2.00	3.10	2806	2807	12.2	12	24.3	23	1.90	5.3	2.70	5.9	0.00	3.8
Ni	21.09	25.4	5.60	1.67	3.40	1.99	-	2460	4.63	8	6.88	2.7	5.04	4	4.87	5.2	4.08	2.4
Zn	108	109	26.2	30.6	23.5	27.8	40.7	41.8	64.0	50	58.1	53	25.8	25.7	26.2	27.0	119	123
Ga	18.0	17.9	15.2	16.1	17.2	17.9	1.40	0.70	27.5	27	25.5	27.8	15.17	15.6	17.1	17.4	23.2	21.8
Rb	5.10	6.87	253	257	306	303	1.40	0.80	323	325	287	291	262	266	164	165	117	119
Sr	328	327	30.9	29.1	8.90	8.11	0.40	3.32	12.0	10	29.4	29	41.0	39	155	152	699	697
Ba	61.8	64.3	62.9	50.3	54.3	39.5	18.1	19.5	115	120	316	290	129	146	561	515	1205	1170
Y	11.3	10.4	45.8	45.1	51.5	51.1	0.00	1.54	146	143	438	436	43.4	42.3	8.60	8.7	43.3	44.1
Zr	35.0	32.8	99.2	99.9	95.8	96.3	7.90	5.92	296	300	298	300	113	114	96.8	104	731	729
Nb	2.40	3.34	15.3	15.2	17.7	18.7	2.46	1.48	50.4	53	187	202	14.6	16.6	10.9	11.4	116	114
Pb	3.44	1.92	18.7	19.3	23.0	21.5	0.00	0.12	39.1	40	135	135	26.2	28	27.8	29	8.25	8

No.	KD-1	r.v. ¹⁶⁾	KGB-1	r.v. ¹⁶⁾	KB-1	r.v. ^{12,16)}	STM-1	r.v. ¹⁹⁾	BIR-1	r.v. ^{17,19)}	PCC-1	r.v. ¹⁷⁾	RGM-1	r.v. ¹⁸⁾	G-2	r.v. ^{17,19)}	DNC-1	r.v. ^{17,19)}
SiO ₂	58.25	58.15	56.35	56.14	48.84	48.69	59.89	59.60	48.21	47.96	42.25	41.88	73.33	73.40	69.24	69.14	47.28	47.15
TiO ₂	0.94	0.98	0.96	0.94	1.71	1.75	0.14	0.14	0.95	0.96	0.01	0.014	0.27	0.27	0.49	0.48	0.49	0.48
Al ₂ O ₃	16.44	16.67	16.81	16.98	15.19	15.02	18.33	18.40	15.47	15.5	0.66	0.74	13.72	13.7	15.20	15.39	18.33	18.34
Fe ₂ O ₃ *	7.74	7.81	8.62	8.52	11.24	11.22	5.22	5.22	11.32	11.3	8.33	8.26	1.88	1.86	2.66	2.66	9.97	9.97
MnO	0.14	0.14	0.13	0.13	0.16	0.15	0.23	0.22	0.17	0.175	0.12	0.119	0.04	0.036	0.03	0.03	0.15	0.15
MgO	3.34	3.36	4.41	4.41	9.17	9.20	0.12	0.10	9.66	9.70	43.43	43.23	0.28	0.28	0.73	0.75	10.13	10.13
CaO	6.63	6.58	7.70	7.65	8.56	8.58	1.17	1.09	13.35	13.3	0.55	0.522	1.20	1.15	1.94	1.96	11.50	11.49
Na ₂ O	3.64	3.59	2.98	2.92	3.53	3.44	9.04	8.94	1.82	1.82	0.01	0.027	4.11	4.07	4.06	4.08	1.94	1.89
K ₂ O	2.41	2.41	2.06	2.05	1.60	1.61	4.30	4.28	0.04	0.03	0.00	0.005	4.36	4.30	4.52	4.48	0.25	0.23
P ₂ O ₅	0.32	0.31	0.25	0.24	0.34	0.33	0.16	0.16	0.03	0.021	0.01	0.002	0.05	0.048	0.14	0.14	0.07	0.07
V	145	-	179	-	165	172	5.00	8.7	309	310	30.7	30	17.6	13	42.4	36	144	148
Cr	57.1	57	72.1	69	274	281	1.80	4.3	371	370	2714	2730	4.50	3.7	8.70	9	268	270
Ni	21.0	24	24.3	26	196	191	3.21	3	171	170	-	2400	4.31	4.4	4.67	4.9	252	247
Zn	58.3	-	69.9	-	89.5	87.9	239	235	68.4	70	39.0	42	36.1	32	95.2	86	57.1	70
Ga	17.7	-	16.4	-	17.6	18.4	34.2	35	13.7	16	1.28	0.7	14.6	15	19.6	23	13.2	15
Rb	66.1	66	55.2	55	18.3	19.7	116	118	1.80	0.27	0.70	0.066	149	150	170	170	6.40	4.5
Sr	431	432	417	412	494	491	700	700	107	110	0.30	0.4	108	110	478	478	141	144
Ba	564	544	519	488	242	275	576	560	31.4	7	12.5	1.2	776	810	1826	1880	111	118
Y	29.6	29.5	31.5	29.5	23.3	23.9	47.1	46	17.0	16	0.00	-	25.9	25	9.3	11	18.3	18
Zr	201	204	199	199	163	164	1205	1210	15.5	18	1.30	0.25	219	220	311	309	40.9	38
Nb	7.04	6.9	6.42	7.3	21.4	21.6	254	270	0.75	0.6	2.16	1.2	8.49	8.9	14.2	12	1.92	3
Pb	16.9	18	11.3	13	3.48	6	14.5	18	5.45	3	9.59	11.5	26.5	24	33.8	30	8.33	6.3

No.	W-2	r.v. ¹⁸⁾	DTS-1	r.v. ^{17,18)}	JSy-1	r.v.*	r.v. ¹⁵⁾	JGb-2	r.v.*	r.v. ¹⁵⁾	JR-3	r.v.*	r.v. ¹⁵⁾
SiO ₂	52.86	52.68	40.44	40.41	60.40	60.14	60.02	47.01	46.68	46.47	72.90	72.48	72.76
TiO ₂	1.07	1.06	0.01	0.005	0.01	-	0.0015	0.55	0.58	0.56	0.22	0.21	0.21
Al ₂ O ₃	15.2	15.45	0.25	0.19	23.41	23.45	23.17	23.29	23.32	23.48	11.91	12.10	11.9
Fe ₂ O ₃ *	10.86	10.83	8.65	8.68	0.06	0.09	0.084	6.80	6.85	6.69	4.67	4.75	4.72
MnO	0.17	0.167	0.12	0.12	0.00	0.002	0.0024	0.13	0.127	0.13	0.08	0.085	0.083
MgO	6.40	6.37	49.77	49.59	0.03	0.02	0.016	6.28	6.24	6.18	0.05	0.05	0.050
CaO	10.95	10.86	0.13	0.17	0.27	0.24	0.25	14.23	14.20	14.10	0.09	0.09	0.093
Na ₂ O	2.19	2.20	0.04	0.01	10.80	10.74	10.74	0.96	0.92	0.92	4.85	4.68	4.69
K ₂ O	0.65	0.626	0.00	0.001	4.86	4.83	4.82	0.05	0.060	0.059	4.36	4.33	4.29
P ₂ O ₅	0.13	0.140	0.01	0.002	0.01	-	0.014	0.01	0.007	0.017	0.02	0.009	0.017
V	256	260	11.6	11	5.30	2.0	2.1	167	175	174	6.80	-	4.2
Cr	87.9	92	4019	3990	4.30	2.5	2.0	132	130	125	1.40	2.5	3.5
Ni	74.8	70	-	2360	2.65	0.2	1.1	9.71	13.8	13.6	8.50	1.1	-
Zn	64.2	80	51.8	46	5.60	3.1	3.2	52.0	48	48.5	198	204	209
Ga	15.1	17	2.34	0.15	23.8	-	23.5	17.3	-	15.9	31.0	-	36.6
Rb	18.7	21	0.80	0.058	71.1	69	66.3	3.50	-	2.9	454	458	453
Sr	193	190	0.80	0.32	17.4	20	19.3	436	435	438	8.30	9	10.4
Ba	170	170	4.90	1.7	19.0	-	15.7	28.0	-	36.5	72.9	-	65.8
Y	23.1	23	0.00	-	1.30	-	2.6	3.80	-	4.5	183	-	166
Zr	103	100	1.20	0.23	36.6	-	70.2	7.50	-	11.6	1732	-	1494
Nb	4.66	0.79	2.42	0.032	0.82	-	0.51	1.41	-	1.9	466	-	510
Pb	8.60	9.30	11.2	12	4.51	4.9	4.9	0.81	-	1.5	36.1	34.5	32.8

Fe₂O₃* : Total Fe as Fe₂O₃

r.v. : 推奨値

12) 角録ほか (1997), 14) Imai et al. (1995), 15) Imai (1999), 16) 木村ほか (1996), 17) Potts et al. (1992), 18) Smith (1995), 19) Smith (1998)

★ : <http://www.aist.go.jp/RIODB/welcomej.html>を参照

Xi : X線分析値, n : 試料個数, m : マトリックス補正項数) は向上し, 組成幅の広い多様な岩石を分析することができる。

第3表に本検量線を用いて測定した岩石標準試料32試料の測定値と推奨値^{12), 14) - 19)}を示す。

JGb-2, JR-3およびJSy-1の3試料の推奨値については, 通産省工業技術院地質調査所地殻化学部のホームページからリンクされる岩石標準試料

データベース (<http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/welcomej.html>) に公開されている値を使用した。

また, 米国地質調査所の岩石標準試料の推奨値については同調査所にリンクしている Certificate of Analysis (http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/) に公開されている値 (Smith, 1995, 1998) を使用した。

主成分元素については、測定値と推奨値が良く一致していることがわかる。微量成分元素については、GaとNbが推奨値に対して測定値が±5%程度の誤差がみられたものの、その他の元素はおよそ測定値と推奨値が一致している(第3表)。

しかし、測定値が誤差範囲を越えて推奨値よりも大きくなり目立つものとして以下のものがある。VではJR-2(測定値が6.80ppmと推奨値が3.00ppmである。以下括弧内は測定値, 推奨値の順で示す), KG-1(6.20ppm, 3.0ppm), KT-1(14.1ppm, 4.9ppm)がある。CrではJA-1(12.0ppm, 7.83ppm)がある。NiではJR-1(5.60ppm, 1.67ppm), SARM48(6.88ppm, 2.7ppm), JSy-1(2.65ppm, 0.2ppm), JR-3(8.50ppm, 1.1ppm)がある。Gaでは, DTS-1(2.34ppm, 0.15ppm)がある。RbではBIR-1(1.80ppm, 0.27ppm), PCC-1(0.70ppm, 0.066ppm), DTS-1(0.80ppm, 0.058ppm)がある。BaではBIR-1(31.4ppm, 7ppm), PCC-1(12.5ppm, 1.2ppm), JR-2(54.3ppm,

39.5ppm)がある。ZrではPCC-1(1.30ppm, 0.25ppm)がある。NbではW-2(4.66ppm, 0.79ppm), DTS-1(2.42ppm, 0.032ppm)がある。次に測定値が誤差範囲を越えて推奨値よりも小さくなり目立つものとして以下のものがある。VではSARM48(4.40ppm, 8ppm)がある。CrではKG-1(1.90ppm, 5.3ppm), KG-2(2.70ppm, 5.9ppm), STM-1(1.80ppm, 4.30ppm)がある。NiではSARM1(4.63ppm, 8ppm)がある。SrではJP-1(0.40ppm, 3.32ppm)がある。

上述のような違いは、いずれの元素も低含有量のものについて見られる現象であり、今回作成した検量線ではこのような低含有量の元素の正確な測定が困難であることを示している。本検量線の使用にあたっては、このような定量の限界を十分に考慮すべきである。

また、JB-1a, JG-1aの標準試料を検量線作成に使用したガラスビードとは別のJB-1a, JG-1aのガラスビードを作成し、未知試料として測定し

第4表 JB-1aとJG-1aの繰り返し測定結果

No. 回数	JB-1a										average	標準偏差	r.v. ¹⁴⁾
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
SiO ₂	52.74	52.86	52.85	52.72	52.75	52.72	52.79	52.83	52.87	52.88	52.80	0.06	52.41
TiO ₂	1.30	1.30	1.30	1.29	1.30	1.29	1.30	1.29	1.29	1.29	1.29	0.00	1.28
Al ₂ O ₃	14.21	14.26	14.20	14.24	14.24	14.24	14.17	14.31	14.29	14.31	14.25	0.05	14.45
Fe ₂ O ₃ *	8.95	8.95	8.94	8.95	8.96	8.94	8.94	8.94	8.93	8.93	8.94	0.01	9.05
MnO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.00	0.15
MgO	7.68	7.78	7.76	7.71	7.72	7.76	7.75	7.82	7.78	7.79	7.75	0.04	7.83
CaO	9.36	9.35	9.35	9.35	9.35	9.35	9.35	9.36	9.36	9.36	9.35	0.01	9.31
Na ₂ O	2.72	2.74	2.76	2.73	2.74	2.73	2.72	2.75	2.79	2.79	2.75	0.03	2.73
K ₂ O	1.44	1.45	1.45	1.45	1.45	1.44	1.44	1.44	1.45	1.45	1.44	0.00	1.40
P ₂ O ₅	0.24	0.23	0.22	0.24	0.24	0.24	0.24	0.22	0.22	0.23	0.23	0.01	0.26
V	197	197	190	202	203	198	200	208	199	203	200	4.42	205
Cr	395	399	401	399	396	398	396	399	403	401	399	2.39	392
Ni	134	131	133	136	139	137	136	134	135	132	135	2.11	139
Zn	79.0	80.2	79.6	78.6	78.4	77.8	76.7	79.9	80.7	78.9	79.0	1.13	82.1
Ga	15.8	16.4	15.1	14.5	15.6	15.2	14.4	14.9	13.3	14.3	14.9	0.84	17.9
Rb	37.6	38.9	39.2	39.0	37.7	38.5	38.4	39.3	38.3	39.7	38.7	0.65	39.2
Sr	442	441	442	442	441	444	441	445	443	443	443	1.14	442
Ba	522	517	504	526	502	522	513	508	502	494	511	10.06	504
Y	22.6	21.6	22.6	22.1	22.3	22.3	22.9	22.0	23.2	22.0	22.4	0.45	24.0
Zr	145	142	145	145	144	144	145	142	144	143	144	0.99	144
Nb	25.2	24.5	25.2	25.5	25.5	25.4	25.4	24.6	24.5	23.7	25.0	0.56	26.9
Pb	7.60	5.29	9.07	5.26	6.79	7.67	7.06	8.15	7.19	7.62	7.17	1.12	6.76

No. 回数	JG-1a										average	標準偏差	r.v. ¹⁴⁾
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
SiO ₂	72.52	72.48	72.48	72.55	72.48	72.45	72.46	72.50	72.48	72.48	72.49	0.03	72.30
TiO ₂	0.25	0.25	0.25	0.25	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.00	0.25
Al ₂ O ₃	14.21	14.27	14.30	14.29	14.32	14.29	14.29	14.20	14.17	14.25	14.26	0.05	14.30
Fe ₂ O ₃ *	2.02	2.01	2.02	2.02	2.02	2.02	2.01	2.01	2.02	2.02	2.02	0.00	2.00
MnO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.00	0.06
MgO	0.70	0.70	0.71	0.71	0.70	0.69	0.68	0.69	0.69	0.69	0.70	0.01	0.69
CaO	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	2.15	2.14	2.14	0.00	2.13
Na ₂ O	3.40	3.45	3.39	3.41	3.42	3.43	3.39	3.39	3.39	3.42	3.41	0.02	3.39
K ₂ O	3.97	3.98	3.97	3.98	3.98	3.98	3.98	3.97	3.97	3.97	3.97	0.00	3.96
P ₂ O ₅	0.09	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.10	0.10	0.11	0.09	0.01	0.08
V	22.3	23.2	25.7	23.3	28.8	26.5	24.3	21.6	28.0	24.9	24.9	2.27	22.7
Cr	19.3	15.9	17.4	17.3	17.3	17.6	17.8	17.9	17.9	18.1	17.7	0.80	17.6
Ni	8.00	10.0	6.32	8.2	7.41	8.45	7.46	8.02	9.85	9.46	8.32	1.11	6.91
Zn	32.6	33.9	33.8	33.3	33.7	32.9	33.5	31.8	32.0	32.2	33.0	0.74	36.5
Ga	14.9	14.1	14.1	14.4	14.3	14.5	14.1	16.2	15.0	15.3	14.7	0.62	16.5
Rb	177	177	176	177	177	176	177	174	176	175	176	1.02	178
Sr	188	188	189	189	189	189	188	187	186	186	187	1.15	187
Ba	444	468	476	468	484	480	483	459	465	445	467	13.77	470
Y	31.4	34.5	31.7	31.8	33.7	34.1	32.7	34.5	32.2	34.1	33.1	1.17	32.1
Zr	123	122	122	123	122	120	123	123	123	123	122	0.87	118
Nb	10.6	10.5	10.8	10.4	10.7	10.7	10.3	10.8	11.0	10.2	10.6	0.24	11.4
Pb	26.7	25.7	27.3	28.6	29.2	27.9	26.4	26.0	25.7	28.8	27.2	1.27	26.4

Fe₂O₃* : Total Fe as Fe₂O₃

r.v. : 推奨値

た。測定値は、良く推奨値と一致しており、JB-1aとJG-1aともに繰り返し測定結果は、良い再現性を示している（第4表）。このことは、RIX3000の安定性を良く示している。

5. まとめ

従来、我々は均質なガラスビードを作成するために、融剤と試料を自動メノウ乳鉢で丁寧に混合していた。そのために時間がかかり、かつ不純物の混入の恐れが生じるなどの問題があった。しかし、融剤としてドイツMerck社製、Spectromelt A12（四ホウ酸リチウム66%、メタホウ酸リチウム34%）の混合融剤を用いることで融点を下げ、均質なガラスを作ることができ、かつ不純物の混入の可能性を低く抑えることができた。さらに、単一のガラスビードで主成分元素と微量成分元素を一度に測定できるようになった。

謝辞 山口大学機器分析センターの永尾隆志助教授には検量線作成の過程で、多くの有益なご

助言をいただいた。岩石標準試料の入手にあたっては、通産省工業技術院地質調査所の試料については今井 登博士、米国地質調査所の試料についてはStephen, A. Wilson博士、韓国資源研究所発行の試料については江原大学校自然科学大学の元 鍾寛教授を煩わした。南アフリカ共和国の岩石標準試料は新潟大学自然科学研究科の加々美寛雄教授によって提供されたものである。山口大学大学院理工学研究科の秋山美代氏には、ガラスビード作成の際にご助力いただいた。記して上記の方々に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 市川博之・酒井利啓・渡辺暉夫・飯泉 滋（1987）, ガラス円板を使った珪酸塩岩石中の微量元素の蛍光X線分析装置（Rh管球）による定量分析．島根大地質学研究報告，6号，161-169．
- 2) 角縁 進・永尾隆志・今岡照喜・松本 徹夫・白木敬一（1989）, 蛍光X線分析装置による岩

- 石中の微量元素の定量．山口大教養部紀要，23，43-54．
- 3) 後藤 篤・巽 好幸 (1991), 蛍光 X 線分析装置による岩石試料の定量分析 (I). 理学電気ジャーナル, 22, 28-44.
- 4) 後藤 篤・巽 好幸 (1992), 蛍光 X 線分析装置による岩石試料の定量分析 (II). 理学電気ジャーナル, 23, 50-69.
- 5) 奥平敬一・早坂康隆・星野健一・池田圭一 (1993), 蛍光 X 線分析装置 (Cr 管球) による珪酸塩岩石中の微量元素の定量．地球科学, 47, 439-444.
- 6) 本吉洋一・白石和行 (1995), 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析 (1) 主要元素．南極資料, 39, 40-48.
- 7) 本吉洋一・石塚英男・白石和行 (1996), 蛍光 X 線分析装置による岩石の定量化学分析 (2) 微量元素．南極資料, 40, 53-63.
- 8) Kimura, J. and Yamada, Y. (1996), Evaluation of major and trace element XRF analyses using a flux to sample ratio of two to one glass beads. J. Min. Petr. Econ. Geol., 91, 62-72.
- 9) 三宅康幸・津金達郎・金井哲男・池元壮彦 (1997), 珪酸塩岩石試料の主成分の蛍光 X 線分析-低希釈率ガラスビードの作成と迅速分析の精度．信州大理学部紀要, 31, 105-117.
- 10) 永尾隆志・角縁 進・白木敬一 (1997), 全自動蛍光 X 線分析装置 (理学/RIX3000) による岩石中の主成分および微量元素組成の定量．山口大機器分析センター報告, 5号, 10-15.
- 11) 山田康治郎・河野久征・白木敬一・永尾隆志・角縁 進・大場 司・川手新一・村田 守 (1998), Rh/W デュアル X 線管を用いた低希釈率ガラスビード法による岩石中の主成分, 微量元素および希土類の分析．X 線分析の進歩, 29, 47-70.
- 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．山口大機器分析センター報告, 5号, 16-25.
- 13) 山崎 徹・大和田正明・今岡照喜・白木敬一 (1999), 蛍光 X 線分析装置による岩石試料中の主成分および微量成分の定量分析．山口大機器分析センター報告, 7号, 22-31.
- 14) 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.
- 15) Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1999); 1998 compilation of analytical data in five GSJ geochemical reference samples, "Instrumental Analysis Series". *Geostandards Newsletter*, 23, (in press).
- 16) 木村純一・吉田武義・石川賢一 (1996), 韓国標準岩石試料の主成分および微量元素組成．岩鉱, 91, 102-108.
- 17) Potts, P. J., Tindle, A. G. and Webb, P. C. (1992), *Geochemical reference material compositions-rocks, minerals, sediments, soils, carbonates, refractories & ores used in research & industry-*. Whittles Publishing and CRC Press, 313P.
- 18) Smith, D. B. (1995), United States Geological Survey, Certificate of Analysis.
- 19) Smith, D. B. (1998), United States Geological Survey, Certificate of Analysis.
- 20) 白木敬一・大和田正明・永尾隆志・山田康治郎・河野久征 (1996), 全自動蛍光 X 線分析装置 理学/RIX3000．山口大機器分析センター報告, 4号, 7-19.

長崎県西彼杵半島南部の高 Mg 安山岩と玄武岩

白木敬一^{*}・宮本光隆^{*}・松尾弘昭^{*}・植木有子^{*}・東 高照^{*}・
永尾隆志^{**}・松本 隼夫^{*}・田島俊彦^{***}

High-Mg andesites and basalts in the southern Nishisonogi Peninsula, Nagasaki Prefecture

Keiichi Shiraki^{*}, Mitsutaka Miyamoto^{*}, Hiroaki Matsuo^{*}, Yuko Ueki^{*}, Takateru Azuma^{*},
Takashi Nagao^{**}, Yukio Matsumoto^{*} and Toshihiko Tajima^{***}

The late Cenozoic volcanic rocks in the southern Nishisonogi Peninsula, which are characterized by dominance of undifferentiated, primitive rocks, show a large variation in chemical composition ranging from high-Mg andesite (HMA) through tholeiitic basalt to alkali basalt and from high-Mg basalt to rhyolite. Most HMA is cpx-HMA crystallized clinopyroxene with the highest Mg# and Cr₂O₃ of 87.4 and 1.24 %, respectively, following olivine with the highest Fo of 92.1 and NiO of 0.48 %. An orthopyroxene andesite containing bronzite with Mg# and Cr₂O₃ as high as 89.5 and 1.06 %, respectively, was found at Ebisu-zaki, the second opx-HMA occurrence in this area. Many of the pyroxene andesites reveal high Cr (>100 ppm); they are likely to have derived from HMA magmas through crystal fractionation. Shikimi basalt with SiO₂ 49.0–49.9 % and MgO 13.3–12.6 % has olivine showing a modal Fo value of 74–71, suggesting that its high MgO results from accumulation of olivine. Makishima alkali basalt is distinguishable from the dominant tholeiitic and calc-alkali rocks by high incompatible element abundances, especially Nb (40.9–25.4 ppm), implying derivation from intra-plate magmas. Coexistence of alkali basalt and tholeiitic basalt to HMA suggests that their magmas have generated by reaction between rising magmas and mantle materials variously metasomatized previously by slab-derived hydrous fluids and/or siliceous melts. The least modified Makishima alkali basalt may represent the least reacted magmas, and reaction with intensively metasomatized hydrous, siliceous mantle has produced the most SiO₂-rich opx-HMA magmas.

1. はじめに

西彼杵半島南部の長崎市周辺には新生代後期の火山岩が大量に分布し (松井・水野, 1966; 松井, 1989), 多くの研究がある。橘 (1963) は, 長崎市南部の茂木で鮮新世後期 (Tanai, 1976) とされる茂木植物化石層を覆う, 輝石安山岩を主とする

火山岩類を長崎火山岩類とし, その下位の玄武岩類を北部九州に広く分布する松浦玄武岩類 (松本, 1961) に対比した。田島 (1975) は, 大村湾南部地域で長崎火山岩類に不整合に覆われるサヌキトイド・玄武岩・流紋岩を認め, それらを時津^{ときつ}火山岩類と名づけた。松本 (1987) は長崎市周辺では, グリーンタフ系・大陸系火山岩類とともに, 瀬戸内系・豊肥系火山岩類も活動し, 極めて錯綜した状態にあることを示した。松尾 (1990, 1992) は長崎市周辺の火山岩から多くの高 Mg 安山岩 (HMA) や高

^{*}理学部化学・地球科学科 Faculty of Science

^{**}機器分析センター Center of Instrumental Analysis

^{***}長崎市 Nagasaki City

Mg 玄武岩を発見し、白木ほか (1992) によって報告された。さらに、東 (1992) はソレライト玄武岩・HMA のほかアルカリ玄武岩の主成分元素の分析を行い、植木 (1993) は西彼杵半島中部からも幾つかの HMA を見出した。このように本地域は、瀬戸内火山帯に匹敵するほどの HMA の頻出に加え、ソレライトからアルカリ岩、Mg の高い玄武岩から流紋岩など、多様な火山岩が出現し(宮本ほか, 1999; 白木ほか, 2000), その地質環境が興味深い。そこで今までに得られた結果をここに総括し、

その成因を議論する。

2. 火山岩の概要

本地域の火山岩類の分布を図 1, 長崎市牧島の地質概略を図 2 に示す。基盤の長崎(西彼杵)変成岩類(服部, 1984)を覆う新生代後期の火山岩類を下から、松浦玄武岩類, 時津火山岩類, 岩屋山安山岩類, 式見火山岩類, 及び長崎市東部の牧島に分布し長崎火山岩類に属する牧島火山岩類に分けた。

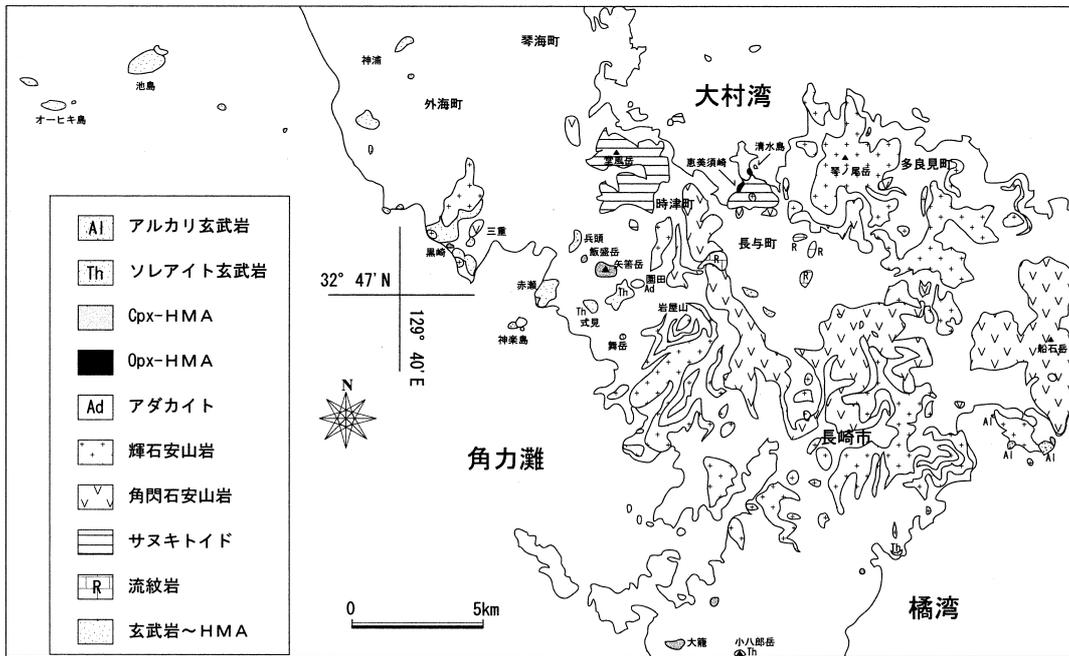


図 1. 西彼杵半島南部の新生代後期火山岩類の分布

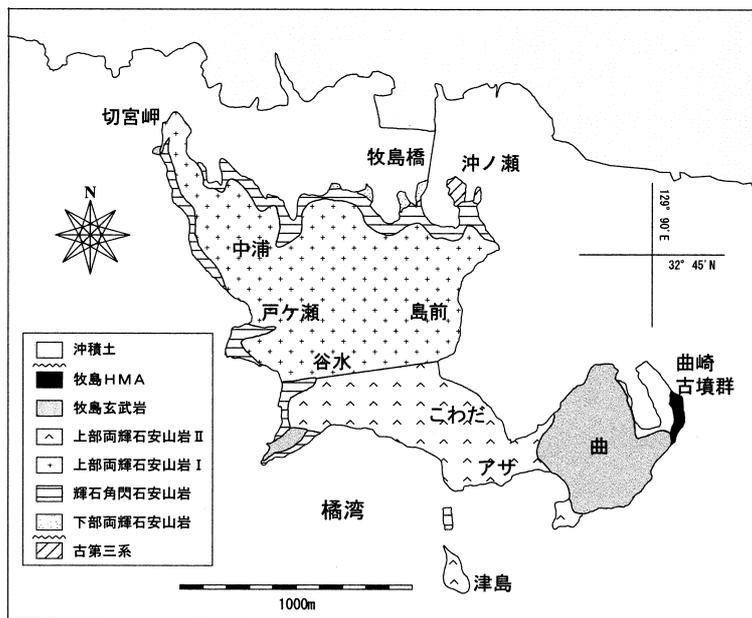


図 2. 長崎市牧島の地質概略図. 堀口 (1963) を一部修正

松浦玄武岩類は長崎市の北西方に点々と分布する玄武岩～安山岩と HMA である。外海町神ノ浦ダム北西方のカンラン石玄武岩から 8.4 ± 1.4 Ma, 外海町大墓島おおひきのカンラン石玄武岩から 7.3 ± 0.8 Ma の K-Ar 年代が報告されている (松井, 1987)。今回, 外海町南部の黒崎永田郷南の黒崎 HMA から 7.2 ± 0.4 Ma の K-Ar 年代が得られたので, これに含めた。服部ほか (1993) は神浦地域そとめの中新世火山岩類を瀬戸玄武岩類, 神浦玄武岩, 大墓島玄武岩ののだけ, 野々岳安山岩類, 及び玄武岩 - 安山岩岩脈に分け, これらは N-S ~ NW-SE 走向の断層付近に分布するとしている。外海町黒崎から長崎市多良町兵頭ひょうがしら, 同見崎町黒瀬に分布する兵頭玄武岩も, 松浦玄武岩類分布域の南東方に当たるのでこれに含めた。

時津火山岩類は田島 (1975), 近藤・梅野 (1978), 白木ほか (1992) によって, 下から下部安山岩, 長与流紋岩, 中部安山岩, 上部安山岩, 角閃石安山岩質凝灰岩, 斜方輝石安山岩に分けられ, 長与流紋岩から 6.68 ± 0.54 Ma のフィッシュトラック年代 (松本, 1987), 斜方輝石安山岩から 5.86 ± 0.42 Ma (松尾, 1992) と 6.05 ± 0.58 Ma (白木, 未発表) の K-Ar 年代が得られている。下部・中部・上部安山岩は, しばしばカンラン石を含む両輝石安山岩で斜長石斑晶が少なく, 田島 (1975) は中部サヌキトイドとした。斜方輝石安山岩は斑晶のほとんどが Mg と Cr の高い斜方輝石 (古銅輝石) からなる。

岩屋山安山岩類は斜長石斑晶が目立つことを特徴とする。下から角閃石安山岩質凝灰角礫岩, 角閃石安山岩 I, 輝石安山岩質凝灰角礫岩, 輝石安山岩溶岩, 及び矢筈岳 HMA に分けられる (白木ほか, 1992)。角閃石安山岩質凝灰角礫岩は西時津北の半島北部に, 同質凝灰岩を覆い, 一部断層に境されて分布する。角閃石安山岩 I は西時津南東で時津火山岩類の下部安山岩を貫く高さ 120 m の溶岩ドームをつくる。輝石安山岩質凝灰角礫岩と輝石安山岩溶岩は本地域全域に広く分布し, 層厚は 250 m 以上に達する。主として時にカンラン石を含む両輝石安山岩からなる。矢筈岳と飯盛岳をつくる矢筈岳 HMA は 5.7 ± 0.3 Ma の K-Ar 年代を示し, 基盤の変成岩類を直接覆う。

式見火山岩類は岩屋山安山岩類を被覆あるいは貫く玄武岩～デイサイトで, 式見玄武岩とそれを覆う角閃石安山岩 II に分けられる。式見ダム南の舞岳をつくる HMA も, 岩屋山安山岩類の輝石安山岩質凝灰角礫岩を覆うのでこれに含めた (白木ほか, 1992)。式見玄武岩から 4.41 ± 0.63 Ma の K-Ar 年代が報告されている (松尾, 1992)。式見玄武岩は本地域の火山岩のうち最も MgO が高く, 長崎市園田の角閃石安山岩 II はアダカイトに似た特徴を示す。

長崎市牧島の牧島火山岩類を下部両輝石安山岩, 輝石角閃石安山岩, 上部両輝石安山岩 I, 上部両輝石安山岩 II, 玄武岩質火山砕屑岩, カンラン石玄武岩 (牧島玄武岩), カンラン石輝石安山岩 (牧島 HMA) に分けた。堀口 (1963) の上部両輝石安山岩は Nb 含有量の差により, 低いものを I, 高いものを II とした。牧島南東部曲まがりの牧島玄武岩から 2.78 ± 0.14 Ma, 牧島玄武岩の上を覆う牧島 HMA から 2.32 ± 0.14 Ma の K-Ar 年代が得られた。

3. 火山岩の記載と化学組成

火山岩の蛍光 X 線分析値を表 1 に示す。全鉄は Fe_2O_3 として 100 % に換算した。分析は主に山口大学機器分析センターの全自動蛍光 X 線分析装置 (理学 / RIX3000) で永尾ほか (1997) の方法によって行ったが, 一部は JEOL JSX-60S7 により角縁ほか (1989) の方法により行った。

主要苦鉄質鉱物であるカンラン石, 輝石, スピネルの代表的な組成を表 2, 3, 4 に示す。

鉱物分析は山口大学機器分析センターの島津 EPMA V6 及び東京大学海洋研究所の JEOL XMA-733 によって行った。

松浦玄武岩類

松浦玄武岩類のうち, 神ノ浦玄武岩, 池島 HMA, 黒崎 HMA 及び兵頭玄武岩について, 化学組成と構成鉱物の特徴を述べる。

神ノ浦玄武岩 灰黒色・緻密で硬い玄武岩～HMA である。斑晶は単斜輝石・カンラン石と少量の斜長石からなる。石基は斜長石・ガラス・不透明鉱物・単斜輝石からなり, インターサータル組織を示す。単斜輝石は主に普通輝石であるが,

表 1-1 . X-ray fluorescence analyses of volcanic rocks in the southern Nishisonogi Peninsula

区分	松浦玄武岩類																
岩類	神ノ浦玄武岩				池島HMA			黒崎 HMA							兵頭玄武岩		
産地	神ノ浦		神ノ浦		池島	黒崎		樫山西	樫山東	永田岡	兵頭	兵頭	黒瀬	赤瀬			
試料番号	127-1a	127-1b	2010	2008	2001	403-3	2104	126-1	126-2	126-3	822-2	114-2	506-1	118-3b			
SiO ₂ wt%	51.33	51.77	51.83	55.41	55.15	54.91	54.42	52.63	50.19	52.03	51.91	51.06	57.94	52.24			
TiO ₂	1.22	1.24	1.24	1.01	1.06	0.78	0.80	1.22	1.28	1.16	1.01	1.03	0.81	1.22			
Al ₂ O ₃	14.35	14.51	14.46	16.07	15.74	13.85	13.64	14.86	15.59	14.92	13.91	13.56	15.82	14.95			
Fe ₂ O ₃	11.27	11.07	11.15	8.23	8.48	8.13	8.22	10.96	11.47	9.84	9.11	9.36	7.10	10.75			
MnO	0.16	0.16	0.16	0.13	0.14	0.14	0.14	0.15	0.17	0.15	0.15	0.16	0.15	0.16			
MgO	9.18	8.57	8.80	7.16	6.87	10.50	11.01	8.05	8.99	9.55	11.39	12.54	6.27	7.99			
CaO	8.94	9.12	8.95	7.93	8.35	7.50	7.76	8.50	9.15	8.44	9.07	9.17	7.25	9.04			
Na ₂ O	2.73	2.82	2.59	3.00	3.15	3.08	2.91	2.86	2.61	2.98	2.75	2.56	3.26	2.88			
K ₂ O	0.65	0.58	0.65	0.84	0.84	0.96	0.92	0.62	0.37	0.69	0.55	0.46	1.24	0.63			
P ₂ O ₅	0.16	0.17	0.17	0.22	0.21	0.15	0.18	0.16	0.18	0.25	0.15	0.11	0.16	0.14			
Ba ppm	144.0	137.0	116.0	216.0	250.0	206.0	185.0	138.0	187.0	200.0	98.0	73.4	148.0	132.0			
Co	48.3	47.5				46.8		46.5	47.1	47.2	47.8	49.5		43.1			
Cr	435.0	422.0	428.0	369.0	314.0	593.0	555.0	321.0	392.0	406.0	579.0	608.0	233.0	345.0			
Cu	18.9	21.6				103.0		47.8	45.0	50.0	71.6	67.7		38.5			
Ga	17.8	18.4				17.3		17.4	18.4	18.2	15.7	17.6		17.7			
Nb	5.2	5.9	7.0	12.2	10.0	6.3	5.8	6.5	8.0	11.2	4.0	2.7	8.0	6.8			
Ni	131.0	119.0	111.0	145.0	125.0	265.0	216.0	145.0	156.0	195.0	243.0	273.0	77.3	130.0			
Rb	16.6	11.1	14.9	18.8	21.0	22.5	22.5	13.1	1.4	9.3	6.7	6.7	33.9	15.1			
Sr	358.0	364.0	375.0	338.0	423.0	356.0	363.0	258.0	266.0	368.0	324.0	314.0	362.0	280.0			
V	188.0	185.0	186.0	196.0	190.0	165.0	166.0	188.0	165.0	175.0	227.0	235.0	134.0	200.0			
Y	23.8	24.1	24.7	35.3	48.0	19.8	20.0	25.0	33.1	23.7	22.7	20.9	22.2	26.4			
Zn	95.6	95.2	92.8	87.9	113.0	68.7	59.9	95.0	94.5	87.3	67.3	67.5	58.5	89.8			
Zr	89.1	92.2	104.0	154.0	152.0	111.0	114.0	92.2	92.4	117.0	97.1	89.1	133.0	93.9			

表 1-2 . Continued

区分	時津火山岩類												
岩類	下部安山岩						中部安山岩		上部安山岩		斜方輝石安山岩		
産地	白津		西時津郷	西時津郷	斎藤郷	斎藤郷	鳴見	鳴見	鳴見	恵美須崎	清水島対岸	清水島対岸	
試料番号	908-1	112-2	930-1	930-2	503-2	I-1	116-1	116-4a	116-4b	930-3	T-1	T-2	
SiO ₂ wt%	56.68	56.70	57.47	59.83	57.24	58.10	55.80	62.08	63.26	60.91	63.40	63.87	
TiO ₂	0.92	0.86	0.85	0.96	0.92	0.88	1.25	0.70	0.71	0.79	0.84	0.85	
Al ₂ O ₃	15.80	15.34	15.83	17.87	15.91	16.08	15.60	16.50	16.20	15.25	15.79	16.16	
Fe ₂ O ₃	8.33	7.98	7.52	6.31	9.20	7.78	11.36	6.97	6.59	6.39	4.15	5.05	
MnO	0.21	0.16	0.16	0.09	0.24	0.15	0.34	0.19	0.14	0.11	0.10	0.05	
MgO	5.34	5.53	5.42	3.44	4.30	4.78	3.48	3.19	4.02	6.35	5.85	3.92	
CaO	7.94	8.79	7.95	7.06	7.71	7.52	7.81	5.29	4.24	5.32	4.78	4.85	
Na ₂ O	3.50	3.41	3.52	3.28	3.24	3.41	3.21	3.75	3.02	3.44	3.61	3.68	
K ₂ O	1.08	1.08	1.07	0.92	1.06	1.10	0.97	1.19	1.71	1.29	1.38	1.41	
P ₂ O ₅	0.20	0.15	0.20	0.24	0.18	0.20	0.18	0.15	0.13	0.17	0.11	0.16	
Ba ppm	242.0	234.0	250.0	245.0	212.0	249.0	161.0	279.0	293.0	298.0	233.0	246.0	
Co	36.6	35.3	29.0	18.8			35.4	23.9	28.0	27.1			
Cr	280.0	364.0	352.0	373.0	320.0	365.0	180.0	276.0	250.0	351.0	367.0	380.0	
Cu	20.3	27.5	24.0	33.1			43.8	29.0	47.2	15.2			
Ga	17.3	16.3	17.7	19.6			19.2	17.7	17.6	19.5			
Nb	8.0	7.9	8.6	9.5	8.0	10.0	7.0	7.1	8.4	7.8	5.8	6.7	
Ni	136.0	164.0	144.0	72.7	99.0	131.0	38.2	86.3	111.0	154.0	144.0	123.0	
Rb	28.0	26.9	31.4	40.9	29.0	31.0	30.8	37.7	56.9	34.3	28.6	30.8	
Sr	378.0	368.0	388.0	436.0	373.0	389.0	356.0	365.0	258.0	319.0	228.0	232.0	
V	175.0	156.0	159.0	179.0	193.0	162.0	182.0	134.0	131.0	116.0	122.0	115.0	
Y	23.8	20.1	21.4	24.9	22.0	23.0	26.0	18.7	29.4	19.5	17.2	30.8	
Zn	78.0	72.9	69.1	100.0	84.0	101.0	78.4	67.8	89.8	71.7	75.6	57.8	
Zr	133.0	124.0	129.0	140.0	136.0	137.0	115.0	123.0	130.0	131.0	91.5	92.5	

表 1-3 . Continued

区分	岩屋山安山岩類																	
岩類	角閃石安山岩 I									輝石安山岩				矢筈岳 HMA				
産地	西時津	永田岡	櫻山	小江	岩屋山	琴ノ尾岳	網場	小ヶ倉	飯盛岳	矢筈岳	矢筈岳	矢筈岳	矢筈岳	矢筈岳				
試料番号	114-1	118-10	118-4	829-1	902-4	112-1	31-7	120-5	114-3c	127-2	127-3	128-2a	128-2c					
SiO ₂ wt%	57.83	60.64	60.67	59.56	60.84	60.54	60.48	59.10	56.41	56.88	56.52	55.99	56.61					
TiO ₂	1.12	0.84	0.84	0.83	0.88	0.74	0.91	0.82	1.02	0.76	0.75	0.82	0.75					
Al ₂ O ₃	16.92	15.74	15.91	16.51	16.18	15.85	16.61	16.32	14.82	15.35	15.19	14.97	15.20					
Fe ₂ O ₃	8.01	6.43	6.43	7.16	6.66	6.35	6.41	6.73	8.21	7.32	7.28	8.55	7.33					
MnO	0.15	0.10	0.11	0.10	0.10	0.12	0.11	0.13	0.13	0.12	0.13	0.13	0.13					
MgO	3.88	4.38	4.63	3.89	3.86	4.95	3.54	4.60	7.42	7.61	8.17	7.72	8.05					
CaO	7.17	6.69	6.44	6.93	6.29	6.41	6.53	7.37	7.81	7.51	7.58	7.55	7.53					
Na ₂ O	3.66	3.70	3.41	3.49	3.65	3.47	3.73	3.55	3.11	3.16	3.14	3.03	3.12					
K ₂ O	1.10	1.31	1.40	1.36	1.37	1.44	1.50	1.25	0.95	1.13	1.10	1.08	1.14					
P ₂ O ₅	0.15	0.16	0.16	0.18	0.18	0.14	0.18	0.14	0.13	0.16	0.15	0.15	0.15					
Ba ppm	190.0	288.0	286.0	298.0	286.0	297.0	313.0	293.0	161.0	242.0	234.0	276.0	253.0					
Co	20.7	20.9	26.4	21.7	21.6	22.8	23.5	28.9	34.1	34.0	35.0	40.2	37.4					
Cr	43.2	202.0	219.0	142.0	140.0	195.0	134.0	287.0	357.0	513.0	520.0	502.0	521.0					
Cu	32.2	39.1	40.8	32.2	33.0	34.7	15.1	37.8	19.9	38.7	23.8	31.5	35.8					
Ga	19.2	17.7	18.2	18.0	19.8	16.8	19.5	18.4	17.4	17.7	16.1	16.3	16.7					
Nb	4.0	7.3	6.8	8.9	7.8	7.7	10.4	7.3	5.1	6.8	7.5	6.9	7.0					
Ni	14.5	46.6	47.0	32.2	50.0	70.9	35.1	127.0	70.2	162.0	174.0	183.0	180.0					
Rb	25.5	35.0	36.1	35.3	36.7	39.6	38.1	36.4	24.5	30.5	31.8	28.3	31.6					
Sr	402.0	375.0	382.0	386.0	421.0	368.0	441.0	401.0	323.0	365.0	362.0	339.0	358.0					
V	223.0	137.0	147.0	164.0	131.0	143.0	161.0	152.0	174.0	165.0	169.0	185.0	162.0					
Y	25.0	21.4	20.8	20.8	24.8	22.6	23.6	20.1	19.7	18.8	24.2	26.5	27.9					
Zn	71.7	67.5	77.4	67.4	70.5	66.0	76.3	62.7	75.7	64.1	66.7	69.3	63.4					
Zr	130.0	123.0	127.0	130.0	141.0	134.0	153.0	130.0	114.0	116.0	113.0	113.0	111.0					

表 1-4 . Continued

区分	式見火山岩類																
岩類	式見玄武岩									舞岳HMA		角閃石安山岩 II					
産地	牧野	牧野	牧野	四杖	四杖	四杖	四杖	四杖	四杖	舞岳	中山	西時津	三重	園田	園田	園田	園田
試料番号	1-1	1-2a	128-1	1-2b	1-3	1-4	1-5	1-6	803-6	116-5	118-2	118-6	2-4	2-3a	2-3b	123-3	
SiO ₂ wt%	49.01	48.99	49.87	49.21	49.21	49.41	49.64	49.69	54.41	65.20	65.37	64.10	64.63	64.62	65.95	64.88	
TiO ₂	0.90	0.98	0.90	0.98	0.95	0.96	0.94	0.90	0.83	0.57	0.68	0.75	0.77	0.78	0.66	0.80	
Al ₂ O ₃	14.24	13.69	14.42	13.87	13.77	13.95	13.91	14.22	15.94	15.32	16.17	16.72	16.50	16.42	17.31	16.69	
Fe ₂ O ₃	9.98	10.25	9.75	10.03	10.07	10.11	9.96	9.98	8.12	5.87	4.60	5.16	5.03	4.89	3.15	5.00	
MnO	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.17	0.16	0.17	0.15	0.19	0.13	0.11	0.08	0.13	0.07	0.08	
MgO	13.22	13.34	12.72	13.26	12.62	12.80	13.03	12.55	7.43	2.45	2.43	2.45	2.51	2.73	1.55	2.21	
CaO	9.80	9.79	9.43	9.57	10.33	9.69	9.41	9.72	9.12	4.73	5.05	5.20	4.98	4.95	5.33	4.87	
Na ₂ O	2.16	2.19	2.15	2.24	2.26	2.29	2.25	2.21	2.81	3.82	3.67	3.72	4.05	3.98	4.42	3.98	
K ₂ O	0.40	0.45	0.46	0.54	0.48	0.48	0.55	0.45	1.03	1.74	1.76	1.69	1.28	1.32	1.39	1.33	
P ₂ O ₅	0.13	0.14	0.13	0.14	0.14	0.15	0.14	0.12	0.16	0.10	0.14	0.11	0.18	0.18	0.17	0.16	
Ba ppm	88.7	124.0	97.8	118.0	108.0	129.0	156.0	96.1	150.0	348.0	345.0	307.0	198.0	200.0	309.0	172.0	
Co	51.7	55.6	50.5	55.1	56.0	56.7	54.5	53.6		20.5	12.3	15.1	16.3	16.8	12.9		
Cr	895.0	899.0	876.0	850.0	864.0	849.0	852.0	846.0	284.0	76.6	59.2	30.2	23.2	30.8	22.2	37.7	
Cu	56.6	66.7	27.2	69.9	62.3	82.1	66.2	34.6		18.1	20.8	18.3	31.5	28.6	18.6		
Ga	15.3	15.6	16.2	16.0	15.3	15.6	15.4	15.3		17.5	16.5	19.0	21.8	21.2	21.7		
Nb	3.0	5.6	3.8	5.5	4.7	5.1	5.0	3.7	7.5	8.7	6.7	6.1	3.6	4.2	4.8	5.2	
Ni	279.0	325.0	242.0	312.0	316.0	333.0	307.0	245.0	95.6	19.4	11.0	9.1	26.4	27.1	9.0	23.5	
Rb	7.9	9.3	8.4	12.4	9.3	9.5	14.2	6.6	26.6	51.6	51.6	45.8	24.3	26.3	32.4	26.6	
Sr	265.0	278.0	255.0	281.0	330.0	293.0	288.0	274.0	379.0	272.0	333.0	328.0	786.0	758.0	530.0	776.0	
V	245.0	250.0	238.2	243.0	235.0	238.0	238.0	239.0	197.0	125.0	99.2	120.0	120.0	121.0	61.3	130.0	
Y	23.0	48.3	21.5	22.0	20.8	29.0	25.6	21.6	22.9	20.3	16.9	21.0	19.5	21.2	15.5	18.2	
Zn	72.3	81.1	71.6	72.5	70.5	73.9	72.8	72.8	62.9	71.9	56.8	65.7	60.4	58.6	45.5	60.4	
Zr	69.9	75.4	72.6	77.9	74.2	75.3	73.5	73.9	113.0	88.5	144.0	97.2	126.0	126.0	123.0	132.0	

表 1-5 . Continued

区分	牧島火山岩類												
岩類	下部両輝石安山岩							上部両輝石安山岩 I				上部両輝石安山岩 II	
産地	中浦北		中浦	戸ヶ瀬	戸ヶ瀬	戸ヶ瀬	戸ヶ瀬	谷水	谷水	津島		こわだ	
試料番号	2-1	2-2a	2-2b	124-3	124-1	124-2	31-4	824-2	824-7	124-8	823-1		
SiO ₂ wt%	58.48	59.48	59.62	61.95	60.15	59.97	59.97	60.28	59.98	65.64	64.76		
TiO ₂	1.44	0.88	0.90	0.84	1.05	0.95	1.01	1.03	1.03	0.73	0.71		
Al ₂ O ₃	16.59	16.73	16.99	16.33	17.05	16.18	16.67	16.88	17.12	16.07	15.60		
Fe ₂ O ₃	6.56	6.83	6.72	7.33	6.87	6.69	7.08	7.15	6.91	4.94	4.94		
MnO	0.11	0.13	0.13	0.05	0.11	0.14	0.13	0.13	0.13	0.09	0.08		
MgO	4.07	3.64	3.59	1.96	2.99	3.83	3.38	2.93	3.11	1.79	2.50		
CaO	6.78	7.21	6.99	5.76	6.50	7.03	6.53	6.16	6.42	3.71	4.50		
Na ₂ O	3.81	3.62	3.44	3.67	3.64	3.41	3.63	3.76	3.67	3.76	3.70		
K ₂ O	1.81	1.26	1.42	1.94	1.45	1.64	1.45	1.47	1.44	3.10	3.02		
P ₂ O ₅	0.37	0.22	0.22	0.20	0.21	0.18	0.17	0.21	0.20	0.19	0.20		
Ba ppm	365.0	287.0	278.0	356.3	304.0	289.0	302.0	309.0	325.0	577.0	572.0		
Co	19.2	21.5	19.7	15.7	16.1	22.0	18.8	18.8	17.4	16.3	15.9		
Cr	130.0	91.6	82.2	196.0	36.0	100.0	33.5	36.4	35.9	73.8	62.9		
Cu	39.7	40.1	29.9	15.0	16.1	22.7	19.8	30.0	11.0	26.9	33.6		
Ga	20.3	19.4	22.1	19.7	20.0	18.3	19.7	20.4	20.5	18.9	17.7		
Nb	21.0	8.1	8.5	12.4	8.3	9.3	8.1	8.3	7.9	19.0	18.8		
Ni	32.3	17.9	14.5	45.8	9.5	18.7	9.2	14.7	5.6	18.3	22.1		
Rb	54.7	35.0	41.0	53.7	36.6	38.5	42.2	37.7	35.7	98.9	98.2		
Sr	468.0	432.0	430.0	393.0	428.0	390.0	415.0	409.0	421.0	422.0	441.0		
V	157.0	165.0	164.0	139.0	183.0	178.0	181.0	177.0	145.0	102.0	106.0		
Y	38.1	26.7	26.1	36.7	30.6	26.2	26.8	29.1	30.3	23.2	32.1		
Zn	104.0	77.0	75.9	58.5	81.2	74.5	83.4	86.9	81.1	56.0	59.9		
Zr	203.0	137.0	145.0	147.0	146.0	137.0	144.0	147.0	143.0	233.0	225.0		

表 1-6 . Continued

区分	牧島火山岩類													
岩類	牧島玄武岩										牧島HMA			
産地	アサ	切宮岬	曲	曲	曲	曲	曲	曲	曲	曲	曲崎古墳	曲崎古墳	曲崎古墳	大籠
試料番号	124-10	124-5	124-11	124-12b	29-3	29-11	125-3	125-2a	125-2b	125-4	125-5a	125-5b	120-10	
SiO ₂ wt%	50.36	48.50	48.85	48.67	48.45	48.93	48.80	48.49	48.60	54.25	54.09	54.48	53.85	
TiO ₂	1.77	2.68	2.66	2.66	2.66	2.21	2.15	2.67	2.68	0.98	0.99	0.99	1.07	
Al ₂ O ₃	15.49	14.46	14.41	14.48	14.27	14.62	14.54	14.45	14.43	14.26	14.43	14.42	16.00	
Fe ₂ O ₃	11.06	13.43	13.56	13.36	13.63	12.61	12.61	13.48	13.43	8.77	8.85	8.68	8.43	
MnO	0.19	0.19	0.18	0.19	0.19	0.18	0.20	0.19	0.19	0.15	0.15	0.15	0.15	
MgO	7.10	6.73	6.61	6.72	6.98	7.41	7.70	6.66	6.74	9.07	9.20	9.02	8.27	
CaO	8.64	8.02	7.79	7.90	8.02	8.77	8.76	8.02	7.97	8.04	7.90	7.83	8.17	
Na ₂ O	3.51	3.64	3.58	3.62	3.58	3.40	3.35	3.66	3.58	3.31	3.22	3.25	3.22	
K ₂ O	1.29	1.61	1.63	1.65	1.61	1.24	1.20	1.62	1.63	0.98	0.98	0.99	0.66	
P ₂ O ₅	0.59	0.76	0.73	0.74	0.61	0.63	0.71	0.76	0.76	0.19	0.19	0.19	0.20	
Ba ppm	368.0	423.0	418.0	441.0	372.0	263.0	305.0	423.0	437.0	292.0	296.0	282.0	171.0	
Co	41.2	42.3	41.7	41.5	42.8	41.8	44.8	42.5	41.6	46.6	44.7	43.6	36.9	
Cr	214.0	158.0	117.0	157.0	187.0	237.0	249.0	161.0	159.0	484.0	492.0	479.0	367.0	
Cu	23.9	43.7	30.4	43.4	42.7	33.1	37.0	45.1	36.7	34.0	47.2	35.2	48.2	
Ga	20.0	21.6	21.0	20.3	20.5	20.9	21.1	20.5	21.7	19.1	17.7	17.6	18.7	
Nb	25.4	40.9	39.8	40.6	39.3	30.5	28.8	40.6	39.6	9.2	9.3	9.6	9.5	
Ni	93.7	65.9	78.1	69.0	96.3	108.0	115.0	65.5	68.4	228.0	233.0	226.0	189.0	
Rb	25.2	28.7	27.0	29.3	28.4	21.9	19.0	29.8	30.0	18.8	17.2	19.1	17.3	
Sr	702.0	824.0	798.0	810.0	793.0	740.0	742.0	821.0	802.0	397.0	375.0	389.0	386.0	
V	221.0	217.0	213.0	212.0	218.0	236.0	236.0	218.0	213.0	208.0	216.0	215.0	167.0	
Y	35.7	26.5	41.0	28.6	29.0	27.3	28.7	29.2	28.1	22.4	25.9	23.6	23.9	
Zn	131.0	153.0	150.0	152.0	158.0	155.0	155.0	153.0	150.0	77.3	77.1	76.7	92.5	
Zr	192.0	203.0	203.0	204.0	200.0	200.0	197.0	200.0	199.0	115.0	113.0	122.0	128.0	

稀にピジョン輝石を含む。カンラン石と単斜輝石の $Mg\# = 100Mg/(Mg+Fe)$ (モル比) の最高値はそれぞれ 73.1 と 79.3 であまり高くない。カンラン石の NiO の最高も 0.18 % と低いが、単斜輝石の Cr_2O_3 は 0.89 % とかなり高い。ピジョン輝石の Mg# は 70.3 ~ 51.9 である。不透明鉱物の多くは TiO_2 18.2 ~ 22.4 % の磁鉄鉱で 2.18 ~ 0.31 % の Cr_2O_3 を含む。

池島 HMA 池島は九州で唯一つ海底から石炭を採掘しているが、表層には火山岩が分布する。植木 (1993) によると、火山岩は全て SiO_2 54.6 ~ 55.2 % , MgO 7.29 ~ 6.75 % の HMA である。

灰黒色・緻密な単斜輝石カンラン石安山岩で、カンラン石 (5.7 vol %) , 単斜輝石 (2.0 ~ 3.4 %) , 斜方輝石 (0.1 ~ 0.3 %) の斑晶~微斑晶が、インターサタル組織を示し斜長石, 単斜輝石, ガラス, 不透明鉱物, 及び斜方輝石からなる石基中に存在する。カンラン石は時に径 0.9 mm に達し, 0.05 ~ 0.01 mm のクロムスピネルを包有する。Fo 値・NiO の最高はそれぞれ 87.7・0.42 % とかなり高い (表 2)。クロムスピネルは Cr_2O_3 44.4 ~ 42.5 % をもつ (表 4)。単斜輝石の Mg# の最高は 86.2 , Cr_2O_3 の最高は 0.91 % に達する。斜長石は An 63.3 57.8 , Or 0.59 1.17 である。

表 2 . Representative electron microprobe analyses of olivine

	Ikeshima HMA			Hyougashira basalt			Yahazudake HMA			Shikimi basalt			Alkali basalt		
	1	2C	2R	1C	1R	2	1	2C	2R	1	2C	2R	1	2	3
SiO ₂ wt%	39.49	39.49	39.96	40.48	39.31	39.21	41.18	41.22	38.60	40.05	39.72	38.20	39.53	39.67	35.40
Al ₂ O ₃	0.05	0.04	0.05	0.07	0.07	0.10	0.06	0.06	0.07	0.05	0.05	0.03	0.08	0.09	0.07
FeO	11.53	13.09	13.99	11.42	19.45	17.55	7.73	7.82	15.40	14.72	16.28	22.34	14.95	15.75	37.85
MnO	0.22	0.21	0.24	0.19	0.31	0.25	0.08	0.13	0.19	0.23	0.30	0.46	0.13	0.16	0.68
MgO	46.29	46.53	45.27	47.45	41.26	41.96	50.74	51.09	43.46	44.31	43.43	37.72	43.73	43.89	26.30
CaO	0.13	0.13	0.17	0.15	0.19	0.13	0.14	0.17	0.17	0.06	0.17	0.25	0.18	0.18	0.19
Cr ₂ O ₃	0.09	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.06	0.08	0.02	0.03	0.04	0.06	0.01	0.06	0.00
NiO	0.42	0.42	0.20	0.27	0.26	0.34	0.47	0.48	0.23	0.21	0.31	0.17	0.34	0.36	0.10
Total	98.22	99.94	99.93	100.03	100.85	99.54	100.46	101.05	98.14	99.66	100.30	99.23	98.95	100.16	100.59
Fo	87.75	86.35	85.22	88.10	79.08	80.99	92.15	92.09	83.42	84.27	82.64	75.05	83.91	83.24	55.34

Abbreviations C: core. R: rim.

表 3 . Representative electron microprobe analyses of pyroxene

	Hyougashira basalt			Sanukitoid		Opx andesite		Yahazudake HMA			Shikimi basalt			Alkali basalt	
	Aug-1C	Aug-1R	Opx-1	Aug-1	Opx-1	Opx-1	Opx-2	Aug-1	Aug-2	Opx-1	Aug-1	Opx-1	Pig-1	Aug-1	Aug-2
SiO ₂ wt%	53.89	51.77	54.23	52.43	54.69	55.56	55.01	51.57	50.35	53.66	52.71	54.44	53.57	52.80	51.08
TiO ₂	0.27	1.27	0.68	0.53	0.26	0.10	0.15	0.30	0.49	0.23	0.36	0.61	0.60	0.36	1.15
Al ₂ O ₃	1.84	1.97	1.15	3.65	1.85	2.00	2.21	2.53	3.88	1.33	2.88	0.74	1.26	2.16	2.83
FeO	3.47	9.07	14.67	4.60	11.67	6.77	6.95	4.77	4.86	16.40	4.52	12.44	14.53	4.45	6.89
MnO	0.08	0.22	0.38	0.15	0.23	0.15	0.14	0.13	0.05	0.48	0.12	0.30	0.39	0.13	0.17
MgO	17.60	15.91	26.30	16.54	28.99	32.33	32.60	17.10	16.00	26.80	16.97	28.77	24.35	17.15	15.48
CaO	22.36	19.19	2.40	21.66	1.59	0.95	1.05	21.28	22.06	1.05	22.30	1.90	5.22	22.06	21.54
Na ₂ O	0.29	0.42	0.06	0.38	0.06	0.04	0.05	0.22	0.32	0.05	0.19	0.00	0.13	0.23	0.32
K ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.15	0.04	0.03
Cr ₂ O ₃	0.70	0.05	0.16	1.24	0.18	0.91	1.06	0.68	1.16	0.00	0.70	0.10	0.11	0.57	0.00
V ₂ O ₃	0.01	0.04	0.00	0.03		0.00	0.00	0.05	0.09	0.03	0.02		0.07	0.05	0.03
NiO	0.03	0.07	0.12	0.03	0.06	0.11	0.21	0.04	0.00	0.06	0.00	0.07	0.05	0.04	0.05
Total	100.54	100.00	100.15	101.24	99.58	98.92	99.43	98.67	99.28	100.09	100.79	99.37	100.43	100.04	99.57
Mg#	90.05	75.75	76.16	86.50	81.58	89.50	89.30	86.48	85.45	74.44	86.99	80.48	74.92	87.30	80.03
Wo	45.13	39.63	4.76	44.88	3.12	1.84	2.02	43.61	45.85	2.05	45.10	3.68	10.34	44.66	44.46
En	49.40	45.74	72.54	47.68	79.03	87.84	87.51	48.76	46.27	72.91	47.75	77.51	67.17	48.31	44.45
Fs	5.47	14.63	22.70	7.44	17.85	10.31	10.47	7.63	7.88	25.03	7.14	18.81	22.48	7.03	11.09

Abbreviations C: core. R: rim. Aug: augite. Opx: orthopyroxene. Pig: pigeonite

表4 . Representative electron microprobe analyses of spinel

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
TiO ₂ wt%	0.96	0.76	10.00	14.11	17.51	0.99	0.28	10.97	6.97	0.67	6.34	9.48	6.99	4.84	0.96
Al ₂ O ₃	16.71	12.43	5.14	3.45	1.68	19.85	15.35	2.03	5.43	13.41	5.32	4.27	6.73	2.50	5.94
Cr ₂ O ₃	43.36	44.82	15.84	8.95	1.39	41.18	48.98	0.52	24.19	45.24	31.58	22.20	12.86	0.00	30.16
V ₂ O ₃	0.19	0.18	0.74	1.17	1.80	0.21	0.05	1.29	0.71	0.30	1.03	1.14	0.52	0.36	0.40
Fe ₂ O ₃	7.66	11.77	26.48	29.80	31.59	8.01	6.94	44.22	26.48	9.39	19.66	23.35	34.73	56.63	30.05
FeO	18.35	20.29	31.18	37.39	42.41	17.83	15.74	39.05	31.06	21.83	29.82	32.66	36.25	32.65	28.97
MnO	0.23	0.27	0.32	0.40	0.60	0.26	0.23	0.27	0.34	0.46	0.55	0.50	0.46	0.36	0.44
MgO	10.51	8.89	6.12	4.44	2.68	11.40	12.07	1.42	4.76	7.76	4.80	4.43	1.33	1.44	2.39
CaO	0.00	0.04	0.10	0.06	0.20	0.31	0.00	0.01	0.03	0.13	0.16	0.21	0.02	0.31	0.01
NiO	0.23	0.24	0.25	0.23	0.37	0.14	0.14	0.05	0.12	0.12	0.29	0.29	0.16	0.14	0.20
Total	98.20	99.69	99.17	100.00	100.23	100.18	99.78	99.83	100.09	99.31	99.55	98.53	100.05	99.23	99.52
mg#	0.505	0.438	0.259	0.175	0.101	0.533	0.577	0.061	0.215	0.388	0.223	0.195	0.061	0.073	0.128
Cr#	0.635	0.708	0.711	0.635	0.357	0.582	0.682	0.147	0.749	0.694	0.799	0.777	0.562	0.000	0.773
Al#	0.330	0.249	0.148	0.121	0.074	0.377	0.292	0.066	0.141	0.270	0.136	0.125	0.179	0.065	0.131
Fe#	0.096	0.150	0.487	0.668	0.885	0.097	0.084	0.922	0.438	0.121	0.321	0.438	0.591	0.935	0.423

Abbreviations mg#: Mg/(Mg+Fe²⁺) (molar). Cr#: Cr/(Cr+Al). Al#: Al/(Cr+Al+Fe³⁺). Fe#: Fe³⁺/(Cr+Al+Fe³⁺).

1:Cr-spinel in olivine from Ikesima HMA. 2-5:Hyogashira basalt. 6:Sanukitoid. 7-8:Yahazudake HMA. 9:Shikimi basalt. 10-14:Makishima alkali basalt. 15:Makishima HMA.

黒崎 HMA 黒崎 HMA は SiO₂ 54.91 % に対し MgO は 10.50 % と高い。灰黒色の斜方輝石カンラン石単斜輝石安山岩である。斑晶をつくる単斜輝石は径 1.1 ~ 0.3 mm, カンラン石は 0.8 ~ 0.2 mm, 斜方輝石は 0.6 mm 以下, 斜長石は 0.4 mm 以下で極く少ない。石基はハイアロオフィティック組織を示す。カンラン石・単斜輝石の Mg# の最高は, それぞれ 81.1・85.0, NiO と Cr₂O₃ は 0.32 % と 0.39 % であまり高くない。しかし, カンラン石には Cr₂O₃ 31.4 10.2 % のスピネルが包有される。斜方輝石の Mg# の最高は 76.7, Cr₂O₃ は 0.23 % で, 単斜輝石が斜方輝石より先に晶出した cpx-HMA である。斜長石は An 66.4 ~ 37.7, Or 1.16 ~ 4.19 を示す。

兵頭玄武岩 灰黒色・緻密な斜方輝石単斜輝石カンラン石玄武岩が主体をなす。玄武岩は MgO 12.5 8.05 % に対し, SiO₂ が 50.2 52.6 % と比較的 SiO₂ が高い。カンラン石の Fo と NiO の最高は 88.1 と 0.34 % である (表 2)。単斜輝石の Mg#・Cr₂O₃ の最高は 90.6・1.12 % と非常に高い (表 3)。カンラン石中及び石基のスピネルの Cr₂O₃ は 44.8 % から 1.39 % までほぼ連続的に変化する (表 4)。斜長石は An 68.9 ~ 23.3, Or 0.80 ~ 4.75 をもつ。

時津火山岩類

サヌキトイド 下部・中部・上部安山岩を一括してサヌキトイドとした。これは松井 (1989) では玄武岩として塗色されているが, 今回及び白木

ほか (1992) でも SiO₂ 53 % 以下の玄武岩は見い出されなかった。田島 (1975), 白木ほか (1992) が述べたように, サヌキトイドはしばしばカンラン石を含み斜長石斑晶に乏しい両輝石安山岩である。MgO は 6 % 以下で HMA には属さない (表 1)。しかし, Cr が 373 180 ppm と安山岩としては著しく高い。カンラン石の多くは変質しているが, Fo と NiO の最高はそれぞれ 85.9 と 0.38 % で安山岩としては高い。単斜輝石の Mg# の最高は 87.4 であるが, Cr₂O₃ は 1.24 % と著しく高い (表 3)。一方, 斜方輝石は Mg# と Cr₂O₃ の最高が 81.6 と 0.47 % で, 大部分は cpx-HMA から導かれた (図 3)。カンラン石は Cr₂O₃ 46.6 30.8 % のクロマイトを包有する (表 4)。斜長石は An 65.8 ~ 37.3, Or 0.46 ~ 4.29 である。

斜方輝石安山岩 本岩は田島 (1975) によって発見され上部サヌキトイドとされた。長与町清水島対岸と時津町恵美須崎に産する。前者は白木ほか (1992) によって記載された。後者は著しく風化した凝灰岩中に角礫状に産する。灰~灰黒色・緻密で肉眼で斑晶は見分けられない。斑晶のほとんどは径 1 mm 以下の斜方輝石である。稀に単斜輝石が斜方輝石の縁あるいは石基中に存在する。石基は弱い流理を示し, ハイアロオフィティック組織を呈す。斜方輝石の Mg# と Cr₂O₃ の最高は 89.5 と 1.06 % と著しく高く, 大部分が古銅輝石に属する (表 3)。清水島対岸のもの (白

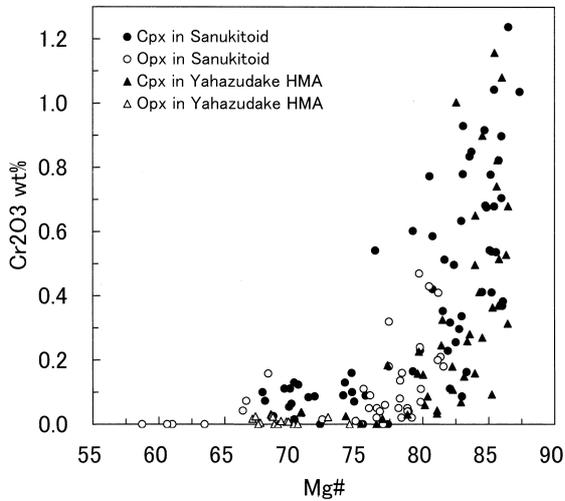


図3 . Plot of Mg# vs Cr₂O₃ wt % for clinopyroxene (cpx: solid symbols) and orthopyroxene (opx: open symbols) in Sanukitoid (circles) and Yahazudake HMA (triangles).

木ほか, 1992) よりはやや低い, 瀬戸内火山帯のサヌキトイドやボニナイトの斜方輝石に匹敵する。斜長石は An 63.8 26.4, Or 1.31 4.48 で比較的 Or に富む。本岩は HMA には入らないが, SiO₂ に対する MgO と Cr が著しく高く opx-HMA から導かれたことは明らかである。

岩屋山安山岩類

角閃石安山岩 I 角閃石安山岩 I (No. 114-1) は SiO₂ 57.83 % · MgO 3.88 % · Cr 43.2 ppm と平均的な苦鉄質安山岩の組成をもつ。斑晶は角閃石と斜長石からなり少量の単斜輝石と斜方輝石を含む。角閃石は Al₂O₃ 11.8 10.9 %, Na₂O 2.62 2.19 %, Mg# 76.0 67.2 を示し, Leake (1978) の分類によれば, パーガサイト質角閃石である。角閃石は Cr₂O₃ をほとんど含まない (<0.09 %)。しかし, 単斜輝石は Mg# 84.7 · Cr₂O₃ 0.39 % をもち, 角閃石より早期に晶出したことを示す。斜長石の組成は An 66.8 43.8, Or 0.72 4.89 である。

琴ノ尾岳両輝石安山岩 琴ノ尾岳中腹から得られた本岩 (No. 112-1) は, 岩屋山安山岩類のうち最も広く分布する輝石安山岩溶岩の典型である。SiO₂ が 60.54 % に対し, MgO は 4.95 % と安山岩としてやや高いだけであるが, Cr が 195 ppm と安山岩としては著しく高い。ほぼ等量含まれる単斜輝石及び斜方輝石の Mg# と Cr₂O₃ の最高は, それぞれ 87.4 と 0.57 % 及び 85.0

と 0.27 % で, 斜方輝石もかなり早くから晶出した cpx-HMA である。斜長石は An 67.1 42.5, Or 0.95 2.12 を示す。

矢筈岳 HMA 長崎市北西部の矢筈岳と飯盛岳をつくる板状節理の発達した溶岩で, 灰～灰黒色・緻密なカンラン石斜方輝石単斜輝石安山岩である。径 3 mm 以下の斜長石斑晶が多く, 単斜輝石は 1.3 0.2 mm, 斜方輝石は 0.7 0.2 mm, カンラン石は 0.4 mm 以下である。カンラン石は稀に 0.05 mm 以下の Cr₂O₃ 最高 48.98 % をもつクロマイトを包有する (表 4)。カンラン石の Fo と NiO の最高値はそれぞれ 92.1 と 0.48 % と本地域の火山岩のうち最も高い (表 2)。単斜輝石の Mg# · Cr₂O₃ の最高は 86.5 · 1.16 % と高いが, 斜方輝石のそれは 74.4 · 0.03 % と低い (表 3) cpx-HMA である (図 3)。斜長石斑晶は An 59.4 42.5, Or 0.94 2.43 をもつ。

式見火山岩類

式見玄武岩 式見玄武岩は柱状節理の発達した溶岩流として見られ, 灰黒色・緻密な斜方輝石単斜輝石カンラン石玄武岩である。MgO が 13.3 12.6 % と本地域の火山岩のうち最も高い。しかし, カンラン石の Fo の最高は 84.3, NiO は 0.31 % (表 2) と全岩の高い MgO に対してはむしろ低く, Fo の頻度分布のピークは 71 74 にある (白木ほか, 1992)。一方, 単斜輝石は Mg# が最高 87.0, Cr₂O₃ が 0.80 % を示し, また, Mg# 80.5 · Cr₂O₃ 0.10 % の斜方輝石と Mg# 74.9 · Cr₂O₃ 0.11 % のピジョン輝石を含む (表 3)。式見玄武岩の高 MgO はこれら苦鉄質鉱物の集積によるものであろう。カンラン石に包有されるスピネルは Cr₂O₃ が 38.2 % から 9.98 % にわたるクロム質磁鉄鉱である (表 4)。微斑晶及び石基をつくる斜長石は An 79.5 53.3, Or 0.88 2.97 をもつ。

舞岳 HMA 舞岳は HMA 組成を示すカンラン石斜方輝石単斜輝石安山岩からなり, 縁に単斜輝石をもつ斜方輝石も存在する。カンラン石の Fo は 89.2 61.9, 単斜輝石の Mg# は 84.2 67.3, 斜方輝石のそれは 73.4 60.7 で, cpx-HMA に由来する。

角閃石安山岩 II 式見玄武岩の上を覆う角閃

石安山岩 II は長崎市三重町及び園田町などに産する。三重の角閃石安山岩あるいはデイサイト (No. 18-6) は, SiO_2 64.10 % に対し MgO 2.45 %・ Cr 30.2 ppm とかなり分化している。しかし, 角閃石斑晶は Mg\# と Cr_2O_3 の最高が 77.1 と 0.30 % と比較的高く, Al_2O_3 13.6 12.0 % , Na_2O 2.86 2.50 % をもつパーガサイトである。斜長石は An 60.8 48.0 , Or 0.60 1.67 を示す。園田の角閃石安山岩あるいはデイサイトは, SiO_2 64.6 65.0% , MgO 2.73 1.55% , Cr 37.7 22.2 ppm と他の角閃石安山岩と同じく分化しているが, Sr が 786 530ppm と高く, Y - Sr/Y 関係図においてアダカイトの領域に入る (図 4)。

牧島火山岩類

両輝石安山岩 牧島のカンラン石玄武岩に覆われる両輝石安山岩類は, 時津火山岩類及び岩屋山安山岩類の両輝石安山岩に比べ, MgO 4.07 1.79 % , Cr 196 33.5 ppm と分化したものが多。斜方輝石の割合が高くほとんどが単斜輝石斜方輝石安山岩である。 Mg\# と Cr_2O_3 は低く, 最高値は単斜輝石で 78.8 と 0.17 % , 斜方輝石で 73.1 と 0.09 % で, 大部分は Cr_2O_3 を含まない (<0.01 %)。スピネルも Cr_2O_3 0.53 0.08 % , TiO_2 10.6 5.02 % の磁鉄鉱である。斜長石は An 70.7 39.6 , Or 1.04 4.62 を示す。

カンラン石玄武岩 カンラン石玄武岩 (牧島玄武岩) は, 柱状節理の発達した溶岩流として曲の南東の海岸, 及び岩脈として牧島北西部の切宮岬に見られる。灰黒色・緻密な単斜輝石カンラン石玄武岩であるが, 晶洞には紫蘇輝石を産する (松本・田島, 1979)。牧島玄武岩は本地域で唯一, SiO_2 - $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 図でアルカリ岩系列に入り, インコンパチブル元素が高い (宮本, 2000)。カンラン石の Fo の範囲は 83.9 55.3 , NiO の最高は 0.36 % を示し, カンラン石の組成範囲が広い (表 2)。単斜輝石の Mg\# の最高は 87.3 , Cr_2O_3 の最高は 0.57 % であるが, 多くの単斜輝石は Cr_2O_3 を全く含まない (<0.01 %) (表 3)。スピネルはカンラン石に包有される Cr_2O_3 最高 45.24 % のクロマイトから Cr_2O_3 をほとんど含まない磁鉄鉱まで連続的に変化する (表 4)。斜長石の組

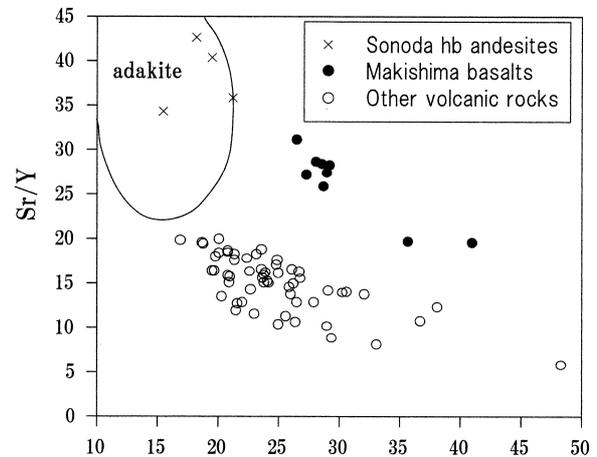


図 4 . Plot of Y ppm vs Sr/Y ratio for Sonoda hornblende andesites or dacites (crosses), Makishima basalts (solid circles) and other volcanic rocks from the southern Nishisonogi Peninsula (open circles). Adakite field from Defant et al. (1991).

成範囲は An 67.3 25.6 , Or 1.14 11.6 にわたり, Or が高い。

牧島 HMA 牧島 HMA は曲古墳群南東の海岸に柱状節理の発達した溶岩流をつくる。灰色のカンラン石単斜輝石安山岩である。 SiO_2 は 54.1 54.5 % , MgO は 9.20 9.02 % で, HMA としては SiO_2 に乏しい。カンラン石の Fo は最高 81.0 , NiO は 0.22 % と比較的低い。一方, 単斜輝石は Mg\# 83.4・ Cr_2O_3 0.73 % とカンラン石に比べ高い。斜方輝石は Mg\# 75.4・ Cr_2O_3 0.49 % で, 量的にも少なく cpx-HMA である。斜長石は An 66.0 37.7 , Or 1.09 3.66 を示す。スピネルは Cr_2O_3 30.2 11.6 % をもつ (表 4)。同様な HMA は長崎市南部の大籠町にも産する。本岩のカンラン石の Fo と NiO の最高は 79.8 と 0.22 % , 単斜輝石の Mg\# と Cr_2O_3 の最高は 86.6 と 1.09 % , 斜方輝石は 76.8 と 0.18 % , 斜長石は An 76.5 46.9 , Or 1.02 3.40 である。カンラン石は Cr_2O_3 19.5 7.92 % をもつクロム質磁鉄鉱を包有する。

4 . 火山岩の特徴

本地域の火山岩の最も大きな特徴は, 比較的 MgO に富み, 特に Cr が高いことである。図 5 に SiO_2 と Cr 含有量の関係を示す。玄武岩のみならず安山岩の多くも島弧のソレライト玄武岩の平均値 100 ppm (Shiraki, 1997) を凌駕する。

Shiraki (1981) の定義に合う SiO_2 53 %・MgO 6.6 % 以上の HMA は, 8.4 Ma の松浦玄武岩類から 2.32 Ma の牧島 HMA まで全時期を通して見られる。HMA の大部分はカンラン石について単斜輝石の晶出する cpx-HMA であるが, 僅かに, Mg# と Cr_2O_3 の高い斜方輝石をもつ opx-HMA も存在する。時津火山岩類のサヌキトイドは HMA ではないが, HMA と同じクロマイトや Cr_2O_3 の高い輝石をもち (図 3), HMA マグマからの分化物と考えられる。岩屋山安山岩類の輝石安山岩も, Cr が 134 ppm 以上と高く (表 1), Cr_2O_3 の高い輝石の存在から, 同様に HMA との関連が示唆される。

火山岩の大部分は, SiO_2 - $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 図 (Kuno, 1965) で高アルカリソレイト系列, SiO_2 - K_2O 図 (Gill, 1981) で中カリウム系列, Miyashiro (1974) の FeO^*/MgO - SiO_2 図でカルクアルカリ岩系列に属する。ただし牧島玄武岩のみは, SiO_2 - $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 図でアルカリ岩系列, SiO_2 - K_2O 図で高カリウム系列に属し, FeO^*/MgO - SiO_2 図ではソレイト系列に入る。図 4 に示されたように牧島アルカリ玄武岩はまた, Y - Sr/Y 関係において明らかに本地域の他の火山岩類と異なり, Sr に富む。図 6 に SiO_2 と Nb の関係を示す。牧島アルカリ玄武岩はプレート内玄武岩に相当する高い Nb 含有量 (40.9

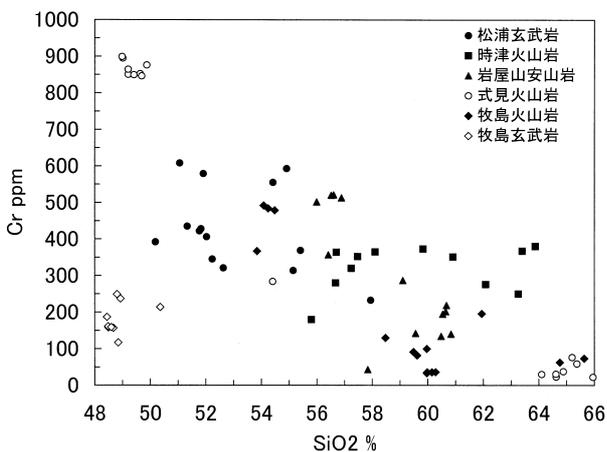


図 5 . Plot of SiO_2 wt % vs Cr ppm for Matsuura basalts (solid circles), Togitsu volcanic rocks (solid squares), Iwayasan andesites (solid triangles), Shikimi volcanic rocks (open circles), Makishima volcanic rocks (solid diamonds) and Makishima alkali basalt (open diamonds).

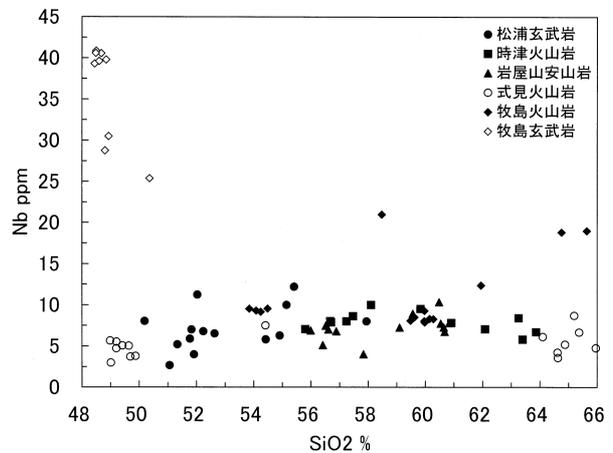


図 6 . Plot of SiO_2 wt % vs Nb ppm for Matsuura basalts (solid circles), Togitsu volcanic rocks (solid squares), Iwayasan andesites (solid triangles), Shikimi volcanic rocks (open circles), Makishima volcanic rocks (solid diamonds) and Makishima alkali basalt (open diamonds).

25.4 ppm) をもつ。さらに, 牧島火山岩類のうち下部両輝石安山岩 No. 2-1 及び上部両輝石安山岩 II の Nos. 124-8 と 823-1 は, Nb が高く, 牧島アルカリ玄武岩と関連するかもしれない。これらの安山岩はまた Rb, K, Ba などの Large Ion Lithophile (LIL) 元素も牧島アルカリ玄武岩と同様に高い。

図 7 に本地域の代表的な火山岩について, インコンパチブル元素の中央海嶺玄武岩 (MORB) 規格化パターンを示す。牧島アルカリ玄武岩は, Sr と High Field Strength (HFS) 元素が他のものより明らかに高く, プレート内玄武岩である北松浦玄武岩の JB-1a よりも高い。式見玄武岩・兵頭玄武岩及び牧島 HMA・矢筈岳 HMA・斜方輝石安山岩は, 比較的 LIL 元素が高く HFS 元素が低い島弧沈み込み帯火山岩の特徴を示す。さらに, HMA は Sr を除く LIL 元素である Rb, K, Ba が玄武岩より高く, HMA にはこれらの元素が付加されたことを示唆する。

5 . 火山岩の成因

西彼杵半島南部地域の火山岩は, HMA とソレイト玄武岩及びそれらから分化したカルクアルカリ安山岩を主体とし, 沈み込み帯火山岩の特徴を示すが, 少量のインコンパチブル元素に富みプレート内マグマの性質をもつアルカリ玄武岩も産

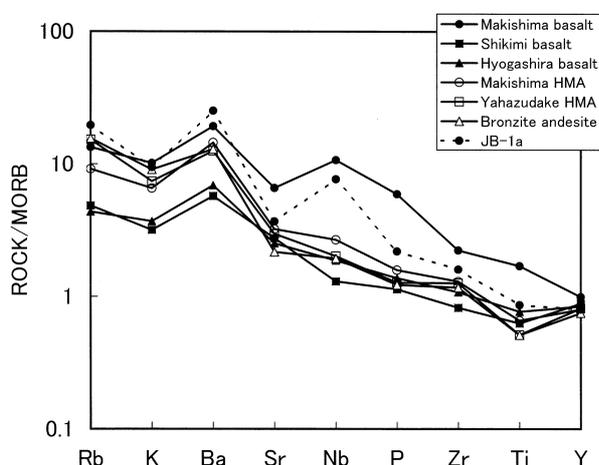


図7 . MORB-normalized incompatible element patterns for Makishima alkali basalt, Shikimi basalt, Hyogashira basalt, Makishima HMA, Yahazudake HMA, Orthopyroxene (Bronzite) andesite and JB-1a (Imai et al., 1995). MORB normalization values from Pearce (1983).

する。プレート内玄武岩の産出は当時本地域の下に沈み込んだスラブが存在しなかったことを示唆する。アルカリ玄武岩とソレライト及び opx-HMA 由来のサヌカイトとの共存は、北松浦半島及び佐賀県多久市周辺からも知られている (白木ほか, 1996, 1999, 2000; 飯田ほか, 2000)。しかしこれらの地域では、サヌカイト及びソレライトも、Nb が高くプレート内マグマの特徴を示し、西彼杵半島南部地域と異なる。

本地域の島弧的特徴をもつ火山岩は、先の時代に沈み込んだスラブからの水を主とする流体あるいは珪酸質メルト (マグマ) によって交代された、 H_2O と SiO_2 に富むマントルから生じたのかもしれない。一般にマントル深部から上昇するマグマは、周囲のマントル物質と反応して組成を変化させる (e. g., Kelemen, 1995)。牧島アルカリ玄武岩は上昇過程でほとんど組成を変えなかったマグマを表し、最も強く交代された角閃石と輝石に富むマントルと反応したマグマが、最も MgO に対する SiO_2 の高い opx-HMA を生じたと考えられる。

6 . まとめ

1 . 西彼杵半島南部の新生代後期の火山岩は、高 Mg 玄武岩から流紋岩、最も SiO_2 の高い opx-HMA から cpx-HMA ・ソレライト玄武岩を経て

SiO_2 に乏しいアルカリ玄武岩、及びアダカイトなど多様な火山岩を産する。

2 . これらの火山岩は一般に $MgO \cdot Cr \cdot Ni$ に富むことによって特徴づけられ、大量に分布する輝石安山岩の多くは >100 ppm Cr を示し、HMA マグマから導かれた可能性が高い。

3 . 大部分の火山岩は LIL 元素に富み HFS 元素に乏しい島弧的特徴を示す。しかし、少量のインコンパチブル元素、特に Nb (40.9 25.4 ppm) の高いプレート内玄武岩も存在する。

4 . 深部から上昇するプレート内マグマが、角閃石と輝石に富むマントルと反応して HMA をつくり、ほとんど反応しなかったマグマがアルカリ玄武岩になったと考えられる。

謝辞 EPMA 分析で大変お世話になった山口大学機器分析センターの飯石一明教授、森福洋二氏、東京大学海洋研究所の石井輝秋助教授、原口悟氏、佐藤暢氏に深く感謝する。

参考文献

- 東 高照 (1992) 長崎市の苦鉄質火山岩類の岩石学的研究 . 山口大卒論 .
- Defant, M. J., Richerson, P. M., de Boer, J. Z., Stewart, R. H., Maury, R. C., Bellon, H., Drummond, M. S., Feigenson, M. D. and Jackson, T. E. (1991) Dacite genesis via both slab melting and differentiation: petrogenesis of La Yeguada volcanic complex, Panama. *J. Petrol.*, 32, 1101-1142.
- Gill, J. (1981) *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Springer, Berlin, 390 p.
- 服部 仁 (1984) 長崎変成岩類の放射年代とその帰属 . 長崎県地学会誌, 41, 11-25.
- 服部 仁・井上英二・松井和典 (1993) 神浦地域の地質 . 地域地質研究報告 (5万分の1地質図幅), 地質調査所, 126 p.
- 堀口承明 (1963) 牧島の地質 . 長崎大学芸学部自然科学研報, 14, 49-54.
- 飯田浩子, 白木敬一, 松本徭夫 (2000) 佐賀県多久市のサヌカイト . 日本地質学会西日本支部

- 会報, 116, 2.
- 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.
- 角縁 進, 永尾隆志, 今岡照喜, 松本徭夫, 白木敬一 (1989) 蛍光 X 線分析装置による微量元素組成の定量. 山口大教養紀要 (自然科学), 23, 43-54.
- 近藤 寛, 梅野壮助 (1978) 長崎県大村湾南岸, 長与・時津地域の地質. 長崎大学芸学部自然科学研報, 29, 91-104.
- Kelemen, P. B. (1995) Genesis of high-Mg# andesites and continental crust. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 120, 1-19.
- Kuno, H. (1965) Fractionation trend of basaltic magmas in lava flows. *J. Petrol.*, 6, 302-321.
- Leake, B. E. (1978) Nomenclature of amphiboles. *Am. Mineral.*, 63, 1023-1052.
- 松井和典 (1987) 長崎県西彼杵半島のかんらん石玄武岩の K-Ar 年代. 地調月報, 38, 197-201.
- 松井和典 (1989) 20 万分の 1 地質図幅「長崎」. 地質調査所.
- 松井和典, 水野篤行 (1966) 5 万分の 1 地質図幅「大村」及び同説明書. 地質調査所.
- 松本徭夫 (1961) 北九州松浦玄武岩類の研究. 九州大生産科学研報, 30, 1-99.
- 松本徭夫 (1987) 北中部九州における後期新生代の火山系列. 地団研専報, 33, 235-249.
- 松本徭夫・田島俊彦 (1979) 長崎市牧島産かんらん石玄武岩中の晶洞紫蘇輝石. 長崎大教養部紀要 (自然科学), 19, 23-29.
- 松尾弘昭 (1990) 長崎県時津町周辺の火山岩類. 山口大卒論.
- 松尾弘昭 (1992) 長崎県西彼杵半島南部の火山岩類. 山口大修論.
- 宮本光隆 (1998) 長崎市周辺の火山岩類の岩石学的・地球化学的研究. 山口大卒論.
- 宮本光隆 (2000) 長崎県西彼杵半島の新生代火山岩類. 山口大修論.
- 宮本光隆, 白木敬一, 松本徭夫, 田島俊彦 (1999) 長崎県西彼杵半島南部の火山岩. 日本地質学会西日本支部会報, 115, 30.
- Miyashiro, A. (1974) Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. *Am. J. Sci.*, 274, 321-355.
- 永尾隆志, 角縁 進, 白木敬一 (1997) 全自動蛍光 X 線分析装置 (理学 / RIX3000) による岩石中の主成分および微量元素組成の定量. 山口大学機器分析センター報告, 5, 10-15.
- Pearce, J. A. (1983) Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. *In* Hawkesworth, C. J. and Norry, M. J. eds., *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*. Shiva, Nantwich, 230-249.
- Shiraki, K. (1981) Boninite and sanukite. *Recent Progr. Nat. Sci. Japan*, 6, 84-88.
- Shiraki, K. (1997) Geochemical behavior of chromium. *Resource Geol.*, 47, 319-330.
- 白木敬一, 飯田浩子, 藤元 亮, 川上嘉充, 山下智広, 松本徭夫 (1999) 北西九州のサヌカイト. 日本地質学会西日本支部会報, 115, 7.
- 白木敬一, 川上嘉充, 中山由紀, 松本徭夫 (1996) 長崎県北松浦半島の高 Nb 古銅輝石安山岩. 永尾隆志編: 西南日本の新生代火成活動とテクトニクス. 132-136.
- 白木敬一, 松尾弘昭, 松本徭夫, 田島俊彦 (1992) 長崎県西彼杵半島の後期中新世サヌカイト. 松本徭夫教授記念論文集, 173-180.
- 白木敬一, 宮本光隆, 道繁 薫, 阪口和之, 永尾隆志, 松本徭夫 (2000) 九州の高マグネシア安山岩. 日本地質学会西日本支部会報, 116, 3.
- 橘 行一 (1963) 茂木植物化石層と松浦玄武岩類. 長崎大教養部紀要 (自然科学), 3, 44-53.
- 田島俊彦 (1975) 長崎市北部西時津および斎藤付近の火山地質. 長崎県地学会誌, 24, 15-26.
- Tanai, T. (1976) The revision of the Pliocene Mogi flora, described by Nathorst (1883) and Florin (1920). *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ.*, Ser. IV, 17, 277-346.

植木有子 (1993) 長崎県西彼杵半島中部の火山
岩 . 山口大卒論 .

研究報告

熊本県天草下島玄武岩の微量元素，希土類元素組成，Sr, Nd 同位体比の特徴

永尾隆志^{*1}・角縁 進^{*2}・藤林紀枝^{*3}・長谷義隆^{*4}・長峰 智^{*5}

Characteristics of trace elements, rare-earth elements, and Sr and Nd isotopic ratios of Amakusa-Shimoshima basalts, Southern Kyushu

Takashi Nagao^{*1}, Susumu Kakubuchi^{*2}, Norie Fujibayashi^{*3}, Yoshitaka Hase^{*4}
and Satoru Nagamine^{*5}

Gesu-jima basalt at 10Ma and Gongen-yama basalt at 7Ma erupted in Amakusa-Shimoshima, Southern Kyushu. Major, trace and rare-earth elements, and Sr and Nd isotopic ratios were analyzed from these basalts. Gesu-jima basalt shows within-plate-type signature. Gongen-yama basalt has a slight depletion in Nb. Gesu-jima basalt might be derived from fertile mantle. However, source mantle of Gongen-yama basalt was probably generated by mixing between a large amount of fertile mantle and a small amount of depleted mantle weakly metasomatized by subduction component.

1. はじめに

九州北西部には，後期新生代の玄武岩類が広く分布している。それらはプレート内玄武岩に区分される化学的特徴を有しており，ソースマントルやマグマの成因に関しても多くの研究が行われている（Nakamura et al., 1985, 1989, 1990; 角縁ほか, 1995 ; など）。例えば，Nakamura et al. (1985)は，西南日本のアルカリ玄武岩は，マントル深部から上昇してきたOIBタイプのブルームに起因しているが，上昇する過程で沈み込み帯由来成分の汚染を受けたマントルと反応して，弱い島弧的な地球化学的特徴を獲得する場合もあると考えた。また，角縁ほか（1995）は，中国地方のアルカリ玄武岩は，EM Iの特徴を有するダイアピル

に由来し，九州地方のアルカリ玄武岩は，EM IIの特徴を有するダイアピルが上部マントルを構成するN-MORB的なマントルと累進的に反応し，化学組成や同位体組成を変化させたと考えた。

北西九州のプレート内玄武岩の分布や活動時期，化学組成の特徴を明らかにすることは，九州のおかれているテクトニックセッティング，つまりプレート内玄武岩をもたらしたエンリッチしたマントルダイアピル（あるいはブルーム）と沈み込むプレートとの相互関係を明らかにするために重要である。

今回，プレート内玄武岩の分布域の最も南側に位置する天草下島の玄武岩類（高井・佐藤，1982；永尾ほか，1992）の微量元素と希土類元素組成，Sr, Nd同位体比を測定したので報告するとともに，あわせて近隣地域の玄武岩と比較し，マグマソースの時空変化について検討する。なお，天草玄武岩のK-Ar年代値と簡単な岩石学的な特徴は永尾ほか（1992）によって報告されている。

^{*1} 機器分析センター Center of Instrumental Analysis

^{*2} 佐賀大学文化教育学部 Faculty of Culture and Education, Saga University

^{*3} 新潟大学教育人間科学部 Faculty of Education and Human Sciences, Niigata University

^{*4} 熊本大学理学部 Faculty of Science, Kumamoto University

^{*5} 県立水俣高等学校 Minamata High School

の中カリウム系列の領域にプロットされる。また、権現山玄武岩は、下須島玄武岩に比べてSiO₂量は少ないが、FeO/MgO比は大きく、分化が進んでいる。インコンパチブル元素のN-MORB規格化図 (Pearce, 1983) (図3) では、下須島玄武岩と権現山玄武岩のパターンは類似しているが、権現山玄武岩は、ややNbに乏しく、Yに富んでいる。希土類元素のC1コンドライト規格化パターン (Anders and Grevesse, 1989) (図4) では、下須島玄武岩、権現山玄武岩は軽希土類に富んだ左上がりのほぼ平行なパターンを示す。

2Nb - Zr/4 - Y区分図 (Meschede, 1986) (図5) では、下須島玄武岩は、WPA (within-plate alkalic) と WPT (within-plate tholeiite) の、権現山玄武岩はWPT と VAB (volcanic arc basalt) のオーバーラップした領域にプロットされる。

4. Sr, Nd 同位体比

天草玄武岩のSr, Nd同位体比を⁸⁷Sr/⁸⁶Sr- Nd図 (図6) にプロットした。下須島玄武岩、権現山玄武岩とも deplete した領域にプロットされるが、下須島玄武岩に比べ権現山玄武岩の方が、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, Ndとも高い値を示している。

- 下須島玄武岩 (10)
- 権現山玄武岩 (7)
- 早崎玄武岩 (4.1)
- ▲ 愛宕山玄武岩 (<2)
- 上原玄武岩 (1.11)
- ◆ 諏訪池玄武岩 (0.6)
- ☆ 湯島玄武岩
- ✕ 湯島玄武岩 (0.8)

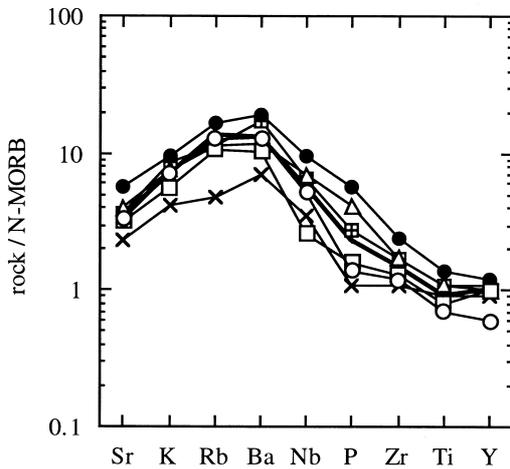


図3. 天草下島玄武岩のN-MORB規格化図 (Pearce, 1983).

データソース：島原半島玄武岩，中田・鎌田 (1988). その他は筆者らのデータ。()内の数字はK-Ar年代.

- 下須島玄武岩
- ✕ 湯島玄武岩
- 肥薩高K安山岩
- ◇ 川内玄武岩Ya
- 権現山玄武岩
- 肥薩低K安山岩
- ▨ 耶馬溪玄武岩
- 川内玄武岩Hi

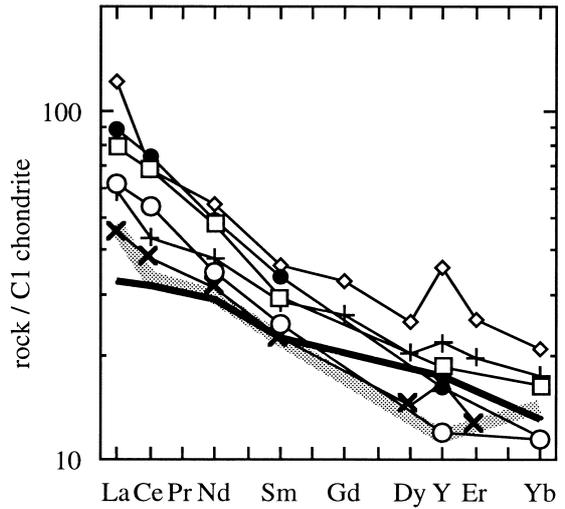


図4. 天草下島玄武岩のC1コンドライト規格化図 (Anders and Grevesse, 1989).

川内玄武岩は宇都ほか (1986) による. その他は筆者らのデータ.

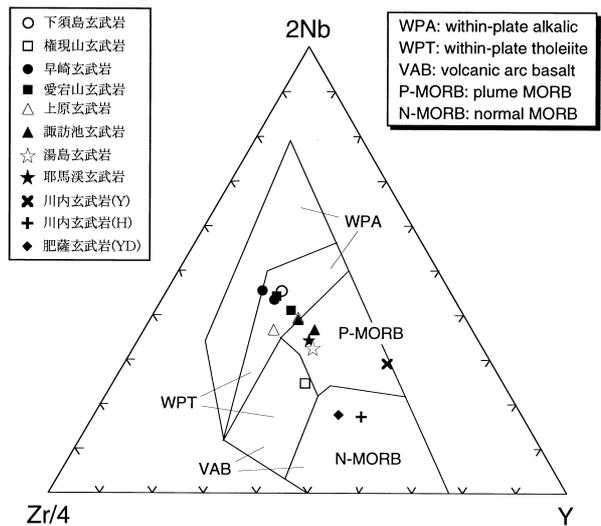


図5. 天草下島玄武岩のNb-Zr/4-Y区分図 (Meschede, 1986).

データソース：島原玄武岩，中田・鎌田 (1988), 角縁ほか (1995); 耶馬溪玄武岩, Nakada and Kamata (1991); 川内玄武岩, 宇都ほか (1986); 肥薩玄武岩, 永尾ほか (1999).

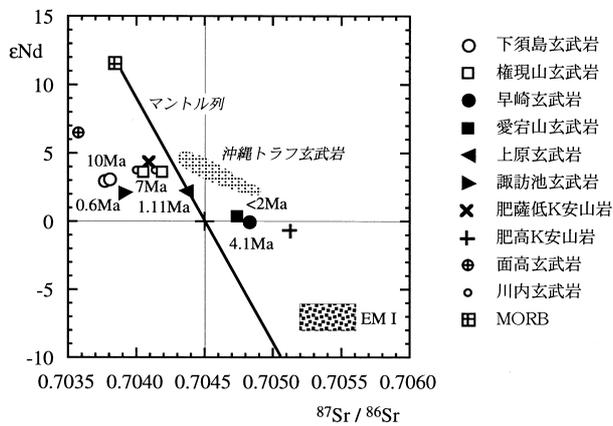


図6．天草下島玄武岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - Nd図．

データソース：島原半島玄武岩，角縁ほか（1995）；沖縄トラフ玄武岩，Honma et al. (1991)；川内玄武岩，宇都ほか（1986）；面高玄武岩，角縁ほか（1995）；EM I, Zindler and Hart (1986)．

5. 議論

(1) 下須島玄武岩から権現山玄武岩のマグマソースの変化

約10Maに活動した下須島玄武岩と約7Maに活動した権現山玄武岩の化学組成の差異は，権現山玄武岩がMORB規格化図で弱いNbの負の異常を示すことであり，このことが $2\text{Nb-Zr}/4\text{-Y}$ 区分図（図5）でも表れている。下須島玄武岩はMORB規格化パターンでNbの負の異常を示さないプレート内玄武岩の特徴を示しており，下須島玄武岩のソースマンタルにスラブ由来成分が付加されることによって，権現山玄武岩のソースマンタルが島弧的な特徴を持つようになったのかもしれない。

また，Ishizuka et al. (1990)が，背弧海盆の初期の活動と考えている沖縄トラフ玄武岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Nd (Honma et al., 1991) は，権現山玄武岩とは異なった領域にプロットされている。ちなみに，権現山玄武岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Ndは，権現山玄武岩よりも少し前に活動を始めた，Nbの負の異常を示す肥薩低K安山岩（島弧ソレライト質玄武岩）とほぼ同じ値を示している。

しかし，権現山玄武岩と肥薩低K安山岩（島弧ソレライト質玄武岩）を，ほぼ同じ分化の程度を示す岩石同士で比較すると，前者がBa, Ce, La, Nb, Pb, Rb, Sm, Th, Zrなどのインコンパチブル元素に富んでおり，類似したマグマソースに由来

したとは考えにくい。また，C1コンドライト規格化図（図4）では，下須島玄武岩と権現山玄武岩はほぼ同じパターンを示し，希土類元素に関しては，類似したマグマソースに由来した可能性を示している。しかし，Sr, Nd同位体比の類似した肥薩低K安山岩（島弧ソレライト質玄武岩）とは異なったパターンを示しており，両者は，異なったマグマソースから形成されたと考えられる。

また，権現山玄武岩のSr-Nd同位体比は，2Ma前後に活動した南部九州の川内玄武岩にとほぼ同じ値を示している（宇都ほか，1986）（図6）。しかし，権現山玄武岩と川内玄武岩とは，微量元素組成，N-MORB規格パターン，C1コンドライト規格パターンは異なっている。

Ba/Zr - Nb/Zr図（図7）では，下須島玄武岩は権現山玄武岩よりBa/Zr, Nb/Zr比は大きい。天草周辺域の玄武岩と比較してみると，下須島玄武岩は海洋島玄武岩の特徴をもつ島原半島玄武岩（中田・鎌田，1988）とほぼオーバーラップしている。また，主にアルカリ玄武岩からなる北西九州玄武岩（Nakada and Kamata, 1991）は，下須島玄武岩，島原半島玄武岩と一部オーバーラップするものの，より高いBa/Zr, Nb/Zr比を示している。権現山玄武岩は，肥薩玄武岩，沖縄トラフ玄武岩（Ishizuka et al., 1990），島弧玄武岩の特徴を示す久重型玄武岩（Nakada and Kamata, 1991）より

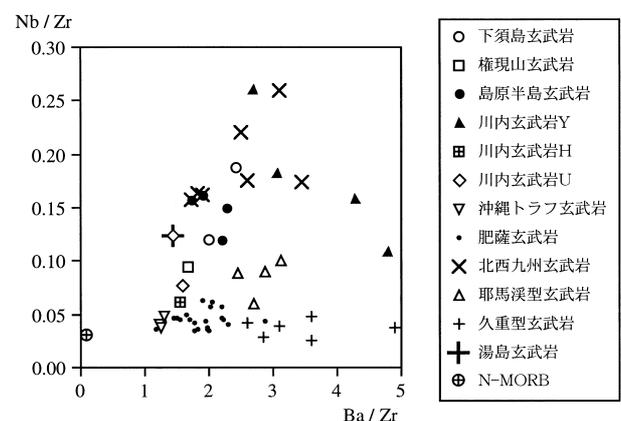


図7．天草下島玄武岩のNb/Zr - Ba/Zr図．

データソース：島原半島玄武岩，中田・鎌田（1988），角縁ほか（1995）；沖縄トラフ玄武岩，Ishizuka et al. (1990)；川内玄武岩，宇都ほか（1986）；北西九州玄武岩・耶馬溪型玄武岩・久重型玄武岩，Nakada and Kamata (1991)．その他は筆者らのデータ．

も高いNb/Zr比を示し、Ba/Zr比は、沖縄トラフ玄武岩よりもやや高い値を示すが九重型玄武岩よりも低い。また、権現山玄武岩と島弧型玄武岩と海洋型玄武岩の中間的な特徴をもつとされる耶馬溪型玄武岩 (Nakada and Kamata, 1991) を比較すると、Nb/Zr比は、同じかやや高く、Ba/Zr比は権現山玄武岩の方が低い。

以上のことから、天草地域では、10Ma頃、fertileなマントルに由来する下須島玄武岩が活動し、7Ma頃には、fertileなマントルと少量のやや $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ に富み、Nbの負の異常をもったスラブ由来成分あるいは島弧型マントルが混合したマントルから権現山玄武岩が形成されたと考えられる。

(2) 近隣地域の玄武岩との比較

天草下島の北方に位置する島原半島では、4Maから0.6Maまで、fertileなマントル物質に由来した海洋型玄武岩が活動した (中田・鎌田, 1988)。角縁ほか (1995) は、中田・鎌田 (1988) と同じ玄武岩 (同じ産地) のSr, Nd同位体比を測定した。その結果を $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - Nd図 (図6) に示したが、4.1Maの早崎玄武岩、< 2.0Maの愛宕山玄武岩は、bulk earth近くに、1.11Maの上原玄武岩と0.6Maの諏訪池玄武岩は、よりdepleteした領域にプロットされた。このことは、海洋型玄武岩と一括された島原半島玄武岩には、Sr, Nd同位体比の異なる2つのグループに区分され、マグマソースが約1Maの間に、bulk earth類似のものからよりdepleteした物質に変化したことを示している。このような違いは、N-MORB規格化図 (図3) では、早崎玄武岩、愛宕山玄武岩が、上原玄武岩、諏訪池玄武岩にくらべPとNbに富んでいること、また、Ba/Zr - Nb/Zr図 (図7) では、前者がわずかにNb/Zr比が高く、Ba/Zr比が低いという差になって表れている。

このことは、天草下島から島原半島までの限られた範囲で、10Maから0.6Maの間に、玄武岩のソースマントルが変化したか、水平的・垂直的に不均質なマグマソースから玄武岩が生成されたことを示している。

また、2Nb-Zr/4-Y区分図 (図5) では、約10Maの下須島玄武岩、4Maの早崎玄武岩、<

2Maの愛宕山玄武岩、1.1Maの上原玄武岩の一部は、WPAとWPTのオーバーラップした領域に、上原玄武岩の一部と0.6Maの諏訪池玄武岩、0.8Maの湯島玄武岩 (横瀬ほか, 1999)、そして耶馬溪玄武岩は、P-MORBの領域にプロットされる。約7Maの権現山玄武岩はWPTとVABのオーバーラップした領域にプロットされる。また、この図では下須島玄武岩・早崎玄武岩と肥薩玄武岩 (島弧ソレライト質) を端成分とする混合線を形成するように見え、天草や島原半島地域の玄武岩は、fertileなマントルとdepleteしたマントル、島弧型マントルなどが、種々の程度に混合、あるいは反応して形成されたマグマソースが存在する可能性を示唆している。

謝辞：天草玄武岩のSr, Nd同位体比は、角縁が岡山大学固体地球研究センターで、肥薩火山岩のSr, Nd同位体比は藤林が新潟大学で測定した。いずれの場合も、加々美寛雄氏にご指導をいただいた。厚くお礼申し上げます。

文 献

- Anders, E. and Grevesse, N., (1989); Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 197-214.
- Ishizuka, H., Kawanobe, Y. and Sakai, H. (1990); Petrology and geochemistry of volcanic rocks dredged from the Okinawa Trough, an active back-arc basin. *Geochem. J.*, 24, 75-92.
- Honma, H., Kusakabe, M., Kagami, H., Iizumi, S., Sakai, H., Kodama, Y. and Kimura, M. (1991); Major and trace element chemistry and D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios of rocks from the spreading center of the Okinawa Trough, a marginal back-arc basin. *Geochem. J.*, 25, 121-136.
- 角縁 進, 永尾隆志, 藤林紀枝, 加々美寛雄 (1995); 西南日本, 後期新生代玄武岩類の起源マントルの特徴. *地質学論集*, 44, 321-

335 .

- 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.
- 永尾隆志, 澤井長雄, 板谷徹丸, 角縁 進 (1992); 熊本県, 天草下島のソレアイト質玄武岩と高マグネシア安山岩のK-Ar年代と岩石学的特徴. *岩鉱*, 87, 283-290 .
- 永尾隆志, 長谷義隆, 長峰 智, 角縁 進, 阪口和之 (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化からの証拠 - . *岩鉱*, 94, 461-481.
- 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 .
- Nakada, S. and Kamata, H. (1991); Temporal change in chemistry of magma source under Central Kyushu, Southwest Japan: progressive contamination of mantle wedge. *Bull. Volcanol.*, 53, 182-194.
- Nakamura, E., Campbell, I.H. and Sun, S.S. (1985); The influence of subduction processes on the geochemistry of Japanese alkaline basalts. *Nature*, 316, 55-58.
- Nakamura, E., Campbell, I.H., McCulloch, M.T. and Sun, S.S. (1989); Chemical geodynamics in a back-arc region around the Sea of Japan: implications for the genesis of alkaline basalts in Japan, Korea and China. *J. Geophys. Res.*, 94, 4634-4654.
- Nakamura, E., McCulloch, M.T. and Campbell, I.H. (1990); Chemical geodynamics in the back-arc region of Japan based on the trace element and Sr-Nd isotopic compositions. *Tectonophys.*, 174, 207-233.
- Pearce, J.A. (1983); Role of sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. *In* Hawkesworth, C.J. and Norry, M.J. eds., *Continental basalts and mantle xenoliths*, Shiva, 230-249.
- 高井保明, 佐藤博之 (1982); 魚貫崎及び牛深地域の地質 (阿久根地域の一部を含む). *地域地質研究報告*, 地質調査所, 87p .
- 巽 好幸 (1995); 沈み込み帯のマグマ学 - 全マントルダイナミックスに向けて. 東京大学出版会, pp186 .
- 宇都浩三, 吉田武義, 青木謙一郎, 田中 剛 (1986); 南九州川内玄武岩類の地球化学的研究. *核理研報告*, 19, 349-360 .
- 横瀬久芳, 梁島達也, 菊池 航, 杉山直史, 篠原 章, 竹内 徹, 長尾敬介, 小玉一人 (1999); 別府 - 島原地溝帯西部域の過去5百万年間に於ける間欠的火山活動. *岩鉱*, 94, 338-348 .
- Zindler, A. and Hart, S.R. (1986); Chemical geodynamics. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 14, 493-571.

分子細胞情報解析システム

1. 装置の概要

システム一覧

- ・共焦点レーザー顕微鏡部（カール・ツァイス LSM 510 他）
- ・光学顕微鏡画像解析部（カール・ツァイス ProgRes 3008 他）
- ・画像出力部（フジ PG-3000、ポラロイド ProPalette 7000 他）

本システムでは、生体細胞にレーザー光を照射してそこでの生命活動を生きたまま、あるいは固定して観察し、測定することができる。生体情報を各種の蛍光プローブを用いて解析し、細胞内および細胞間シグナル伝達の基礎原理を解明するのに役立つものである。

2. 装置の原理

共焦点レーザー顕微鏡法は従来の蛍光顕微鏡法を発展させたものであるが、共焦点法を用いることにより解像度の高い光学切片像を得ることができる。光源には均一で強い光が得られるレーザー光を用いており、共焦点絞り（ピンホール）が検出器（眼）前に置かれているので、試料の合焦点面から発せられる蛍光のみが絞りで焦点を結ぶ。合焦点面の蛍光はピンホールを通過して検出器に結像するが、非焦点面の蛍光は絞りに遮られ検出器には到達できない。このため、極めて焦点深度の浅い画像を得ることが可能であり、0.5 μm 以下の連続光学切片を得ることにより、直径10 μm くらい小さな細胞の立体蛍光像を再構築することができる。

また、共焦点蛍光像とともに通常の光学切片像

も高解像度デジタル画像として取り込み、画像中の蛍光量や色素量の定量化・解析を行う。さらに、解析・処理結果を高品位の画像出力装置により写真品質での印刷やスライド作成を行う。

3. 試料及び得られる情報

観察試料

- ・固定・蛍光染色した細胞・組織切片試料
- ・生きた細胞に蛍光指示薬をロードした細胞試料
- ・その他

4. 利用に際しての注意

利用に際してはあらかじめ管理担当者に相談するとともに、機器分析センター利用登録申請書を提出すること。

5. 運用責任者等

細胞構造解析室および分子細胞情報解析システム 管理担当者

理学部 自然情報科学科 岩尾康宏 (Tel 933-5713)

6. 利用料金

通常の修理費と消耗品費は利用時間に応じて利用者負担とする。

利用者のミスによる故障修理費用は利用者の自己負担とする。

7. その他

利用方法の詳細は管理担当者まで問い合わせること。

全自動元素分析装置

1. 装置の概要

機種：Perkin Elmer 社製 全自動元素分析装置
(2400II CHNS/O)

2400II 本体、オートサンプラー、電子天秤ユニット、電子天秤コントロールユニット、プリンターから成り立っている。

燃焼部、ガス制御部、分離部、検出部の4つの部分から成り立っている。キャリアーガスとしてヘリウムを用い、サンプルを925 1100 に加熱させた燃焼管にスズカプセルに包んで落下させ、順酸素中で静的燃焼させる。スズの燃焼発熱反応(閃光燃焼)は1800 以上となり、サンプルは分解燃焼する。

生成したガスは燃焼管で、酸化ニッケル、三酸化クロムなどのような酸化触媒で完全燃焼酸化され、CO₂、H₂O、およびNO_xとなる。還元管では還元銅によって、NO_xがN₂に還元され、サンプルの燃焼に用いられた酸素の過剰分が吸収される。

2. 装置の原理

有機化合物をはじめ、多くの物質を構成するC、H、Nは、燃焼するとCO₂、H₂O、N₂ガスとなる。この2400IIでは、サンプルを完全燃焼させて、生成したCO₂、H₂O、N₂を測定することによってC、H、Nの定量を行う(CHNモード)。そのほか、

同様の原理に基づき、CO₂、H₂O、N₂ガスと同時に生成したSO₂ガスも測定することにより、Sの定量もできる(CHNSモード)。さらに、サンプルを熱分解して生成する酸素を炭素触媒にてCOに変換し測定することにより、Oの定量もできる(Oモード)。

3. 試量および得られる情報

2400IIには、3種の測定モードがある。CHNモードでは、C、H、Nの定量を行う。そのほか、C、H、N、Sの定量ができるCHNSモード、Oの定量ができるOモードがある。

4. 利用に際しての注意

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 林 昌彦(内線5727)
機器分析センター事務室(内線5773)

6. 利用料金

消耗品については実費負担。

7. その他

詳細は、運用責任者等に相談のこと。

走査型電子顕微鏡

1. 装置の概要

機種：日本電子 JSM-820

電子銃：タングステンフィラメント

二次電子像分解能：4.5nm（作動距離WD8mm、

加速電圧30kV）

倍率：10倍～300,000倍

加速電圧：0.3～30kV

試料サイズ：40×85×31mm

傾斜：-5°～+90°

2. 装置の原理

細束電子ビームを励起源として試料を走査し、試料の各点から放出される二次電子を映像信号として利用し、試料表面の形状を観察する。分析装置は付属していない。

3. 測定方法

粉末試料でも導電性試料はカーボンテープなどで試料載せ台に固定してそのまま測定できる。非

導電性試料は通常同様に試料載せ台に固定した後、金や白金などを蒸着してから測定する。測定は高真空中で行われるので、揮発物質を含む試料や乾燥不十分な試料は避ける。

4. 利用に関する注意

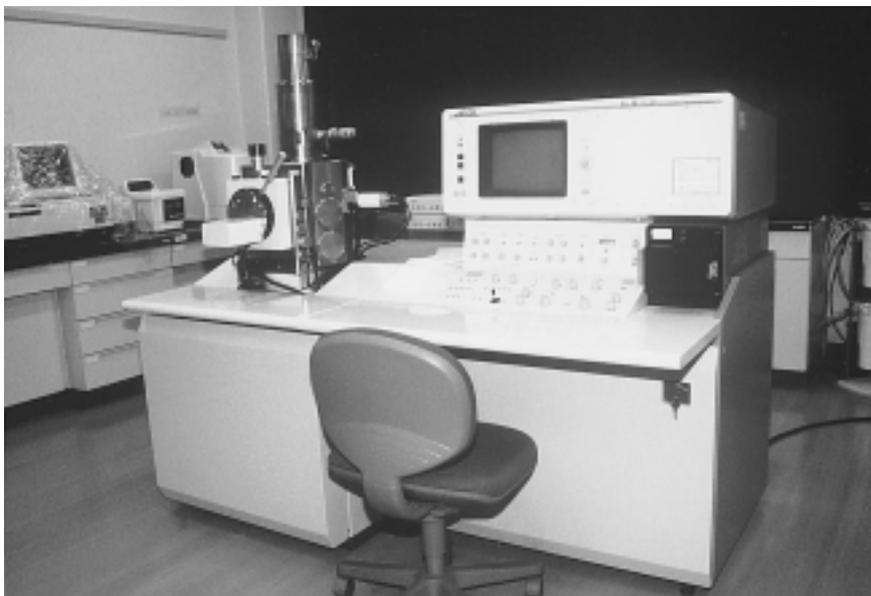
初めて装置を使用する場合は利用申請書を機器分析センターに提出し装置責任者あるいは機器分析センター技官の指導を受けること。マシンタイムは予約制とする。本装置の映像は写真撮影のみ可能である。

5. 利用申し込み窓口

運用責任者：理学部 村上良子（内線5736）

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うことがある。



規則

山口大学機器分析センター規則

(主旨)

第1条 この規則は、山口大学学則第7条第3項の規定に基づき、山口大学機器分析センター（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。

- 一 機器の管理運用に関すること。
- 二 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。
- 三 機器の利用及びその講習に関すること。
- 四 学内の共同利用研究に関すること。
- 五 本学の学生に対する教育及び研究指導に関すること。
- 六 その他センターの運営に関すること。

(部門)

第3条の2 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。

(管理委員会)

第4条 センターに関する管理運営の基本方針その他重要な事項を審議するため、山口大学機器分析センター管理委員会（以下「管理委員会」という。）を置く。

2 管理委員会に関する規則は、別に定める。

(運営委員会)

第5条 センターの円滑な運営を図るため、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 運営委員会に関する規則は、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。

- 一 センター長
- 二 センターの専任教官
- 三 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、運営委員会の推薦を参考として、管理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。

- 一 センター長の任期が満了するとき。
- 二 センター長が辞任を申し出たとき。
- 三 センター長が欠員となったとき。

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、運営委員会の推薦を参考として、管理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・理学部の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。

山口大学学内共同教育研究施設 管理委員会規則

(主旨)

第1条 この規則は、山口大学地域共同研究開発センター規則(平成3年規則第34号)第4条第2項、山口大学機器分析センター規則(平成4年規則第35号)第4条第2項及び山口大学遺伝子実験施設規則(平成6年規則第27号)第4条第2項の規定に基づき、山口大学学内共同教育研究施設管理委員会(以下「管理委員会」という。)に関し、必要な事項を定める。

(審議事項)

第2条 管理委員会は、山口大学地域共同研究開発センター、山口大学機器分析センター及び山口大学遺伝子実験施設(以下「施設」という。)に関し、次の各号に掲げる事項を審議する。

- 一 管理及び運営の基本方針に関する事項
- 二 施設の長の人事に関する事項
- 三 施設の専任教官及び客員教授の人事に関する事項
- 四 予算及び概算の方針に関する事項
- 五 その他施設の管理及び運営に関する重要な事項

(組織)

第3条 管理委員会は、次の各号に掲げる委員をもって組織する。

- 一 副学長のうち学長が指名する者(以下「副

学長」という。)

- 二 各学部長
- 三 大学院連合獣医学研究科長
- 四 付属図書館長
- 五 医学部附属病院長
- 六 医療技術短期大学部長
- 七 各施設の長
- 八 事務局長

2 前項第8号に規定する委員は、教員の人事に関する事項の審議に加わらないものとする。

(委員長)

第4条 管理委員会に委員長を置き、副学長をもって充てる。

2 委員長は、管理委員会を召集し、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 管理委員会は、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3分の2をもって決する。

(委員以外の出席)

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

(事務)

第7条 管理委員会の事務は、総務部研究協力課、人文学部・理学部事務部、医学部事務部及び工学部事務部において処理する。

附 則

1 この規則は、平成12年4月14日から施行する。

2 山口大学地域共同研究開発センター管理委員会規則、山口大学機器分析センター管理委員会規則及び山口大学遺伝子実験施設管理委員会は廃止する。

山口大学機器分析センター 運営委員会規則

(主旨)

第1条 この規則は、山口大学機器分析センター規則第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」とする。）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」とする。）の運営に関する具体的事項を審議する。

(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。

- 一 センター長
 - 二 センターの専任教官
 - 三 各学部，医学部附属病院及び医療技術短期大学の教授，助教授又は講師各1名
- 2 前項第3項の委員は、当該学部長，医学部附属病院長及び医療技術短期大学部部長の推薦に基づき、学長が委嘱する。
- 3 第1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。
- 4 研究開発部門を担当する併任教官1名

(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、運営委員会を召集し、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たときは、委員以外の者を運営委員会に出席させ、意見を聞くことが

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・理学部部長をもって充てる。

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・理学部の事務部において処理する。

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。

附 則

この規則は、平成12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る者

(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

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たときは、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たときは、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たときは、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

機器分析センター管理委員会

(平成11年度)

人文学部	学部長	田中 晋
教育学部	学部長	星出 一巳
経済学部	学部長	平野 充好
理学部	学部長	岩田 允夫
医学部	学部長	加藤 紘
工学部	学部長	大坂 英雄
農学部	学部長	加藤 昭夫
連合獣医学研究科	研究科長	徳力 幹彦
付属図書館	館長	小嶋 直哉
医学部附属病院	病院長	江里 健輔
医療技術短期大学部	部長	友永 進
機器分析センター	センター長	増山 博行
	事務局長	高石 道明
	学生部長	井上 武

機器分析センター運営委員会

(平成11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	助教授	成富 敬
理学部	教授	青島 均
医学部	教授	中村 和行
医学部附属病院	助教授	服部 幸夫
工学部	教授	大石 勉
農学部	助教授	内海 俊彦
医療技術短期大学武	助教授	右田たい子
人文学部・理学部	事務長	森本 茂雄

センター日誌

1999年

- 4月22日 中国，山東大学から施設見学
 6月 9日 放射線取扱者連絡会（永尾，森福出席）
 6月18日 放射線障害予防の為の教育訓練に出席（大学会館）
 7月12日 機器運用部会
 7月22日 大学公開説明会，高校生らが施設見学
 7月23日 中国，山東大学から施設見学
 7月27日 第16回運営委員会（TV会議）
 7月28日 東京大学より施設見学
 8月 4日 高校生の一日体験入学で施設見学（徳山高校）
 8月 6日 高校生の一日体験入学で施設見学（宇部高校）
 8月 9日 生体高分子構造解析装置（BRUKER AVANCE 400S）利用講習会
 8月10日 元素分析装置利用講習会
 8月11日 高校生の一日体験入学で施設見学（徳山高校40名，岩国高校40名）
 8月20日 オープンエアミュージアム 阿武単成火山群と青野山火山群
 8月26日 機器分析センター管理委員会
 9月17日 第3回国立大学機器分析センター会議（筑波大学にて，増山出席）
 9月29日 鹿児島大学から施設見学
 30日 "
- 9月30日 走査型電子顕微鏡 JEOL JSM-820 搬入
 9月30日 機器分析センター会議 センター長室
- 10月 4日 生体高分子構造解析装置（BRUKER AVANCE 500S）利用講習会
 5日 "
- 10月 6日 走査型電子顕微鏡 利用講習会
 10月21日 誘導結合プラズマ発光分光分析装置利用講習会
 11月17日 機器運用部会
 11月24日 第17回運営委員会（TV会議）
 11月24日 放射線障害予防の為の立入検査
 12月 1日 機器分析センター会議
 12月15日 機器分析センター運用部会
 12月17日 第2回 九州・山口地区機器分析センター会議（熊本大学），（増山，永尾，森福出席）

2000年

- 1月11日 機器分析センター管理委員会
 1月19日 概算要求項目の学長ヒヤリング
 2月21日 機器分析センター管理委員会

山口大学機器分析センター報告 第8号

発行日 平成12(2000)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: morifuku@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

