

高級宝飾品の評価システムの確立に関する研究 (第2報)

— サファイアの加熱処理 —

宮川 和博・佐野 照雄・笠原 茂樹・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 (2nd Report)

— Heat treatment of Sapphire —

Kazuhiro MIYAGAWA, Teruo SANO, Shigeki KASAHARA, Yuji ICHIYAMA,
Shoichi HOSOYA^{**} and Kenichi KOUNO^{***}

要 約

加熱処理やベリリウム拡散加熱処理が行われたサファイアを鑑別するシステムの確立を目的として、各種処理に伴うサファイアの物性変化について検討を行った。その結果、顕微ラマン分光分析装置による結晶インクルージョンの分析結果や、レーザトモグラフィによる蛍光像や散乱像の変化、赤外分光光度計による吸収スペクトルの変化等から加熱・非加熱の判定が可能となり、人工処理を施したサファイアの鑑別において、これらの分析機器が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、大部分が加熱処理されており、処理されずに宝石となるものはごく僅かであると言われている。

近年、サファイアにおいては、ベリリウムなどの天然には含有されない元素を人工的に拡散させ、色の改善を図った宝石が高級宝石として販売されたことから、消費者の信頼を失い大きな問題となった。

このため、宝飾業界では、消費者の信頼を回復するため、処理の有無が鑑別できるシステムの確立を求める声が高まっている。

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データの蓄積を行い、簡易で迅速な鑑別方法の確立を目的として研究を行う。

今年度は、新たに設置したレーザトモグラフィや顕微ラマン分光装置などによる分析結果を中心に報告する。

2. 実験方法

2-1 試料

現在、産出量が増加しているタンザニアやマダガスカル、オーストラリアなどのサファイア原石を中心に、実験を行った。

また、分析および観察を容易にするため、原石の2面を精密切断機により平行に切断し、切断面をダイヤモンド研磨した後用いた。

2-2 加熱処理

高純度アルミナ坩堝内にサファイア原石を入れ、電気炉で大気中において1750℃までの加熱を行った。昇温は200℃/hで、冷却は自然冷却とした。またベリリウム拡散加熱処理ではベリリウムを含有するクリソベリル (BeAl_2O_4) 粉末を一定量添加して同様の加熱を行った。

2-3 試料の分析

試料の分析は、蛍光X線分析装置 (EDAX Eagle II μ -probe)、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)、および新規に導入した顕微ラマン分光分析装置 (図1) (Renishaw inVia Raman Microscope, 514nm アルゴンレーザ)、レーザトモグラフィ検査装置 (図2) (488nm アルゴンレーザ) を用いて行った。

*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



図1 顕微ラマン分光装置



図2 レーザトモグラフ検査装置

3. 結果および考察

3-1 蛍光X線分析

オーストラリア産ブルーサファイアでは図3のように白色部の色帯が多く観察された。これらの試料に対して蛍光X線分析装置によりマッピングを行ったところ、鉄は全体にほぼ均一に分布しているのに対し、チタンの分布は石の周辺部の暗青色部分に限られている。青色の発色原因は、 Fe^{2+} と Ti^{4+} の電荷移動 ($Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$)とされており、この分析結果からも確認できた。

3-2 赤外分光分析

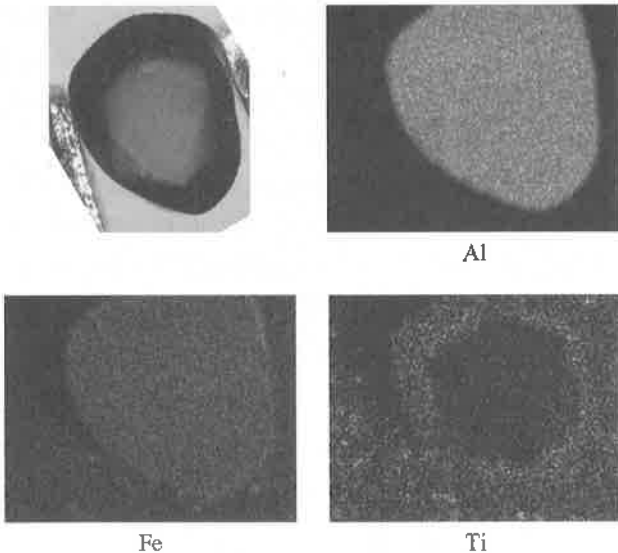
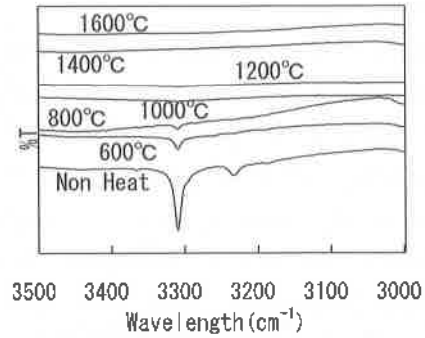


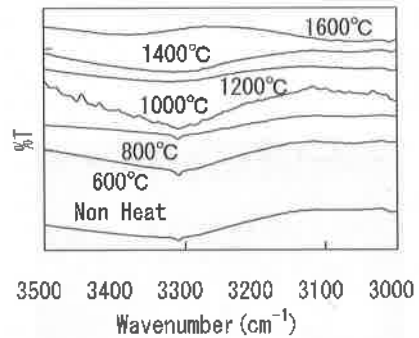
図3 オーストラリア産サファイアの蛍光X線マッピング像

フーリエ変換赤外分光光度計による分析結果を図4に示す。

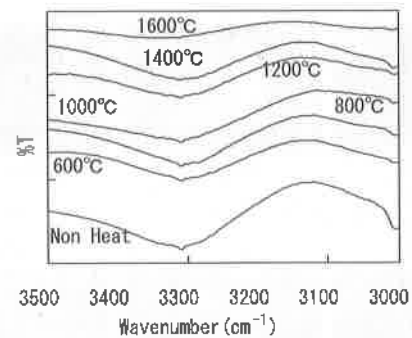
全ての産地において、 3310cm^{-1} 付近にOHによる吸収が確認された。特にオーストラリア産では、その吸収が強く現れるが、加熱温度の上昇とともに減少し、 1000°C ~ 1200°C の加熱により完全に消失した。しかし、ルビーにおける実験で、ミャンマー産原石では 2000cm^{-1} 付近にダイアスポア($\alpha\text{-AlOOH}$)による吸収が出現した後、加熱によりこの吸収が消失するとともにOHの吸収が現れるケースも認められた。このことから、産地が特定されていれば、OHの吸収の消失現象から、加熱非加熱の判断が可能となることがわかった。



(a) オーストラリア産サファイア



(b) タンザニア産サファイア(グリーン)



(c) タンザニア産サファイア(ピンク)

図4 加熱による赤外吸収スペクトルの変化

3-3 レーザトモグラフ

レーザトモグラフは、試料中に細く絞ったレーザを走査させ、試料内部の散乱像や蛍光像を観察する。図5にベリリウム拡散加熱処理によりパパラチャカラーに着色されたサファイアのレーザトモグラフによる蛍光像を示す。周辺部のベリリウム拡散層(橙色)と中心部の非拡散層(赤色)では明瞭に蛍光色が異なることが分かる。

また、図6はベルヌイ法ホワイトサファイアにベリリウム拡散加熱処理を行ったときのレーザトモグラフ像である。こちらも周辺部のベリリウム拡散層は暗く、中心部の非拡散層は明るく観察される。この結果は、ベリリウム拡散が中心部まで届いていない場合はレーザトモグラフによる観察で、容易に拡散の有無が判断可能であるこ

とが分かった。

また、図7、図8には加熱温度によるレーザトモグラフィの蛍光像の変化を示す。加熱前にも赤色の蛍光が現れているが、加熱により赤色の蛍光の強度が増すことが認められた。図9に示すように一部のサファイアでは、加熱後に部分的に強い赤色蛍光が現れた。これらの結果から、加熱により赤色の蛍光の出現が増加し、蛍光強度も増すことが分かった。

また、レーザトモグラフィでは蛍光像の他に、宝石内部の微小な散乱体や成長縞、線状欠陥なども観察できる。図10では、加熱により針状インクルージョンの消失や微小な散乱体が凝集していることが確認できた。図11では、内側の散乱の少ない部分が核となり外側に成長している被覆成長や外形と調和的な微小散乱体が観察できた。



図5 ベリリウム拡散加熱処理石のレーザトモグラフィ像

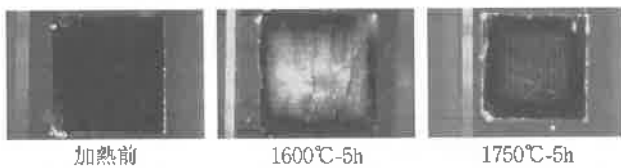


図6 ベルヌイ法ホワイトサファイアのレーザトモグラフィ像

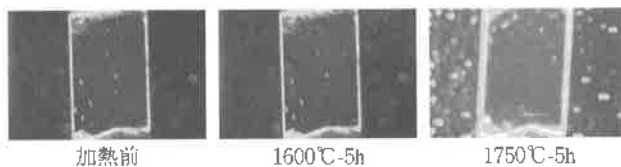


図7 タンザニア産サファイアのレーザトモグラフィ像

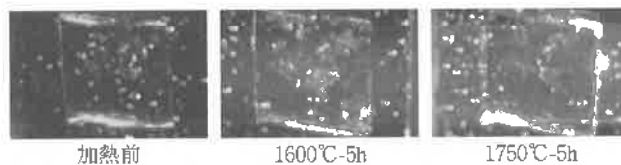


図8 タンザニア産サファイアのレーザトモグラフィ像



図9 タンザニア産サファイアのレーザトモグラフィ像 (加熱後)



図10 タンザニア産サファイアのレーザトモグラフィ像

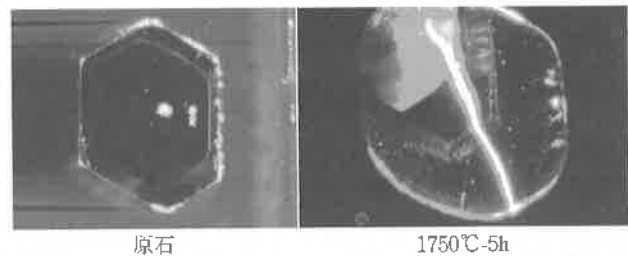
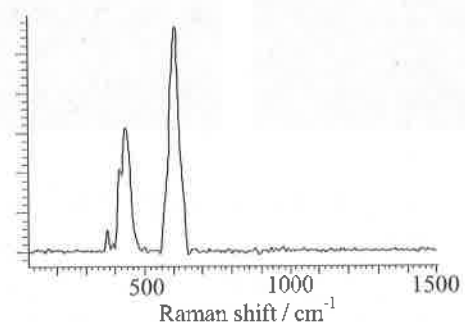


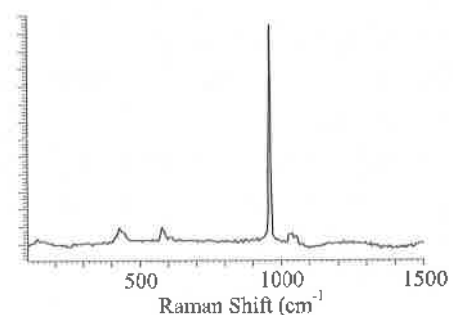
図11 オーストラリア産サファイアのレーザトモグラフィ像

3-4 顕微ラマン分光分析

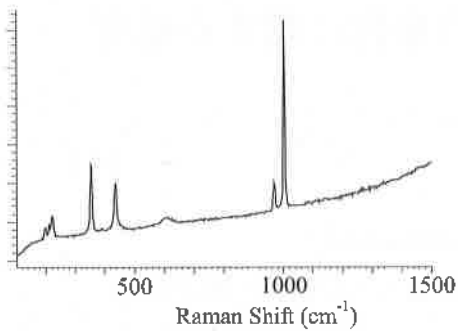
顕微ラマン分光分析装置により、原石内部の結晶インクルージョンの分析を行い、データベースと比較した。その結果、図12に示すようにルチルやジルコン、アバタイト、カルサイトなどであることが分かった。これらのインクルージョンは、特徴的な色や固有の形状を示すものであれば、宝石顕微鏡による拡大観察でもインクルージョンの種類が判断可能であるが、判断できるケースは限られている。一方、顕微ラマンは、反射光のラマンシフトからインクルージョンの物質が同定できるため、非破壊で宝石内部の結晶の分析が可能であり、産地の特定などに有効な手段となる。



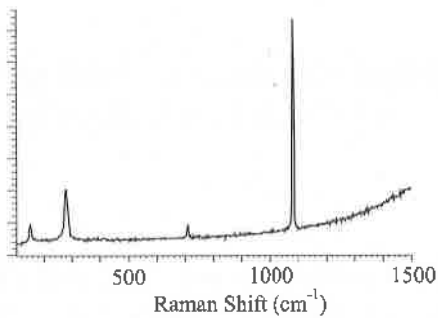
(a) ルチル



(b) ジルコン



(c) アパタイト



(d) カルサイト

図12 結晶インクルージョンのラマンスペクトル

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、赤外分光光度計、顕微ラマン分光分析装置、レーザトモグラフなどの機器が、サファイアにおける天然・人工および加熱・非加熱の鑑別に非常に有効であることが確認できた。特にレーザトモグラフによる成長縞や欠陥等の観察は、高度な着色処理や合成石の鑑別において、必要不可欠な装置である。

しかし、サファイアは、ルビーに比べ鑑別に利用可能な特徴が現れる頻度が低いため、鑑別精度を高めるためには、より多くのサンプルデータについて新たな分析手法等を行う必要がある。

参考文献

- 1) 山下久雄：山梨県立研磨工業指導所研究報告，57，P.57-62 (S57)
- 2) 志田淳子：宝石 小宇宙を科学する I，全国宝石学協会，P.90-137 (1996)