

半永久的な保存や展示のための柱状堆積物試料の樹脂包埋法

久保田好美^{1,*}・田尻理恵²

Yoshimi Kubota and Rie Tajiri (2019) Resin-embedding procedure for marine sediment core samples for semi-permanent archives and the use of outreach. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 70 (1/2), p.211-224, 10 figs, 1 table.

Abstract: Recently, taking long-slab samples from marine/lake sediment cores and preserving them for research and outreach purposes has gained attention by researchers and educators. Epoxy resin is one of the ways to preserve the sediment materials permanently. Here, we report a procedure to make epoxy-resined samples with long and thin sediment samples, which were subsampled with aluminum sampling tools (long-slab samples). We used marine sediment cores retrieved from the Yamato Rise, Japan Sea during the Integrated Ocean Drilling Program (IODP) Expedition 346. The long-slab samples were dehydrated with acetone and impregnated with the Spurr resin, epoxy resin. The state of the curing of the resined samples was examined in the cross-section of one of the test samples after hardened by heating. The surface of the resined samples was hardened enough as expected. Although the inside of the long-slab samples was not enough hardened, the resined samples were good enough in quality for outreach purpose.

Keywords: Resin-embedding procedure, Deep sea core samples, Long-slab sample, Acetone dehydration, Japan Sea sediment

要 旨

近年, 研究のためのアーカイブ, あるいは教育・普及用の展示物としての保存を目的とし, 長尺のサンプリングツール(アルミ型枠)を用いて柱状堆積物試料を板状に長く採取する試みがなされている。一方, 海底堆積物や湖底堆積物の柱状試料(コア試料)を半永久的に保存する方法として樹脂包埋法がある。本論は, 半割されたコア試料からアルミ型枠を用いて採取した長尺試料(ロングスラブ)の樹脂包埋法について報告する。統合深海掘削計画で採取された日本海の堆積物試料を用い, アセトンでの試料の脱水, さらにエポキシ樹脂の置換を行い, 熱重合させ試料を硬化させた。今回用いた堆積物試料は, 1 mm厚のアルミ型枠で容易に採取できるほどの柔らかさであったが, 堆積物を構成する粒子が小さくよく締まっていた。その結果, 樹脂は完全には浸透せず, 内部は未固結のままであった。内部の不均一性が影響を与えようような研究に活用するためにはさらなる手法の改善が必要であるが, 展示用としては十分な品質であった。

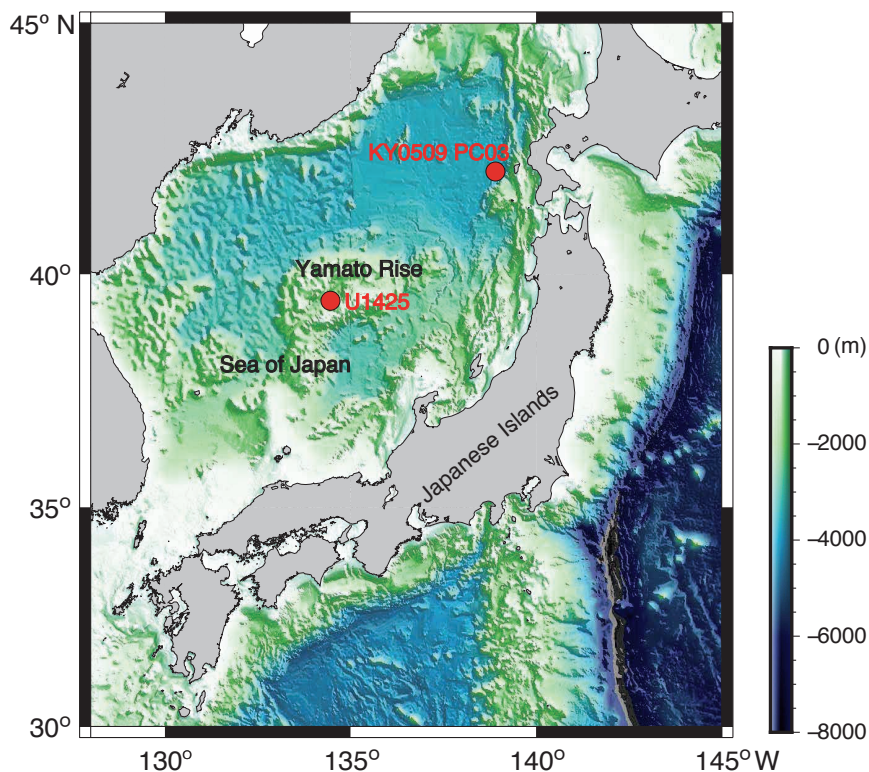
1. はじめに

水分を含んだ未固結堆積物を樹脂含浸などの方法で包埋し, 採取当時の状態を半永久的に保存することは, 研究面, 教育・普及面の両方に需要がある。研究面では, 滝沢ほか(1995)に記されたように, 堆積物の組織を天然の状態を観察することにより, 粒子のサイズや形態, 配列といった観察事実から堆積環境や堆積物の間隙率, 続成作用について有用な情報を得る事ができる。一方, 教育・普及面では, 博物館の展示物や教材として当時の環境変動をわかりやすく示す試料となる。最近では, セーレンプラネット(福井市自然史博物館分館)において, 年縞の美しい水月湖(福井県)の堆積物の柱状試料(コア試料)から長さ1 m, 幅5 cm程度の1枚の巨大薄片を作成し展示物として活用する試みがなされるなど, ダイナミックな変化が見てとれる試料を多くの人に知ってもらいたいという研究者側の要望も増えつつある。こうした背景から, 海底や湖底のコア試料から板状の長尺試料(ロングスラブ)(例:長さ100 cm, 幅5 cm, 厚み1 cm)を採取する試みは近年増えてきている。滝沢ほか(1995)では,

¹ 国立科学博物館 (National Museum of Nature and Science, 4-1-1 Amakubo, Tsukuba, Ibaraki, 305-0005, Japan)

² 田尻薄片製作所 (Tajiri Thin-section Lab, 3-1-11 Sannnose, Higashiosaka, Osaka, 577-0849, Japan)

* Corresponding author: Y. Kubota, Email: yoshimi@kahaku.go.jp



第1図 試料採取場所。

Fig. 1 A map of core sites.

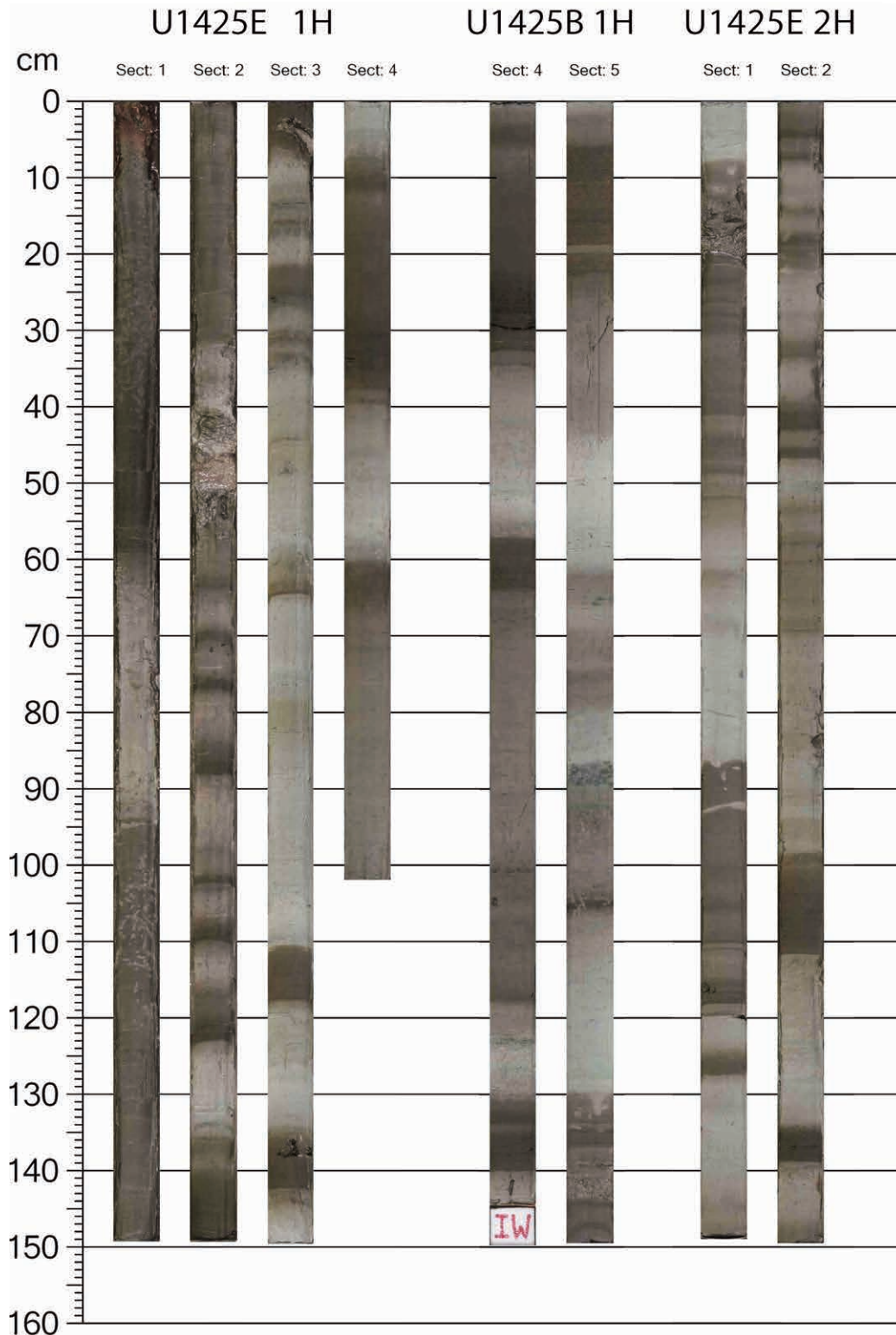
各辺1 cmの立方体の堆積物の樹脂包埋法が示されたが、長尺の試料を樹脂包埋するためにはサンプリングツールや容器等の細かな部分も含めてさらなる手法の工夫が必要である。筆者らは、2017年7月~9月に国立科学博物館(東京, 上野)で開催された特別展「深海2017」に合わせて日本海の海底堆積物を展示する試みを実施した。アルミ型枠でロングスラブ(長さ約80 cm, 幅5.5 cm, 厚み1 cm)を採取し、樹脂で包埋し、展示に活用した。本論ではその手法について報告をおこなう。

2. 試料とアルミ型枠での試料採取方法

用いた試料は、2013年7月末~9月末に行われた統合国際深海掘削計画(Integrated Ocean Drilling Program: IODP) Exp. 346 “Asian Monsoon”航海で採取された日本海中部、大和堆^{やまとたい}の堆積物U1425 (39°29.44' N, 134°26.55' E, 水深1909 m)である(第1図)。日本海には、氷期-間氷期やそれより短い数万年~千年程度で起こる気候・海洋変動を記録した縞状の堆積物が見つかる(Tada *et al.*, 1999)。この縞は日本海全体の環境変化によって形成されたもので、厚さにバリエーションがあるものの、日本海の中層以深では広範囲で類似したパターンを示す。こうした美しい縞模様の存在は、Exp. 346以前のDSDP Leg 31 (1973

年)や ODP Leg 127/128 (1989年)の日本海掘削ですでに認知されていたが、当時の掘削はシングルホールであったため約10 mごとにコアギャップが存在し、厳密な意味での連続堆積物ではなかった(佐川ほか, 2015)。2013年に実施されたExp. 346では、1つのサイトで2つ以上の掘削孔から堆積物を採取し、すべてのサイトでほぼ完全な連続堆積物の回収に成功した。大和堆のサイトU1425は最も古い時代(1,200万年前)まで到達したサイトであるが、このうちの上部10 m(岩相ユニット1Aに相当)を今回の樹脂包埋に用いた(第2図)。堆積速度が40 m/m.y.程度と遅いため、10 mのコア試料で約60万年をカバーしている(Tada *et al.*, 2015)。岩相ユニット1Aは珪藻や有孔虫を含む粘土で構成され、数十cmスケールで暗色層と明色層とが互層することが特徴である。暗色層は有機物に富み、明色層は有機物に乏しい(Tada *et al.*, 1999)。また、数mm~数cmの火山灰層も挟在する。今回サンプリングした試料では、U1425E 1H Sec. 2 約40~50 cmにAT(始良・丹沢)の火山灰が含まれる(Irino *et al.*, 2018; Tada *et al.*, 2018)。

アルミ製のサンプリングツールは、Nakagawa *et al.* (2012)でdouble-L (LL) channelとして紹介されているものを形状を変えて応用している。今回は、厚みが1 mmのアルミ板でコの字型に成形されたアルミ型枠(長さ85



第2図 樹脂包埋に用いたExp. 346 U1425試料の船上でのスキャン写真。International Ocean Discovery Program LIMS online Report <http://web.iodp.tamu.edu/LORE/> (2018年4月30日)よりダウンロードした。写真はPhotoshop上で明るさ(+100)とコントラスト(+30)を調整した。

Fig. 2 Scan images of Exp. 346 U1425. The images were downloaded from International Ocean Discovery Program LIMS online Report <http://web.iodp.tamu.edu/LORE/> (April 30, 2018). Brightness (+100) and Contrast (+30) was modified with Photoshop software.



第3図 a) 今回用いたアルミ型枠. b) 海外製のアルミ型枠.
 Fig. 3 a) Aluminum sampling tool used in this study. b) Another aluminum sampling tool used in abroad.

cm, 幅5.5 cm, 高さ1 cm)を用いた(第3図a). コの字型スラブはアセトンおよびエポキシ樹脂が底面からしみ込むように、底面に約4 mmの間隔で1 mm径のパンチング孔(開口率約5%)を開けた(第3図a). アルミ板の加工は、株式会社ユビロン・ファクト(大阪府大阪市: <http://www.yubiron.co.jp> 2018年12月19日 確認)に依頼した. 一方、海外では研究用として今回用いた型枠よりも粗い間隔でパンチング孔が開けられた物を使用する場合もある(第3図b), 海外製).

ピストンコアラあるいは、海底掘削で得られたコア試料は、通常、長軸方向に半割され、半分をワーキングハーフとして研究に用い、残りの半分をアーカイブハーフとして保存する. 今回用いたコア試料を第1表に示す. これらは、高知大学海洋コア総合研究センターの冷蔵保管庫において保存されていたものである. コア試料からのアルミ型枠を用いてのサンプル採取は、2017年12月に高知大学海洋コア総合研究センターで行った. また、Exp. 346の試料処理を行う前に手順や様々な条件を試行するため、日本海から2009年8月に海洋調査船「かいよう」の航海によって日本海北部(42° 00.3139' N 138° 49.0251' E, 水深3,509 m)で採取されたピストンコアKY09-05 PC-3 Sec. 5Aを用いた(第1図). この堆積物は、オリーブ灰色～茶色の泥で構成され、火山灰を挟有する. KY09-05の2試料については、樹脂の浸透を調べるために短軸に沿って切断し断面を観察したが、U1425試料については、展示物として用いたため切断は行っていない. 試行用のKY09-05のロングスラブも合わせて、本論では合計で17本の処理を行った(第1表).

半割コア試料からアルミ型枠を用いてのサンプリング方法は、以下の通りである. まず、アルミ型枠2本を半割コアの上から並べて押し込む. IODP Exp. 346のコア試料(第4図)は、1セクションが150 cmであるため、その後の処理の容易さを考慮して、75～80 cmのロングス

ラブを2本取る方法でサンプリングを行った. この際、2本のロングスラブの境界に、堆積物の縞の境界が重ならないように注意した. アルミ型枠は長さが85 cmであるため、それぞれの端が10 cm程度余るように押し込んだ. 今回の試料は、アルミ型枠が容易に押し込める程度の柔らかさであったが、より硬い堆積物の場合は、最初に堆積物にスパチュラや包丁などで切り込みを入れると押し込みやすい. しっかり押し込んだ後、試料の下部からアルミ型枠の下部に沿ってテグスを入れ、テグスに張力をかけながら堆積物を切るようにテグスを動かす. この際、弱い力でアルミ型枠を手で押さえながらテグスを動かすと失敗が少ない. ただし、未固結の堆積物の場合、テグスで切った後に強く押し込んだり時間が経つと切れた箇所が再度結合してしまうため、注意が必要である. また、端の処理も気をつけるべきである. 特に、端にかかり、テグスを抜く際に堆積物が削られることがあるため、テグスの位置を確認しながらゆっくりと動かすことが重要である. テグスで切った後、アルミ型枠が乗ったまま半割コア試料を少し斜めに傾け、アルミ型枠の上部からスパチュラを差し込み、コア試料を斜めにしながらロングスラブを抜く. この時、堆積物がきちんとアルミ型枠についていた状態でコア試料から引き剥がしていくことが重要である. 今回は、以下で述べるアセトン以降の処理を国立科学博物館(茨城県つくば市)で行ったため、サンプル採取直後の表面の整形は行っていない. テグスで堆積物を切る際に失敗することはあまりないが、ロングスラブを抜き出す際に堆積物が途中で切れたり、綺麗に剥がれなかったりする場合がある. また、締まった堆積物の場合、熟練してくればほとんどが綺麗に抜き出すことができるため、表面の整形はそれほど必要がないことが多い. 採取後のロングスラブは、表面に同じ面積の亚克力板をかぶせ、端を緩衝材の上からテープで固定した. その後、嚴重に食品用ラップフィルムで包

柱状堆積物試料の樹脂包埋法 (久保田・田尻)

第1表 試料の情報と処理のスケジュール.
Table 1 Samples and dates of processing.

Sample No.	Exp.	Site	Hole	Core	Core Type	Section	Section Half	Top Interval (cm)	Bottom Interval (cm)
1	KY0905			PC3		5	A	0	50
2	KY0905			PC3		5	A	50	100
3	346	1425	E	1	H	1	W	0	70
4	346	1425	E	1	H	1	W	70	150
5	346	1425	E	1	H	2	W	0	70
6	346	1425	E	1	H	2	W	70	150
7	346	1425	E	1	H	3	W	0	75
8	346	1425	E	1	H	3	W	75	150
9	346	1425	E	1	H	4	W	0	50
10	346	1425	E	1	H	4	W	50	104
11	346	1425	E	2	H	1	W	0	75
12	346	1425	E	2	H	1	W	75	148
13	346	1425	E	2	H	2	W	0	75
14	346	1425	E	2	H	2	W	75	150
15	346	1425	B	1	H	4	A	75	144
16	346	1425	B	1	H	5	A	0	75
17	346	1425	B	1	H	5	A	75	150

Sample No.	アセトン 60%	アセトン 70%	アセトン 80%	アセトン 90%	アセトン 100%	アセトン 交換	アセトン 交換	アセトン 交換	樹脂 含浸	樹脂 交換	樹脂 交換	樹脂 交換	樹脂 交換	樹脂 交換	60°Cで 硬化
1	2/24	2/27	2/28	3/1	3/6	3/8	3/10	3/13	3/15 AM	3/15 PM	3/16 AM	3/16 PM	3/17 AM	3/17	
2	2/24	2/27	2/28	3/1	3/6	3/8	3/10	3/13	3/15 AM	3/15 PM	3/16 AM	3/16 PM	3/17 AM	3/17	
3	4/17	4/18	4/20	4/25	4/28	5/1	5/8	5/12	5/25	5/26	5/29	-	-	5/31	
4	4/17	4/18	4/20	4/25	4/28	5/1	5/8	5/12	6/1	6/2	6/5	6/6	-	6/6	
5	4/17	4/18	4/20	4/25	4/28	5/2	5/8	5/12	6/14	6/15	6/16	6/19	-	6/19	
6	4/17	4/18	4/20	4/25	4/28	5/1	5/8	5/12	6/8	6/12	6/13	-	-	6/13	
7	3/17	3/21	3/22	3/23	3/27	3/28	3/31	4/3	4/17	4/18	4/19	4/21	4/24	5/9	
8	3/17	3/21	3/22	3/23	3/27	3/28	3/31	4/3	4/17	4/18	4/19	4/21	4/24	5/9	
9	3/17	3/21	3/22	3/23	3/27	3/28	3/31	4/3	4/17	4/18	4/19	4/21	4/24	5/9	
10	3/17	3/21	3/22	3/23	3/27	3/28	3/31	4/3	4/17	4/18	4/19	4/21	4/24	5/9	
11	4/17	4/18	4/20	4/25	4/27	5/1	5/8	5/12	5/25	5/26	5/29	-	-	5/31	
12	4/17	4/18	4/20	4/25	4/28	5/1	5/8	5/12	6/14	6/15	6/16	6/19	-	6/19	
13	4/17	4/18	4/19	4/25	4/28	5/2	5/9	5/12	5/25	5/26	5/29	-	-	5/31	
14	4/17	4/18	4/20	4/25	4/28	5/1	5/8	5/12	6/8	6/12	6/13	-	-	6/13	
15	4/17	4/18	4/20	4/25	4/28	5/1	5/8	5/12	5/25	5/26	5/28	-	-	5/31	
16	4/17	4/18	4/19	4/25	4/27	5/2	5/9	5/12	5/25	5/26	5/30	-	-	5/31	
17	4/17	4/18	4/20	4/25	4/28	5/2	5/9	5/12	6/1	6/2	6/5	6/6	-	6/6	



第4図 Exp. 346 における日本海のコア試料. 撮影: William Crawford, IODP/TAMU.

Fig. 4 Cores of Japan Sea sediment (Exp. 346). Photos credit: William Crawford, IODP/TAMU.

み, バキュームシーラーを用いてプラスチック袋内の空気を抜いた. さらに, 光による変色を防ぐため, アルミ袋に入れ, 冷蔵で国立科学博物館まで輸送した. 今回は, 幅のある型枠を用いたが, 1~2 cm程度の幅のdouble-L (LL) channelを用いた長尺試料の採取方法については, Nakagawa *et al.* (2012)で紹介されている. また, そのサンプリング方法の詳細についても動画共有サイト, YouTube (<https://www.youtube.com/watch?v=SsgYG6VNW5Q>, 2018年4月30日 確認)で見ることができる.

3. アセトンでの脱水

試料は, 次の処理までの間, 国立科学博物館の冷蔵庫(5°C以下)で保管した. アセトンでの処理の前に, 堆積物表面を整えるためカッターの刃を用いてロングスラブ

の表面を削った。その後のロングスラブの処理は、強度を保つため、また形を維持するためアルミ型枠をはめ込んだまま行っている。第5図にアセトン置換での装置および作業風景の写真をまとめた。

エポキシ系樹脂は、熱を加えることで一時的には流動性が生じるが次第に硬化しその後の変形がほとんどないという特徴を持つ(熱硬化性樹脂)。さまざまある樹脂のなかでも、エポキシ系樹脂は、一旦硬化すると韌性が高く岩石カッターでの切断や薄片試料のための研磨にも耐えうる強度を持つようになる。エポキシ系樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基をもつ低分子化合物(主剤)が、硬化剤と熱により重合することでポリマーとなって硬化する。しかし、試料に水分が含まれていると重合不良を起こすことが知られており、樹脂の添加の前に脱水処理を行う必要がある(田尻・藤田, 2013)。脱水処理には、エタノール(滝沢ほか, 1995)やアセトンを用いる手法がある(Jim, 1985; Lamoureux, 1994; Pike and Kemp, 1996; Boës and Fagel, 2005; 田尻・藤田, 2013)。エタノールを用いる脱水は、樹脂含浸の前にさらにもう一段階、揮発性の高いプロピレンオキサイドやn-ブチルグリシジルエーテルあるいはメチルグリシジルエーテルなどに置換する必要がある。一方、アセトンは揮発性が高いため、水分との置換後そのまま樹脂の含浸に移行できるという利点がある(田尻・藤田, 2013)。したがって、本研究ではアセトンを脱水剤として用いた。本論は、基本的に田尻・藤田(2013)の樹脂固定の手法を踏襲しているが、堆積物を扱うにあたり若干の改良を加えている。

3.1 アセトン置換用の容器

アセトンはエタノールに比べて脱水の手順を一段階省けるという利点がある一方、耐薬品性の観点からは保管する容器に制限があるという欠点がある。今回の樹脂試料の作成で最も困難であった点は、容器の選定である。安価に手に入るプラスチック容器のほとんどはアセトンの長期保管に適さない。プラスチックの中でも、食品の保管用などで一般に流通しているポリエチレン製やポリプロピレン製の容器は一時的な使用であれば耐えうるが、塩化ビニルやアクリルは耐性がない。85 cmの長い試料を浸しておく容器として、ポリエチレン製やポリプロピレン製は市販のもので見つけることができず、特注先も見つけることができなかつたため、量販店で購入できる塩化ビニル製の雨樋を代用した(第5図a)。アセトンが漏れないようにするため、またアセトンによる雨樋の劣化を防ぐため、雨樋の上にポリエチレンシートを敷いた(第5図a, d, e)。試料を入れた雨樋は、アセトンが揮発しないように食品用ラップフィルムをかぶせ、デシケーターに入れる、または、コア試料を保管する際にも利用されるポリエチレンなどの袋に入れて保管した(第5図b, c)。デシケーターは、ロングスラブが4本程度入る

ように、成形が比較的簡単な塩化ビニル製で特注した(アズワン社製)(第5図b)。しかし、この雨樋は継続してアセトン溶液にさらされると2~3週間程度で大きく変形し使用できなくなった。デシケーターも、数週間後に大きく変形した(第5図h)。一般的には、アセトンの保管には、金属やガラスが良いとされる。また、ポリエチレン製のいわゆるタッパウェアは、数ヶ月程度は耐性を確認できた。小さく短い試料であれば、こうした市販のものが利用できるだろう。

3.2 脱水(置換)方法

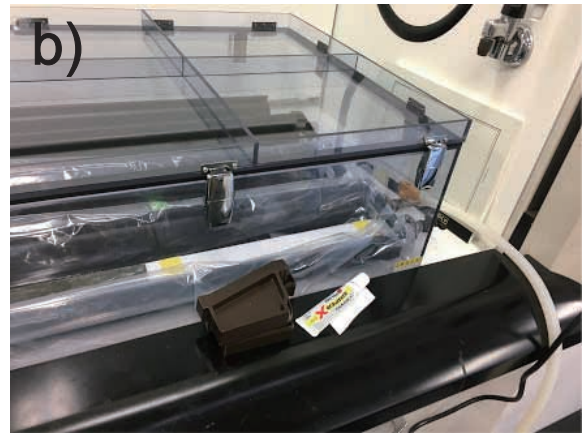
アセトンは、和光1級のグレードを使った。アセトンやアルコールでの脱水は、低濃度から徐々に濃度を上げていくのが良いとされる(滝沢ほか, 1995; 田尻・藤田, 2013)。本研究では、60%から段階的に1日、10%ずつ濃度を上げていった。100%以降は、2日おきにアセトン溶液を交換し、アセトン置換開始後、約1ヶ月後に樹脂置換に移行した。スラブ試料は、アセトン溶液の交換ごとに肉眼での縞の観察と写真撮影を行った。アセトン置換開始後、10日程度で縞のコントラストが薄れてきたが、コントラストが最後まで消えることはなく、この方法でも十分、本来の堆積物の色の変化を保持できることが判明した。100%アセトン溶液以降は、交換時に溶液の色が黄色に変色しており(第5図f)、堆積物内の有機物が溶出していたことを示している。日本海堆積物の縞の変化は、L*(グレースケール)に最も強く表れる(e.g. Tada *et al.*, 1999)。そして、堆積物の明暗の変化は、有機物含有量に関係していることが知られている(Tada *et al.*, 1999)。つまり、有機物含有量が多い層は暗くなり、逆に少ない層は明るくなる。アセトン溶液に浸している間は堆積物中の有機物が溶出することによって、暗い層が

(p. 217 →)

第5図 アセトン置換に関連する器具などの写真。a) アセトン置換の際に用いた雨樋。b) デシケーター。c) アセトンの揮発を防ぐため、雨樋をポリエチレン袋に入れている様子。d) とe) 雨樋の上にポリエチレンシートを敷き、アセトンとロングスラブを入れている様子。f) アセトン100%溶液の交換時に液が黄色に変色したもの。g) 乾燥によりロングスラブの堆積物に亀裂が入ったもの。h) アセトンにより変形したa)のデシケーター。

Fig. 5 Photos regarding the process of dehydration by acetone. a) A gutter utilized as a container for acetone and long-slab samples. b) A vacuum desiccator. c) Long-slab samples impregnated with acetone in the containers covered by polyethylene bags. d) and e) Long-slab samples impregnated with acetone in the containers. f) Change in color of acetone after a long-slab samples is impregnated with acetone. g) A long-slab sample with cracks because of drying. h) Deformed desiccator because of acetone.

柱状堆積物試料の樹脂包埋法 (久保田・田尻)



より明るくなることによって色のコントラストが弱まっていくと考えられる。

一方で、密閉性の高くない容器の場合、揮発性の高いアセトンを用いる弊害に注意しなければならない。今回は、密閉性が不十分だったため、U1425の15本のうち2本が乾燥によって全体的にひびが入った(第5図g)。

4. 樹脂置換と硬化

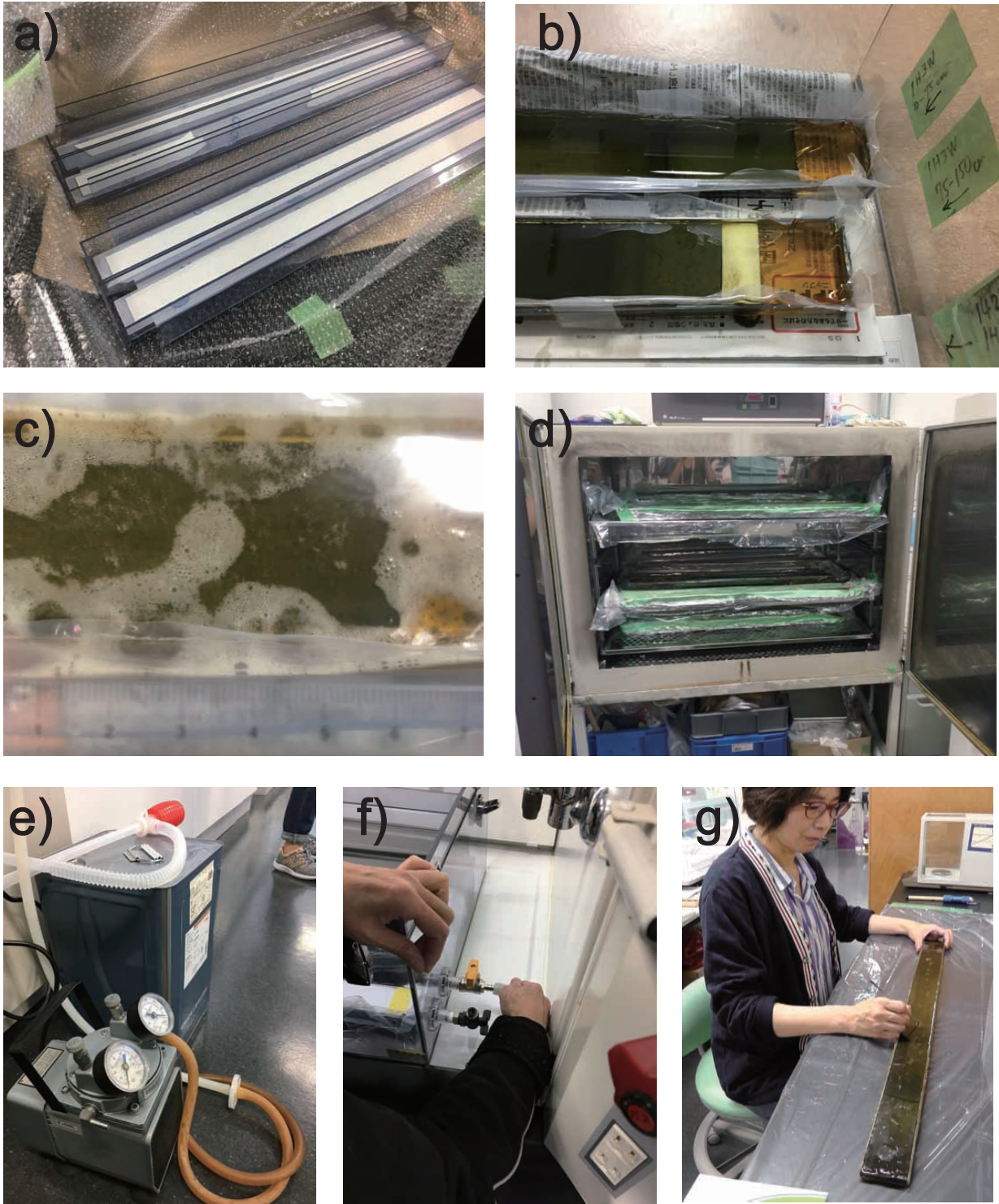
4.1 樹脂の配合

樹脂包埋試料の作製にはエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂などが使われる(田尻・藤田, 2013)。田尻・藤田(2013)では、含水未固結標本のための樹脂の含浸固化の条件として、①硬化後の強度が十分であること、②硬化後の剛性が高いこと、③重合の際の収縮や膨潤が少ないこと、④組織への浸透性が良い(粘性が低い)こと、⑤無色透明であることが挙げられている。これらの条件すべてを満たす樹脂は現時点では存在しないが、エポキシ系樹脂は、硬化後に靱性があり、強度や扱いやすさという点で一般的に地質学の薄片製作で利用されている樹脂である。本論のように、サンプリングが容易にできる程度には柔らかいがシルトサイズ以下の粒子が細かく締まった堆積物を対象とする場合、樹脂の粘性が最も重要である。つまり、低粘性でないと樹脂が堆積物の中まで浸透せず、硬化に失敗する可能性がある。今回は粘性が低く、硬化後の強度が十分だと言われているSpurr樹脂を用いた(Jim, 1985)。Spurr樹脂は4液、NSA (Nonenyl succinic anhydride), DER (Diglycidyl ether of polypropylene glycol), ERL (Vinylcyclohexene dioxide), DMAE (Dimethylaminoethanol)から構成されており、そのうち、DERが樹脂の硬度、DMAEが樹脂の固化時間を調整する役割を担っており、これらの配合を変えることにより粘性や色、また重合時の硬さや硬化時間を調節できる。Spurr樹脂は、樹脂自身に着色(薄黄色)があるという欠点があるが、4液の配合を変えることによって粘性や色、硬化時間等のパラメータを操作でき、利便性が高い。特にDMAEが最も着色作用が大きく、この配合が多いと黄色みが増す。本論ではDERとDMAEの割合を小さくした硬い樹脂の作成法(田尻・藤田, 2013)の配合を基準として、ERL 100 g, DER 37 g, NSA 260 g, DMAE 2 gの割合で4液を調合した。調合は重量比で行った。まず、ERL, DER, NSAを容器に入れ、ガラス棒あるいは割り箸等でよく攪拌させる。良く混ざったら、DMAEを、シリンジを使って投入し再度攪拌させる。樹脂の調合での注意点は、DMAEを0.1 gの正確さで秤量すること、液同士を均等に混合させるため念入りに攪拌を行うことである。

4.2 樹脂の含浸と硬化

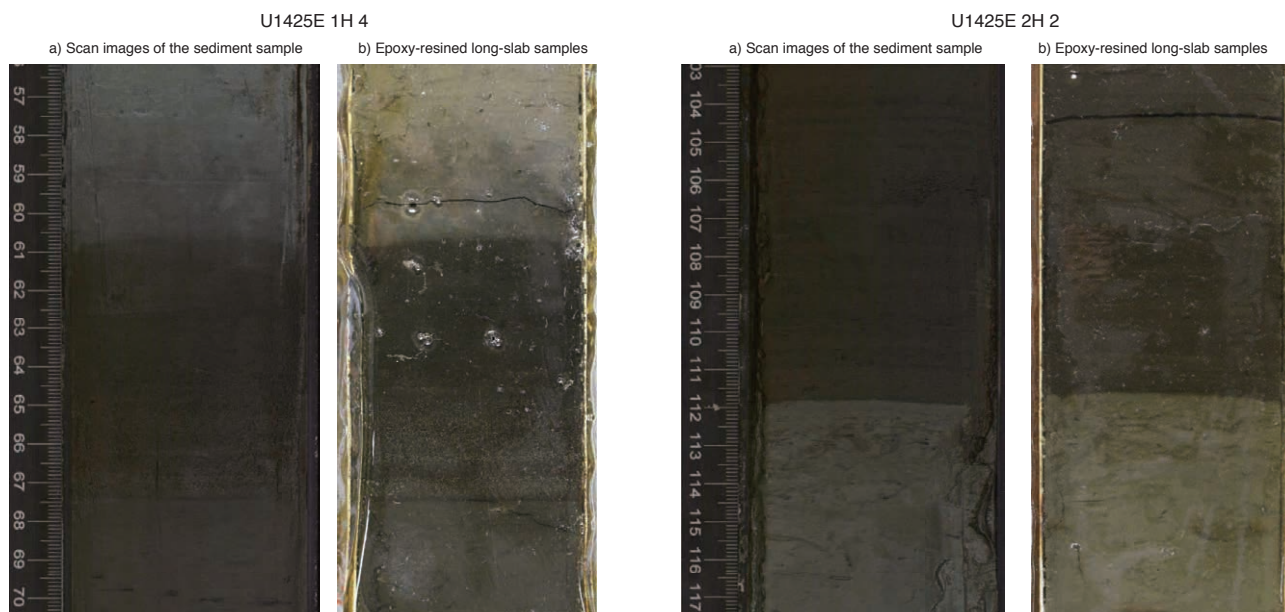
樹脂の含浸と硬化に関する写真は、第6図にまとめた。薄く長い今回のような試料は、樹脂硬化後に切断や研磨によって形を整えることが容易ではない。したがって、樹脂硬化時に展示に耐えうる程度の成形が必要である。そこで、今回は塩化ビニルで作成した箱型のケース(第6図a)を使って樹脂の含浸処理および硬化処理を行った。塩化ビニルは前述のようにアセトンへの耐性がないため、アセトンとの接触は最小限にする必要がある。また、塩化ビニルはエポキシ樹脂と接着するため、試料硬化後の取り外しが容易ではない。そこで、ここでもまたポリエチレンシートを塩化ビニルケースの上に敷き、その上にロングスラブを置いた(第6図b)。

樹脂を入れる際は、アセトンをすべて取り除いてから行う。アセトンは揮発性の高い有機溶媒なので、アセトン溶液から取り出すと数分で堆積物試料の表面にひび割れが起こる。したがって、樹脂注入の作業はアセトンを取り除いた後に迅速に行う必要がある。試料の表面からアセトンを揮発させ、底面あるいは横面から樹脂が浸透するように、試料が樹脂の表面から少し出る程度に樹脂を浸した。樹脂注入後は、樹脂の浸透を良くするため、減圧装置を用いることが好ましい。最初に行った試行用の2試料(試料番号1, 2)は、デシケーター内で半日に1回程度の頻度で数十秒間減圧した(第5図b, 第6図e, f)。デシケーターを特別注文する場合は高額になるため、数千円~1万円程度で購入できる市販のアクリル製や塩化ビニル製の筒(既製品)を代用することも可能である。これらの筒を活用する際には、筒に両側にゴム栓をつけ、片側に真空ポンプのホースにつなぐコネクターをつければ安価で減圧装置を作成することができる。脱水時と同様、樹脂を浸透させるためには、樹脂浸透の過程においてもなるべく長い時間をかけることが望ましい。後述するが、樹脂硬化後に試行用のサンプル番号1,2の断面を観察すると、内部の硬化が不十分であったため、試料番号7~10以降は数日以上時間をかけて樹脂を浸透させた。また、減圧時間も検討した。試料番号7~10までは、半日に1回程度の頻度で数十秒間減圧する方法を継続したが、その後、数十秒以上減圧すると第6図cのように気泡が発生することがわかった。この気泡はアセトンとエポキシ樹脂の交換が十分ではないことを示すと判断し、試料番号3以降は、最終的に気泡がある程度発生しなくなるまでポンプで減圧を行った。室温でも樹脂は1週間程度経過すると自然と硬化していくため、適度に交換や継ぎ足しを行う必要がある。今回は、アセトンがなるべく全て樹脂に置換されるように最低でも3回は樹脂を交換した。その後、60℃の恒温装置に48時間入れ、樹脂を硬化させた(第6図d)。熱重合させた後に気泡が目立つ試料については、室温に戻した後、気泡をマイクロスパチュラなどで潰し(第6図g)、再度樹脂を流し込んだ。



第6図 エポキシ樹脂置換および硬化に関連する写真。 a) エポキシ樹脂置換および硬化の際に使用した塩ビ製のケース。 b) エポキシ樹脂含浸時のロングスラブ。 c) エポキシ樹脂注入後、減圧する際に試料表面に発生した気泡。 d) 恒温器での硬化。 e) 減圧の際に使用した真空ポンプ。 f) デシケーターのコック。 g) 硬化後に気泡をスパチュラで潰す様子。

Fig. 6 Photos regarding the process of epoxy resin. a) A PVC container to impregnate long-slab samples with epoxy resin. b) Long-slab samples with epoxy resin in PVC containers. c) Bubbles occurred under reduced pressure. d) Oven used to harden long-slab samples. e) A vacuum used to reduce the pressure. f) Valves of the desiccator. g) Crushing the bubbles on the surface after hardening long-slab samples.



第7図 船上でのスキャン写真と樹脂包埋後の比較。

Fig. 7 Comparison between the scan images of the sediment sample taken on the research vessel (a) and c)) and epoxy-resined long-slab samples (b) and d)). a) and b) for U1425E 1H4 and d) and e) for U1425E 2H2.

このプロセスによってほとんどの試料で表面の気泡は目立たなくなった。

樹脂の交換回数は、試料番号1-2では4回行ったが、樹脂は高価であり、また時間短縮のため回数を減らすことができないかを試した。試料番号1-2で用いた交換2回目の樹脂、および交換3回目の樹脂を60℃で硬化させたところ問題なく硬化したため、試料番号3以降の樹脂については、交換回数を少なくした。置換後の樹脂の様子を見て、粘性が原液よりも低く見える試料はアセトンが十分に置換できていないことを示すと考え、交換回数を多めにしたり、減圧時間を長くするなどの対応を行った。硬化後、試料番号7-10については気泡が多く発生した。気泡は、これら以外の試料でも発生したが、発生箇所は側面や堆積物に亀裂が入っている場所が多かった(第7図を参照)。

4.3 仕上げ

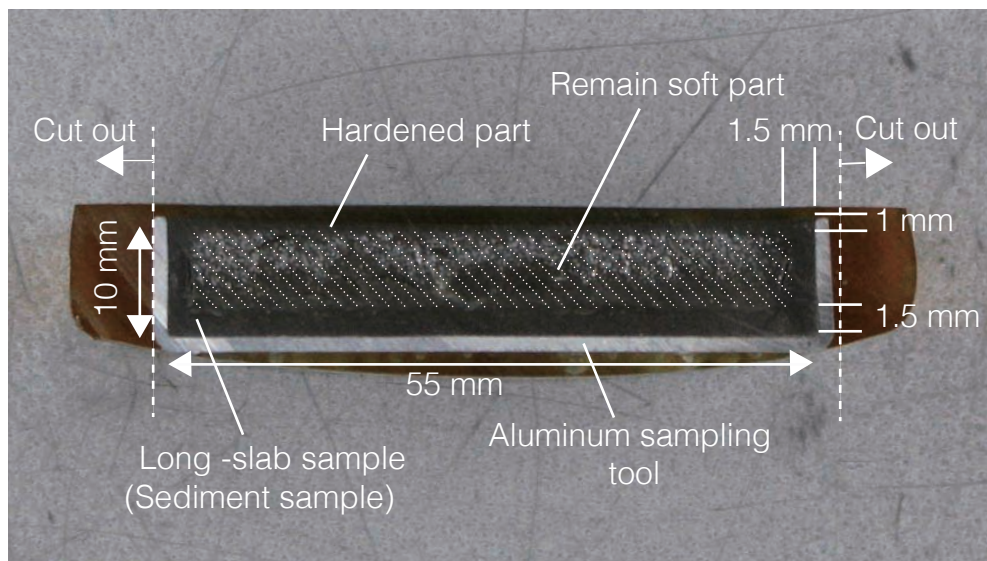
エポキシ樹脂は、硬度が高く硬化後に岩石カッター等での切断が容易である。今回は塩化ビニルの容器にポリエチレンシートを被せてその上に試料を置いて硬化させたため、硬化後の樹脂の形状が整わなかった。そこで、最後に岩石カッターで側面の余分な部分を切断した(第8図)。切断後の断面を観察すると、試料表面1 mm程度、底面および側面から2 mm程度の厚さで硬化は十分であるが、試料内部に硬化が不十分な部位があった(第8図)。樹脂そのものには黄色みがかかっているが、透明度が高く、そのままでも十分観察が可能である(第7図)。表面

の研磨も試みたが、曇りが出るため観察しにくくなった。したがって、美しい樹脂試料を作成するためには樹脂をなるべく気泡がでないように硬化させることが重要である。

展示では、上位から下位への地層の重なりがわかるように縦に試料を並べた(第9図)。LEDのテーブルライトで斜め横から光を当てるようにし、樹脂表面での光の反射がなるべく少ない様に照明も工夫した。展示期間中の様子を第10図に示す。

5. 考察

KY0509 PC03の試料について、硬化の程度を切断面から観察すると、試料の内部は硬化していない部分があることがわかった。この原因について、樹脂の方がアセトンよりも粘性が高く浸透しにくいことから、樹脂の浸透が不十分なためであると推察した。樹脂の浸透を改善するためには、①樹脂の粘性を低めること、②浸透面積、浸透時間を増やすことが考えられる。①について、それぞれの溶液の配合を変えると、粘性が低くなることもある。Spurr樹脂の配合の場合、DMAEの割合を多くすると粘性が若干低くなるが、同時に黄色味が増し、硬化にかかる時間や硬化の度合いが異なってくる。そのため、試料の見栄えや出来上がりの硬度を考慮して決める必要がある。②については、Spurr樹脂は室温でも長時間放置すると自然に硬化するため、樹脂への浸透時間をこれ以上長くすることは難しい。一方、アルミ型枠底面のパンチング孔の面積を2倍、3倍に増加させ、浸透面積を増



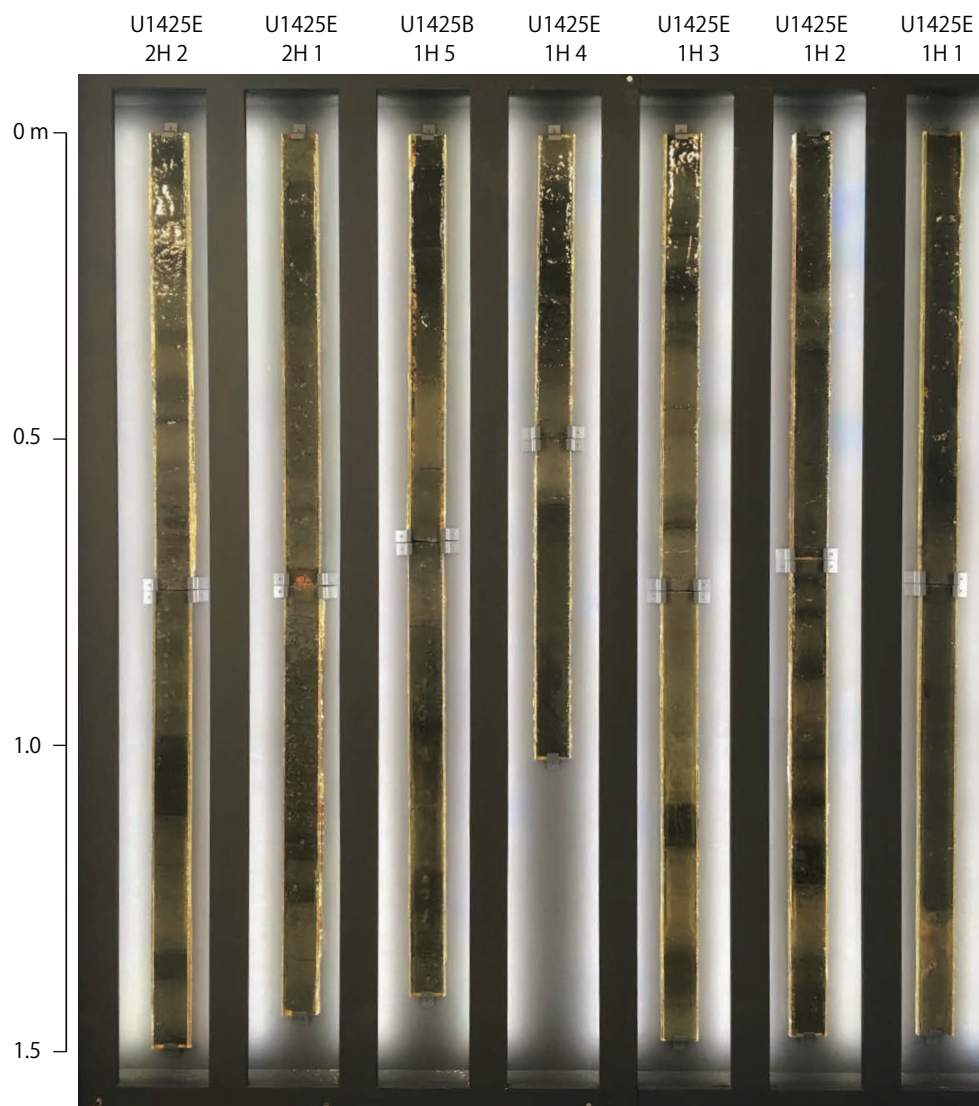
第8図 テスト用の試料KY0905 PC03 Sec.5の樹脂包埋後の横断面。アルミスラブの内部約1-2 mmは樹脂が硬化している。未硬化部を白斜線で示した。

Fig. 8 Cross section of epoxy-resined KY0905 PC03 Sec5. The 1-2 mm sediment from the surface was hardened, but center of the sample have not hardened yet, which is shaded area with white lines.

やすことは可能であると考えられる。ただし、孔を増やすとサンプリングの難易度が高まるため、堆積物試料の含水率、硬さに応じて最適な孔の数や面積を考慮すべきである。今回用いた中で最も含水率が高いコア試料は、最も浅い深度の試料(U1425 1H1W)である。この試料の半割コア試料からのサンプリングは最も難しかったが、堆積物がパンチング孔から漏れ出ることにはなかったことを考えると、孔の面積を多少増量しても問題はないと考える。一方、内部の未硬化の原因は、水分が試料中に残っていたことが原因だとする可能性も否定できない。エポキシ樹脂の性質として、含浸対象標本の水分と反応して重合不良を起こし、脱水が十分でない場合に硬化しないことが知られている(例えば、田尻・藤田, 2013)。滝沢ほか(1995)では、脱水にエタノールを用いているが、1 cm四方の堆積物に対し、1ヶ月程度を有している。この結果と、本研究で用いた堆積物のサイズ(厚み1 cm, 長さ80 cm)を考慮し、少なくとも1ヶ月は必要であると考えた。今回は脱水に1ヶ月を要したが、堆積物の特徴が失われない程度にさらに長くすることは可能だろう。

樹脂が完全に浸透していないという問題点は、展示試料の出来映えにも関係してくる。浸透が不十分だと考えられる試料からは、加熱時にしばしば気泡が発生した(第7図)。気泡は、樹脂試料の見栄えを悪くし、試料表面の観察をしにくくするため、展示試料としては欠陥に当たる。気泡は、堆積物試料の亀裂が入っている箇所から多く発生し、気泡の周りは硬化が不十分になるという特徴があった。この気泡の発生は、内部に残っていたア

セトンが高温になることで堆積物外に逃げようとして生じたことが原因であると考えられる。エポキシ樹脂は、一般に高温になると一時的に粘性が低下し、さらに重合が進むと硬化するという特徴がある。また、硬化前後で体積が変化しないことがエポキシ樹脂の利点であるため、温度変化による樹脂そのものの堆積の膨張・伸縮というのは考えにくい。実際、アルミ型枠の底面のパンチング孔には無数の気泡ができていて、高温時に内部に存在していたアセトンなどの物質が膨張して外に出ようとした現象を示していると考えられることができる。減圧時間が短かった試料番号7~10で硬化後に気泡が多く発生したことからは、減圧時間を長くすることがある程度功を奏したことがわかる。さらに気泡をなるべく少なく、より良い出来映えにする方法は、徐々に温度を上げていくと同時に減圧することであると考えられる。U1425については、溶液が側面からも容易に入り込めるようにアルミ型枠の側面に沿って試料に切れ込みを入れた状態でアセトン置換、エポキシ樹脂置換を行った。切れ込みを入れた両端から気泡が多くでてきたことは、溶液の浸透と置換が試料側面を通して活発におこなわれていたことを示す(第6図c)。しかし、これらの切れ込みを入れた試料でも、数時間の減圧後に加熱をした際、側面から気泡が発生したため、切れ込みの効果は限定的であり、加熱しながら減圧を続けることがさらに重要であることを意味している。ただし、アセトンでの脱水が不完全だった場合は、水分が原因で気泡ができる場合も考えられることから、試料のサイズや表面積に応じて脱水に要する時間は十分に検



第9図 展示した試料.

Fig. 9 The long-slab samples on the special exhibition “Deep Sea 2017” held in National Museum of Nature and Science, Japan in summer of 2017.



第10図 展示期間中の様子.

Fig. 10 Visitors to the special exhibition “Deep Sea 2017” looking at the long-slab samples.

討されなければならない。一方、一度硬化した樹脂でも、気泡を潰し、再度樹脂を流し込むことで綺麗な表面を得ることができたことから、表面の見栄えだけに着目するなら気泡ができたとしても修正が可能であることを示している。

脱水について、今回は、作業手順を簡略化するためにアセトンで脱水を行った。アセトンはエタノールに比べて揮発性が高く、また耐薬品性の観点からは長期間の置換処理に際して容器の工夫が必要であるため、今回のような市販品の代用が難しい規格外の試料についてはエタノールでの脱水も考えられる。しかし、アルコールよりもアセトンの方が脱水効率が格段に良いことがわかり(田尻・江崎, 2018), エタノールでの脱水には倍以上の時間がかかることが予想されるため、まずはアセトンでの脱水を検討すべきであろう。アセトンを使用してもシリコン樹脂のように成形が比較的容易な樹脂を用いて容器を作成すれば長尺試料にも対応できる可能性がある。さらにシリコン樹脂は、最後の硬化後にも試料と容器の剥離が容易であるという利点もあり、入手可能な容器に合わせて一つ一つの試料のサイズを調整するという視点も必要だろう。

U1425では、氷期にできる暗色層の中にしばしばミリメートルスケールのラミナが発達している。これらのラミナには有孔虫を多く含む層もしばしば見られるが、樹脂包埋後もこれらのラミナがよく保存されていた(第7図b, d)。照明の当て方を工夫すれば、樹脂包埋前よりも観察しやすく、樹脂包埋の一つの利点である。表面の約1 mmは硬化しているため、電子顕微鏡等で粒子の配列等を観察する場合は表面の研磨も可能である。また、船上でのコアのスキャン写真と樹脂包埋後の色の変化を比較してみると、コントラストも十分に保存されていることがわかる(第7図)。したがって、有機物含有量の多い日本海の試料であってもアセトン浸漬による色の変化への影響は限定的であると言える。

今回のような泥の堆積物の場合は間隙が少なく、脱水、樹脂の注入の際に溶液が浸透しにくい。内部が不均一な試料は、ソフトX線の撮影画像によって堆積構造を調べるような研究には適さない。一方で、試料表面にX線を照射し励起されて発生する蛍光X線を検出して元素分析を行う蛍光X線分析(XRF: X-ray Fluorescence)は、近年、半割コア試料をそのままスキャンできる装置が活用されているが、水分含有量など保管に伴うコアの状態の変化をどのように補正すべきか課題もある。アセトンとエポキシ樹脂への含浸時の元素の溶出の評価を含めて、XRFスキャナーの測定における樹脂包埋法の有効性評価は、今後の課題である。

謝辞: 本研究に際し、筑波大学の金子剛志氏、久保貴旺氏、国立科学博物館の植田弥生氏、梅野多恵子氏、齋

藤めぐみ氏、鈴木希実氏、柳下美佳氏にご助言、ご協力いただいた。東京大学の多田隆治氏、産業技術総合研究所の池原 研氏には、手法に関して有益なご助言をいただいた。本試料は、統合国際深海掘削(ODP)の試料を利用した。試料採取にご協力くださった高知コア研究所 Lallan Gupta氏、阿波根直一氏をはじめとした高知コア研究所科学支援グループの皆様にご心より感謝申し上げます。また、査読を行ってくださった産業技術総合研究所の兼子尚知氏に謝意を表す。

文 献

- Boës, X. and Fagel, N. (2005) Impregnation method for detecting annual lamination in sediment cores: An overview. *Sediment. Geol.*, **179**, 185–194.
- Jim, C. Y. (1985) Impregnation of moist and dry unconsolidated clay samples using Spurr resin for microstructural studies. *Jour. Sediment. Petrol.*, **55**, 597–599.
- Irino, T., Tada, R., Ikehara, K., Sagawa, T., Karasuda, A., Kurokawa, S., Seki, A. and Lu, S. (2018) Construction of perfectly continuous records of physical properties for dark-light sediment sequences collected from the Japan Sea during Integrated Ocean Drilling Program Expedition 346 and their potential utilities as paleoceanographic studies. *Prog. Earth. Planet. Sci.*, **5**, 23.
- Lamoureux, S.F. (1994) Embedding unfrozen lake sediments for thin section preparation. *Jour. Paleo-limnol.*, **10**, 141–146.
- Nakagawa, T., Gotanda, K., Haraguchi, T., Danhara, T., Yonenobu, H., Brauer, A., Yokoyama, Y., Tada, R., Takemura, K., Staff, R.A., Payne, R., Bronk Ramsey, C., Bryant, C., Brock, F., Schlolaut, G., Marshall, M., Tarasov, P. and Lamb, H. (2012) SG06, a fully continuous and varved sediment core from Lake Suigetsu, Japan: stratigraphy and potential for improving the radiocarbon calibration model and understanding of late Quaternary climate changes. *Quat. Sci. Rev.*, **36**, 164–176.
- Pike, J. and Kemp, A.E.S. (1996) Preparation and analysis technique for studies of laminated sediments. In Kemp, A.E.S., ed., *Palaeoclimatology and Palaeoceanography Laminated Sediments*, *Geol. Soc., London, Spec. Publ.*, **116**, 37–48, Geological Society, London.
- 佐川拓也・久保田好美・多田隆治・池原 研・入野智久・板本拓也・杉崎彩子・鳥田 明・Murray, R.W.・Alvarez-Zarikian, C.A.・Exp. 346 Scientists (2015) アジアモンスーンの発達・変動史の解明～日本海と東シナ海に残された記録～. *J-DESC News*, **8**, 2.
- Tada, R., Irino, T. and Koizumi, I. (1999) Land-ocean linkages over orbital and millennial timescales rec-

orded in late Quaternary sediments of the Japan Sea. *Paleoceanography*, **14**, 236–247.

Tada, R., Murray, R.W., Alvarez Zarikian, C.A. and the Expedition 346 Scientists (2015) *Proc. IODP*, **346**: College Station, TX (Integrated Ocean Drilling Program). doi:10.2204/iodp.proc.346.2015

Tada, R., Irino, T., Ikehara, K., Karasuda, A., Sugisaki, S., Xuan, C., Sagawa, T., Itaki, T., Kubota, Y., Lu, S., Seki, A., Murray, R.W., Alvarez-Zarikian, C., Anderson, W.T., Bassetti, M.-A., Brace, B.J., Clemens, S.C., da Costa Gurgel, M.H., Dickens, G.R., Dunlea, A.G., Gallagher, S.J., Giosan, L., Henderson, A.C.G., Holbourn, A.E., Kinsley, C.W., Lee, G.S., Lee, K.E., Lofi, J., Lopes, C.I.C.D., Saavedra-Pellitero, M., Peter-son, L.C., Singh, R.K., Toucanne, S., Wan, S., Zheng, H. and Ziegler, M. (2018) High-resolution and high-precision correlation

of dark and light layers in the Quaternary hemipelagic sediments of the Japan Sea recovered during IODP Expedition 346. *Prog. Earth. Planet. Sci.*, **5**, 19.

田尻理恵・江崎洋一 (2018) 樹脂包埋薄片作成における脱水方法の比較. 日本古生物学2018年会講演予稿集, 55.

田尻理恵・藤田敏彦 (2013) 樹脂包埋と研磨による動物組織観察試料作製法—硬組織と軟組織の同時観察—. タクサ(日本動物分類学会), no. 35, 24–34.

滝沢 茂・川田多加美・大野良樹 (1995) 含水未固結堆積物の固結および凍結乾燥法. 地質雑, **101**, 941–944.

(受付 : 2017年12月20日 ; 受理 : 2018年9月18日)