

# ダイヤモンドのおいたち

## ～中世以前の成因論から最近の成因論まで～

⑧

砂川 一郎

結晶中の不純物には 前回説明したような 光学顕微鏡下で観察できる大きさの異種鉱物や 気体や液体の包有物などのほかに 結晶格子中の主成分元素の原子の占める位置を置き換えたり その隙間に入りこんでいる不純物元素もある。これらの原子や原子の集団の形で存在する不純物は 結晶の物理的な性質に決定的な影響を与えることが知られている。たとえば 鉱物の色は結晶中に微量に含まれている不純物元素によって著しい影響をうけることが昔から知られている性質の一つである。

色という立場からみると鉱物は自色鉱物と他色鉱物の二つに大別することができる。自色鉱物はその鉱物に特有な一定の色を示す鉱物で 個体による色の変化が著しくない。この種の鉱物には8属元素を主成分とする鉱物が多い。一方 他色鉱物は 純粋な状態では元来無色透明であるが 実際には個体によって様々の色調を示し 幅広いスペクトルの色調をもって産出する鉱物のことで 螢石やコランダムなどはその例である。螢石には 無色透明 青 黄 オレンジ 赤 紫 緑 黒な

ど千変万化の色調をもつ結晶が見出されている。ダイヤモンドも他色鉱物の一例である。他色鉱物の色の原因にはいろいろあるが そのうち最も大事な原因は 微量に含まれている不完全殻をもった元素の存在である。たとえば 1%以下のクロムがふくまれることによって無色のコランダムが赤いルビーや青いサファイヤとなるのはそのよい例である。この種の不純物元素をふくむことによって 結晶中での電子分布に異常がおこり 結晶による光の吸収のしかたが変ってしまう。その結果色々な色調を示すようになるのである。

微量に含まれている不純物元素は 単に他色鉱物の色の原因として影響を与えているだけでなく その他の種々の物理的性質に対しても しばしば基本的に重要な影響を与えている。ダイヤモンドの場合もその例外ではない。そこでダイヤモンド中の不純物元素の種類や量をしらべ それと物理的性質との間にどのような相関関係があるかを明らかにしようとする努力が 何人もの研究者によって払われてきた。

それらの研究では 最初はダイヤモンドの色と不純物元素の含量の関係を 次いでI型 II型の相違との関係をしらべだした。しかしこの種の研究ははじめは決して実りの多いものではなかった。そのうちダイヤモンドの物性を理解する上でも その成因を考える上でも決定的に重要な役割を果たす不純物が発見されるという華々しい実りをもたらしたのである。

ダイヤモンド中に微量に含まれている不純物元素を最初に系統的に分析したのはチエズレー (Chesley 1942) である。当時のことであるから定性的な分光分析しかおこなわれなかったが 33個のダイヤモンドの結晶を分析し 30種類の元素をチェックして13種類の元素の存在を確認している。第1表にはその結果を示してあるが13種類の元素のうちで アルミニウム ケイ素 カルシウムはすべての試料で検出され チタンと鉄は色の濃い試料では常にみいだされている。しかしこれらの元素と紫外線下での螢光の色や濃さとの関係は全くみいだせなかった。ただし 同一産地のダイヤモンドでは 同種の不純物元素が検出されるという傾向が認められている。これについては面白い話がある。

第 1 表

研究者	Chesley		Bunting & Van Valkenburg		Raal	
	濃 度	検出数	濃 度	検出数	ppm	検出数
B			T~VW	3/6		
Na	T~S	10/33	W	3/6		
Mg	T~L	32/33	FT~VW	6/6	1~15	25/25
Al	T~VL	33/33	FT~T	3/6	<1~79	24/25
Si	VT~VL	33/33	FT~VW	6/6	<1~15	25/25
Ca	S~VL	33/33	T~W	4/6	<1~15	12/25
Ti	T~M	8/33			<1~8	9/25
Cr	VT~S	6/33			trace	1/25
Fe	T~L	18/33	FT~VW	5/6	<1~25	16/25
Cu	T~L	30/33	FT~VW	6/6	<1~10	15/25
Sr	T~L	13/33				
Ag	T~M	10/33				
Ba	M~VL	20/33				
Pb	S	1/33				
検出できた元素	Li Be K Sc		Li K Rb Cs		Na Ni Sr	
検出できなかった元素	Mn Co Ni Zn		および稀土数元素を除いた36元素		Ag Ba Pb	

記号 Chesley: VL=きわめて顕著 L=顕著 (ほぼ 100~1000ppm) M=中位 S=少量 T=痕跡 VT=ごく僅の痕跡  
Bunting & Van Valkenburg: W=100~1000ppm VW=10~100ppm T=1~10ppm FT=<1ppm  
10/33 3/6 は夫々33試料中10試料 6試料中3試料に検出の意味

ドイツにカラバセック (Karabacek) という実業家がかつ鉱物の収集に興味をもつ男がいた。彼は複雑な方法でダイヤモンドを人工的に合成することに成功したと称し 特許を獲得した。1933年のことである。彼の死後 この人工ダイヤモンドと一緒に彼の鉱物コレクションは ハーバード大学に売却された。彼の合成したダイヤモンドにはカラバセックのダイヤモンドというラベルがはられて展示されるようになった。しかしその後この試料を分光分析してみたところ 南アフリカ産の天然ダイヤモンド中の不純物と全く同じ種類と量の不純物が検出されたのである。その結果試料もラベルも展示から取りはずされてしまい 彼の合成成功も否定されてしまったのである。

次に系統的な定性分光分析を行なったのは バンティングとヴァン・バルケンバーグ (Bunting and Van Valkenburg 1958) で 44種の元素を調べ ボロン ナトリウム マグネシウム アルミニウム ケイ素 カルシウム 鉄 銅だけを認めている。

この研究では特に I型とII型の相違と不純物の関係および蛍光と不純物の関係を検討したがいずれも有意の相関関係をみいだすことはできなかった。

南アフリカ ヨハネスブルグにあるダイヤモンド研究所のラール (Raal 1957) は 注意して包有物を除去した 25個のダイヤモンドについて慎重な定量分光分析をおこなった。14元素について検討したうち 検出されたのはマグネシウム アルミニウム ケイ素 カルシウム チタン クロム 鉄 銅だけで このうちアルミニウムが特に多く検出されている。この研究でも I型・II型の別および蛍光現象と不純物との相関関係を見出すことはできなかった。また 赤外吸収と不純物との間にも関係をみいだすことができなかった。しかしダイヤモンドの色は鉄 チタン 銅などの遷移元素と関連があるらしいことがつきとめられた。すなわち これらを含むダイヤモンドはいずれも色の濃いものであった。以上の分光分析による不純物の検出結果も 表1にまとめて示してある。

この頃までダイヤモンド中の不純物元素を検出するために使われていたおもな武器は プリズムあるいは格子分光分析器であった。これらは大変センシティブで 元素の種類によって検出限界が一定ではないが 大体 1~10ppm (百万分の一) オーダまでの分析が可能である。しかし ppmオーダ以下の含量の分析はむずかしく また元素によっては検出困難なものもある。そのためかどうかは明らかではないが これまでの研究では不純物

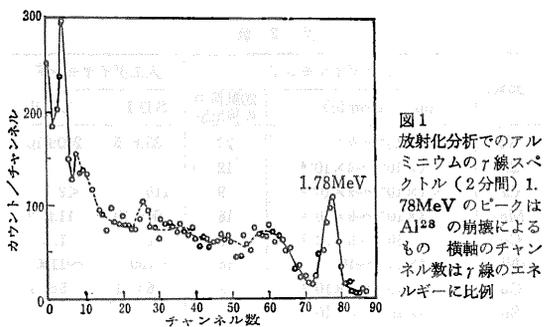


図1 放射化分析でのアルミニウムのγ線スペクトル (2分間) 1.78MeVのピークはAl<sup>28</sup>の崩壊によるもの 横軸のチャンネル数はγ線のエネルギーに比例

元素の種類や含量とダイヤモンドの物性との間に有意の関連を見出すことには 必ずしも成功しなかった。

両者の関連づけを決定的に行なうためには 一方ではより精度の高い分析方法 たとえばその頃から発達した質量分析器や放射化分析法を導入することが必要であり 他方では 不純物元素が実際にどのような形で結晶格子中に存在するかを明らかにすることが必要である。実際 両者の関連づけは 質量分析器を使ってチッ素の分析に成功したことからはじめられた。しかし説明の便宜上 まず放射化分析の結果から述べることにする。

ダイヤモンド中の不純物の分析に放射化分析法を最初に応用したのはフリードマン (Freedman) で1959年である。その後何人かの人によって分析が進められているが ロンドン大学のキングス・カレッジのライトowlerズ (E. C. Lightowlers) が1966年のオックスフォードの “工業用ダイヤモンド国際会議” で それまでの結果をまとめて報告しているので 以下は彼の報告をもとに説明する。

放射化分析法とは中性子 プロトン デュートロン トリトン α粒子 γ線などのどれかの原子核粒子を試料に照射しそれと試料中の同位体元素の反応によってできる放射性核種の挙動を調べその元素の定性定量分析する方法である。原子核粒子が衝突するエネルギーによって試料中の同位体元素は同じ元素の違った同位体に転移するか 周期律表中の隣の元素の同位体に転移する。たとえば ダイヤモンド中にアルミニウムが含まれていると 安定同位体元素の Al<sup>27</sup> は



という形が変わって その一部が放射性的 Al<sup>28</sup> になる。

Al<sup>28</sup> はβ粒子を放射して (極大エネルギー 2.7MeV) 励起状態にある同位体元素の Si<sup>28</sup> に達する。Si<sup>28</sup> の半減期は 2.3分 で 1.78MeVのγ光子を出して10<sup>-12</sup>秒で励起状態から基底状態に到達する。そこで 原子炉内で照射した後にダイヤモンドが発散するγ光子の半減期とエネルギー・スペクトルを測定すればダイヤ

第 2 表

元素	天然ダイヤモンド		人工ダイヤモンド	
	ppm (atomic)	20試料中の 検出数	SD I	SD II
Na	$3 \times 10^{-2} \sim 7$	20	85 ± 5	200 ± 10
Sc	$< 1 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-4}$	12		
Cr	$< 1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$	9	110	< 2
Mn	$3 \times 10^{-8} \sim 9 \times 10^{-2}$	18	60 ± 10	11 ± 2
Co	$1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-1}$	19	1	1.6
Ni	$4 \times 10^{-8} \sim 10$	18	~730	~1100
Cu	$5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1}$	19	6 ± 1	5 ± 1
Sb	$< 5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-4}$	7		
La	$< 2 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$	7		
Sm	$< 3 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-5}$	9		
W	$< 6 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-5}$	4	16 ± 1	< 1
Ir	$< 4 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$	13		
Au	$< 7 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$	3		
B*	?			
Al	0.1 ~ 8			
Ga	$< 5 \times 10^{-4}$			
In	$< 5 \times 10^{-4}$			
N	$5 \times 10^{-4} \sim 2500$			
P**	?			
As	$< 5 \times 10^{-4}$			

\* 放射化分析による検出限界 $10^{-9}g$     \*\* 検出限界 $10^{-6}\mu g$

モンド中にアルミニウムが存在するかどうか決定できる。半減期とエネルギー・スペクトルは元素の種類によって違うから放射化分析が可能になる。定量分析は標準試料との比較によっておこなわれる。またこの方法では試料を破壊することがないという利点もっている。

さて放射化分析をつかって今までえられた天然および人工ダイヤモンド中の不純物元素の分析結果をまとめて表示すると表2のごとくである。この表では含有量を原子比のppmで示してある。この表と定量分光分析によってえられたラールの結果と比べてみるとアルミニウム クロム 銅は両者でほぼ一致した値を示しているがその他の元素の値は余り似ていない。放射化分析の検出限界が分光分析のそれよりもずっと高いので表1にのせられた元素以外の不純物元素まで検出されているわけである。たとえばスカンジウム マンガン コバルト ニッケル アンチモニー ランタン サマリウム タングステン イリジウム 金 ゲルマニウム チッ素 燐 ヒ素はこの類である。一方分光分析では検出されながら放射化分析では認められなかったものにマグネシウム ケイ素 カルシウム チタン鉄がある。このうちケイ素とカルシウムは非破壊方式の放射化分析では検出できない元素でチタンとマグネシウムは放射化分析の検出限界が低い(Ti  $10 \sim 100ppm$  Mg  $2 \sim 20ppm$ ) 元素であり定量分光分析の結果では両元素ともダイヤモンド中にこの限界以下しか含まれて

いないので放射化分析では検出されなかったのであろう。放射化分析による鉄の検出限界は $10^{-2} \sim 10^{-3}ppm$ 程度にセンシティブであるから分光分析でえられた程度の含量( $1 \sim 25ppm$ )をもってれば当然検出可能のはずである。それにもかかわらず分光分析では検出され放射化分析では検出されないのは鉄がもともとダイヤモンド中には含まれていず分光分析用の試料調整の際に混入したのではなからうかという疑問が生れてくる。放射化分析ではその危険性はない。

ところでもしダイヤモンド中の鉄の含量が $10^{-2} \sim 10^{-3}ppm$ 以下かあるいは全くふくまれていないのが事実であるとすると本連載の1で紹介したウエントルフのダイヤモンド成因論に対する強力な反証になる。ウエントルフは隕石中のダイヤモンドもキンバレー岩中のダイヤモンドも共に鉄の触媒の存在によって地下深部で結晶化したと主張した。この成因論はにわかには承認しがたいという意見を私は書いておいたがもし鉄が触媒の役割を果たすとすればダイヤモンドの結晶中にかなりの量の鉄が含まれていしかるべきである。人工ダイヤモンドの場合には少なくとも使用した触媒金属が相当の含量(多い場合には数%)で結晶中にふくまれているのである。したがってウエントルフの主張は鉄の放射化分析の結果だけからみても賛成しかねる考え方といえよう。

鉄が2つの分析法の間で一致しない以外は上の検討からも明らかのように分光分析と放射化分析の結果は互に矛盾はしていない。ただ放射化分析の方がより精度が高いのでppmオーダー以下の含量の元素まで検出されるようになったわけである。ところでこれらの分析結果をみると天然の結晶質のダイヤモンドは複雑極まりない条件変化の下で形成された天然結晶としては異常なほどに純粋な物質であることがあらためて認識される。2つの表にはたくさんの元素名と数字が列挙してあるのでいかにも不純物が多いような印象をもつが大部分の元素はppmオーダー以下しか含まれておらずppmオーダー以上含まれる元素はごく少数しかないのである。そのうちでも特に高い含量を示しとりわけ問題になりそうな元素はアルミニウムとチッ素の2つの元素である。

チッ素がダイヤモンド中に含まれていることは放射化分析で検出されるよりも前に1959年にカイザーとボンド(Kaiser and Bond)の2人によって見出されている。彼らはダイヤモンドを真空中で燃焼しその残溜ガスを質量分析してはじめてチッ素の存在を確認したの

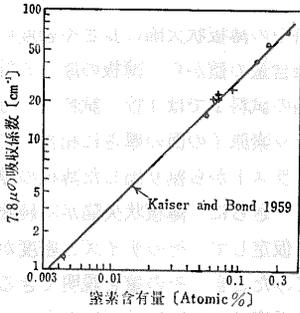


図2  
7.8μの吸収係数と  
窒素含有量の関係  
直線は Kaiser and  
Bondの結果 点は  
Lightowers and  
Deanによる放射化  
分析の結果

である。

この面での決定的な証拠を最初につかまえたのはイギリスのエバンスである。彼が透過電子顕微鏡法をつかってダイヤモンド中の転位を観察したことはこの連載の6で紹介したが、彼はその研究の過程で転位や積層欠陥では説明することのできないコントラスト像をみだしたのである。

エバンスは3コのI型のダイヤモンド 4コのII型ダイヤモンドの結晶試料からそれぞれ数枚づつの{100}面に平行な厚さ2,000Å程度の超薄片を作製して透過電子顕微鏡法で観察した。原試料も薄片にしたときの試料もそれぞれ7.8μにおける赤外吸収の測定をおこない、吸収率と窒素含量との関係についてのカイザーボンドの結果(図2)を利用して窒素含量を測定しておいた。I型結晶の試料は最少 $1.2 \times 10^{20}$  最大 $2.8 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>3</sup>程度の窒素含量を示しており、II型試料ではその値が2桁小さく $5 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>程度である。I型とII型の2種類を透過電子顕微鏡法で比較してみると、2つの間であらわれるコントラスト像が著しく違っている。

まずI型の結晶では2方向にのびたコントラスト像が例外なしにみいだされるのに対して、II型の結晶にはこのような像は全くみられず、この連載の6で説明したような転位像が観察されるだけであった。

I型に特徴的にみられるのびたコントラスト像の伸びの方向は一定していて、全て<100>に平行である(図3, 4)。試料自身が{100}面に平行な超薄片なので、顕微鏡下ではこの方向は[010]と[001]方向の互に直角に交る2つの方向としてあらわれる。のびの長さは普通は数百

である。それまでの分光分析法では窒素は検出されていなかった。

2人の質量分析の結果によると、窒素はダイヤモンド中に最高0.20%まで含まれており、これこそダイヤモンド中の主要な不純物元素であることがはじめて明らかにされたのである。それだけでなく、ダイヤモンドのI型とII型を区別する7.8μにおける吸収バンドの山の高さ(吸収係数)と窒素含量の関係をしらべた2人の結果によると、両者が完全に1:1の相関関係にあり、窒素含量が増加すると吸収係数が大きくなることが明らかになったのである。ここにおいてはじめて、それまで霧につつまれていたダイヤモンドの物性の変動が起る原因に対する根本的な理解が可能になった。図2は両者の関係を示したものである。

以前にも説明したように、7.8μで吸収があるかないかでダイヤモンドのI型とII型が区別できる。吸収を示さないのがII型で、I型の性質の強いものほど吸収係数が高い。したがってI型の方がII型よりも窒素の含量が高いということになる。

実際、光学的方法でI型とII型を区別した上で窒素の含量を測定してみると、II型はせいぜい100分の1ppmから1ppm程度までしか窒素を含んでいないが、I型の方は最高0.20%までの含量を示しているのである。ただしごく最近の研究によると、I型の中にも少量0.5ppm以下の窒素しか含んでいないものが存在することが明らかにされ、その性質が普通のI型の結晶とはかなり違っていることが知られるようになった。この種のものはIb型と呼ばれている。普通のI型はIa型と呼ばれるようになった。

さてI型とII型では窒素含量が違っていることははっきりしたが、それならその差がどういう形で両者の物性の差をひき起こしているのであろうか? この説明をうるためには、それぞれの型の結晶の中で窒素原子がどういう状態で存在するかを明らかにすることが先決

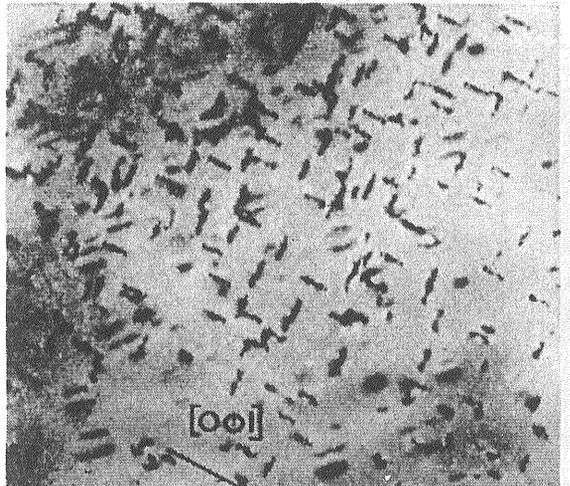


図3 窒素の薄板 約×60,000 (T. Evans 原図)

から1,000Å程度であるが 試料によっては2~300Åの短いものもみとめられる。しかし一つの視野内ではほぼ一定の長さをもっている。厚さは精々数原子程度で電子顕微鏡下で試料を傾斜させてコントラストの変化を調べてみると これらがすべて試料面(したがって{100}面)に垂直な薄板状の欠陥であることがわかる。すなわち(100)面に平行な超薄片中にみられる薄板は(001)面と(010)面に平行な欠陥である。

薄板状欠陥の密度は試料によって多少違う。I型の3試料では $1\text{cm}^{-3}$ あたり $10^{15}$ 個のオーダーの密度を示している。ただし チッ素含量が作製した超薄片3枚とも一定の( $1.5 \times 10^{20}$ 個/ $\text{cm}^{-3}$ のチッ素原子をふくむ)試料1では3枚の薄片全てほぼ一定の密度 $3.4 \times 10^{15}/\text{cm}^{-3}$ を示しているが薄片ごとにチッ素含量が変動し( $1.2 \times 10^{20} \sim 1.6 \times 10^{20}$ 個/ $\text{cm}^{-3}$ )チッ素に関して均質でない試料片では密度も一定でない。この試料では薄板状欠陥が $10^{15}$ 以上の高密度で存在する部分とそれがほとんど見出されない部分とが共存して隣接ししかも両者の境は図5でみられるように電子顕微鏡的なオーダーできわめてシャープである。この写真の2つの部分は同じ方位をもっており別に双晶境界のような方位が違っているために一方で薄板状欠陥がみられなくなったのではないあくまでも同じ結晶自身の中で薄板状欠陥が高密度に存在する部分とそれのまったくみられない部分とが共存しているのである。両者の境界部には転位が認められ(図5中の長い線)そこには不純物元素の析出はみとめられない。最も典型的なI型の結晶である試料3では薄板状欠陥は均一に存在し長さ1,000Åであった。これらに対してII型の結晶では調べた4コの試料のいずれにもこの種の薄板状欠陥も{111}面上の転位の輪もみいだされず束になった転位群が存在するのみであった。

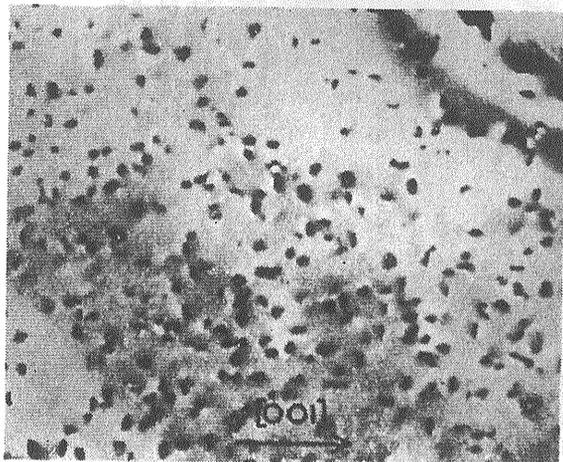


図4 チッ素薄板 約 $\times 62,000$

さて I型の試料中の薄板状欠陥の長さや密度の値とその試料中のチッ素含量の値から薄板の厚さを計算してみると I型結晶の試料1では4枚 試料2では2枚 試料3では9枚のチッ素原子の面の厚さに相当している。この厚さはコントラストから割り出した薄板の厚さによく一致している。さらに薄板状欠陥が不純物元素でみだされていると仮定して そのサイズと密度から不純物含量を計算してみたとき その値を説明できるダイヤモンド中の不純物元素はチッ素以外には存在しない。またチッ素含量の低いII型には薄板がみいだせない。これらのことを総合判断すると薄板状欠陥はチッ素のみで構成されているとの結論に到達する。

チッ素薄板の存在がX線反射にスパイク反射をひき起こす原因であり さらに赤外吸収や 紫外線透過率などの光学的性質に影響を与える中心的原因であることはすでに前々回で詳しく説明したとおりである。ダイヤモンドのI型 II型を区別していたのも基本的にはチッ素原子の含量や存在の仕方の相違にあったことが今までの説明でよく理解されたことと思う。さてそれならチッ素原子はダイヤモンドの結晶構造の中でどのような形で存在しているのだろうか? チッ素原子の存在がダイヤモンドの物理的性質に対してこれほど決定的な役割を果たしているところをみると チッ素原子はでたために格子中に存在するのではなく 炭素原子の位置を置きかえ炭素原子と結び付いて存在するのだと考えざるをえない。

炭素原子とチッ素原子の結合の仕方については今まで色々なモデルがだされている。ここではその中の一つラングが1964年に提出したモデルを紹介しておこう。これはチッ素薄板中の炭素とチッ素の結合様式についてのモデルで ダイヤモンドの結晶構造中の{100}面上にある炭素原子1コ1コが2コのチッ素原子で置きかえられているというモデルである。ちょうど $\text{N}_2\text{H}_4$ という組成のヒドラジンと $\text{CH}_4$ という組成のメタンとの関係のようなものでメタンの構造中の炭素1コを2コのチッ素で置換するとヒドラジンができるという関係に似ている。しかし ダイヤモンドの構造の中でただ1コの独立して存在する炭素原子に対してラングのモデルのような置換が起こると元来1コの原子で占めていた位置に2つの原子がむりやり入りこまねばならないのでまわりにひどい歪みを与えてしまう。だからこのような状態で置換が起こる場合にはラングのモデルのようなチッ素2:炭素1の置換ではないであろう。この種の置換についてはのち程説明することにして。

もし 上の場合は違ってダイヤモンドの結晶構造中の特定の格子面上にある炭素原子がすべてチツ素原子で置換され しかもこの格子面に垂直にチツ素原子が配列したとすると ラングのモデルのような 2 : 1 の置換が起こっても大きな歪みを生ぜず 1 : 1 の置換よりも歪みはむしろ少ないくらいである。この種の置換が結晶全体を横切って起こったときには格子面の両側が相対的にずれるだけである。2 : 1 の置換の起こる面積が  $1,000\text{\AA}^2$  程度の面積の場合には その面積の周縁部分に沿って歪みが集中し ちょうど転位の輪と同じような歪みの輪ができる。透過電子顕微鏡法で観察したとき この歪みの輪は転位の輪に似たコントラスト像としてあらわれてくる。実際 エバンスが観察したチツ素薄板のコントラスト像はこのような性質をもっていた。ただ そのバーガース・ベクトル (Burgers vector) の大きさや その密度とチツ素含量との対比からみて これらのコントラスト像が転位の輪のつくるコントラスト像ではなく チツ素の薄板であると判定されたのである。

チツ素薄板のサイズや構造が明らかになった段階で薄板以外の形でダイヤモンド中に含まれているチツ素のあり方についても検討してみることにしたい。チツ素薄板はダイヤモンド結晶の99%以上を占める I 型の結晶中にみだされるが 残余の0.1%の II 型の結晶には観察されていない。さらにその後におこなわれた人工ダイヤモンドの結晶についての研究結果でも薄板は観察されていないのである。にもかかわらず II 型の天然ダイヤモンドも人工ダイヤモンドもいずれも含量は少ないけれど ( $1\text{cm}^3$  あたりに  $10^{15}\sim 10^{17}$  個のオーダーのチツ素原子を含んでいる。重量比にして100万分の1から1億分の1程度) チツ素が含まれていることには変りない。

これらの微量のチツ素は薄板以外の形で結晶構造中に存在するはずで それらは拡散した形で存在し 結晶格子中の一部の炭素原子を置換しているはずである。なぜなら チツ素と炭素はいろいろな点で共通性をもっているからである。この種の超微量の不純物元素の存在状態は 電子顕微鏡ではつかまえることができない。しかし チツ素は5価 炭素は4価であるから もし炭素1コをチツ素1コで置換すると 電子1コが余ってしまう。余った電子は電子常磁性共鳴を起こして 特有なシグナルをだすはずであるから これをキャッチできる電子スピン共鳴スペクトロメータ (ESR) を使って存在を確認できる。実際 天然ダイヤモンドの II 型結晶や人工ダイヤモンドの結晶を ESR を使ってしらべた結果 この種のダイヤモンド中ではチツ素原子1コが炭素原子1コを置換して存在することが確認されたのである。

こうして ダイヤモンド中のチツ素には 薄板状に析出しているものと 炭素1コを置換して固溶体として存在するものとの 2つの存在様式があることが明らかになってきた。

天然ダイヤモンドの99%を占める I 型の結晶中では前者の存在様式を ごく少量しか産出しない II 型の天然ダイヤモンドと 人工ダイヤモンド中では後者の存在様式を示している。I 型中では平均して0.1%のチツ素がふくまれているのに対して II 型の結晶中では 0.001%のオーダーのチツ素しか含まれていない。極端に言えば チツ素を全くふくんでいないダイヤモンドが II 型の典型的な結晶であるということができよう。

ところが 最近の研究によると 人工ダイヤモンドでは I 型の平均値ほど高いチツ素含量こそ示していないが 天然の II 型の結晶よりも多量のチツ素を含んでおり しかもチツ素はすべて固溶体状態で存在していることが明らかになった。天然にも この種の結晶が非常にわずかではあるが存在する。これらの結晶は赤外吸収 紫外や光学的吸収スペクトルなどでは 全体として I 型の特徴をもっているが 細かい点で一般の I 型とは違っている。そこで 最近では I 型の結晶を普通の Ia 型と 上述のような特徴をもっている Ib 型とに分類している。天然ダイヤモンドの大部分は Ia 型で 人工ダイヤモンドはほとんどすべて Ib 型である。一方 II 型の結晶は普通の絶縁体の IIa 型と 半導体的な性質をもつ IIb 型とに分類されることは 前に述べた通りで IIb 型の生れる原因については 後ほど詳しく説明する予定である。

さて 前にも述べたように I 型 II 型の違いは最初赤外吸収 紫外線透過率などによって分類された。その後の研究によつて X線スパイク反射の有無 結晶の完全さ 強度や劈開面の性質なども違っていることがわかってきた。このうちスパイク反射とチツ素薄板との関係については すでに説明したので(この連載6参照) それ以外の性質の差とチツ素の存在様式の差との関係をこれから少し説明してみることにしたい。ことに劈開面や強さおよび色の問題について考察してみよう。

劈開面の性質をしらべてみると II 型ダイヤモンドの方が I 型の結晶よりもずっと平坦で完全な劈開面がえらえることが知られている。劈開面の凹凸がきめられるのは 劈開の割れ目が前進する途中で結晶の中の転位や転位の集合である粒界 小傾角境界 あるいはその他の結晶中の欠陥にぶつかることによってできる段階の性質や頻度によってである。理想的に完全な結晶で 転位

をまったくふくんでいない場合には 割れ目は妨害されないで前進することができるから 原子論的に平らな劈開面ができるであろう。

ところが 現実の結晶中には たくさんの転位がふくまれている。 割れ目の先端が前進途中で転位にであると そこに転位のバーガーズ・ベクトルに相当した高さの階段が発生する。 こうしてできた単位の厚さの階段は 他の階段と合一して段々と高い階段をつくってゆくので 現実結晶の劈開面は無数の細かい階段の集まりで構成されるようになるわけである。

そこで 結晶としてより完全なII型のダイヤモンドではスムーズで完全な劈開面ができるが  $1,000\text{\AA}^2$  もの大きさのチツ素薄板をたくさん含んでおり その上多数の転位を含んでいるI型の結晶では 劈開面もずっと凹凸のいちじるしい粗な面になるものと考えられる。 劈開などという性質は 結晶構造に直接むすびついている本来的な性質で 結晶のおいたちの違いは それほど影響を与えないように考えがちであるが 事実は想像以上においたちの違いが影響を与えていることを知り あらためてびっくりさせられるのである。

劈開の問題がたついでに 結晶の形の問題にも少しふれておきたい。 これはまだ はつきりした結論が下されているわけではないが チツ素を薄板状にふくむダイヤモンドと 固溶体状にふくむものとの間にはかなり明瞭な結晶の外形の差がみだせるそうである。 すなわち 前者では結晶はすべて 規則正しい八面体とか十二面体などの外形をとっているが 後者の(したがってII型の)天然ダイヤモンドでは はつきりした結晶面をもつ規則正しい外形を示すことは少なく 大部分の場合丸味をもつたり歪んだりした不規則な外形をもっているそうである。 たとえば有名なカリナンをふくむ大粒の著名ダイヤモンド(近世になって発見された)の原石は大部分不規則な外形を示し しかも天然ダイヤモンドでは珍らしいII型の結晶に属しているということである。 ただし この関係は最終的な結論をだすためにはこれからなお十分な検討をおこなう必要がある。

さて次に 強さの問題がある。 これまた チツ素の存在状態によって説明つけられる。 金属の分野で広く知られている現象に 合金中にふくまれている少量の組成元素が時効硬化などによって析出すると 固溶体状態であるときよりも強度が強かつ硬くなるという現象がある。 ダイヤモンドの場合にも これと同じ傾向がみいだせる。 すなわち チツ素を多く含んでいるI型の

結晶で チツ素が薄板状に析出しているのはちょうど少量の組成元素が析出した炭素とチツ素との合金に相当すると考えることができよう。 その方が チツ素が固溶体の状態で存在するII型の結晶よりも 強度が強かつ硬いであろうと推定される。 実際 前にも少し述べたように(連載1参照) 高温下でのダイヤモンドの破かい試験をおこなったエバンスらの実験によると II型の結晶は  $1,800^{\circ}\text{C}$  でかなり容易に撓曲させることができるが チツ素薄板をふくむIa型の結晶では この温度では同じ力を加えても撓曲させることはできず 曲げさせるためにはもつと高い温度か あるいはもつと大きな応力を加えなければならない。 この違いが 歪み複屈折やスパイク反射濃度 プラッグ反射濃度などでみたととき I型では生れたときからあまり変っていない累帯状の線状構造としてあらわれ II型では畳の目状の構造としてあらわれる原因であることはすでにこの連載の6で説明したとおりである。

さて 最後にダイヤモンドの色とチツ素との関係を考えてみよう。

II型の天然ダイヤモンドやIa型の人工ダイヤモンドのように チツ素原子1コが炭素原子1コを置換している結晶では 2つの元素の電荷の差によって 置換した原子位置で 電子1コが余ってしまう。 この結果 結晶中の電子分布に異常が起こり 余った電子によって 特定の波長部分の光を吸収する。 チツ素が薄板状に析出している結晶でも 光を吸収することにはかわりはないが どの波長を吸収するかは 上の場合とは違ってくるであろう。 一方 不純物をまったく含んでいない完全無欠のダイヤモンドでは 炭素原子中の電子はすべて隣の炭素原子中の電子と完全に手を結んでいるから 光を吸収するだけの手が余っていない。 その結果 光は完全に透過し 結晶は無色透明になる。

固溶体状態でチツ素を含んでいるII型の結晶では 吸収される波長は 主として可視光線のうちの青色に相当する波長の光である。 一方 薄板状のチツ素を含んでいるI型結晶では 吸収される光は可視部から離れて紫外部の波長に移ってしまう。 その結果 II型の結晶や人工ダイヤモンドでは 結晶の色が帯緑黄色とやや薄汚ない色になるのに対して I型の結晶は無色透明に近い色を呈するのである。 もつともI型結晶は無色透明は 同じ無色透明でも完全結晶のそれとはその中味が違っている。 完全無欠なるが故に無色透明であるダイヤモンドは 天然では極めて稀である。 もつとも 世界最大の3,025カラットの有名な“カリナン”の片割れを

ダイヤモンド研究所で検査したところによると カリナンはこの例外中の例外である不純物をほとんど含まないが故の無色透明なダイヤモンドであったそうである。大きさも例外なら 品質もまた例外であったわけである。この石はいくつかに分割して研磨され その大半は英王室の戴冠式用の王冠や王しゃくの中にはめこまれている。ロンドン塔にゆくと 厚いガラスごしにみることができる。

さて チッ素はこのほかに 宝石としてのダイヤモンドの性質に影響を与えている。宝石用ダイヤモンドの値段を決定する要素は4つのCであるといわれている。色のC(Colour) 傷のC(Clarity) 大きさのC(Carat) カットの良し悪しのC(Cut)の4つのCである。人によっては ダイヤモンドはルビーやエメラルドなどの色石と違って 無色透明が生命であるから色は問題にならないというような暴言をはく人もいるが これは大きな誤りで(本誌143号 ダイヤモンドの評価参照)微妙な色調の差で価格が著しく違ってくる。色のランクの分類法や名称は人や国によって違っているが 日銀ダイヤの鑑定ではA B C D E Fの6段階に分け 最上級はやや青味を帯びた無色透明でブルー・ホワイトとよばれるもの 次がピュアー・ホワイトとかアイス・ホワイトと呼ばれるもの Cクラスはコマーシャル・ホワイトと称し かつに黄色味が感じられるものである。もっとも黄味がかっているといわれても一般の人にはほとんど識別できないであろう。Dクラスはケープと称しわずかに黄色味が感じられ E Fクラスに遂次黄色味や褐色味が濃くなったものである。このクラスになってくると素人にも色がついていることがわかる。

ダイヤモンドの色の鑑定は従来専門業者の長い間の経験をもとにしたカンでもっておこなわれていた。それでもたいした狂いはなかったわけであるが 色の鑑定に何か科学的な方法がないかと 南アフリカのダイヤモンド研究所で研究した結果 ダイヤモンドの吸収スペクトル中の $4,150\text{\AA}$ にあらわれるピークの高さが 色の判定の基準になることがわかってきた。最近では ダイヤモンド・シンジケートから売り出される原石の色の鑑定は $4,150\text{\AA}$ のピークの測定を利用して行なわれるようになったそうである。

$4,150\text{\AA}$ での光の吸収は大部分紫外部の吸収であるが一部可視部の青の部分にもかかっている。そのためここでの吸収が大きいかほど青の成分が吸収され 結果として黄色味が強くなっていく。すなわち 色のランク

が下ってくるわけである。逆に $4,150\text{\AA}$ の吸収ピークが全くない結晶ではかすかに青味がかった無色透明となろう。これがAクラスのブルー・ホワイトである。ピークが少しづつ高くなるにつれ段々と青味が消えアイス・ホワイトからコマーシャル・ホワイトとなり やがて黄味がかってランクの低い色調に変ってくるわけである。したがって $4,150\text{\AA}$ のピークの高さをみてどのランクの色であるか判定することができるわけである。

ところで ダイヤモンド研究所で研究した結果によると $4,150\text{\AA}$ における吸収ピークの高さと チッ素薄板の密度との間には一定の関係が存在するらしい。両者の精密な対比はまだ完全にはおこなわれていないので余り確定的にはいえないが どうやら二つの性質の間には一定の関係があるという結論である。とすると ごく微量に含まれている不純物のチッ素が 宝石用ダイヤモンドの値段をきめているのだということができそうである。たいへん愉快な話である。もっともルビー サファイヤ エメラルドなどの宝石の価値も ごく微量に含まれている不純物が決めているのであるから 宝石を買う人は皆 微量の不純物元素に対して多額のお金を払っているのだといえそうである。その種の元素を純粋な状態でトン単位集めても 1カラットの宝石の値段にもならないのであるから 世の中は不思議なものである。

色の話がでたついでに ダイヤモンドの放射性着色についても少しふれておく必要がある。この場合もまた チッ素の存在状態が大事な役割りを果たしているのである。

ダイヤモンドに放射線をあてて色を変える実験を最初におこなったのは イギリスの有名な科学者クルークス卿(Sir William Crookes 1832~1919)である。彼はブラウン色をしたダイヤモンドをラジウム塩中に放置した。実験後 塩中からとりだしたところ ダイヤモンドは緑色に変色していたのである。このダイヤモンドは大英博物館の自然史部門に保管されており 数十年たった現在でも 相変わらず緑色のままである。

色々な放射線をだすことができる原子炉 サイクロトロン 電子加速器などが開発 実用化されるようになった今日此項では クルークス卿が放射線源として使ったラジウム塩のかわりに これらの装置をつかってダイヤモンドの着色(あるいは正確には変色)実験がおこなわれるようになった。そして 今では イギリスとアメリカに放射線による着色ダイヤモンドを製造販売している会社ができているくらいである。

放射線着色したダイヤモンドの色は様々であるが 一

般にはグリーンが最も多い。このほかにイエロー、ゴールデン、ブラウン、ブルー、稀にピンクや赤などの色がつくりだされている。これらの人工的につくりだした色は半永久的に変色しない。しかしある温度以上に加熱すると脱色してもとの色になってしまうことが多いようである。色のつき方は用いた放射線源の種類によって違ってくる。それは放射線によって結晶格子の一部がこわされる。そのこわされ方の違いによっているのである。

放射線を結晶にあてるとそのエネルギーによって結晶中の正規の位置にあった原子が横えざらされてしまう。この結果格子中にすき間その他の欠陥が新たに導入されてそれによって光の吸収のし方が違い色がでてくるのである。放射線が衝突して正規位置の原子がずらされる程度は当然放射線の種類によって違ってくるはずである。代表的な例として2種類の放射線すなわち中性子線と電子線の場合についてどのような原子のずれが起こるかを考えてみよう。

中性子は電荷をもっていないが質量は大きい。これに対して電子は負の電荷をもっているが質量は非常に小さく中性子の約 $1/2,000$ である。だから中性子がダイヤモンドの結晶格子に衝突するときと与える影響は電子の場合よりもずっと大きい。中性子の質量が大きいので衝突に際して相当量のエネルギーが炭素原子に加えられる。その結果この炭素原子は移動しながらダイヤモンドの格子をひき裂いてゆきその過程で次にぶつかる炭素原子にダメージを与えてゆく。このダメージによって結晶中の電子分布に異常が起こり青や赤の領域の波長を吸収するようになる。その結果結晶は緑色に着色する。緑色の濃さはダメージの程度によって違いいちじるしいダメージをうけたもの程色が濃くなり最後には黒くなってしまふ。また中性子でうけるダメージは結晶全体にわたるから着色は結晶の表皮だけではなく中心までおこなわれる。

一方電子加速機を使った電子の場合には電子の質量が小さいのでダメージは中性子の場合ほど著しくはない。しかし衝突によって格子中の炭素原子を少しは移動させることができる。もっとも動いた炭素原子は中性子の場合のように次々に隣の炭素原子を動かすというわけにはゆかず炭素原子はせいぜい正規位置からずれて格子点のすき間にゆき格子間原子となる程度である。しかしここへ移動した結果もとの場所には炭素原子がなくなるのでここにいわゆる格子空孔ができる。

空孔がたくさんできると結晶中の電子分布に異常が起こり特定の波長の光を吸収するようになる。この場合吸収する波長は赤の領域の波長であるから結晶の色はブルーとなる。また電子は質量が小さいため結晶内部にまで到達することはできない。その結果電子線の照射でブルーに着色したダイヤモンドの色は結晶の表面層だけに限られてしまふ。着色層の深さは照射した電子線のエネルギーによって違ってくるが精々1mm程度である。

ところで今まで電子線照射によってブルーに着色すると書いてきた。しかしこの表現は実は余り正確ではない。真正のブルーに着色するのはむしろごく少数のチッ素をほとんどふくんでいない本来無色透明のダイヤモンドだけである。チッ素薄板をふくんでいる過半数のI型ダイヤモンドの場合には無色透明の原石から出発しても真正のブルーにはならず余りきれいでないグリーンに着色してしまうのである。この原因もまたチッ素薄板にある。

電子の衝突によって移動して格子間原子になった炭素原子は結晶格子中を移動してチッ素薄板のところまで到達して落付く。この組み合わせは青の波長を吸収する特性をもっている。一方炭素原子が追いだされてできた空孔は前にも述べたように赤の波長の光を吸収する。このためチッ素の薄板をもつI型結晶の色は赤と青の両方の波長を吸収するようになり結果としてグリーンにみえるようになるわけである。

さてこうして電子線照射して着色したダイヤモンドを加熱すると空孔やチッ素薄板と格子間原子がむすびついて波長を吸収する性質をもつ欠陥の状態が変わってくる。たとえば300℃程度に加熱すると空孔にあった余分の電子が移動してチッ素薄板の方にむすびついてしまふ。その結果空孔によって吸収されていた赤の波長は吸収され方が減ってくるが一方薄板によって吸収されていた青の波長はそのまま吸収されるであろう。そして加熱前には緑色だったダイヤモンドが今度は黄色になってしまう。こうしてあらわれた黄色はたいへん面白い性質をもっている。すなわち太陽光線中の紫外線にさらすと紫外線のエネルギーによって電子が再び空孔のところに戻り再びもとの緑色に戻ってしまうのである。

温度を500℃以上にあげると空孔が移動可能になる。そしてダイヤモンドの格子中を動いてチッ素薄板のところに来そこにおちついてしまふ。薄板と空孔との組み合わせた欠陥は緑色の波長の光を吸収する。そのため最初緑色だった結晶は500℃以上の加熱によっ

て黄色や琥珀色になってしまうのである。この場合には先の300°C加熱の場合と違って、チッ素薄板と空孔とが結びついてきた欠陥が安定であるため、できた色は半永久的である。

さて、チッ素が薄板状ではなく固溶体の形でふくまれている結晶の場合には、電子線照射によって着色する色の種類も、加熱による色の変化も、今までの場合とは少し違って来る。照射によってできる欠陥が違うので、光の吸収性が違い、結晶の色もパープルとか赤味がかかった色になる。チッ素を全くふくんでいない結晶では、照射によってできた空孔は、チッ素とは結びつかず、空孔同士で結びつくので、加熱によって緑→黄にかわるかわりに、緑→褐色に変色するそうである。今まで述べてきた電子線照射による着色や、加熱による変色の機構は、南アフリカのダイヤモンド研究所で最近えられた結果である。

さて、チッ素については、もう、今までわかっていることの大部分を語りつくしたようなので、そろそろ2番目に重要な不純物であるアルミニウムの影響に入ることにはしたい。この不純物の存在は、半導体特性をもつことで特別な関心を払われてきたIIb型のダイヤモンドの性質をさめる上で、決定的な役割を果しているのである。ダイヤモンド中の不純物元素としてアルミニウムが数～50ppm程度ふくまれていることは、分光分析の結果からも、放射化分析の結果からも明らかにされている。ところで、アルミニウムは3価で、炭素は4価であるから、もし炭素をアルミニウムが置換すると、まわりの炭素原子と結びつくためには、電子1コが足りなくなる。その結果、結晶中の電子構造に孔ができるであろう。孔があれば、それを媒介として電子が結晶中を動くことができるようになる。ちょうど、満員の映画館では座席の移動ができないが、空席があるときには、席を順次にずらすことによって移動が可能になるようなものである。アルミニウムのような不純物元素を含んでいないダイヤモンドは、電子構造についていえば、満員の映画館に相当する。

満員の映画館のときには、電子の移動ができないから、電気的には絶縁体である。しかし、アルミニウムをふくんでいるときには、電子の移動が可能になるから、ダイヤモンドは導体とはならないまでも、半導体的な特性をもつようになるはずである。しかし、最近までの我々の常識では、ダイヤモンドは典型的な絶縁体であり、電気を通すような性質のダイヤモンドは存在しないと考えられていた。

ところが、1952年南アフリカのダイヤモンド研究所のカスターズ(J. F. H. Custers)が、天然ダイヤモンド結晶の物理的性質を研究する過程で、II型の結晶のうちのごく一部分のものだけが、半導体的性質をもっていることを発見した。これをIIb型と名付けた。IIb型は天然では1/1,000程度の出現頻度しかもたないII型の中のさらに1/1,000程度しか産出しない。したがって、天然ではおどろくほど稀産である。しかし、人工では、ボロン、アルミニウム、ベリリウムなどを添加することによって、意のままにIIb型を合成することができる。

IIb型のダイヤモンドは、天然では普通ブルーの色調をもっており、さらにダイヤモンド研究所で今まで調べた範囲では、プレトリア近くのプレミヤ鉱山産のダイヤモンド中にしか発見されていない。もっとも、最近同研究所で、血なまぐさい歴史をもっているのとつに有名な「ホープ」という固有名称がついているブルーのダイヤモンドをしらべたところ、これも真正正銘のIIb型であることがわかった。

ホープは、最初有名なフランスの旅行家タベルニエがインドを旅行したとき入手し、帰国後フランス王室に売却し、その後革命にあつて盗み出されて以後、数々の数奇な運命をたどって、現在はワシントンのスミソニアン博物館に飾られているダイヤモンドである。したがって、その出生地はインドのゴルコンダ地方である。とすると、プレミヤ鉱山のほかに、ゴルコンダにIIb型ダイヤモンドの産地があることになる。しかし、いずれにしてもIIb型が認めて稀産であることには変わりない。

余談であるが、このホープをダイヤモンド研究所で調べた際、紫外線にあてたところ、赤紅色の燐光を發したそうである。使った波長の紫外線下では、普通のIIb型の結晶は青色の燐光を發するのであるが、ホープだけは、血なまぐさい歴史を想起させるような赤紅色の燐光を發し、暗い所では赤熱した石炭のような色を示したということである。このような激しい燐光あるいは螢光は、ダイヤモンドでは、ほとんど例を知られない色で、ホープの血なまぐさい歴史を反映しているのかも知れない。

さて、IIb型ダイヤモンドの電気伝導性は相当高く、室温で100オーム/cmよりも低い抵抗をもっている。すなわち、100ボルトの電位差で数アンペアの電流を流すことができる。温度が高くなると、たいへん敏感に抵抗が小さくなる。そこでIIb型ダイヤモンドをサーミスターとか温度の精密な測定機として使うことができ、このような使用法では、他の素材よりもはるかに良い特性をもっているわけである。

さて 天然の IIb 型の結晶中で その電子構造に孔をつくって電気伝導を起させるに十分な量の不純物元素はアルミニウムだけである。したがって 少なくとも天然のダイヤモンドに関する限り アルミニウムが半導体特性の責任をになっている不純物であるといえよう。

ところが ほとんど大部分のダイヤモンドがアルミニウムを含んでいる。もし ダイヤモンドが不純物としてアルミニウムだけを含んでいるとすると10億分の1程度ふくまれているだけで ダイヤモンドは半導体的特性をもつことができる。だから 当然大部分のダイヤモンドが半導体であって良いはずである。それにもかかわらず 天然ダイヤモンドのほとんど全てが絶縁体であるのは 実はチッ素が存在するからである。

チッ素が固溶体で存在するとき チッ素は5荷であるから電子が1コ余ることは前に説明した通りである。

余った電子は アルミニウムの置換によってできた孔を埋めてしまう。そのため たとえアルミニウムを必要量以上に含んでも チッ素を同時に含んでいる限り半導体特性が生れてこないわけである。半導体特性をもつ IIb 型は したがってチッ素をほとんど含んでいない II 型の結晶だけに限られるわけである。IIb 型の産出が天然では きわめてまれであるのも よくうなづけよう。

さて 今までごく微量にふくまれている不純物元素の種類や存在状態が ダイヤモンドの広い範囲の性質に決定的な影響を与えていることを 長々と説明してきた。これまでの説明は いわば不純物元素の立場からみたダイヤモンドの固体物理学である。一方 同じ立場から

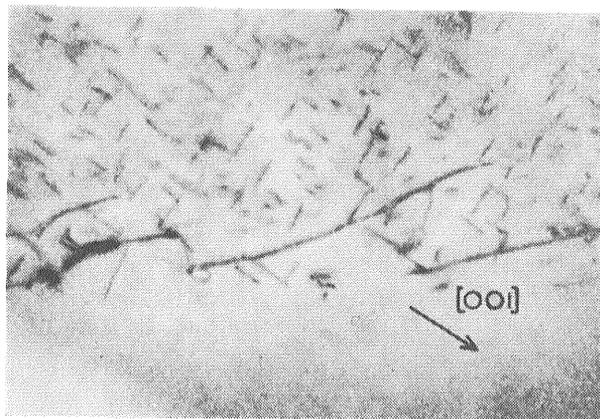


図5 チッ素薄板の密な帯と粗な帯の境界 約×52,000 (T. Evans 原図)

目を180°別の方向にむけると 地球科学の問題に直結してくる。これらの不純物元素 特にチッ素の薄板の解析を通じて 私達はダイヤモンドのおいたちについてのまったく新しい目を開くことができるのである。

フランクの提出した新しいダイヤモンド成因論は チッ素薄板のでき方を考えることから生れてきたのである。そこで 次号では この点を考察してみることにしよう。なお最後に ダイヤモンド中の炭素の同位体元素比を紹介しておきたい。今までえられた値では  $C^{12}/C^{13}=89.4$  で この値は天然の石墨中やキンバレー岩中の  $CO_2$  中の比とよく似ている。ただし 石油中の比や火成岩中に分散した形で存在する炭素の場合の値と比べると小さい値である。(つづく)

(筆者は鉱石課長)

## 新刊紹介

渡辺万次郎著

### 「鉱山史話」——東北編——

この本は 東北地方を中心とした鉱山開発の歴史を 石器時代から黒鉱ブームの現代まで展望したもので その時々の政治的・経済的背景をもとに 伝説やエピソードをおりまぜて 全体として鉱山の盛衰が興味深くつづられている。

57章からなる各章は 「官行鉱山と傭外人」「半田銀山と五代友厚」「岡田平蔵と尾去沢鉱山」「小野組の興廢と東北の鉱山」といったようにそれぞれ独立した内容をもちながらよ

く章間の脈絡が保たれていて 充実した一編の読物となっている。

どちらかといえば 鉱山の開発者や経営者の動向に力点がおかれているが 各時代の鉱産額や精錬技術の变せん 各鉱床の特徴などわかりやすくまとめられていて 資料としても貴重であろう。多数挿入されている著者自筆の図も楽しい。

広く一般の人に おすすめしたい好著である。続編が期待される。

新書版型 「鉱山史話」～東北編

発行 ラテイス社(東京都豊島区雑司ヶ谷2-25-4)

発売 丸善株式会社

定価 480円

TEL(03)987-4748