フィッション・トラック　ニュースレター　第33号　36 - 39　2020年

ジルコンの薄片エッチングをめざした取り組み

小山博晃*・長谷部徳子*

Attempt to etch zircon in a thin section

Hiroaki Koyama* and, Noriko Hasebe*

* 金沢大学，Kanazawa University

はじめに

ジルコンはフィッショントラック（FT）年代測定によく利用される鉱物である．しかし主要鉱物ではないため，鉱物分離により濃集させて分析に供するのが一般的である．従来の方法での分析だと，鉱物の分離の際に岩石を細分化してしまうため，そのジルコンの構造的な位置や鉱物共生関係，他の鉱物との相互作用などの重要な情報が失われてしまう．例えば断層岩などで微細構造と年代の関係を見たいときなど，岩石片や薄片で構造を見ながら分析が可能になれば，研究の幅が広がる．また，薄片のままエッチングをすることにより，従来のテフロンに埋め込む方法では，静電気の影響で支障がでることがある原子間力顕微鏡観察にも応用できると期待される．そこで本研究では，薄片でのジルコンエッチングを目指し，エッチング法の吟味を行なった．

実験

アパタイトは低濃度の硝酸でエッチングを行うので薄片のままエッチング液に投入しても問題なくエッチングが可能であるが，ジルコンの場合は，高温のアルカリ共融液を使用するため，薄片をそのままエッチング液に入れると試料が溶解してしまう．そこで，ジルコンのある対象部だけのエッチングを行うために，エッチング液を表面に少量載せることによりエッチングが可能であるか，及びその時のエッチング条件の調査を行なった．

ジルコンは試料によってエッチングに必要な時間が異なるため，より短い時間でFTが可視化できる分離済みの古いジルコン(約900Ma)とエッチングにより長い時間がかかる若い試料(約20Ma, NST, Tagami et al., 1995)を用意した．ガラスに光硬化剤でジルコンを固定した試料，エポキシ樹脂に埋め込まれた試料，通常FT法で利用するテフロンに埋め込まれた試料を準備した．エッチング液として，一般的にFT法で利用される　KOH:NaOH（モル比1:1）共融液 (Gleadow et al., 1976)，およびより　低温でのエッチングが可能となるKOH:NaOH:LiOH（モル比14:6:1）共融液(Zaun and Wagner, 1985, Garver, 2003) を用意した．これらはテフロンビーカー内で溶融させたのちに利用した．また　固体状のKOH, NaOH，LiOH（水和物）を直接試料におき溶融させることも試みた．温度の管理にはホットプレート，オーブン，樹脂かしめ用はんだごて（局所加熱用）を利用した．

結果

加熱方法

エッチング時に試料をホットプレートおよびオーブンのどちらで温めても，エッチングが可能であったが，ホットプレートの方が試料の状況が確認できるという利点があった．はんだごてを利用する際には試料，エッチング液，はんだごての距離を定常的に再現するのは難しく(図１），本実験ではうまくいかなかった．

エッチング液および試料への載せ方

適切な温度に温めた共融液を試料の対象部位に載せる際に，ポリプロピレン製ピペットチッ

プ，テフロン製ピペットチップや駒込ピペット，テフロンコーティング薬さじを利用したところ（図２），ポリプロピレン製ピペットチップは一瞬で溶けて使い物にならなかった．テフロン製ピペットチップや駒込ピペットは，本体は溶けないが，吸われた共融液がすぐに冷えて固化してしまい，試料の上に落とすことができなかった．薬さじですくう場合もすぐ冷えて固化してしまうものの，対象部位に落とし，エッチングをすることができた．一方，固体試薬をそのまま載せて加熱にて溶融する場合，KOHは含有率が83％と低いため，単体の融点は360℃であるが溶融できた．しかしNaOH及びLiOH試薬は含有率がそれぞれ93%，100%と高く，かつそれぞれの融点は318℃，450℃であるため，溶融できなかった．以上のことから，共融液（ＫＯＨ：ＮａＯＨ共融液，KOH:NaOH:LiOH共融液）のテフロン製薬匙による滴下，もしくは粒状のKOHを直接載せることによりエッチングを行なった．

ジルコンのエッチング

それぞれのメディアに埋め込んだジルコンを，対象位にエッチング液を作用されることによってエッチングを行なった．テフロンに埋め込んだジルコンでは，上述３通りのエッチング液全てでエッチングが可能であった（図３）．ただ，粒状のKOHは試薬粒子のサイズの都合上，広い範囲にエッチング液が広がってしまうため，対象部のみのエッチング法としては不適切であった．エポキシ樹脂への埋め込みは，樹脂の温度耐性が低く黒色に変色してしまった．また薬品による腐食も著しく，洗浄によってもエッチング液を取り除くことができなかった．光硬化剤に埋めたものも，ジルコンが硬化剤とともに脱落してしまい観察できなかった．しかし薬品に接していいない部分の硬化剤は，エッチング時の加熱により若干色は変化したものの透明であることは保たれていた．したがって薄片エッチングを目指す際，スライドガラスとの接着剤としてこの硬化剤を利用すればエッチング時の加熱によって観察が阻害されることはないと思われる．

またこの実験を通して，最初は液状であったエッチング液が固化してしまう現象が見られた．薬さじですくう量のエッチング液は1時間ほどで固まってしまった．エッチング液が固まってしまう理由は，KOHが空気中の二酸化炭素と反応し，融点が891℃と非常に高い炭酸カリウムが生成されるためと考え (Terán et al, 2003)，窒素雰囲気にしたグローブボックス内での加熱実験も行なった．しかし固化時間は1.5時間ほどに伸びたものの状況が劇的に改善することはなかった．加えて窒素雰囲気にするために必要な実験手順を考えると，大気下で固化したエッチング液を洗い流して新しくする方が効率的であると思われる．

薄片でのエッチング

能登で採取された黒雲母花崗岩を用い，薄片でのエッチングを試みた．これまでの実験結果から薄片の接着材としては光硬化剤を用い，エッチング液はKOH:NaOH共融液，およびKOH:NaOH:LiOH共融液を試用した．事前に溶融させたエッチング液を薬さじで対象部位に滴下し，エッチング液が固まったら洗浄して液を交換することを繰り返した．加熱はオーブンで行なった．オーブンの設定温度は通常エッチングに利用される温度から10℃刻みで下げて試したが，それぞれの融点からKOH:NaOH共融液では170℃まで，KOH:NaOH:LiOH共融液は140℃まで下げることができた．

160℃以上の条件ではどちらのエッチング液を利用しても1時間ほどで対象部位は抜け落ちてしまった．対象部位が抜け落ちなかったのは140℃及び150℃のKOH:NaOH:LiOH共融液であった．そこで150℃のKOH:NaOH:LiOH共融液で約６時間エッチングしたところ，薄くエッチングされたのを確認できた．

まとめ

今回の実験結果から，ジルコンの薄片エッチ

ングは，低温でのエッチングができるKOH:NaOH:LiOH共融液を対象部位に薬匙で落とし，150度で行えば可能であることがわかった．一方，その条件で通常の光学顕微鏡下での計測が可能になるまでエッチングを行う際にどれくらいの時間まで薄片が耐えられるかどうかについては，鉱物組み合わせにもよると思われ，FT法にとって実践的とはいえない．またエッチングを行なった薄片は劣化して変色し，観察が難しくなったことも付す．

謝辞

本研究をするにあたり科学研究費（16K1287）を利用した．樹脂かしめ用はんだごてについて防災科学研究所の山田隆二博士にご教示いただいた．

引用文献

Garver, J.I., 2003, Etching zircon age standards for fission-track analysis. *Radiation Measurements*, **37**, 47-53.

Gleadow, A.J.W., Hurford, A.J., Quaife, R.D., 1976, Fission track dating of zircon: improved etching techniques. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **33**, 273-276.

Tagami, T., Uto, K., Matsuda, T., Hasebe, N., Matsumoto, A., 1995, K-Ar biotite and fission-track zircon age of the Nisatai Dacite, Iwate Prefecture, Japan: A candidate for Tertiary age standard. *Geochem. Jou.l*, **29**, 207-211.

J.Díaz-Terán, D.M.Nevskaia, J.L.G.Fierro, A.J.López-Peinado, A.Jereza, 2003, Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 60, 173-181.

Zaun, P.E., Wagner, G.A., 1985, Fission-track stability in zircons under geological conditions. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 10, 303-307.

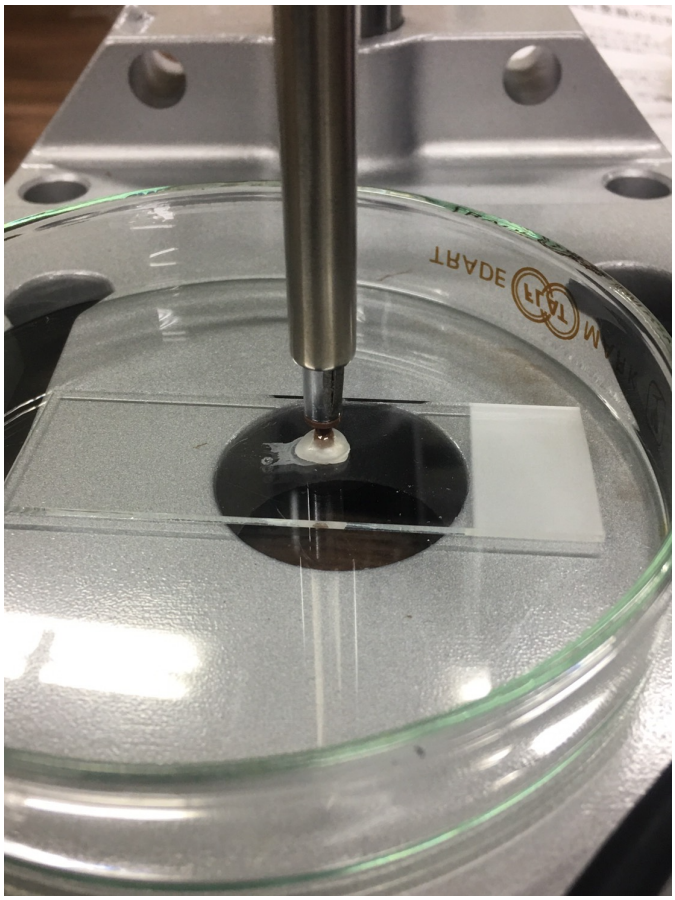

図１．樹脂かしめ用はんだごてを利用したエッチングの写真．固体となったエッチング液が一部溶けているが，距離の調整が難しい．

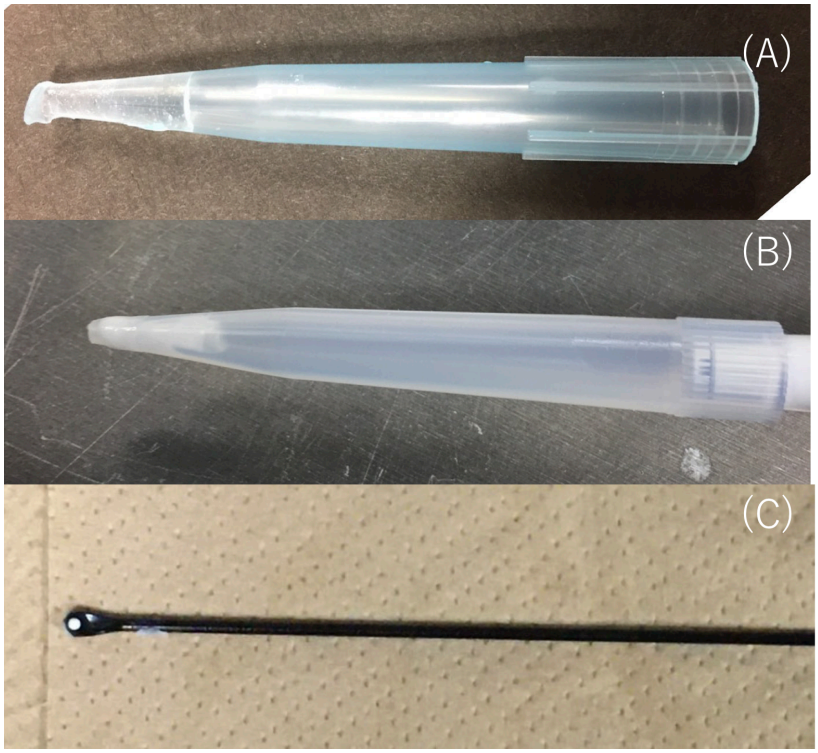

図２．エッチング液を試料に載せる際に利用した，(A) ポリプロピレン製の100-1000 µl用ピペットチップ，(B) 100-1000 µlのPFAテフロンチップ，(C)テフロンコーティングされた薬さじ．皿部分の直径は約3mm．薬さじにのっている白い点が固化したエッチング液でこれを試料上にのせる．

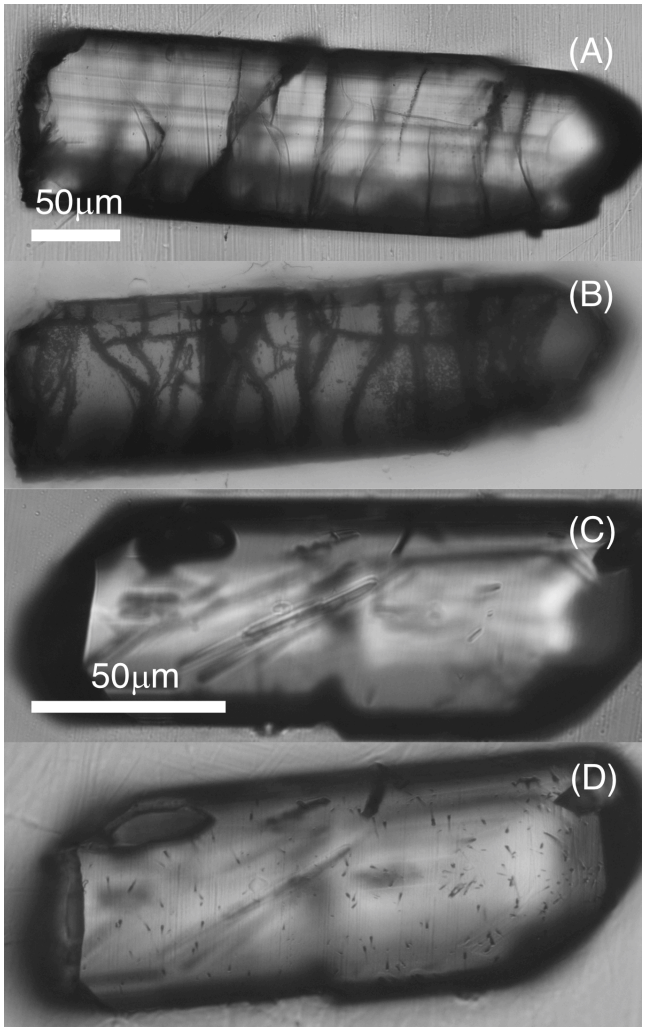

図３．エッチング結果の例．（A）古い粒子，エッチング前，（B）同粒子 KOH:NaOH，230℃，4hエッチング後，（C）若い粒子，エッチング前，(D)同粒子 KOH:NaOH:LiOH，200℃，1h毎に洗浄形６hエッチング後．