

高級宝飾品の評価システムの確立に関する研究 (第1報)

宮川 和博・佐野 照雄・小林 克次・上條 幹人
細谷 正一*¹・河野 賢一*²・笠原 茂樹*³

Study on establishment of an evaluation system of a high-quality jewel

Kazuhiro MIYAGAWA, Teruo SANNO, Katsuji KOBAYASHI, Mikito KAMIJO,
Shoichi HOSOYA*¹, Kenichi KOUNO*² and Shigeki KASAHARA*³

要 約

サファイアにおけるベリリウム拡散処理について、その加熱処理石の状態や加熱処理方法について検討を行った。クリソベリルを一定量添加して酸化雰囲気中で1600℃以上の高温で加熱することによりベリリウムが拡散し、黄色に着色することが分かった。また、加熱により一部の石の赤外吸収スペクトルやインクルージョンに変化が現れたことから、これらの変化がサファイアにおける加熱非加熱の判断材料として利用できることが分かった。

1. 緒 言

山梨の宝飾品出荷額は全国の1/3のシェアを占めているが、出荷額は5年間で20%程度低下しており、宝飾産業の活性化をいかに図っていくかが緊急の課題となっている。

昨今、サファイアなどにおいては、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、“パパラチャ”と呼ばれているオレンジピンク色やオレンジ色、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、この課題解決に対する要望が大きい。

宝石への人工処理には、加熱処理、放射線処理、染色等があるが、本研究では、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研究を行う。本報では、SIMS (二次イオン質量分析装置) をはじめとする分析機器により分析を行った結果を中心に報告する。







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面を精密切断機により平行に切断し、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	画像
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	
マダガスカル (イラカカ)	ホワイト	
ミャンマー	ブルー	
オーストラリア	ブルー	

*1 山梨大学工学部クリスタル科学研究センター

*2 山梨県水晶宝飾連合会

*3 社団法人宝石貴金属協会

2-2 サファイア原石の分析

分析は、①元素分析 (SIMS, 蛍光X線分析), ②分光分析 (紫外-可視分光光度計, FT-IR), ③内部観察 (宝石顕微鏡) により行った。

2-3 加熱処理

高温電気炉を使用し, 高純度アルミナるつば内にサファイア原石とベリリウムを含有するクリソベリル (BeAl_2O_3) 粉末を一定量添加した後, 密封し大気中にて最高温度 1750℃で加熱を行った。昇温は200℃/hで, 冷却は自然冷却で行った。

2-4 処理石の分析

加熱処理後の石について, 原石と同様に①元素分析, ②分光分析, ③内部観察を行った。

3. 結果および考察

3-1 元素分析

エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDAX Eagle II) による分析結果を表2に示す。ソングアおよびオーストラリア産サファイアに鉄の含有量が高いことが確認できた。

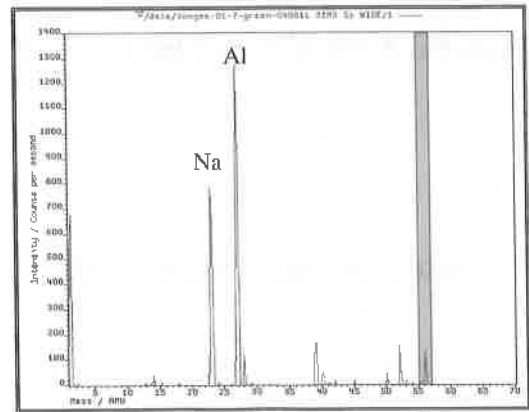
二次イオン質量分析装置 (SIMS) による分析結果を図1に示す。

原石の状態では, ベリリウム (Be) は検出されなかった。加熱処理後の石については, 微量ではあるがベリリウムが検出された。このことから, クリソベリル添加による加熱処理でサファイアにベリリウムが拡散していることが分かった。

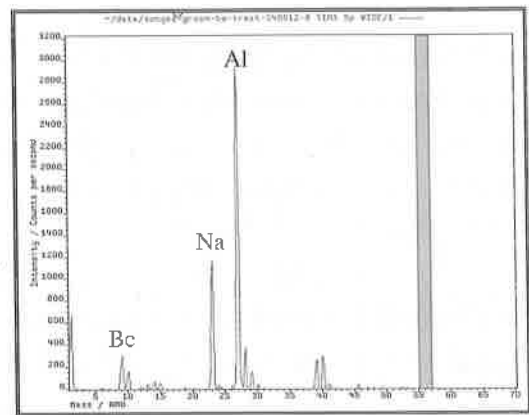
表2 蛍光X線分析結果

	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	Fe_2O_3
ソングア (グリーン)	99.34	0.01	0.01	0.00	0.63
ソングア (ピンク)	99.13	0.01	0.01	0.24	0.60
イラカカ (ピンク)	99.82	0.02	0.05	0.04	0.07
イラカカ (ホワイト)	99.94	0.02	0.01	0.00	0.04
ミャンマー (ブルー)	99.84	0.02	0.01	0.01	0.11
オーストラリア (ブルー)	99.41	0.02	0.01	0.00	0.56

wt%



(a) 原石表面



(b) 加熱処理石表面 (クリソベリル添加)

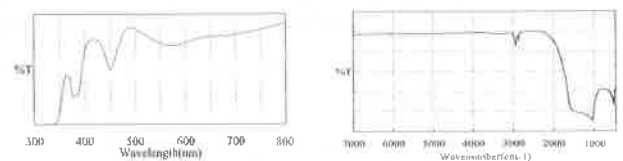
図1 二次イオン質量分析結果

3-2 分光分析

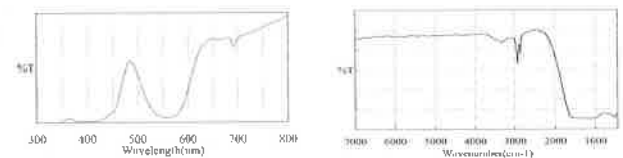
紫外-可視分光光度計 (日本分光 V-570) および赤外分光光度計 (パーキンエルマージャパン Spectrum One) による分析結果を図2に示す。

紫外-可視分光分析では, ピンクのサファイア (ソングア, イラカカ) には692nmにCrに起因する吸収が確認できた。また, ソングア, イラカカ, ミャンマーには, 378nm, 386nm, 452nmにFeに起因する吸収が確認できた。

赤外分光分析では, ミャンマー産において, 2117cm^{-1} および 1986cm^{-1} にダイアスポア ($\alpha\text{-AlOOH}$) による吸収が確認できた。



(a) ソングア (グリーン)



(b) ソングア (ピンク)

よる黄色が増加していくことが確認できた。

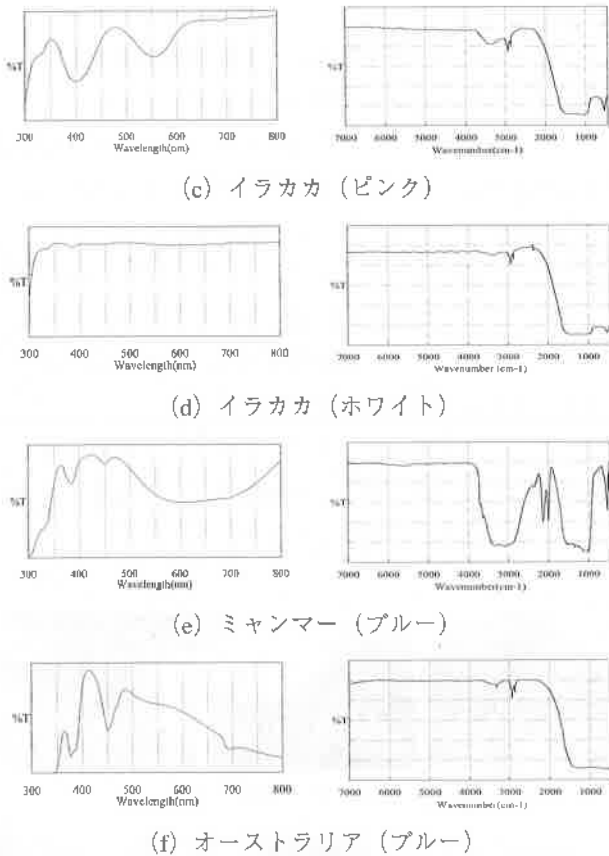


図2 原石の分光分析結果

(左：紫外-可視スペクトル，右：赤外吸収スペクトル)

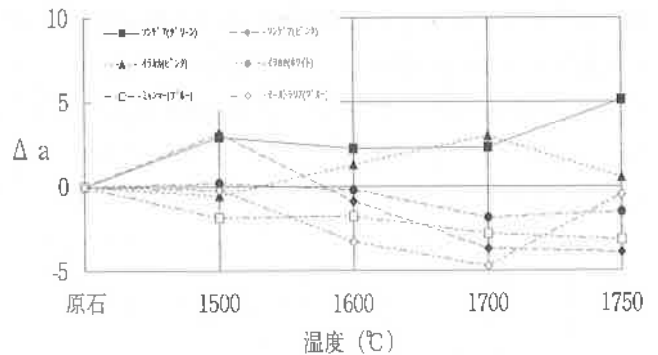
加熱温度による色の変化について目視とL*a*b*測色により評価を行った。目視での結果を表3に、色差変化を図3に示す。色差変化については、特に Δa 値（+方向：赤色，-方向：緑色）および Δb 値（+方向：黄色，-方向：青色）に注目した。加熱は、1500℃、1600℃、1700℃、および1750℃でそれぞれ10時間行った。1500℃ではミャンマー産の青色が薄くなった以外は色の変化は見られなかった。これは酸化雰囲気での加熱により、着色成分の一つであるFe²⁺が次第になくなっていくためと考えられる。また、色差変化からも、1500℃では Δa 値、 Δb 値とも大きな変化は見られなかった。1600℃以上になると、目視でも色の変化が確認できた。色差変化から、どの石も Δa 値の変化に比べ Δb 値が大きく変化した。また、この変化は加熱温度が高いほど大きくなった。

次に、加熱時間による色の変化について同様に評価を行った。目視での結果を図4に、色差変化を図5に示す。加熱温度は1750℃で、保持時間を変化させ加熱を行った。目視から加熱時間に伴い色が大きく変化していることが分かる。また色差変化では、加熱時間の経過に従い Δa 値に比べ Δb 値が大きく変化した。

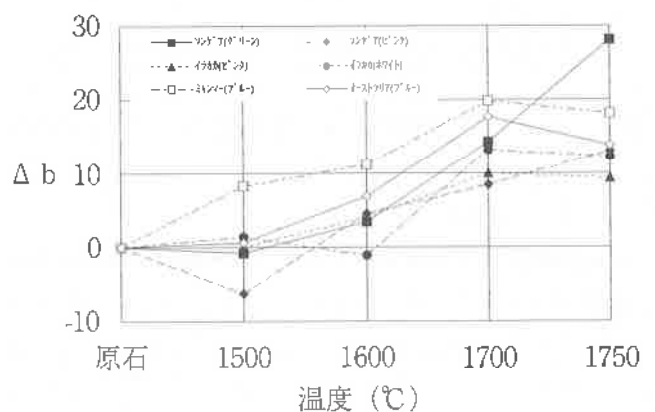
この結果、加熱温度や加熱時間に伴いベリリウム拡散に

表3 加熱温度における色の変化

	原石	1500℃	1600℃	1700℃	1750℃
ソングア (グリーン)					
ソングア (ピンク)					
イラカカ (ピンク)					
イラカカ (ホワイト)					
ミャンマー (ブルー)					
オーストラリア (ブルー)					

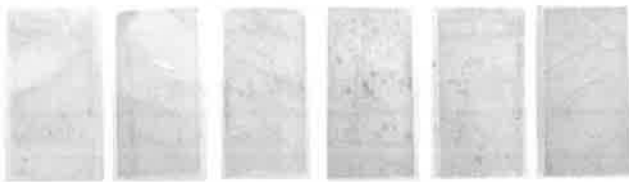


(a) Δa 値の変化



(b) Δb 値の変化

図3 加熱温度における色差変化



原石 1h 5h 10h 20h 40h

図4 加熱時間による色の変化

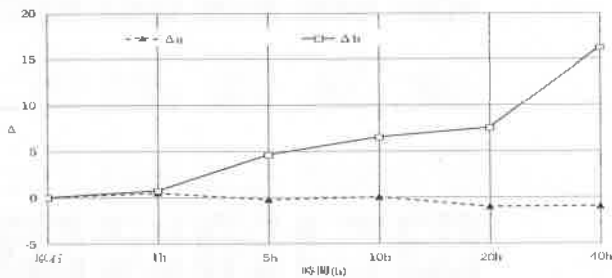


図5 加熱時間による色差変化

ミャンマー産サファイアの加熱温度による赤外吸収スペクトルの変化を図6に示す。2117 cm^{-1} および1986 cm^{-1} に現れていたダイアスポア ($\alpha\text{-AlOOH}$) による吸収が400 $^{\circ}\text{C}$ 以上で消失することが分かった。この結果から、ダイアスポアによる吸収が現れるものについては400 $^{\circ}\text{C}$ 以上の加熱を行っていないと考えられる。その他の産地のものについては加熱によるスペクトルの変化は観察できなかった。

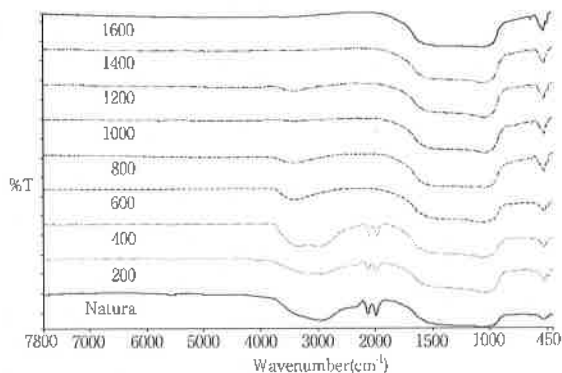


図6 ミャンマー加熱温度による赤外吸収スペクトルの変化

3-3 内部観察

宝石内部にはインクルージョン(包有物)と呼ばれる内部特徴が存在する。インクルージョンは、結晶の成長状態などにより様々な種類や形態で存在するため産地などの識別の手がかりになると考えられている。そこで、宝石顕微鏡を使用して宝石内部の拡大観察を行った。(図7)

ソングア産サファイア(グリーン、ピンク)には、ルチル(TiO_2)の結晶インクルージョン(赤褐色)および針状インクルージョン、 $60^{\circ}/120^{\circ}$ の3方向に交差するシルクインクルージョン等の固体インクルージョンが多数観察された。また、わずかではあるが液体インクルージョンも観

察された。

イラカカ産サファイア(ピンク)には、針状やチューブ状のインクルージョンが認められた。

イラカカ産サファイア(ホワイト)には、スタッピー結晶インクルージョン、フィンガープリントインクルージョンに似た液体インクルージョンが観察できた。

ミャンマー産サファイア(ブルー)は、クラックが多く、インクルージョンの観察が困難であったが、フィンガープリントインクルージョンが観察された。結晶インクルージョンは、ほとんど観察できなかった。

オーストラリア産サファイア(ブルー)には、うねった形状の液体インクルージョンが観察された。結晶インクルージョンは、ほとんど観察できなかった。



(a) ソングア (グリーン)



(b) ソングア (ピンク)



(c) イラカカ (ピンク)



(d) イラカカ (ホワイト)



(e) ミャンマー (ブルー)



(f) オーストラリア (ブルー)

図7 原石内部のインクルージョン

次に、特徴的なインクルージョンについて加熱による変化を観察した。(図8)

(a) に示す内部のルチルインクルージョンは、1750℃の加熱により赤褐色が青色に変化するとともに、周辺部に膜状のインクルージョンやクラックが発生した。同様の変化が (h) においても観察でき、最初に周辺部に膜状のインクルージョンが発生し、その後ルチルの結晶が青く変化する。これは、加熱時に膨張率の違いによりルチル周辺にテンションクラックが発生し、そこにルチルが溶け出して膜状のインクルージョンを発生させ、ルチルに含まれるチタンとサファイアに含まれる鉄の反応により青く変色するのではないかと考えられる。

また、(f) や (g) などから表面付近や表面に達するルチルインクルージョンは、加熱により溶出し、表面に飛散することにより固化する様子が観察できた。(b)、(c)、(d) に示すシルクインクルージョンは、1400℃から溶解し始め消失する。このため、60°/120°の3方向に交差するシルクインクルージョンの存在は未加熱または高温での加熱を受けていない証拠であると考えられる。(c) に示すシルクインクルージョンよりも太い針状インクルージョンは、シルクインクルージョンに比べ高温でも存在しているが、少しずつ消失していく様子が確認できた。(i)、(j)、(k) についても、内部の結晶インクルージョンが、加熱により溶出し、冷却されて発生したと考えられるフィンガー-プリントインクルージョンに似たインクルージョンが観察できた。

宝石内部に、特徴的なインクルージョンが存在する場合、加熱したか否かの判断材料として利用可能であることが分かった。



原石 1200℃ 1400℃ 1600℃ 1750℃
(a) ルチルインクルージョンの変化



原石 1200℃ 1400℃ 1600℃ 1750℃
(b) シルクインクルージョンの変化



原石 1200℃ 1400℃ 1600℃ 1750℃
(c) シルクインクルージョンの変化



原石 1750℃-5h 1750℃-20h
(d) 針状インクルージョンの変化



原石 1750℃-5h 1750℃-20h
(e) シルクインクルージョンの変化



原石 1750℃-5h 1750℃-20h
(f) ルチルインクルージョンの変化



原石 1750℃-5h 1750℃-20h
(g) ルチルインクルージョンの変化



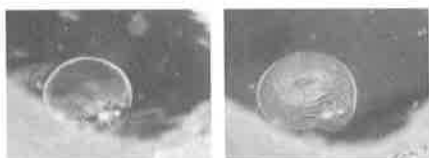
原石 1750℃-5h 1750℃-20h
(h) ルチルインクルージョンの変化



原石 1750℃-5h 1750℃-20h
(i) インクルージョンの変化



原石 1750℃-5h 1750℃-20h
(j) インクルージョンの変化



原石

1750°C-5h

(k) インクルージョンの変化

図8 加熱によるインクルージョンの変化

4. 結 言

サファイアにおける加熱処理について検討した。

- 1) クリソベリルを添加して加熱を行うことで、ベリリウムがサファイアに拡散することが分かった。
- 2) クリソベリルを添加して1600°C以上で加熱を行うことでサファイアに黄色の増加が確認された。
- 3) ダイアスポアによる赤外吸収ピークは、400°C以上の加熱により消失することが確認できた。
- 4) 宝石内部のインクルージョンには、加熱により消失するもの、変化するもの、新たに出現するものがある。これらは加熱したか否かを判断する上で重要な判断材料になることが分かった。

今後は、ルビーや他の産地のサファイアを試料として実験を行うとともに、新たな分析機器による分析データを加えて、より信頼性の高いデータベース作りや鑑別システムの確立を目指す。

参考文献

- 1) 山下久雄：山梨県立研磨工業指導所研究報告，11，(S51)
- 2) 山下久雄：山梨県立研磨工業指導所研究報告，57，(S56)
- 3) 近山晶：インクルージョンにおける宝石の鑑別，全国宝石学協会，P79-97，(1973)
- 4) 志田淳子：宝石小宇宙を科学する I，全国宝石学協会，P90-137，(1996)