

分光分析法によるエメラルドの充填状態の解析（第2報）

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 (2nd Report)

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測定により、エメラルドにおける充填処理剤の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。1600 cm⁻¹付近の特徴的なピークが充填剤の判別に有効であり、マッピング測定によりエメラルド中の充填剤の分布状況が確認できた。またライン測定にてマッピングを行うことで、ポイント測定に比べ測定時間を大幅に短縮できることが分かった。

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¹⁾。

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²⁾。

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、エメラルド中の樹脂の充填状態の把握について、顕微ラマン分光装置によるマッピング測定の適用を検討し、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した。

*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. 実験方法

2-1 充填処理エメラルドの分析

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。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、実際にエポキシ樹脂を充填したエメラルド（図1）について、顕微ラマン分光装置（Renishaw inVia Raman Microscope）を用いて表1に示す条件で充填部の分析を行った。



図1 充填処理エメラルド

表1 測定条件

レーザー波長	532 nm
グレーティング	拡張
スキャンタイプ	
共焦点	高
照射時間	1 秒
積算	1 回
レーザーパワー	5%

2-2 マッピング分析条件の検討

2-2-1 マッピングデータの信頼性

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測定では物質の構造（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。マッピングデータは目的とする物質の分布量を濃淡で表示する。欠陥等がほとんど存在しない純粋な結晶であれば、マッピングデータも濃淡の少ない均一なデータになるはずである。そこでマッピングデータの信頼性を確認するため、天然に比べクラックや内包物が少ない合成エメラルドを用いてマッピング測定を行った。測定条件は表2のとおりである。683 cm⁻¹付近にエメラルドの強いピークが現れるため、ポイント毎の濃淡が比較しやすい。そこで、マップイメージをピーク波数を含む670~690 cm⁻¹の範囲で取得した。

表2 測定条件

グレーティング スキャンタイプ	固定 波数中心 1050 cm ⁻¹
共焦点	高
照射時間	3 秒
レーザーパワー	100%
マップイメージ	信号対ベースライン 670~690 cm ⁻¹

2-2-2 レーザー照射時間の検討

マッピング測定は、指定したエリアを指定したステップでポイント毎に測定を行う。そのため、広いエリアの詳細なマッピングデータを取得する場合、測定ポイント数が数千~数万ポイントとなり分析時間が非常に長くなってしまふ。そこで、ポイント毎の照射時間をできるだけ短くするため、ポイント毎のレーザー照射時間について

表3 測定条件

グレーティング スキャンタイプ	固定 波数中心 1050 cm ⁻¹
共焦点	高
照射時間	1 秒, 3 秒, 6 秒
積算	1 回
レーザーパワー	100%
マップイメージ	信号対ベースライン 670~690 cm ⁻¹

で検討を行った。測定は表3に示す条件で行い、照射時間を変化させマッピングデータの比較を行った。

2-2-3 充填部のマッピング測定

測定条件の検討を行った後、充填処理を施したエメラルドのマッピング測定を行い、充填剤の分布状況の確認を行った。

2-2-4 ポイント測定とライン測定の比較

本研究で使用している装置のマッピング測定はスポット状にレーザーを照射しステージ移動走査によりマッピングを行っていくため、分析に多くの時間を要する。現在、レーザーをライン状に照射し多数のラマンスペクトルを同時に測定し高速でマッピングを行うライン測定が可能な機種が存在する。そこで、今後の実用化を視野に入れ、通常のマッピング測定とライン測定の比較を行った。測定条件は表4のとおりである。

表4 測定条件

グレーティング スキャンタイプ	固定 波数中心 1100 cm ⁻¹
共焦点	高
照射時間	5 秒
積算	1 回
レーザーパワー	100%
X,Y の測定ステップ	3.3 μm
マップイメージ	信号対ベースライン 670~690 cm ⁻¹

3. 結果と考察

3-1 充填処理エメラルドの分析

前報³⁾で充填剤は1600 cm⁻¹付近、3000 cm⁻¹付近に特徴的なピークが現れることを確認している。そこで、波数範囲を0~3200 cm⁻¹として測定を行った結果を図2に示す。エメラルド本体および充填部とも2500 cm⁻¹以降から飽和してしまい目的とするピークが確認できなかった。そこで波数範囲を0~2000 cm⁻¹に限定し測定したところ、図3に示すようなスペクトルが確認できた。また充填部では1600 cm⁻¹付近に充填剤のピークが確認できた。この結果、エメラルド中の充填剤の分析には1600cm⁻¹付近のピークの有無が有効である。

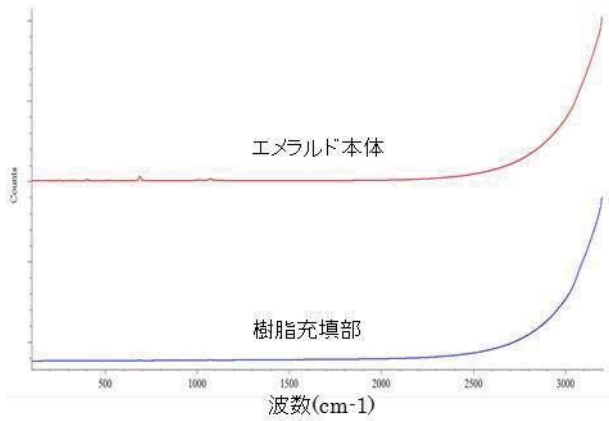


図2 ラマンスペクトル(0~3200 cm⁻¹)

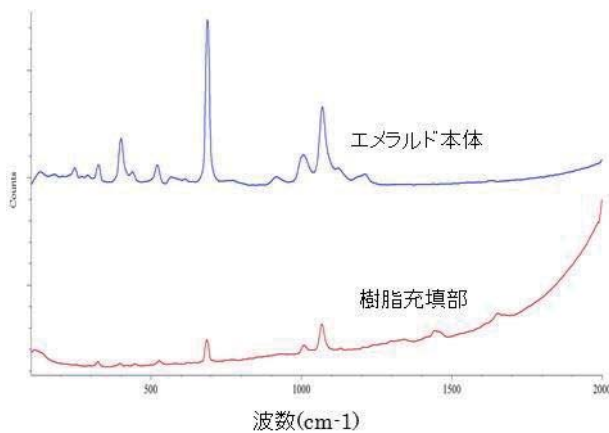


図3 ラマンスペクトル(0~2000 cm⁻¹)

3-2 マッピング分析条件の検討

3-2-1 マッピング分析データの信頼性

合成エメラルドの顕微鏡画像とマッピング測定エリアを図4に、マッピング測定結果を図5に示す。680 cm⁻¹付近のピークは200カウント程度であり、すべてのポイントでカウント数は±10%以内である。測定エリアは宝石顕微鏡下では欠陥等が見えない非常にきれいな箇所である。マッピングデータも均一な分布状態を示しており、マッピング測定の信頼性は高いことが確認できた。

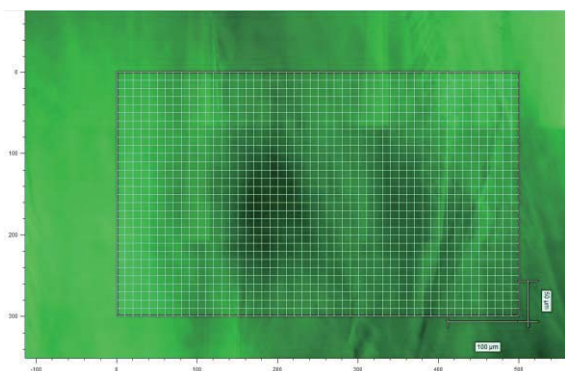


図4 合成エメラルドの顕微鏡画像および測定エリア

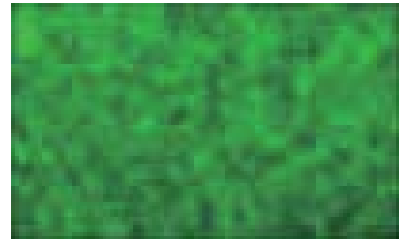


図5 合成エメラルドのマッピング測定結果
(波数範囲 670~690 cm⁻¹)

3-2-2 レーザー照射時間の検討

図6に測定エリアの顕微鏡画像を、図7に各照射時間によるマッピング画像を示す。照射時間が3秒になると、1秒では観察ができなかったエリア右側のクラックの位置などが判断可能になる。6秒ではより詳細に全体的な欠陥の位置が確認できる。この結果から、レーザーの照射時間は少なくとも3秒程度必要であることが確認できた。

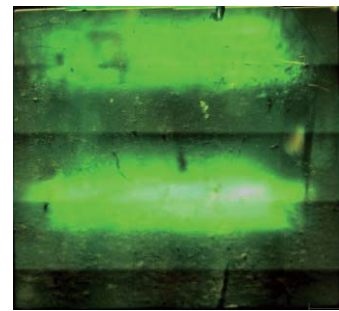
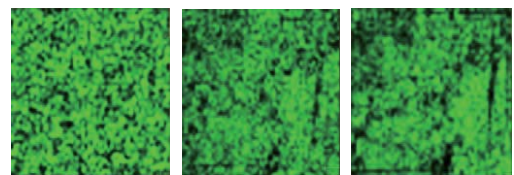


図6 測定エリア



(a) 1秒 (b) 3秒 (c) 6秒

図7 マッピングデータ

3-2-3 充填部のマッピング測定

レーザー照射時間をはじめ、各種測定条件の検討を行い、表5に示す条件でマッピング測定を行った。図8に測定エリアの顕微鏡画像を、図9にマッピング測定結果を示す。顕微鏡画像の中心下部および右上部のクラックに充填剤が充填されており、マッピング測定結果からも充填剤が強く分布していることが確認できた。この結果、充填剤の充填状況把握にマッピング測定が有効な手段であることが確認できた。

表 5 測定条件

測定エリア	900 μm \times 600 μm
グレーティング スキャンタイプ	固定
共焦点	高
照射時間	3 秒
積算	1 回
レーザーパワー	100%
マップイメージ	信号対ベースライン 1580~1650 cm^{-1}

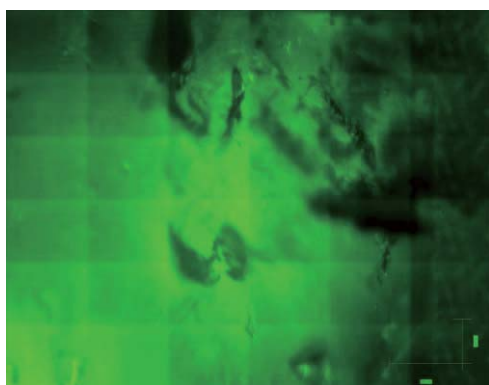


図 8 測定エリアの顕微鏡画像

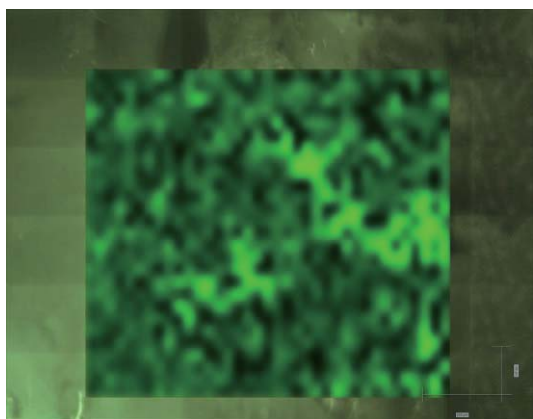


図 9 マッピング測定結果

3-2-4 ポイント測定とライン測定の比較

図 10 に測定エリアの顕微鏡画像を、図 11 にマッピングデータを示す。両者で測定位置が完全に一致していないため、マッピングデータも僅かに違いが見えるが、全体的には同様の分布状況を示しており、ライン測定はポイント測定と遜色のない測定が可能であることが確認できた。また、今回の条件下でライン測定はポイント測定の 1/30 程度の時間で測定が可能であるため、実用化を考えた場合、ライン測定は非常に有効な手法であるといえる。

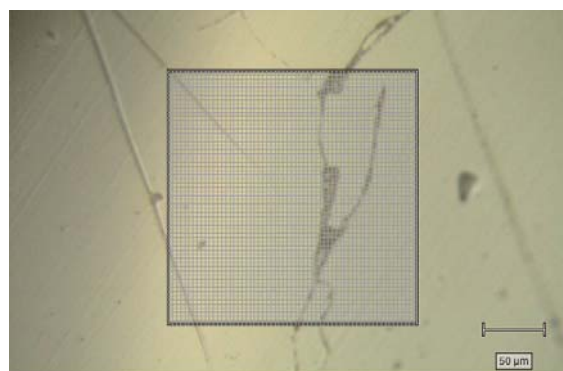
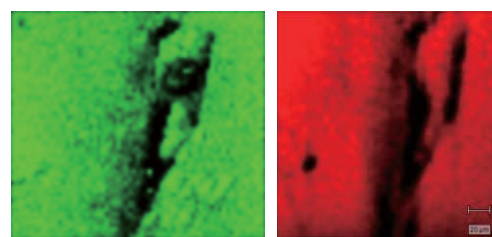


図 10 顕微鏡画像および測定エリア



総ポイント数	3835	3844
測定時間	7 時間 27 分	836 秒
	(a) ポイント測定	(b) ライン測定

図 11 マッピング測定結果

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状況把握のためのマッピング測定の適用について検討した。その結果、マッピング測定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。また、ライン測定機能を用いることで、マッピング測定時間を大幅に短縮することが可能であり、マッピングデータを積層した立体的な分布状況把握にも適用が期待できる。

参考文献

- 1) 近山晶：新訂宝石，全国宝石学協会，pp.110-127 (1982)
- 2) 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)
- 3) 宮川和博・林善永・有泉直子・高橋泰・笠原茂樹・小泉一人・中込健：分光分析法によるエメラルドの充填状態の解析，山梨県工業技術センター研究報告，No.30, pp.24-26 (2016)