

山梨県竹森鉱山産水晶の物性について

On the physical properties of quartz crystal produced from the Takemori Mine in Yamanashi Prefecture

福地 龍郎 天野 紗来
FUKUCHI Tatsuro AMANO Sara

山梨県竹森鉱山産水晶の物性について

On the physical properties of quartz crystal produced from the Takemori Mine in Yamanashi Prefecture

福地 龍郎[†] 天野 紗来^{*}
FUKUCHI Tatsuro AMANO Sara

Keywords : 竹森鉱山, ススキ入り水晶, 旋光性, エアリースパイラル, 右水晶, 左水晶, E'中心, NBOHC

要旨 : 山梨県甲州市の竹森鉱山に産出する水晶ポイント試料を使用して, 水晶内部の針状含有鉱物である「ススキ」を有する水晶と有しない水晶のエアリースパイラルを観察し, 旋光性の違い(右水晶又は左水晶)について調べた。その結果, 右水晶(右旋性水晶)では, 「ススキ」の存在は水晶の成長にほとんど影響を与えていないのに対して, 左水晶(左旋性水晶)では, ススキ入りの割合がススキ無しの割合よりも約20%低く, 「ススキ」の存在が左水晶の成長を阻害している可能性があることが判明した。XRD分析及びESR分析を行った結果では, 石英のXRDピークと石英固有の格子欠陥であるE'中心及びNBOHCには右水晶と左水晶で特に大きな違いは認められなかった。肉眼観察と実体及び偏光顕微鏡観察によると, 竹森水晶の「ススキ」は, 多くがc軸に対して斜交していることから, 水晶成長の単なる核ではなかったと考えられるが, 「ススキ」が水晶の旋光性に与えるメカニズムについては現時点では不明である。

1. はじめに

竹森鉱山(山梨県甲州市塩山竹森)は, 大菩薩嶺の西南西方約8km, 笛吹川水系の重川及びその支流である竹森川に挟まれた小倉山(954.8m)の西麓に位置している(図1及び2)。竹森鉱山の入り口に安置されている玉諸神社の社伝によると, 「延長5年(927年)延喜式神名帳に登録され, 御神体は水晶の玉石で, 高さ7尺余, 上6角, 大きき6尺8寸余りあり, …」とあり, ご神体が水晶であることが記載されている(現在は盗難により存在しない)(磯貝監修, 1995)。また, 竹森鉱山周辺に分布している重郎原遺跡(甲州市塩山中萩原)や乙木田遺跡(甲州市塩山竹森)では, 約5000~3000年前の縄文時代の住居跡から水晶の石鏃(石製のやじり)が発見されており, 山梨県内における水晶加工の始まりと考えられている(山梨県教育委員会, 1972; 十菱, 1990)。

竹森鉱山が分布する地域は地質学的には四万十帯に相当し, 四万十帯を構成する小仏層群の砂岩あるいは砂岩泥岩互層が甲府花崗岩体の内の徳和型花崗閃緑岩による接触変成作用を受けて, 幅1kmに亘ってホルンフェルス化しており, ホルンフェルス中には所々に石英脈が分布している(角田・他, 2004)。石英脈の周囲にはレンズ状の砂岩層が分布しており, 砂岩層の外側は泥質ホルンフェルスで構成されるため, 石英脈が選択的に砂岩層に貫入したことが示唆される。小倉山西麓の標高650-730mに掛けては, 水晶の採掘坑跡とズリが分布しており, 現在でも水晶ポイント(同じ基盤から水晶が群生している水晶クラスターから切り離された単一の結晶からなる水晶)を採取することができる。

竹森鉱山産水晶(竹森水晶)に関する研究としては, 角田・他(2004)による, 水晶の色や形態, 含有鉱物の種類による分類の他, 晶洞に見られる水晶周辺鉱物の化学分析などが知られている。それ

[†] 山梨大学大学院総合研究部教育学域 ^{*} 山梨大学教育学部科学教育コース



図1 山梨県甲州市塩山竹森に位置する竹森鉦山の位置図 (Google Earth 使用)



図2 竹森鉦山周辺の地形図 (カシミール3D 及び国土地理院発行25,000分の1地形図使用)
★印は竹森水晶ポイントの採取地点を表す。

らによると、竹森水晶の特徴としては、色は透明であり、「ススキ」と呼ばれる針状の結晶が入ったススキ入り水晶が多く見られる。「ススキ」を構成する針状の鉱物は主に電気石であり、その他、緑泥石やチタン酸化物の場合もある（角田・他，2004）。また、水晶の成長が一旦止まりその後再び成長を始めることで形成される成長線が水晶内部の幻影の山のように見えるファントムと呼ばれる水晶（幻影水晶）が特徴的に産出する。これまで、角田・他（2004）による形態的な分類以外には、竹森水晶の物性に関する研究は見当たらず、ススキ入り水晶の成因なども含めて、不明な点が多く存在する。そこで本研究では、竹森鉱山で採取される水晶ポイント試料を使用して、「ススキ」を含有する水晶と含有しない水晶の旋光性の違い（右水晶又は左水晶）について調べて見た。また、XRD（X線回折）分析及びESR（電子スピン共鳴）分析を実施して、旋光性の違いによる含有鉱物の違いや結晶中に存在する格子欠陥の違いについて調べたので、併せて結果について報告する。

II. ポイントプリズムによるエアリースパイラルの観察

竹森鉱山のズリから採取した水晶ポイント試料は、全部で1496個であった。採取した試料は、超音波洗浄器を使用して純水中で表面の汚れを除去した後、WAKO製特級塩酸（35～37% HCl ）中に約6ヶ月間浸して表面の洗浄を行った。洗浄後の水晶ポイント試料については、肉眼及び実体顕微鏡に加えて反射及び偏光顕微鏡を用いて、水晶の色や外形、包有物（inclusion）の観察を行い、針状の結晶（いわゆる「ススキ」）を含有しているか否か、針状結晶以外の包有物を含有しているか否かにより、主に①ススキ入り水晶、②その他の包有物入り水晶、③ススキ無し水晶の3種類に分類した（図3～5）。本研究では、包有物が針状結晶の場合に限り「ススキ」と称し、それ以外の形状をしたものはその他の包有物に分類した（図3及び4）。なお、肉眼及び実体顕微鏡観察で「ススキ」やその他の包有物が観察されない場合にはススキ無しに分類したが、偏光顕微鏡観察では微小な結晶が観察できる場合がある（図5d）。分類の結果、ススキ入り水晶の存在率は全体の48.37%であり、今回採取した竹森水晶ポイントのほぼ半数がススキ入り水晶であることが判明した（図6）。

実体及び偏光顕微鏡観察によると、水晶ポイント中に含まれる包有物は、赤褐色～黄褐色の針状の結晶の他、黒色あるいは黄褐色～緑色の包有物などであることが分かる（図3及び4）。また、全ての水晶表面にはc軸に対して垂直方向に成長線が確認される（図3b、4b、5b）が、「ススキ」はc軸に対して平行ではなく斜交しており、水晶試料によっては規則性を持たない乱雑な方向を向いていることが明らかになった（図3c及び3d）。このことは、「ススキ」が水晶成長の単なる核ではなかったことを意味している。

次に、3種類に分類した水晶ポイントの内、①ススキ入り水晶と③ススキ無し水晶について、ポイントプリズムを用いてエアリースパイラルを観察し（大場・大橋，2009）、右水晶と左水晶に分類した（図7）。エアリースパイラルを観察するためのポイントプリズムは、大場・向井（2014）を参考にして、三角プリズムと直線偏光板及び円偏光板を組み合わせて作成した（図8）。エアリースパイラルの観察は、水晶ポイントのc軸に対して垂直にハーフカットして行うが、カット面が曇ってエアリースパイラルの観察ができない場合には、ハーフカットした水晶ポイントを水の入ったシャーレに入れて、上下を直線及び円偏光板で挟んでエアリースパイラルを観察した（図9）。なお、今回竹森鉱山から採取した水晶ポイント1496個の内、ポイントプリズム及びシャーレを用いて観察可能だった水晶ポイントは144個であった。それらについて旋光性を調べた結果、右水晶は50.69%、左水晶は49.38%であり、右水晶と左水晶の割合は殆ど変わらないことが判明した（図10）。次に、右水晶と左水晶に分類した水晶ポイントの内、ススキ入り水晶の割合を調べた結果、右水晶の内ススキ入り水晶の割合は49.32%であるのに対して、左水晶の内ススキ入り水晶の割合は39.44%であり、右水晶よりも左水晶の方がススキ入り水晶の割合が約10%低いことが明らかになった（図11）。

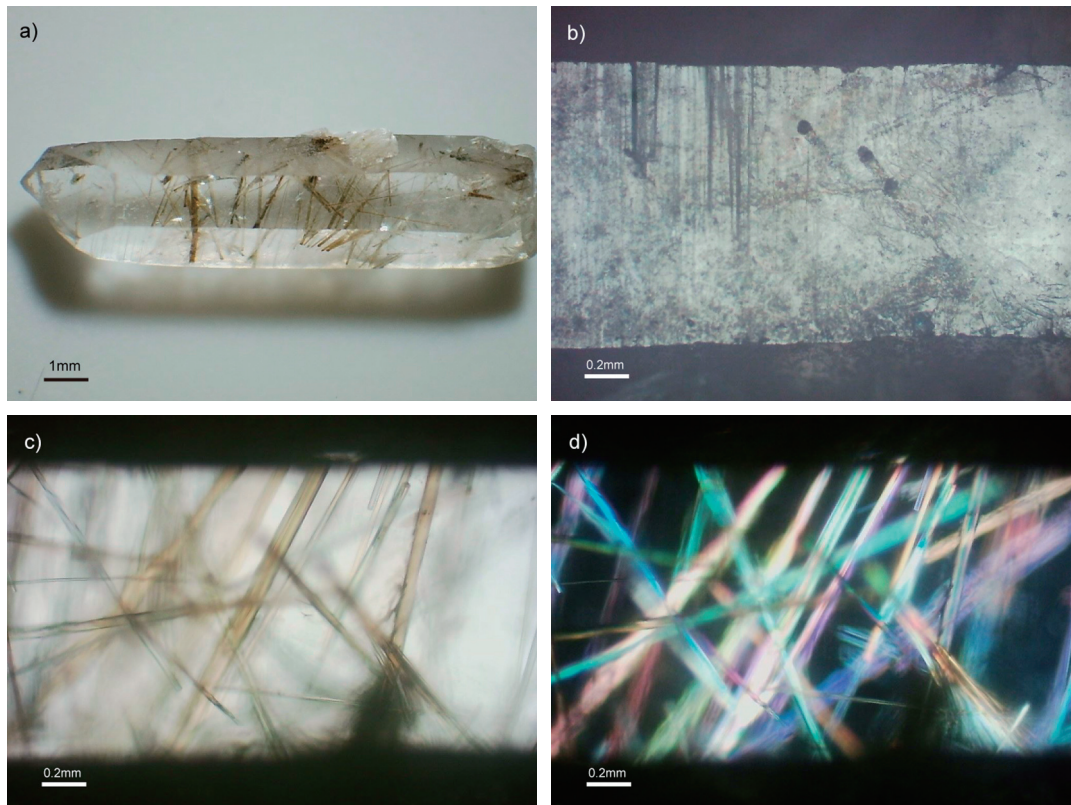


図3 ススキ入り水晶ポイントの各種顕微鏡写真 a) 実体顕微鏡, b) 反射顕微鏡, c) 偏光顕微鏡 (オープンニコル), d) 偏光顕微鏡 (クロスニコル) いずれの写真でも水晶のc軸は写真の水平方向を向いている。

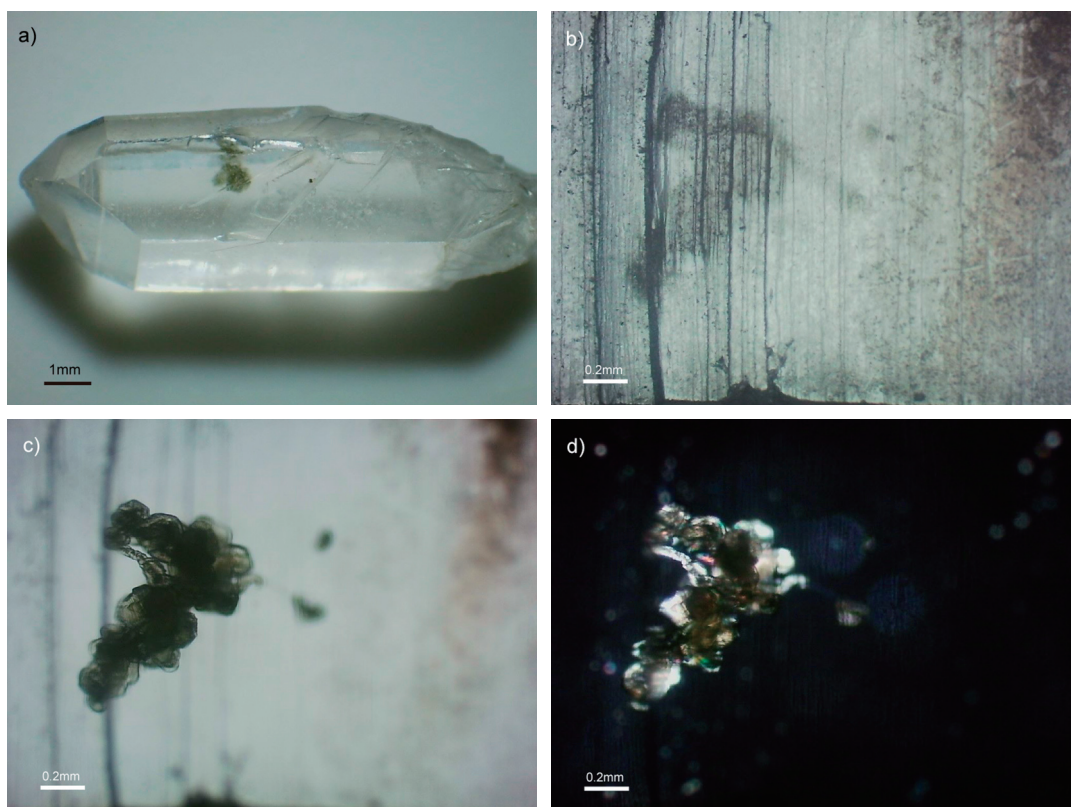


図4 その他の包有物入り水晶ポイントの各種顕微鏡写真 a) 実体顕微鏡, b) 反射顕微鏡, c) 偏光顕微鏡 (オープンニコル), d) 偏光顕微鏡 (クロスニコル) いずれの写真でも水晶のc軸は写真の水平方向を向いている。

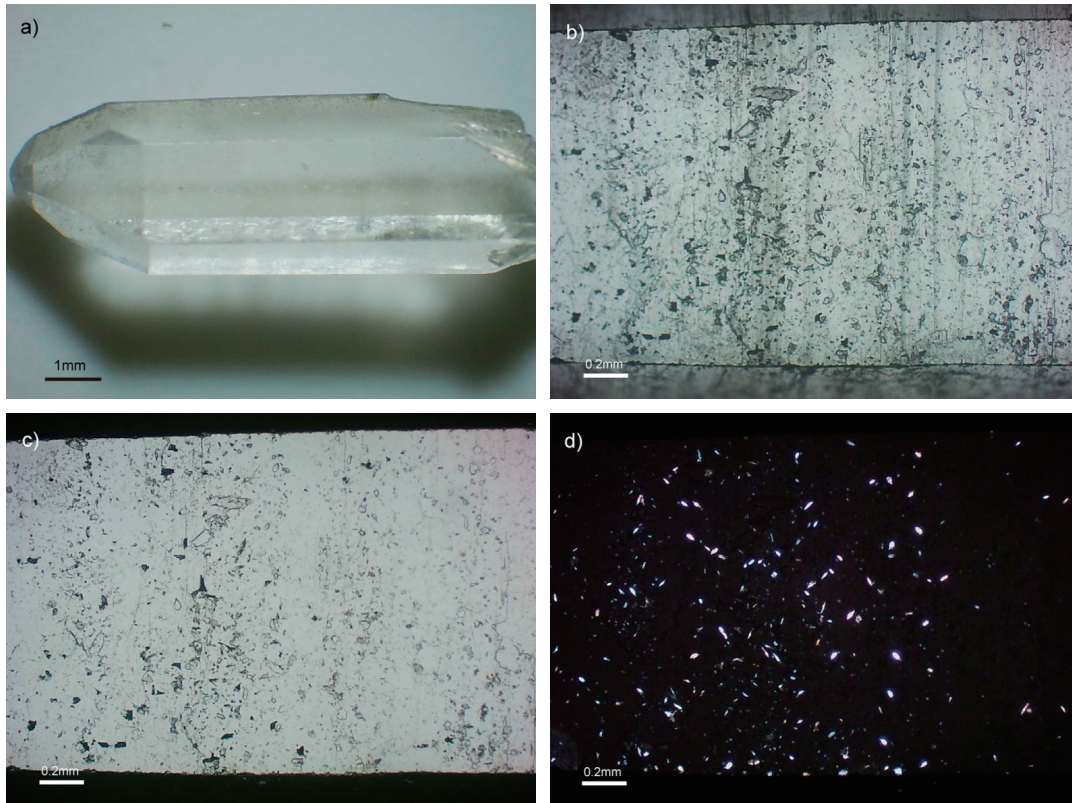


図5 ススキ無し水晶ポイントの各種顕微鏡写真 a) 実体顕微鏡, b) 反射顕微鏡, c) 偏光顕微鏡 (オープンニコル), d) 偏光顕微鏡 (クロスニコル) いずれの写真でも水晶のc軸は写真の水平方向を向いている。

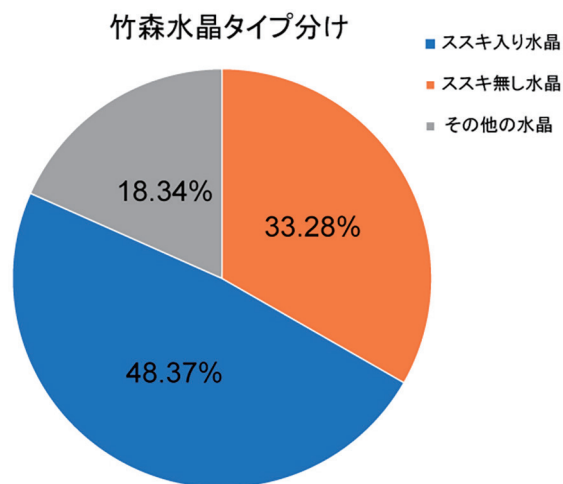


図6 竹森水晶ポイントの分類結果

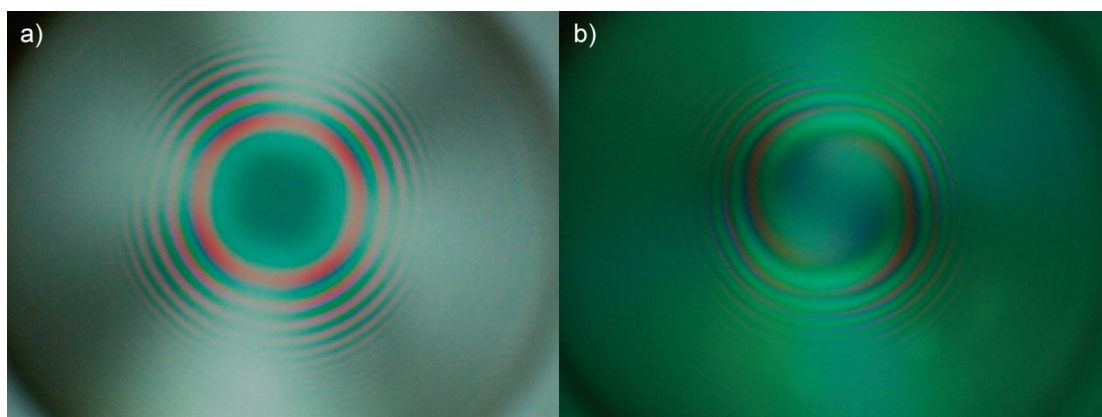


図7 偏光板を組み合わせる水晶玉で観察される conoscope 像 a) 直線偏光板を2枚重ねた時に得られる conoscope 像, b) 直線偏光板と円偏光板を重ねた時に得られる conoscope 像 (エアリースパイラルが左巻きを示していることから右水晶であることが分かる)



図8 三角プリズムと直線偏光板及び円偏光板を用いて作成したポイントプリズム

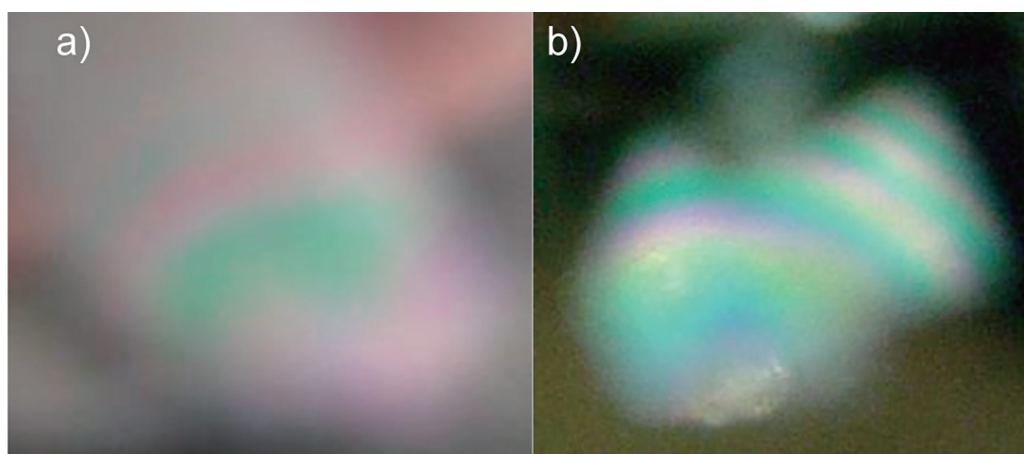


図9 作成したポイントプリズムを用いて観察されるエアリースパイラル a) 左水晶, b) 右水晶

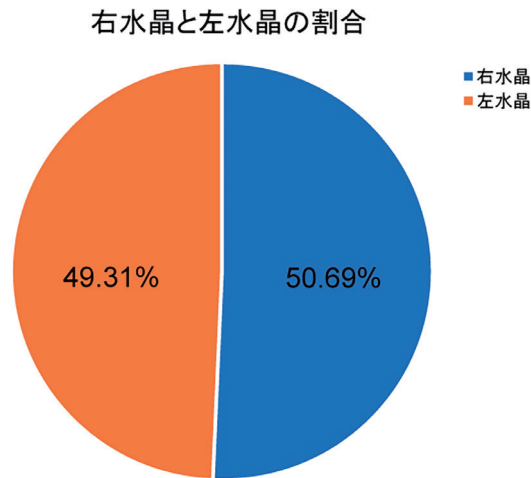


図 10 竹森水晶ポイントのエアリースパイラル観察から得られた右水晶と左水晶の割合

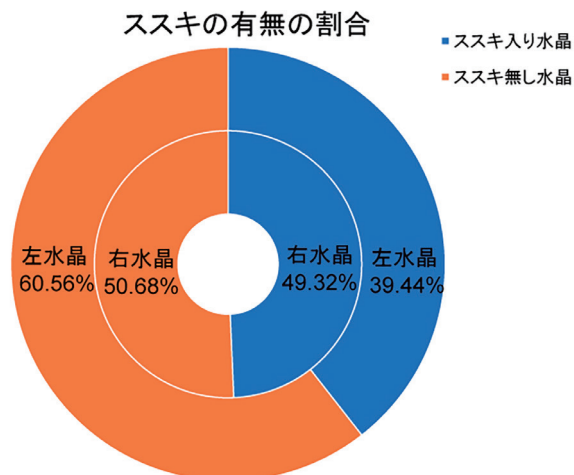


図 11 竹森水晶ポイント右水晶及び左水晶の内のススキ入り水晶とススキ無し水晶の割合

Ⅲ. XRD (X線回折) 分析

右水晶と左水晶に分類した竹森水晶ポイントの構成鉱物の違いを調べるために、粉末XRD回折分析を実施した。XRD分析は、各水晶ポイント試料を乳鉢により粉末にすり潰して、山梨大学機器分析センターのRigaku製全自動多目的X線回折装置SmartLabを使用して行った。測定条件は以下の通りである。ターゲット：Cu，電圧及び電流：40kV 30mA，ゴニオメータ：Rigaku SmartLab (Inplane)，検出器：D/teX Ultra，掃引速度：2°/min.，掃引幅：0.02°。

竹森水晶ポイントの内、ススキ入りの右水晶及び左水晶から検出されるXRDチャートを見ると、右水晶と左水晶で石英のXRDピークに特に違いは認められなかった。石英以外では、電気石のXRDピークがそれぞれ検出された(図12)。電気石は固溶体を形成して多くの種類が存在するが、XRDピークの2θの値(d値)が重なるため、詳しい種類までは確定できなかった。角田・他(2004)は、EPMAによる元素マッピングの結果から「ススキ」はMg成分が多くFeを含むドラバイトであると報告している。一方、竹森水晶ポイントのススキ無しの右水晶及び左水晶から検出されるXRDチャートでは、電気石のXRDピークは検出されなかったが、ススキ入り水晶と同様に右水晶と左水晶で石英のXRD

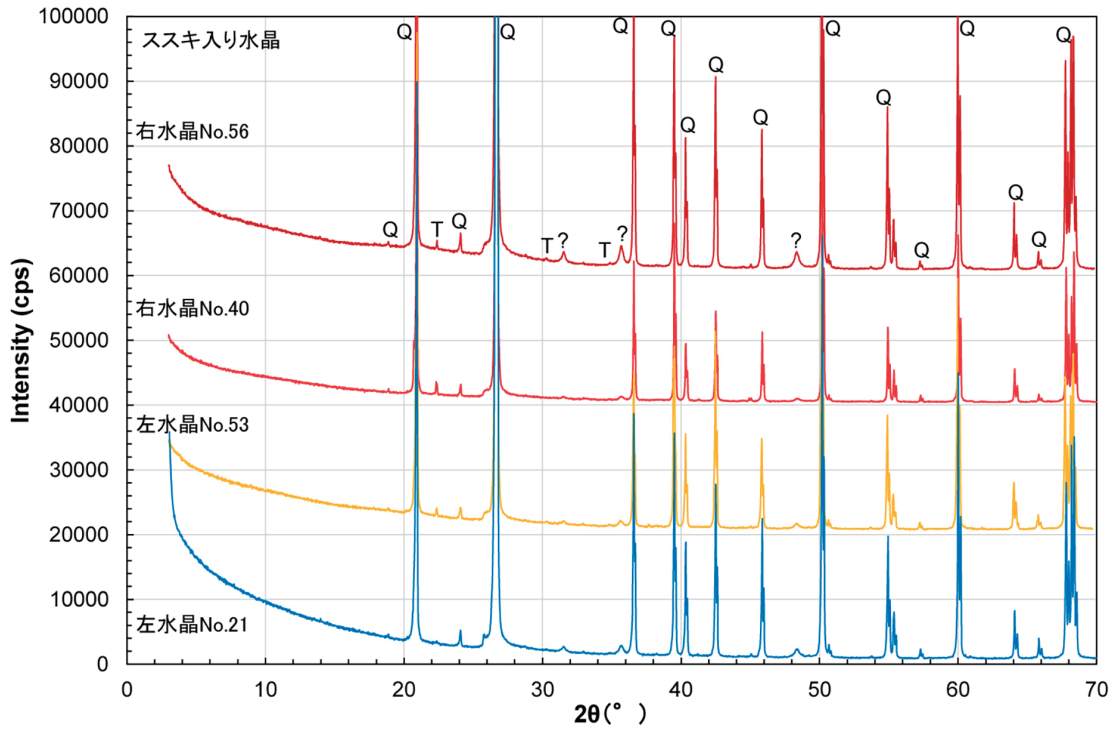


図12 竹森水晶ポイントのススキ入り水晶から検出される XRD チャート Q：石英, T：电气石

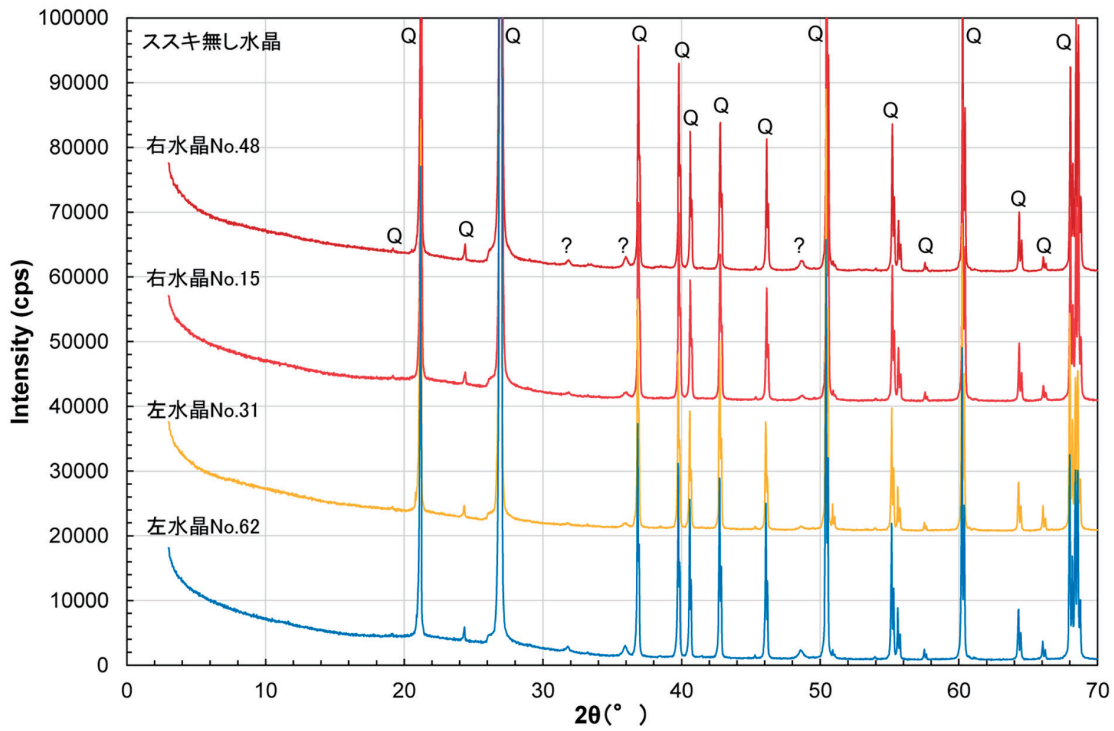


図13 竹森水晶ポイントのススキ無し水晶から検出される XRD Q：石英, T：电气石

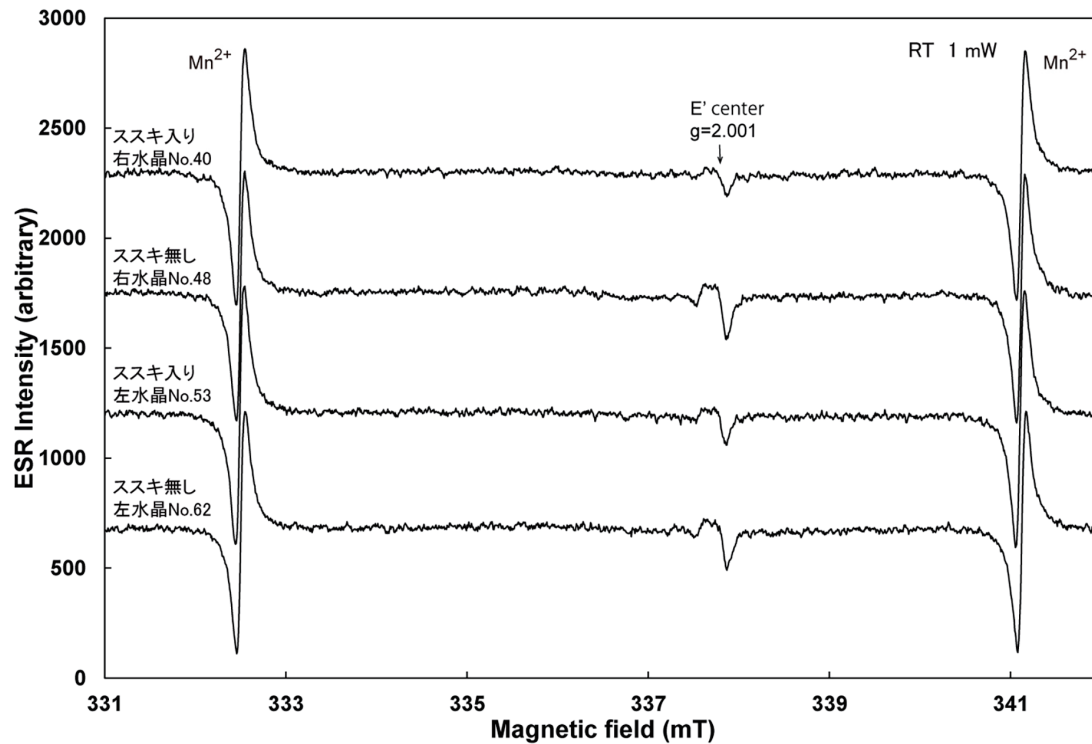


図 14 竹森水晶ポイントのスキ入り及びスキ無し水晶から室温で検出される ESR スペクトル (室温, 1mW)

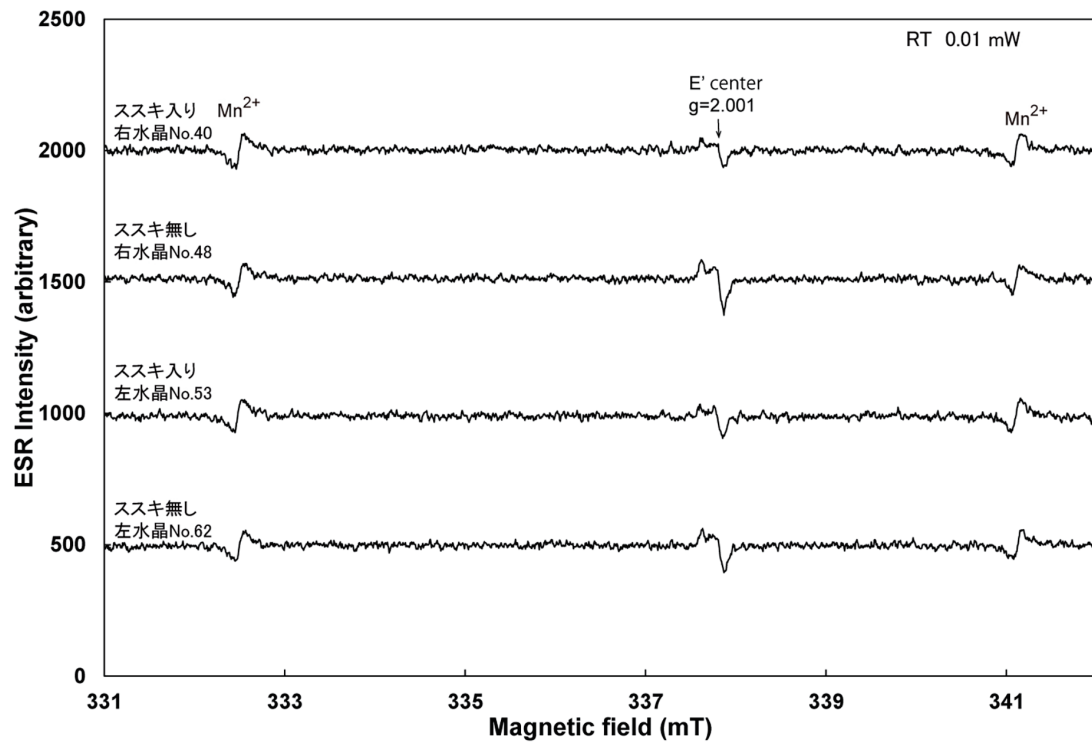


図 15 竹森水晶ポイントのスキ入り及びスキ無し水晶から室温で検出される ESR スペクトル (室温, 0.01mW)

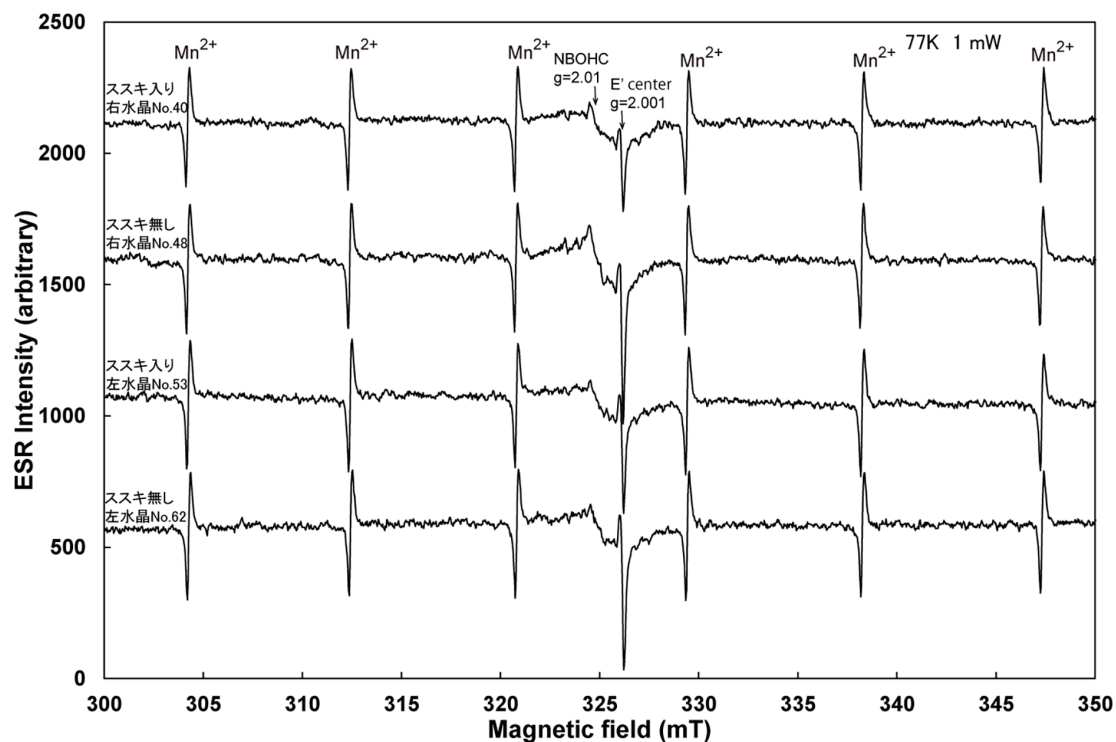


図 16 竹森水晶ポイントのススキ入り及びススキ無し水晶から低温で検出される ESR スペクトル (77K, 1mW)

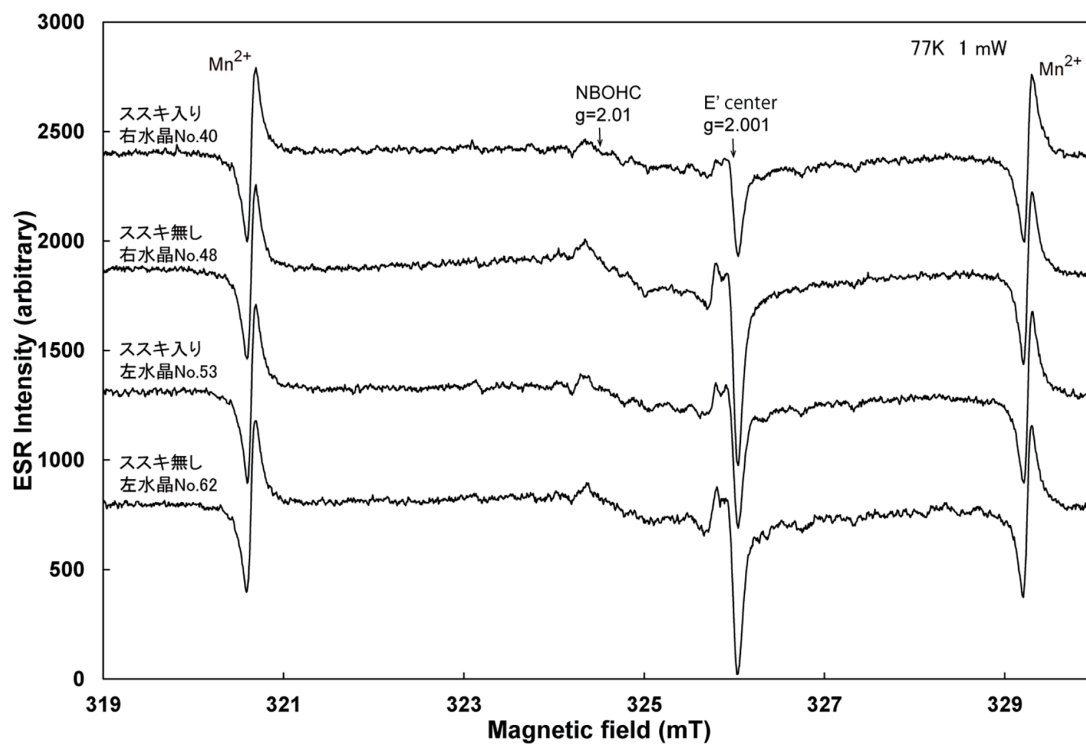


図 17 竹森水晶ポイントのススキ入り及びススキ無し水晶から低温で検出される ESR スペクトル (77K, 1mW)

ピークに特に違いは認められなかった(図13)。なお、ススキ入り水晶とススキ無し水晶の両方とも、 2θ が 31.5° 付近と 35.7° 付近、 48.4° 付近に線幅の広い謎のXRDピーク(図12及び13中の?マーク)が検出されたが、鉱物の同定までには至らなかった。XRDピークの線幅が広いことから含水鉱物である可能性があり、ススキ入り及びススキ無し水晶共に水晶内部の包有物として存在していると考えらる。

IV. ESR(電子スピン共鳴)分析

右水晶及び左水晶に分類した竹森水晶ポイントの格子欠陥の違いを調べるために、ESR分析を実施した。ESR測定には、山梨大学大学院総合研究部教育学域科学教育講座福地研究室の日本電子製電子スピン共鳴装置(JEOL RE3X)を使用した。測定条件は以下の通りである。測定温度:RT(室温)又は低温(77K)、マイクロ波周波数:9.44 GHz、マイクロ波出力1 mW又は0.01mW、変調磁場:100 kHz、0.05 mT、応答時間:0.3 s、磁場掃引速度:8 min./scan、コンピュータ積算回数3回。

竹森水晶ポイントのススキ入り及びススキ無し水晶のそれぞれ右水晶及び左水晶から室温(RT:20°C)で検出されるESRスペクトルを見ると、マイクロ波出力1 mW及び0.01mWで石英の酸素空孔中心(E'中心)の信号が検出された(図14及び15)。E'中心は、石英を擦り潰す時に SiO_4 のSiとOの間の結合が切れることにより形成される(福地, 2004)が、今回の測定では、ススキ入り水晶とススキ無し水晶で信号強度に多少の変動は見られるが、それ以外に特に顕著な違いは認められなかった。また、右水晶と左水晶でESRスペクトルやE'中心の信号自体に違いは認められず、右水晶と左水晶でE'中心の形成に与える影響は見られないことが判明した。

一方、竹森水晶ポイントのススキ入り及びススキ無し水晶のそれぞれ右水晶及び左水晶から低温(77K)で検出されるESRスペクトルを見ると、石英の酸素空孔中心(E'中心)の他に、NBOHC(non-bridging oxygen hole center)の信号が検出された(図16及び17)。NBOHCは、石英のSi-O-Si結合が剪断応力により剪断されることで生成される信号であり(大矢・山内, 1989)、低温測定でのみ検出される。通常、天然の石英試料の場合には、NBOHCが検出される場所に石英中の不純物起源のAl中心(石英のSiイオンがAlイオンと置換して、正孔を捕獲することにより生成する格子欠陥中心)の巨大な超微細構造(hyperfine structure)がオーバーラップしているため、NBOHCの存在を確認することはできないが、竹森水晶の場合にはAl中心が検出されないためにNBOHCの存在を確認することができた(福地, 2004)。Al中心と同様に、天然石英試料から検出されるTi中心(石英のSiイオンがTiイオンと置換して、電子を捕獲することにより生成する格子欠陥中心)の信号も竹森水晶からは検出されていない(福地, 2004)。天然放射線照射により信号強度が規則的に増大する石英のAl中心及びTi中心は年代測定に利用されているが、中期中新世に徳和型花崗閃緑岩の貫入により生成されたと考えられる竹森水晶からAl中心及びTi中心が検出されないことは非常に興味深い現象と言える。

低温測定で検出されるNBOHCについては、今回の測定ではススキ入り水晶とススキ無し水晶で信号強度に違いが見られるが、それ以外には特に顕著な違いは認められなかった。また、右水晶と左水晶でESRスペクトルやNBOHCの信号自体に違いは認められず、E'中心と同様に、右水晶と左水晶でNBOHCの形成に与える影響は見られないことが明らかとなった。

V. 考察及びまとめ

竹森鉱山から採取した水晶ポイント試料1496個の内、ポイントプリズム及びシャーレを用いて観察可能だった試料144個の旋光性について調べた結果、右水晶と左水晶の割合は、右水晶が50.69%、左水晶が49.31%であり、ほぼ同じ割合であることから、水晶ポイント試料は統計的に適正に採取されたと考えられる。その上で、右水晶と左水晶に分類した水晶ポイントの内、ススキ入り水晶の割合を調

べた結果、右水晶ではススキ入り水晶の割合は49.32%であるのに対して、左水晶ではススキ入り水晶の割合は39.44%であった。右水晶（右旋性水晶）では、ススキ入りとススキ無しの割合がほぼ同数であるので、「ススキ」の存在は水晶がc軸に対して左巻き螺旋を形成して成長する際にほとんど影響を与えていないことを意味している。これに対して、左水晶（左旋性水晶）では、ススキ入りの割合がススキ無しの割合よりも約20%低いので、「ススキ」の存在は水晶がc軸に対して右巻き螺旋を形成して成長することを阻害している可能性があることを意味している。ここで、右水晶（右旋性水晶）は左巻き螺旋を形成して成長し、左水晶（左旋性水晶）は右巻き螺旋を形成して成長することに注意する必要がある。

今回得られた竹森水晶の旋光性に関する測定結果は、「ススキ」の存在が竹森水晶の成長に何らかの影響を及ぼしている可能性があることを示唆している。一方、XRD分析及びESR分析を行った結果では、石英のXRDピークや石英酸素空孔中心であるE'中心及びSi-O-Si結合の剪断で形成されるNBOHCに対して、「ススキ」の有無や旋光性の違いが影響を与えている証拠は得られなかった。肉眼及び各種顕微鏡観察（図3）では、竹森水晶の「ススキ」は、多くの場合、c軸に対して平行ではなく斜交しており、水晶が成長する際の単なる核ではなかったことは明らかであるが、その「ススキ」が水晶の旋光性に影響を与えているとすれば、そのメカニズムは一体どういうものなのか？この謎を解明するためには、今後更に多くの水晶ポイントの旋光性と物性を調べる必要がある。

謝辞

本研究で実施した水晶の旋光性の測定は、著者の一人である天野紗来が令和4年度山梨大学教育学部卒業研究として行ったものである。本研究では山梨大学教育学部の元学生である遠藤大都氏が採取した竹森水晶ポイント試料の一部を使用した。また、竹森鉱山の所有者である雨宮真司氏には、竹森鉱山への入山と水晶試料の採取を許可して頂いた。以上の方々に感謝の意を表す。本研究を実施するに当たり、日本学術振興会科学研究費基盤研究(c)一般(課題番号17K01326)の一部を使用した。

引用文献

- 福地龍郎(2004) ESR法による断層活動年代測定—その原理と実践—。深田研ライブラリー, No.63, 45pp.
- 磯貝正義監修(1995) 山梨県の地名(日本歴史地名体系)。平凡社, 東京, 859pp.
- 十菱駿武(1990) 水晶の考古学的研究(1): 乙木田遺跡の水晶石器加工址を中心に。山梨学院大学一般教育学論集, 第12号, p.57-62.
- 大場茂・大橋淳史(2009) 右水晶と左水晶の区別。慶応義塾大学日吉紀要, 自然科学, No.46, p.13-41.
- 大場茂・向井知大(2014) 水晶ポイントのエアリースパイラルの観察。慶応義塾大学日吉紀要, 自然科学, No.55, p.21-37.
- 大矢博昭・山内淳(1989) 電子スピン共鳴。講談社サイエンティフィック, 東京, 289pp.
- 角田謙朗・高橋泰・今井裕之(2004) 山梨県竹森産水晶の産状。山梨大学教育人間科学部紀要, Vol.6, No.1, p.9-18.
- 山梨県教育委員会(1972) 重郎原遺跡。山梨県教育委員会発行, 77pp.

On the physical properties of quartz crystal produced from the Takemori Mine in Yamanashi PrefectureTatsuro FUKUCHI[#], Sara AMANO^{*}[#]Department of Education, Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi^{*}Department of Science Education, Faculty of Education, University of Yamanashi**Abstract**

Using quartz crystal points collected from the Takemori Mine in Koshu City, Yamanashi Prefecture, we observed the Airy's spirals of the quartz crystal points with and without inclusion acicular minerals so-called "susuki" inside the quartz, and investigated the difference in optical rotatory power (right-handed quartz or left-handed quartz). The results showed that in right-handed quartz (dextrorotatory quartz), the presence of "susuki" had little influence on the crystal growth, whereas in left-handed quartz (levorotatory quartz), the proportion of susuki-included quartz, that is, sagenitic quartz was about 20% lower than that of susuki-free quartz, suggesting that the presence of "susuki" might inhibit the growth of left-handed quartz. X-ray diffraction (XRD) analysis and electron spin resonance (ESR) analysis revealed that there were no significant differences between right-handed and left-handed quartz in terms of the XRD peaks of quartz and the intrinsic lattice defect centers of quartz such as the E' center and NBOHC. Although macroscopic observation and optical and polarizing microscopy show that the "susuki" in Takemori quartz usually intersects with the c-axis, indicating that the "susuki" was not just a simple crystal nucleus, the mechanism by which "susuki" affects the optical rotatory power of Takemori quartz remains unclear at this point.

Keywords : Takemori Mine, sagenitic quartz, optical rotatory power, Airy's spiral, right-handed quartz, left-handed quartz, E' center, NBOHC