

高級宝飾品の評価システムの確立に関する研究 (第3報)

— サファイアの加熱処理 —

宮川 和博・佐野 照雄・笠原 茂樹*¹・市山 祐司*¹・細谷 正一*²・河野 賢一*³

Study on establishment of an evaluation system of a high-quality jewel (3rd Report)

— Heat treatment of Sapphire —

Kazuhiro MIYAGAWA, Teruo SANO, Shigeki KASAHARA*¹,
Yuji ICHIYAMA*¹, Shoichi HOSOYA*² and Kenichi KOUNO*³

要 約

サファイアにおける鑑別システム確立のため、通常の加熱処理による外観、物性の変化について検討を行った。その結果、加熱処理の有無はインクルージョンの観察が非常に重要で、その他顕微ラマン分光分析装置やFT-IRなどによる熱の判定が可能となり、サファイアの鑑別において、これらの分析機器が非常に有効であることが分かった。

1. 緒 言

宝石への人工処理（加熱処理、放射線照射処理、染色など）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。特にサファイアやルビーでは、全くの天然のものは僅かであり、大部分が加熱処理されていると言われている。

近年、サファイアにおいては、ベリリウムを拡散させたと思われる新たな着色処理技術により、オレンジ色、黄色などの鮮やかな色調の石が広く流通するようになった。これらについては処理石と天然石の鑑別が不可能で、このために消費者の信頼性を失うことが懸念され、大きな問題となっている。

県内の宝飾業界も、消費者の信頼性確保に危機感を抱いており、この課題解決のために、鑑別機関には従来から行われている加熱処理の有無や産地鑑別などの要望も多く寄せられている。

本研究では、流通量も多く最も課題となっているコランダムにおけるベリリウム拡散加熱処理および一般的な加熱処理について、実際の加熱実験を通して、その加熱処理石の状態や加熱処理方法を把握し、より簡易で迅速な鑑別のためのデータ蓄積および鑑別方法の確立を目的

としている。平成16年度はサファイアのベリリウム加熱拡散処理方法および鑑別方法について検討し¹⁾、平成17年度は、顕微ラマン、レーザトモグラフ検査装置などを使用した鑑別方法について検討した²⁾。今年度は、各産地の加熱による外観、物性の変化について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 試料

実験に用いたサファイア原石を表1に示す。現在、産出量が増加しているタンザニアやマダガスカル原石を中心に、実験を行った。また、原石は分析および内部観察を容易にするため、石の2面を平行に切断し、銅研磨板上でダイヤモンド粉末を使用して研磨を行った。

表1 試料の産出地と色

産出地	色
タンザニア (ソングア)	グリーン
タンザニア (ソングア)	ピンク
マダガスカル (イラカカ)	ピンク
スリランカ	ホワイト
ミャンマー	ブルー
オーストラリア	ブルー

2-2 加熱処理

実験には、高温電気炉を使用し、高純度アルミナ坩堝内にサファイア原石を入れ、大気中にて最高温度

*1 社団法人宝石貴金属協会

*2 山梨大学工学部クリスタル科学研究センター

*3 山梨県水晶宝飾連合会

1700℃で加熱を行った。昇温は200℃/hで、冷却は自然冷却で行った。

2-3 試料の分析

試料の分析は、フーリエ変換赤外分光光度計（パーキンエルマージャパンSpectrum One）、紫外-可視分光光度計（日本分光V-570）および顕微ラマン分光分析装置（Renishaw inVia Raman Microscope, 514nmアルゴンレーザ）、レーザトモグラフ検査装置（488nmアルゴンレーザ）、カソードルミネッセンス検査装置を用いて行った。

3. 結果および考察

3-1 タンザニア（ソングア）産グリーンサファイア

タンザニア産グリーンサファイアは淡緑色の原石である。この原石の加熱前後の外観を図1に示す。このように、外観に変化はなかった。図2, 3は赤外吸収スペクトルと紫外可視吸収スペクトルを示す。赤外吸収スペクトルは加熱による変化は見られなかった。また、紫外可視吸収スペクトルで、378nm, 386nm, 452nmにFeに起因する吸収が確認できたが、加熱による変化は見られなかった。内部には図4に示すように橙色のルチルの結晶インクルージョン、針状のルチルインクルージョン、シルクインクルージョンなどの固相インクルージョンが多数認められた。ルチルの結晶の周辺には、加熱によりハロー状のインクルージョンが現れた。その後ルチルは溶融し、ルチルに含まれるチタンとサファイアに含まれる鉄による電荷移動 ($Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$) により³⁾青く変色すると考えられる。また、針状のインクルージョンは加熱により消失する。図5にレーザトモグラフ検査装置の結果を示す。このように、部分的な蛍光像などが観察できたが、加熱による変化は観察できなかった。図6にカソードルミネッセンス検査装置の結果を示す。このように、加熱により蛍光が増す傾向が見られた。

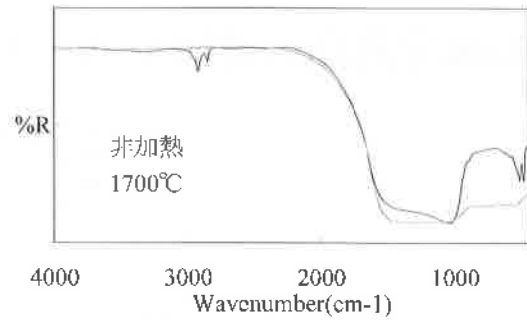


図2 赤外吸収スペクトルの変化

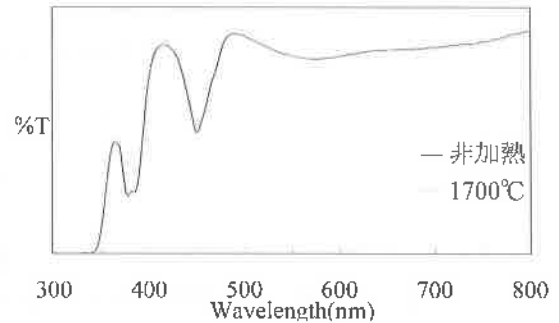


図3 紫外-可視スペクトルの変化

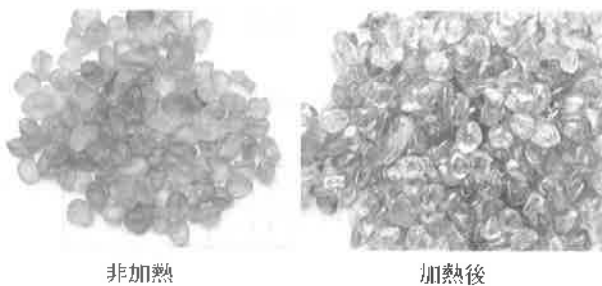
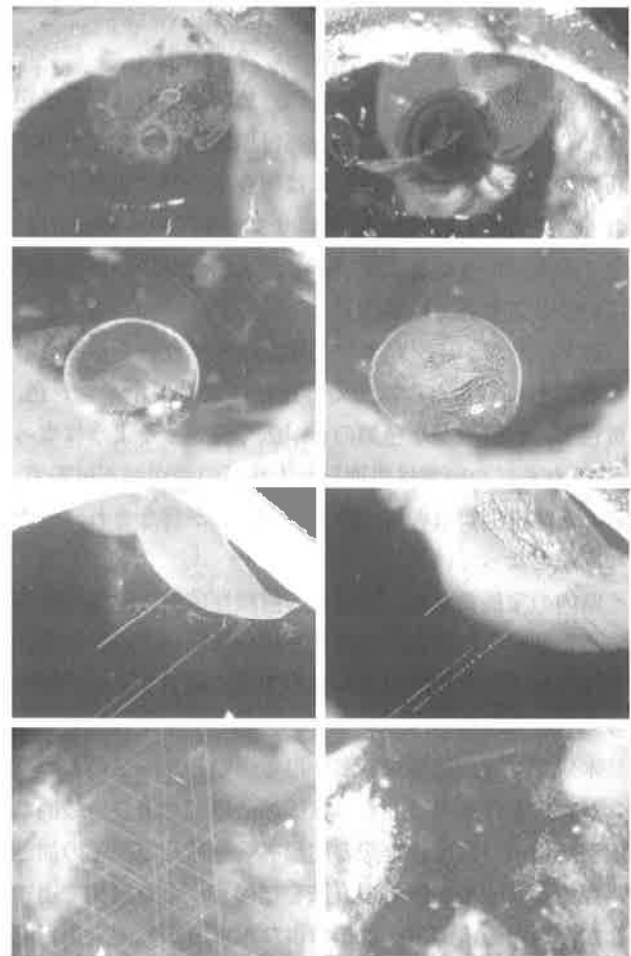
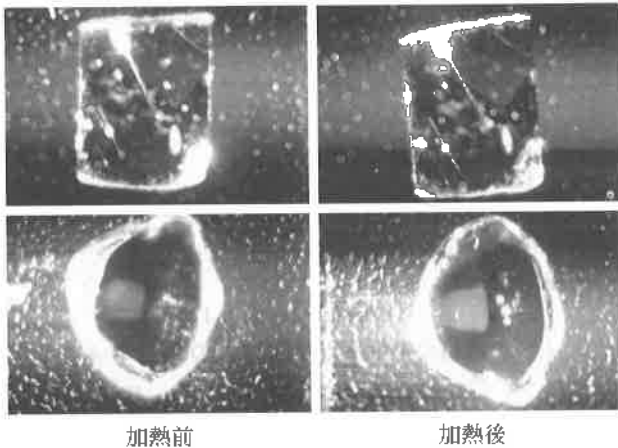


図1 外観



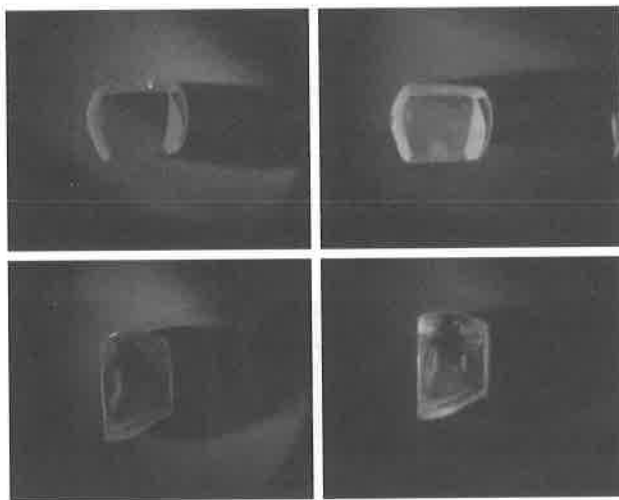
加熱前 加熱後

図4 インクルージョンの変化



加熱前 加熱後

図5 レーザトモグラフ像の変化



加熱前 加熱後

図6 カソードルミネッセンス像の変化

3-2 タンザニア(ソングア)産ピンクサファイア
 タンザニア産ピンクサファイアは淡桃色から紫の原石である。この原石の加熱前後の外観を図7に示す。このように加熱により鮮やかなピンクになるものもわずかにあるが、大半は変化が見られなかった。図8、9に赤外吸収スペクトルと紫外可視吸収スペクトルを示す。このように加熱による変化は見られなかった。内部には図10に示すように橙色のルチルの結晶インクルージョン、針状のルチルインクルージョン、シルクインクルージョンなどの固相インクルージョンが多数認められた。これらのインクルージョンは、グリーンサファイアと同様に加熱により消失、変色した。図11にレーザトモグラフ検査装置の結果を示す。このように、部分的な赤色蛍光や結晶構造に調和的な蛍光像が観察できたが、加熱による変化は見られなかった。図12にカソードルミネッセンス検査装置の結果を示す。このように、加熱により蛍光が増す傾向が見られた。



加熱前 加熱後

図7 外観

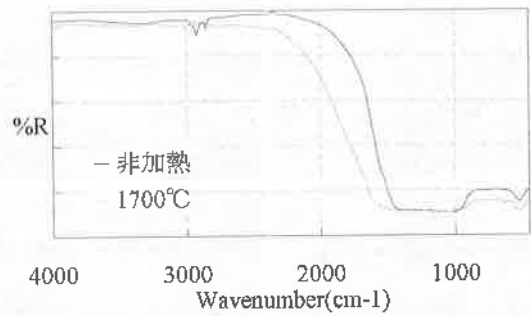


図8 赤外吸収スペクトルの変化

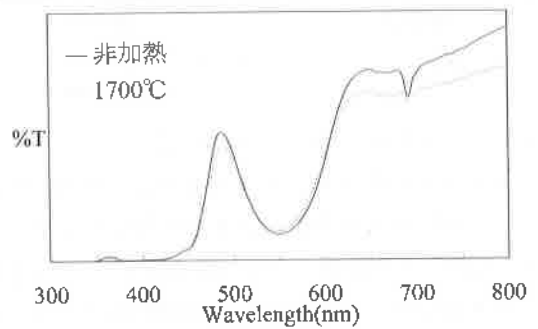
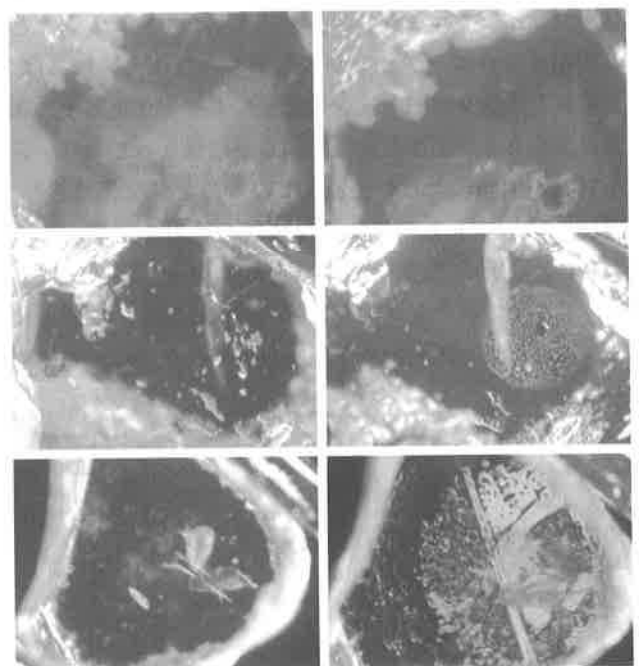
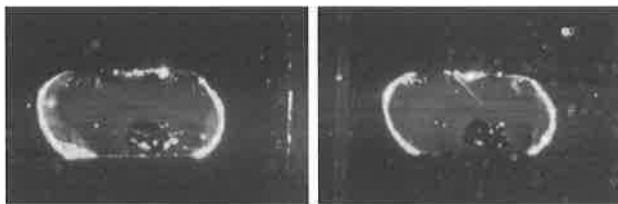


図9 紫外-可視スペクトルの変化

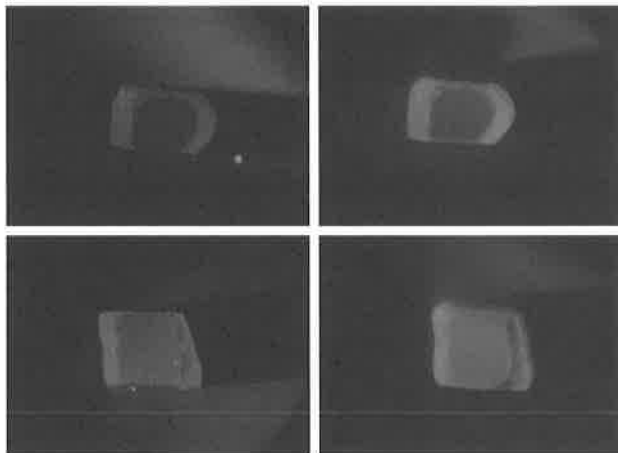


加熱前 加熱後

図10 インクルージョンの変化



加熱前 加熱後
図11 レーザトモグラフィ像の変化



加熱前 加熱後
図12 カソードルミネッセンス像の変化

3-3 マダガスカル(イラカカ)産ピンクサファイア
マダガスカル産ピンクサファイアは淡桃色の原石である。この原石の加熱前後の外観を図13に示す。このように加熱により外観の変化は見られなかった。図14, 15に赤外吸収スペクトルと紫外可視吸収スペクトルを示す。このように加熱による変化は見られなかった。内部には図16に示すようにチューブ状インクルージョン、ジルコンインクルージョン、針状インクルージョンなどの固相インクルージョンが多数認められた。図17には、ジルコンインクルージョンの加熱による変化を示す。ラマンスペクトルが加熱前後で明らかに異なっており、ジルコンが加熱によりが変質していることが確認できた。図18にレーザトモグラフィ検査装置の結果を示す。このように、加熱による変化は見られなかった。図19にカソードルミネッセンス検査装置の結果を示す。このように、加熱により蛍光が増す傾向が見られた。



加熱前 加熱後

図13 外観

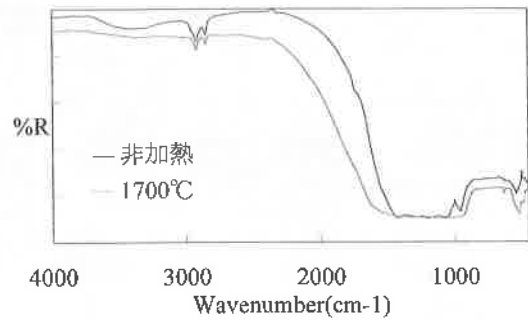


図14 赤外吸収スペクトルの変化

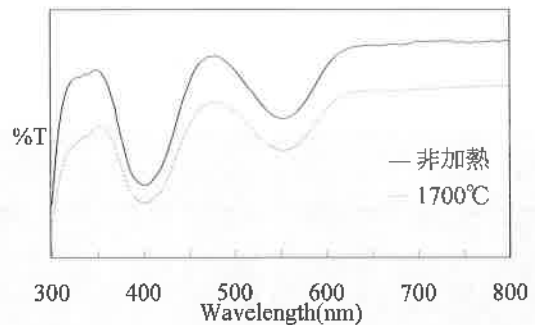


図15 紫外-可視スペクトルの変化

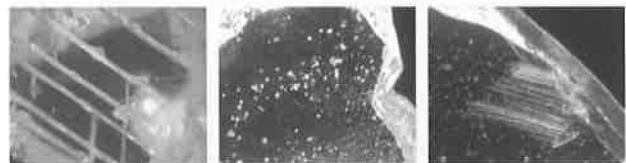
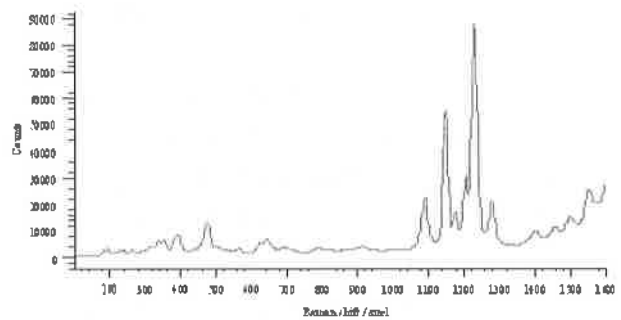
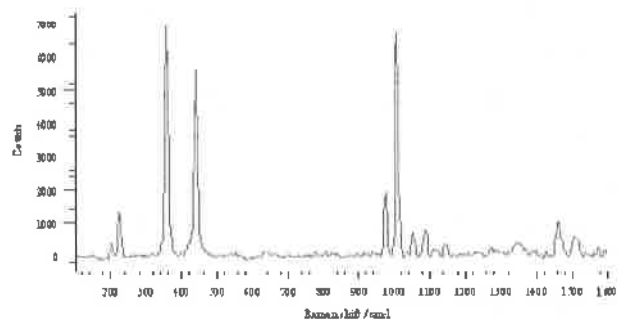


図16 インクルージョン

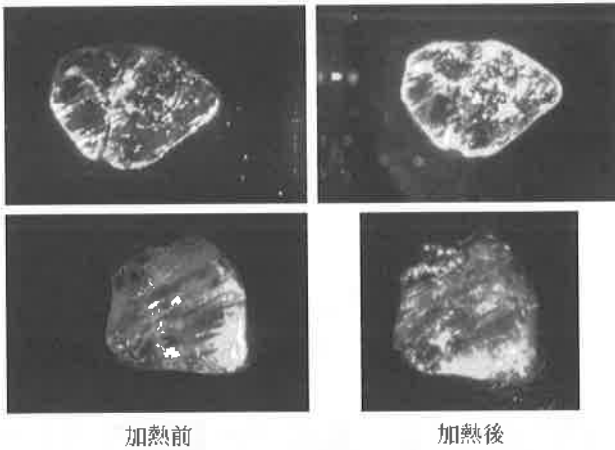


加熱前

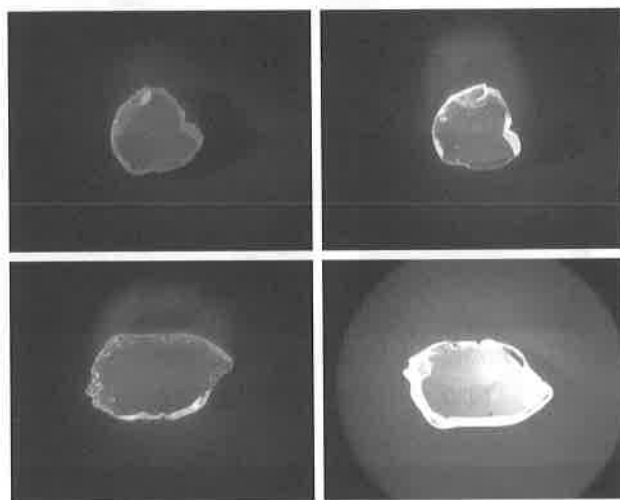


加熱後

図17 ジルコンのラマンスペクトルの変化



加熱前 加熱後
図18 レーザトモグラフィ像の変化



加熱前 加熱後
図19 カソードルミネッセンス像の変化

3-4 スリランカ産ホワイトサファイア

スリランカ産ホワイトサファイアは透明の原石である。この原石の加熱前後の外観を図20に示す。このように加熱による外観の変化は見られなかった。図21, 22に赤外吸収スペクトルと紫外可視吸収スペクトルを示す。このように加熱による変化は見られなかった。内部には図23に示すように液体インクルージョンが多数認められた。図24にレーザトモグラフィ検査装置の結果を示す。このように、部分的な赤色蛍光が観察できたが、加熱による変化は見られなかった。図25にカソードルミネッセンス検査装置の結果を示す。このように、加熱により蛍光が増す傾向が見られた。



加熱前 加熱後

図20 外観

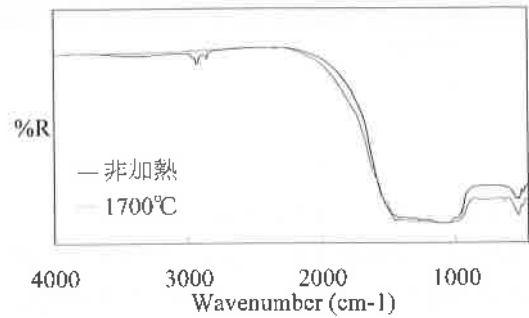


図21 赤外吸収スペクトルの変化

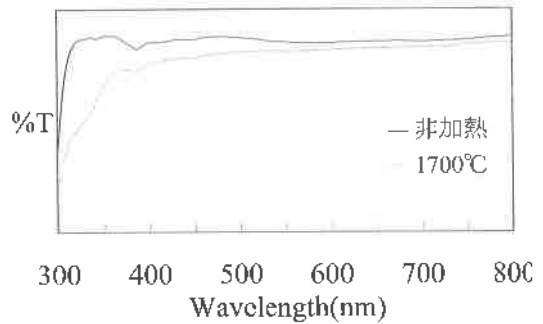
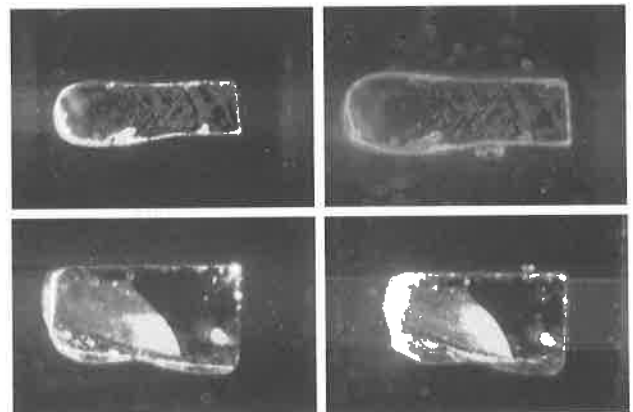


図22 紫外-可視スペクトルの変化

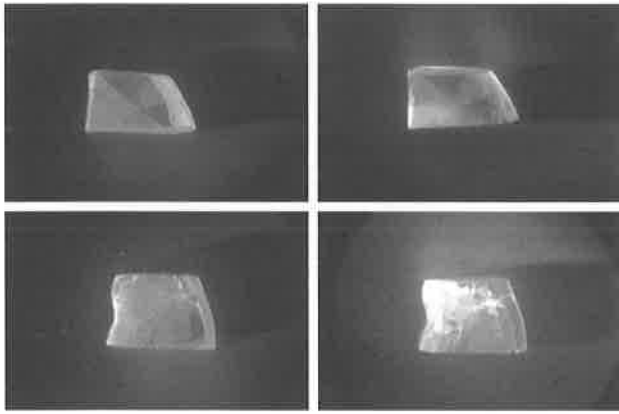


図23 インクルージョン



加熱前 加熱後

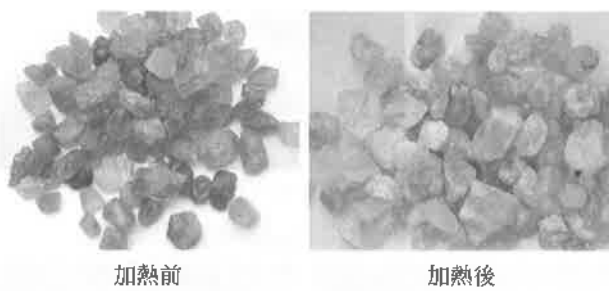
図24 レーザトモグラフィ像の変化



加熱前 加熱後
図25 カソードルミネッセンス像の変化

3-5 ミャンマー産サファイア

ミャンマー産サファイアは青色の原石である。この原石の加熱前後の外観を図26に示す。このように加熱により青色が消失し白色になった。図27に赤外吸収スペクトルを示す。このように 2117cm^{-1} および 1986cm^{-1} にダイアスポア ($\alpha\text{-AlOOH}$) による吸収が現れ、加熱により消失する。このことからダイアスポアの吸収の存在は加熱されていない証拠となりうる。図28に紫外-可視吸収スペクトルを示す。このように加熱による変化は見られなかった。内部には図29に示すように液体インクルージョンが多数認められた。図30にレーザトモグラフィ検査装置の結果を示す。このように、加熱による変化は見られなかった。図31にカソードルミネッセンス検査装置による結果を示す。このように、加熱により蛍光が増す傾向が見られた。



加熱前 加熱後
図26 外観

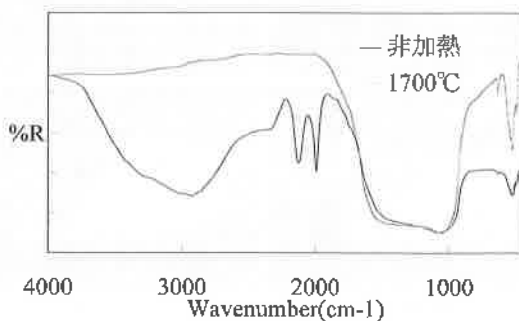


図27 赤外吸収スペクトルの変化

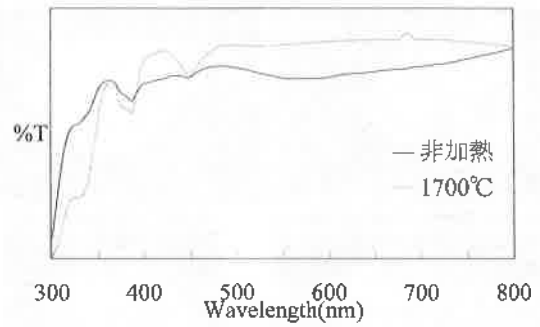
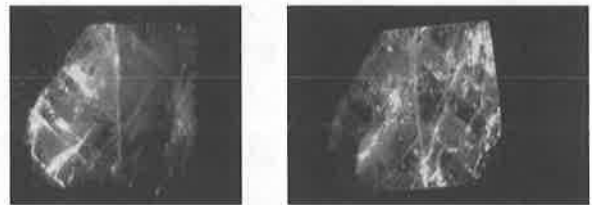


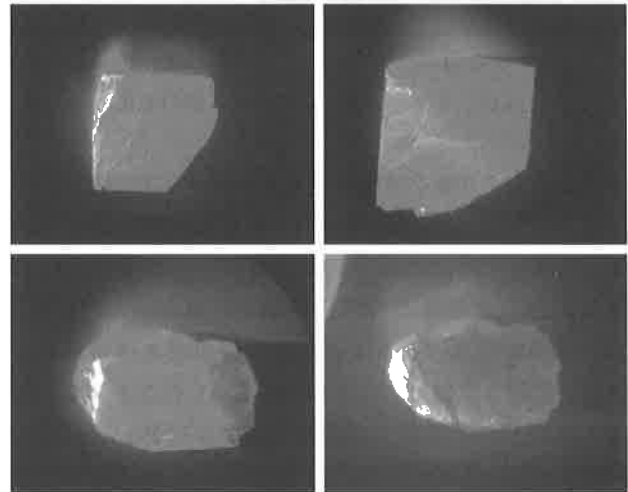
図28 紫外-可視スペクトルの変化



図29 インクルージョン



加熱前 加熱後
図30 レーザトモグラフィ像の変化



加熱前 加熱後
図31 カソードルミネッセンス像の変化

3-6 オーストラリア産サファイア

オーストラリア産サファイアは青色の原石である。この原石の加熱前後の外観を図32に示す。このように加熱により外観の変化は見られなかった。図33に示すように原石には結晶構造に調和的な色帯が多数観察できた。図34に赤外吸収スペクトルを示す。多くの石で 3300cm^{-1} 付近にOHによる吸収が現れた。図35に紫外可視吸収スペクトルを示す。このように、加熱による変化は見られなかった。加熱前の原石内部には図36に示すように液体インクルージョンが多数認められた。図37にレーザーモグラフィ検査装置の結果を示す。このように、加熱による変化は見られなかった。図38にカソードルミネッセンス検査装置による結果を示す。このように、加熱により蛍光が増す傾向が見られた。

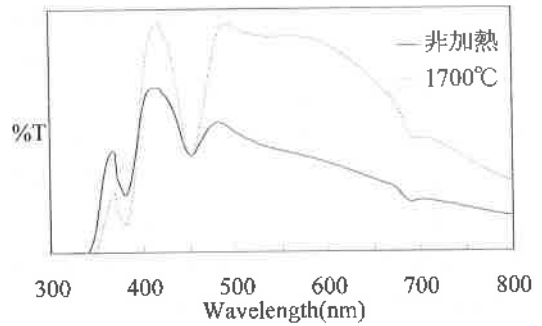


図35 紫外-可視スペクトルの変化



図36 インクルージョン

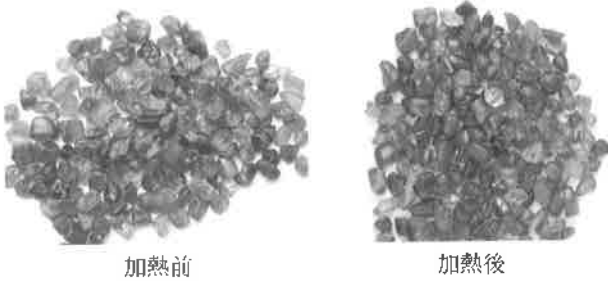
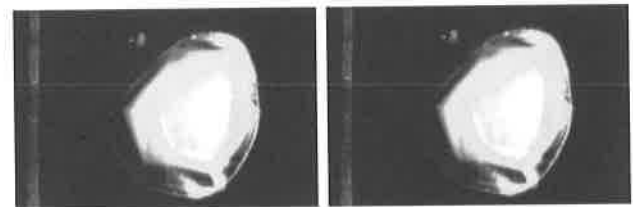


図32 外観



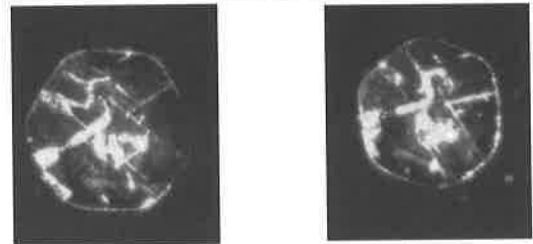
図33 拡大図



加熱前

加熱後

図37 レーザモグラフィ像の変化



加熱前

加熱後

図38 カソードルミネッセンス像の変化

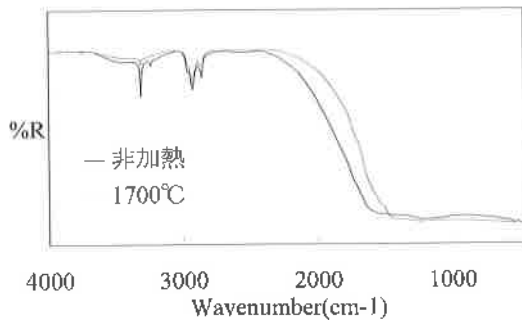


図34 赤外吸収スペクトルの変化

4. 結 言

サファイアにおける加熱処理について検討した結果、加熱処理の有無の判別にはインクルージョン観察、赤外分光光度計、顕微ラマン分光分析装置などの機器が、非常に有効であることが確認できた。カソードルミネッセンスでは、加熱により蛍光が増すことが確認できたが、鑑別に用いるためには蛍光の定量的な分析が必要になる。

また、レーザトモグラフィでは、顕微鏡下では発見が困難な結晶構造などを捉えることができたが、今回の実験では加熱・非加熱の痕跡を捉えることはできなかった

本研究をとおしてサファイアにおける鑑別システム確立のために有効なデータを得ることができた。また、サファイアは産地や鉱山により外観や物性が異なるため、鑑別精度を高めるためには、より多くの産地から原石を入手し同様の実験を行い、分析を行う必要がある。

参考文献

- 1) 宮川和博, 佐野照雄, 小林克次, 上條幹人, 細谷正一, 河野賢一, 笠原茂樹: 山梨県工業技術センター研究報告, No.19, p.39-44 (2005)
- 2) 宮川和博, 佐野照雄, 笠原茂樹, 市山祐司, 細谷正一, 河野賢一: 山梨県工業技術センター研究報告, No.20, p.40-43 (2006)
- 3) 近山晶: 新訂宝石—その美と科学—, p.108