

石炭の中にダイヤモンドを求めて—見果てぬ夢物語—

柴田 賢¹⁾

ことわっておくが、これははなばなしい研究成果の紹介ではない。ましてダイヤモンド発見の物語でもない。しかし短い期間であったが、夢のある研究とは何かを考えさせてくれた、実に楽しい思い出となった物語である。

天然のダイヤモンドは高温高压下で生成したと一般的に考えられている。人工のダイヤモンドを合成する場合でも、高温高压が必要である。しかし、1962年に *Eversole* が低圧下(1気圧あるいはそれ以下)でダイヤモンドを生成させることに成功して以来、主にソ連と日本でこの種の研究が続けられてきた。今では低圧下のダイヤモンド合成は確立された技術となり、低圧合成ダイヤモンドの実用化(例えばスピーカー振動板のコーティングや半導体)も始まっている。この方法は“気相合成法”と呼ばれ、メタンと水素の混合ガスを低圧下でイオン化して、シリコン等の基板上にマイクロサイズの準安定ダイヤモンドを成長させる。イオン化にはマイクロ波や高周波を使うプラズマ法が一般的である。家庭用の電子レンジを使って合成した報告もある。なお、この方法は CVD 法 (Chemical Vapor Deposition) と呼ばれることもある。気相法で合成されたダイヤモンドを写真1に示した。

一方、天然の低圧ダイヤモンドに関する研究は、*Ergun* ら(1960)が含ウラン石炭中に堅くて重いダイヤモンド様の物質を確認したことに始まる。彼らはウランによる α 線照射が石炭の脱水素化をもたらし、ダイヤモンド様の物質が出来たと考えた。そして1976年には *Dubinchuk* らがやはり含ウラン石炭からダイヤモンドを発見した。この場合のダイヤモンドの大きさは数百 nm と小さく、電子線回析で確認している。彼らもダイヤモンド生成の要因を放射線と考えた。

隕石中のダイヤモンドは、19世紀の終わりにすでに発見されており、隕石相互の衝突あるいは地上へ落下した際の衝撃で出来たと考えられている。しかし最近、衝撃を受けた形跡のない隕石中に微小のダイヤモンドが発見されて、宇宙空間でのダイヤモンドの気相成長の可能性が指摘されている。宇宙空間では材料のメタンや水素に

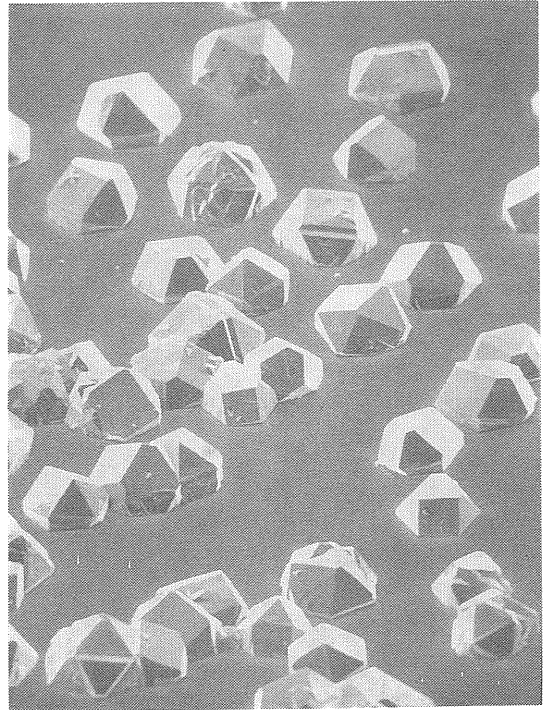


写真1 マイクロ波プラズマ CVD 法で合成されたダイヤモンド粒子。メタン濃度: 0.5%, 基板: シリコンウェハー, 基板温度: 約 850°C, ダイヤモンド粒子の大きさ: 60~90 μ m。写真とデータ提供: 無機材質研究所 佐藤洋一郎氏。

は事欠かないし、たぶんプラズマ化も十分に起こりうる現象であろう。

ところでダイヤモンドの一種でカルボナドというものがある。これはマイクロサイズのダイヤモンド微結晶の集合体であり、ブラジルや南アフリカで発見されている。カルボナドはその名のとおり黒っぽい色をしており、特に堅いことからドリルビットなどに使われている。*Kaminskii* (1987) はカルボナドはキンバライト中に発見されていないことや炭素同位体比が軽いこと、さらに含ウラン石炭中にダイヤモンドが存在することから、カル

1) 地質調査所 地殻化学部

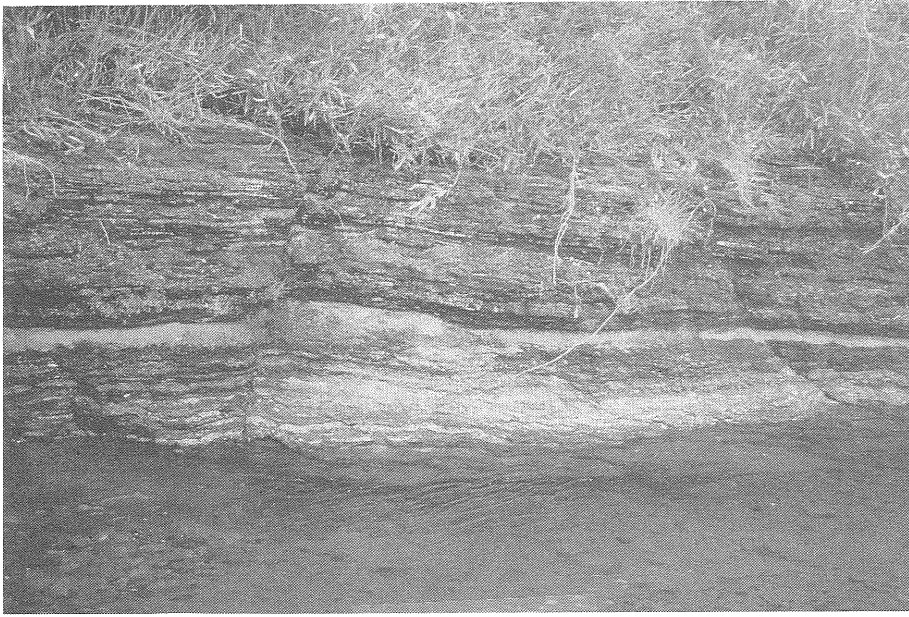


写真2

宮城県丸森町、旧大内炭鉱坑口近くの夾炭層。露頭での放射能はバックグラウンドの3~4倍。

ボナドは地殻の有機炭素（石炭など）にウランの放射線があたって、微結晶の準安定ダイヤモンドとして出来たものと考えた。

小嶋ら(1990)はカルボナドの希ガスを分析して、 ^{238}U の核分裂起源のキセノンやクリプトンが多量に含まれていることを発見し、Kaminskiiの考えを支持した。

これらの研究成果をもとに、日本で天然の低圧ダイヤモンドが発見される可能性があるかを検討してみることにした。当然のことながら第1の目標は、含ウラン石炭である。石炭はかつて黒ダイヤと呼ばれたことがあったが、今度は本当のダイヤを石炭から出そうということである。幸いなことに、1950年代に行われたウラン資源調査の際に石炭も対象とされ、数多くの分析結果が報告されている。それらのデータから、ウラン含量が特に多い石炭は宮城県の大内炭鉱のものと、新潟県の三川・赤谷炭鉱のものであることがわかった。両地域とも炭質頁岩の中に100ppmを超すウランを含む部分があり、特に三川では400ppmを超す部分もある。大内炭鉱については、幸い昔炭鉱で働いていた人を捜すことができ、その人の案内で放射能の高い夾炭層の露頭で石炭を採取することが出来た。

大内炭鉱地域は、東部にジュラ紀相馬層群が、西部と南部に阿武隈花崗岩類が露出し、これらを覆って新第三系（中新統）と第四系が分布する（河野ら, 1969）。第三系の中ほどに夾炭層がある（写真2）。なお大内炭鉱の石炭は分類上は褐炭である。この地域における石炭中へのウランの濃縮機構としては、近くに存在する基盤の花崗岩から地下水によってウランが溶け出し、石炭と接して沈澱したものと考えられている。採取した石炭のオートラ

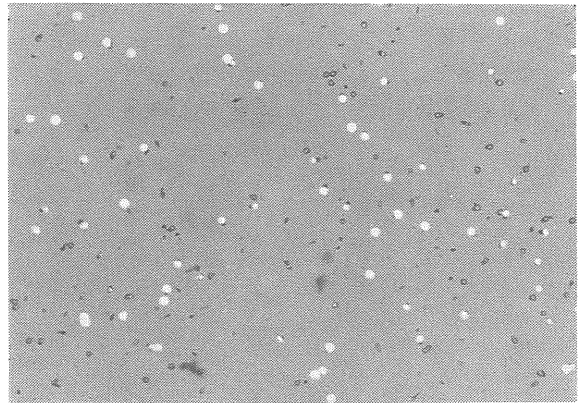


写真3 石炭の研磨面のオートラジオグラフ。α粒子の飛跡を示す白い斑点がほぼ均質に分布している。写真の横の長さは約0.7mm。

ジオグラフをとったところ、α粒子の飛跡を示す点はほぼ均質に分布していることがわかった（写真3）。このことから、ウランはおそらく特別な鉱物（ジルコンなど）だけに濃集しているのではなく、石炭中に細かくかつほぼ均質に含まれているものと思われる。なお、その後の分析の結果、この石炭のウラン含有量は約200ppmであることがわかった。

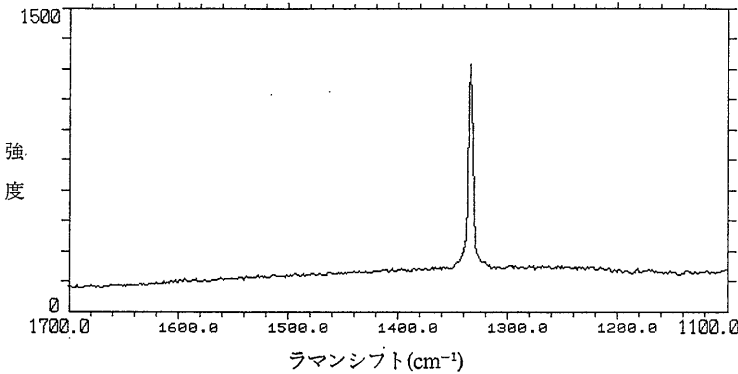
ダイヤモンドさがしのための石炭の処理法は、隕石に対して用いられている方法に従った。ただし石炭の大半は有機炭素であり、これを化学的に処理するのはやっかいなので、まず灰化することによって量を減らし、灰分について化学処理をすることとした。ダイヤモンドは高温では燃えたりグラスファイトに変わったりするので、灰

化の温度はあまり上げないこととし、480℃でオープンの中に一晚放置した。大内炭鉱の石炭の灰分は比較的多く、用いた2試料では20%と28%であった。灰分をまず弗酸と塩酸で分解し、残渣を塩酸に溶かして遠心分離にかけ、沈澱物を硝酸で煮て有機物を分解させる。必要に応じてこの操作を繰り返し、最後は遠心分離により沈澱物をプレパラートの上にとり乾固させる。一部の試料については過塩素酸による分解も行った。これらの処理により灰分1gが最終的に数百μg程度に減少する。この残渣の中身は大半が重鉱物（ジルコン、ルチル等）で、それにグラファイトや未分解の有機物や正体不明の微粒子が混ざる。

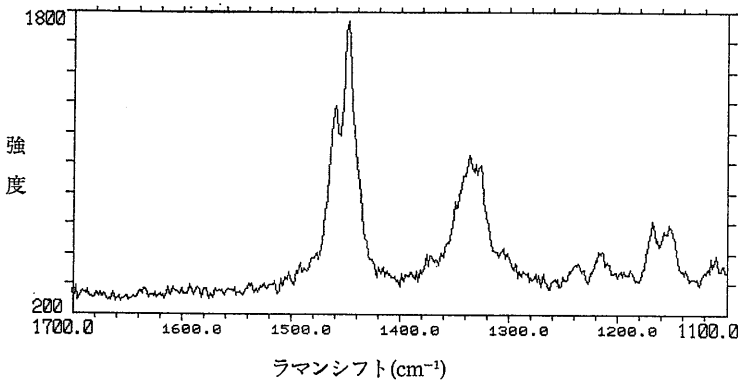
ダイヤモンドを同定するにはX線回折、電子線回折、ラマン分光法などが用いられる。微小ダイヤモンドの同定には後の2つの方法が有効である。特にラマン分光法は試料を特別に処理する必要もなく、また大気中で測定が行えるので、今回のようにあるかないかわからない試料を調べる場合には、最も適した方法といえる。ラマン分光法は、試料に一定の波長の光をあて、ラマン効果によって放出される、元の光とはわずかに波長の異なるラマン散乱光を観測する方法である。最近開発された顕微

レーザーラマン分光法を使えば、ミクロンサイズの微小部分のスペクトルをとることが可能である。そこで東大教養学部の宮本正道さんをお願いして、石炭の残渣をラマン分光にかけてみた。

まず基準となる南ア産の天然ダイヤモンドのラマンスペクトルをとる。天然のダイヤモンドでは 1333cm^{-1} （カイザーまたは波数と呼ぶ）にシャープなピークが一つ出るだけである（第1図）。ダイヤモンドは $1\mu\text{m}$ 以下の小さな粒子でもピークが出るので、ラマン分光の感度の良さに改めておどろいた。次に顕微鏡下で光る物質に片一端からレーザーをあて、ラマンスペクトルをとってみた。石炭中にダイヤモンドがあるとすれば、それは当然ミクロンサイズの小さなものだろうとの予想から、 $1\mu\text{m}$ 以下のものを調べたが全く何も出ない。数μm程度の薄い鉱物ではグラファイトが同定できた。そこで少し大きめのものを調べているうちに、 1330cm^{-1} 付近に幅の広いピークを示すものが出てきた。さらにこの物は 1450cm^{-1} 付近にダブルレット（二重ピーク）をもっていることがわかった（第2図）。ピーク合わせの結果、正確なピーク位置は 1336cm^{-1} であることがわかり、またピークの半値幅は約 38cm^{-1} であった。天然ダイヤモンドの半値幅は小



第1図
天然ダイヤモンドのラマンスペクトル。
 1333cm^{-1} に1つだけピークが出る。



第2図
石炭の残渣中にみつかった奇妙な物質のラマンスペクトル。ダイヤモンドとほぼ同じ位置に幅の広いピークがある。この物質は後に遠沈管（材質ポリメチルペンテン）のかけらであることがわかった。

さく、同条件での測定では 4.8cm^{-1} であった。 1336cm^{-1} のピークはダイヤモンドのピーク 1333cm^{-1} にきわめて近く、この物質は一体なんだと同居者一同色めきたった。この物質は反射光でキラキラとよく光り、いかにも堅そうである。その証拠に強いレーザービームをいくらあてても変化しない。

最初の日はいままでで終わり、その後新しく処理した残渣をもって再び宮本さんを尋ねた。この間にラマン分光の専門家の話として、 1333cm^{-1} 付近にピークが得られるものはダイヤモンド以外はほとんど知られていないこと、 2900cm^{-1} にダブルレットがあればCHの直鎖を示す、などの情報が宮本さんの所に寄せられた。新しく処理をした試料をほぼ半日かけてさがしたが、今度は最初の試料で得られたピークのものが全く出てこない。そこで最初のを再び丹念にさがすうち、奇妙な形をしたかなり大きい物質が、レーザーをどの部分にあててもあの特徴的なピーク(第2図)を示すことがわかった。形は王冠に似て、角の様に見える部分の長さが $40\mu\text{m}$ もある。形はダイヤモンドに似ても似つかないが、これは大変な代物だと胸がはずんだ。ひょっとしたらダイヤモンドになりかかっている、堅くて光る物質かもしれない。しかしその大きさと形から、そう考えるには一抹の不安が残った。調べていくうちに同じピークを示すものが出てきた。形はそれぞれ違うが、光り方は確かに皆似ている。とにかくこの奇妙な物質を詳しく追求する必要があるという事になった。

無機材質研究所の気相合成法の専門家にもこの奇妙な物質とラマンスペクトルを見もらったが、最後のきめ手はX線回折であろうということであった。そこで鉱物資源部の金沢康夫さんをお願いして、単結晶X線回折をとっていただくことにした。金沢さんの高等技術で例の物を針先にとり、丸1日、2日とX線を照射してみたが、スポットもリングも出なかった。結局、この物質はダイヤモンドではない、あるいはもしダイヤモンドがあっても極微量か、極微小なためであろうということになった。

先ほど一抹の不安が残るといったが、その中には使用した器具からのコンタミのことも当然頭の中にあっただ。そこでダイヤモンドカッターの刃についているダイヤ、プラスチック様遠沈管などを集めて念のためラマンスペクトルをとってみることにした。さらに何枚かの新しく処理した試料をたずさえて、また宮本さんをわずらわすことになった。新しい試料からはやはりいくら調べても出てこない。あきらめて材料試験に入った。カッターの刃のダイヤモンドは第1図と同じ見事なピークを示した。そして遠沈管のかけらをあたったところ、あっとおどろくことに第2図と全く同じピークが出るのではない

か、かくして石炭中のダイヤモンドさがしは、あつけない幕切れとなってしまった。

その後の調べで、このプラスチック様の遠沈管はイタリアカルテル社製の耐熱性硬化プラスチックで、ポリメチルペンテンという材質であることが分かった。これにはCH直鎖があり 2900cm^{-1} や 1450cm^{-1} にダブルレットが出ることもうなずける。レーザービームをあてても変化しなかったのは、透明なために光が透過あるいは反射し、熱が蓄積しにくいことと、耐熱性であるためと考えられる。実は変化しないということのために、この物質が犯人とは初めのうちは疑わなかった訳であるが、もう少し早くテストをしておけば大さわぎをしなくて済み、多くの方に迷惑をかけなくてすんだ。それから、最初の試料にしか出なかったのも、その後はこの遠沈管の代わりにガラス製のものを使用したためである。しかしながら、この物質は 1330cm^{-1} 付近にピークをもつという点で、ダイヤモンドの研究者にとってはきわめて興味のある物質らしく、材料研究のきっかけを作ったことは事実である。

ところで、肝心の石炭中のダイヤモンドさがしについては、ここであきらめるには早すぎる。何しろラマン分光を始めてまだわずかしかたっていない。今再び挑戦のための戦術を練っているところである。石炭の処理については、もっと強い酸を使って鉱物や有機物を徹底的に分解してしまうのが一番よさそうである。一方、ダイヤモンド成長にはウランの含有量やタイムスケールが関係している可能性がある。ただし、ソ連では漸新世の試料からもダイヤモンドが発見されており、中新世の日本の石炭に望みがない訳ではない。それと、ソ連で発見された石炭中のダイヤモンドをぜひ手にとって見てみたいものであり、今その入手方法をさがっている。

夢物語もぼつぼつおしまいにしたいが、つい先日、アメリカワイオミング州の石炭から、まぎれもないダイヤモンドが発見されたという情報を得た(Finkelman and Brown, 1989)。写真によればこれは 0.1mm に達する立派な結晶で、砕屑性のものとされている(写真4)。この近くでキンバライトが発見されるであろうか。やはり石炭中のダイヤモンドさがしの夢は、どうもこれで見納めということになりそうにもない。

この数ヶ月間に多くの方からはげまし、協力、助言をいただいた。この仕事のきっかけを作ってくださいしたのは東大理学部の小嶋 稔氏である。今後もきっと私をはげまして下さるであろう。試料採取と試料調製には地

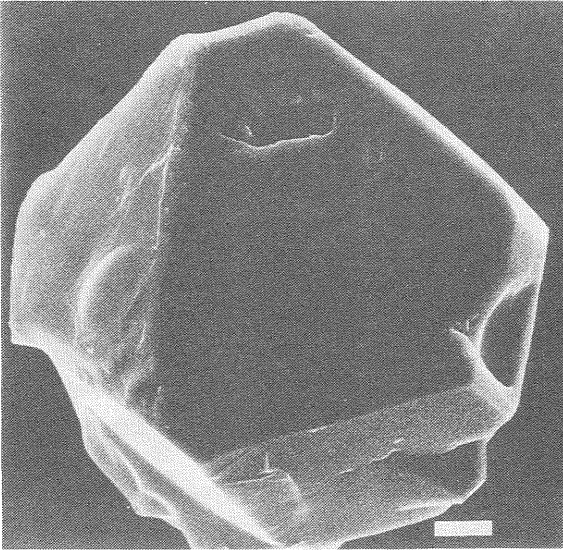


写真4 米国ワイオミング州の石炭で発見されたダイヤモンド (Finkelman and Brawn, 1989). 白いバーは10 μ m.

殻化学部の上岡 晃氏の協力を得た。大内炭鉱付近の案内は阿部 拓氏にいただいた。ダイヤモンド同定のきめ手となるラマン分光分析は東大教養学部宮本正道氏に全面的にお世話になった。そして単結晶X線回折については鉱物資源部の金沢康夫氏、オートラジオグラフについては環境地質部の加藤 完氏の協力を得た。さらに、無機材質研究所佐藤洋一郎氏、神田久生氏、米国地質調査所佐藤元昭氏、国際協力室遠藤祐二氏からダイヤ

モンドに関して貴重な情報、資料を提供していただいた。記してこれらの方々に感謝の意を表したい。

文 献

Dubinshuk, V. T., Kochenov, A. V., Penkov, V.F., Sidorenko, G. A. and Uspenskii, V. A. (1976): New formations in organic matter of sedimentary rocks under radioactive radiation. Dokl. Acad. Nauk USSR, **231**, 973-976.

Ergun, S., Donaldson, W.F. and Breger, I. A. (1960): Some physical and chemical properties of vitrains associated with uranium. Fuel, **39**, 71-77.

Eversole, W. G. (1962): US Patent 3030187 and 3030188.

Finkelman, R. B. and Brown, R. D., Jr. (1989): Mineral resource and geochemical exploration potential of coal that has anomalous metal concentrations. U. S. G. S. Circular 1035, 18-19.

Kaminskii, F. V. (1987): Genesis of diamond-carbonado polycrystalline aggregates. Dokl. Acad. Nauk USSR, **294**, 439-440.

河野迪也・曾我部正敏・鈴木泰輔・尾上 亨 (1969): 宮城県伊具郡大内地域の含ウラン層. 地調報告, no. 232, 641-658.

小嶋 稔・座主繁男・戸村健児 (1990): 石炭からダイヤモンド生成の可能性: カルボナドの起源. 日本地球化学会年会講演要旨集, 158.

SHIBATA Ken (1991): Searching for diamond in coal—unfinished fantasy.

<受付: 1990年11月8日>