

分光分析法によるエメラルドの充填状態の解析

宮川和博・林善永・有泉直子・高橋泰*1・笠原茂樹*2・小泉一人*2・中込健*3

Analysis of the State of Filling of the Emerald by Spectroscopy

Kazuhiro MIYAGAWA, Zenei HAYASHI, Naoko ARIIZUMI, Yasushi TAKAHASHI*1,
Shigeki KASAHARA*2, Kazuto KOIZUMI*2 and Takeshi NAKAGOMI*3

要 約

顕微ラマン分光装置によるマッピング分析をはじめとする分光分析法を用いて、エメラルドにおける充填処理剤の種類および分布状況を視覚的に解り易く表示する方法について検討した。充填できる可能性のあるオイルや樹脂について、ラマン分光分析を行った結果、 1600cm^{-1} 付近、 3000cm^{-1} 付近にそれぞれ特徴的なピークが得られたため充填剤の判別に有効であることが確認できた。また本方法による実際のエメラルドへの適用を検討したところ、充填剤の分布状況が確認できる可能性が高いことが分かった。

1. 緒 言

宝石への人工処理（加熱処理、染色処理、充填処理、放射線照射処理など）は、原石の有効活用と高付加価値化から多くの宝石類に対して行われ、色石には何らかの形で処理がなされていると言われている。

エメラルドは、数ある色石の中でも非常に貴重な宝石の一つである。しかし、その成因から産出量が少ない上に結晶自体も小さく、内部に非常に多くの亀裂を有するものが多いため、良質なものが少ない。そのため、世界中のほとんどの産地でエメラルドに屈折率の近い油や樹脂を充填し傷を目立たなくする処理が行われている。

ダイヤモンドにおいては4Cと呼ばれる明確な基準が存在するが、ダイヤモンド以外の宝石については明確なグレード基準が存在しない。近年、海外の鑑別機関ではエメラルドの充填処理におけるグレードの鑑別が行われ始め、国内でも関心が高まってきている。しかし、そのグレード鑑別は、ユーザーにとっては満足のいくものではないため、より分かりやすい鑑別方法や表記方法などの要望も多い。

本研究では、エメラルドについて、充填剤の分析、充填処理実験などを行い充填処理に関するデータ蓄積を行うと共に、充填状態の把握について新たな分析手法の適用を検討し、より詳細で分かりやすいグレード鑑別方法確立のための基礎データとすることを目的とする。

2. 実験方法

2-1 充填物質の分析

エメラルドへの充填には、エメラルドの屈折率（1.57～1.58）と近い屈折率を持つ物質が用いられる。充填物質は様々であるが、伝統的にはシダーウッドオイルが使われている。近年ではエポキシ樹脂が用いられており、中でもオプティコンという商標名のエポキシ樹脂が有名である。そこで、屈折率がエメラルドと近く充填できる可能性のあるオイルや樹脂について、顕微ラマン分光装置（Renishaw inVia Raman Microscope, 532 nm グリーンレーザー）を用いて分析を行った。

2-2 充填処理実験

エメラルドをアセトンにて脱脂した後、充填剤の入った容器に浸漬し、真空含浸装置（佐藤真空（株））にて充填処理実験を行った（図1）。充填処理は最大加圧833 kPaにて行った。

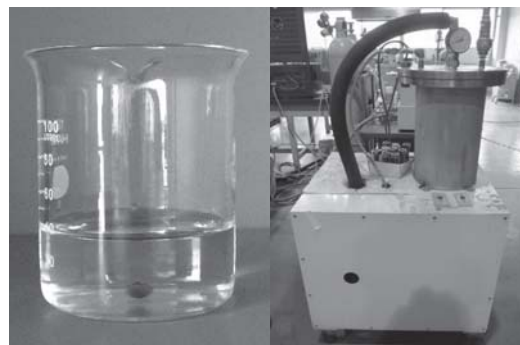


図1 充填用サンプルと真空含浸装置外観

*1 山梨県宝石美術専門学校

*2 一般社団法人宝石貴金属協会

*3 山梨県水晶宝飾協同組合

2-3 マッピング分析

顕微ラマン分光装置は共焦点レンズと組み合わせることで、顕微鏡下で焦点の合った箇所のみを分析することが可能である。すなわち、従来では困難であった宝石の内部の包有物などの分析も非破壊で可能である。それに加えてマッピング分析では物質の構造（結合状態、結晶性や欠陥など）や成分の分布などを可視化することが可能である。そこで、マッピング分析機能を追加した顕微ラマン分光装置を用いてエメラルド内部の充填物質の分布状況の分析を行った。

はじめに、図2に示すような幅約1 mmの溝を切り、そこに充填剤を充填したテストサンプルを準備しマッピング分析条件の検討を行った。分析は宝石内部の分析を再現するため溝が到達していない面を上にして、その面から深さ方向に約2 mmの部分で行った。その後図3に示す充填処理したエメラルドを用いて分析を行った。こちらも、テーブル面を上にして深さ方向に約2 mmのガードル部で分析を行った。

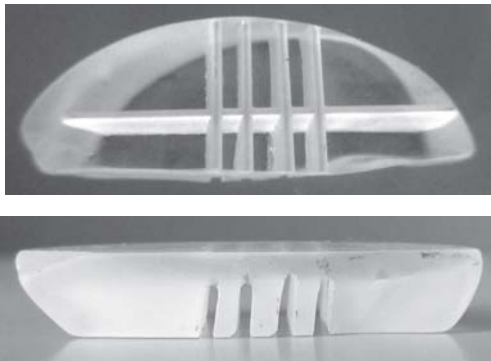


図2 テストサンプル



図3 充填処理エメラルド

3. 結果と考察

3-1 充填物質のラマンスペクトル

図4に分析を行った充填剤のラマンスペクトルを示す。3000 cm^{-1} 付近のピークは C-H に帰属するものと思われ

る。それぞれ、1600 cm^{-1} 付近、3000 cm^{-1} 付近に特徴的なピークが得られており、今後の充填剤の判別に有効であることが確認できた。

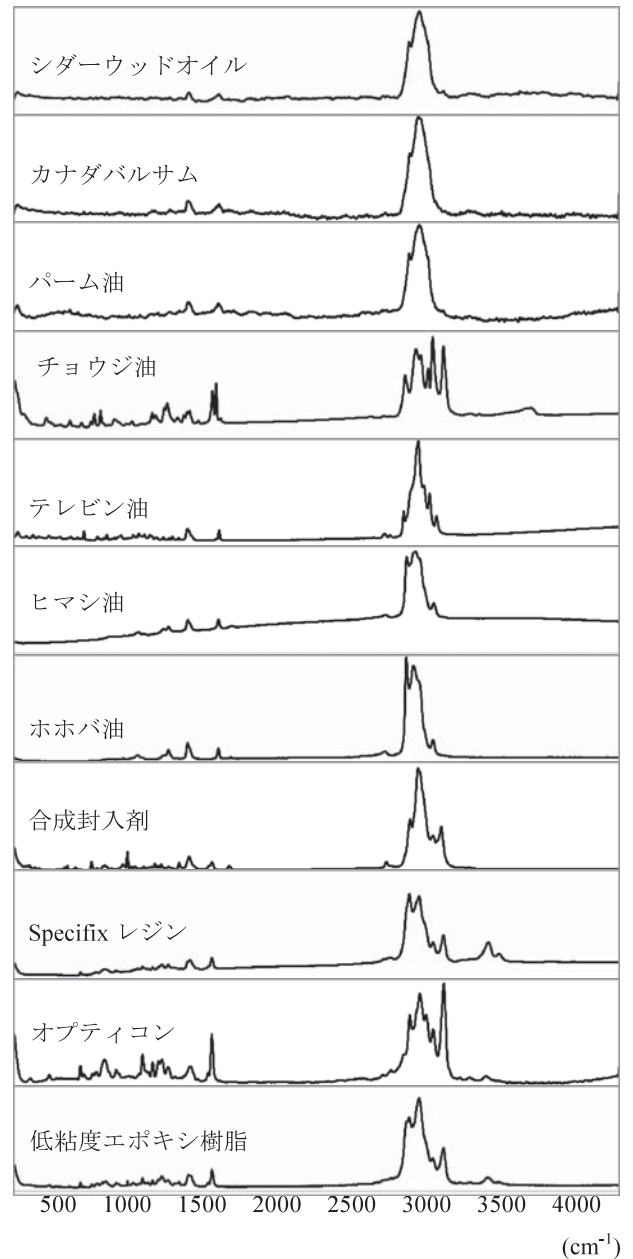


図4 充填剤のラマンスペクトル

3-2 マッピング分析の検討

図5にテストサンプルの測定エリアとマッピング分析結果を示す。マッピング分析結果は、充填剤の強いピークが現れる 3000 cm^{-1} 付近のものである。この結果を見ると測定エリアの画像とマッピング分析結果が一致しているため、宝石内部のマッピング分析が可能であることが確認できた。

図6、図7に充填処理エメラルドのマッピング分析結果を示す。図6はエメラルド自体のピークが現れる 680 cm^{-1} 付近の結果であり、図7は充填剤のピークが現れる

3000 cm^{-1} 付近の結果である。680 cm^{-1} の結果における暗い部分はエメラルド内部のクラックや内包物の存在を示していると思われる。この結果から、マッピング分析を行うことでエメラルド内部のクラックや内包物の分布状況も把握できることが確認できた。

3000 cm^{-1} 付近の結果における明るい部分は充填剤のピークが強いことを示していると思われる。680 cm^{-1} の結果と比較するとクラック等の位置と充填剤のピークが強い位置がほぼ一致していることから、エメラルド内部の充填剤の分布状況が確認できている可能性が高い。しかし、各ポイントのスペクトルを確認したところ非常にピークが弱いため明確に分布状況を把握するためにはポイント毎の分析時間や分析間隔、分析波数などの分析条件を再度見直して分析を行う必要がある。

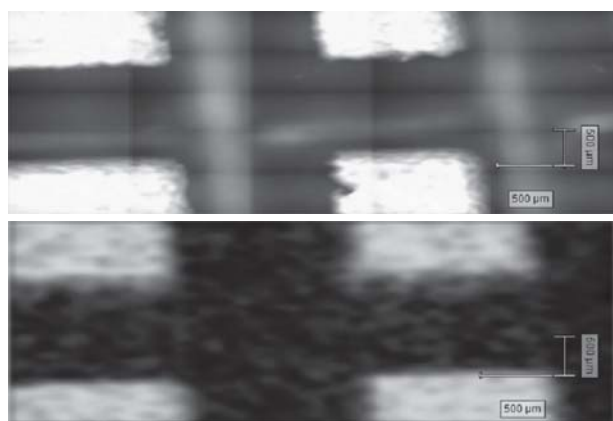


図 5 テストサンプルの測定エリア（上）とマッピング分析結果（下）

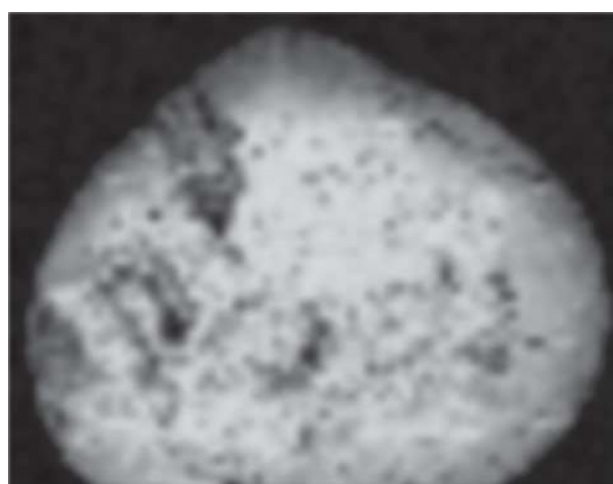


図 6 マッピング分析結果 (680 cm^{-1})

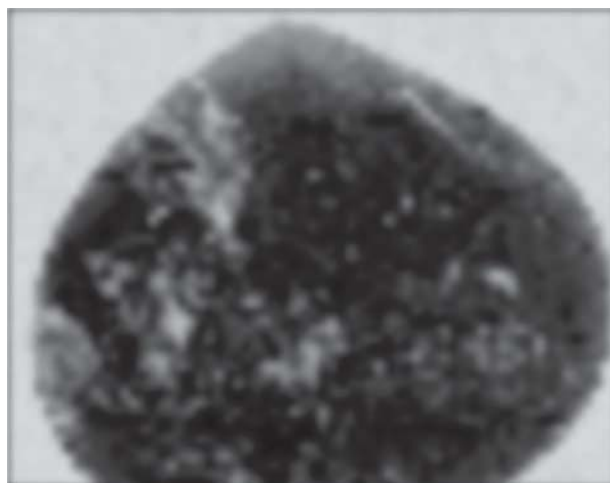


図 7 マッピング分析結果 (3000 cm^{-1})

5. 結 言

顕微ラマン分光装置によるエメラルドにおける充填処理剤の分析および充填状況把握のためのマッピング分析法の適用について検討した。その結果、充填剤それぞれに特徴的なラマンスペクトルが得られ、判別に有効であることが確認できた。またマッピング分析法については、宝石内部のクラックや内包物の分布状況や充填剤の分布状況把握に有効であることが確認できた。しかし、充填剤のピークが非常に弱く、確実に分布状況を把握できていないため、今後は分析条件を見直し評価を行う予定である。

参考文献

- 1) Mary L. Johnson, Shane Elen, Sam Muhlmeister: On the Identification of Various Emerald Filling Substances GEMS & GEMOLOGY, Vol.35, No.2, pp.82-107 (1999)